



*Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

**ESTUDIO ÓPTICO Y ESTRUCTURAL DE PELÍCULAS DE
OXICARBURO DE SILICIO (SiC_xO_y) Y SU APLICACIÓN EN
ESTRUCTURAS MIS CON RESPUESTA DE CONMUTACIÓN
RESISTIVA.**

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Doctora en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

***Imelda Antonia Pedraza Chan
211570363***

Dirigida por:

***Dr. Antonio Coyopol Solís
Director***

***Dr. Godofredo García Salgado
Co-Director***

***Dr. Alfredo Morales Sánchez
Co-Director Externo***

*©BUAP, H. Puebla de Z., 06 de marzo de 2026
Todos los derechos reservados.
Beca SECIHTI #290317*

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a mis asesores: El **Dr. Antonio Coyopol Solís** por su apoyo y disponibilidad para el desarrollo de la presente tesis, así como sus consejos y aportaciones durante el desarrollo del doctorado. Al **Dr. Alfredo Morales Sánchez** por su apoyo para la realización del presente trabajo, su acompañamiento durante la elaboración del dispositivo, así como sus consejos y aportaciones. Al **Dr. Godofredo García Salgado**, por su apoyo, respaldo y acceso al laboratorio de sistemas HFCVD. Al **Dr. Miguel Gracia y Jiménez**, por su apoyo, consejo y el apoyo en las caracterizaciones de FTIR y Transmitancia.

Agradezco al **Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica (INAOE)**, en especial al Laboratorio de Microelectrónica, por las facilidades brindadas y el apoyo técnico durante la etapa de fabricación de los dispositivos. Extiendo mi agradecimiento a los compañeros Braulio, Juan, Miguel, Arely y Fede por compartir sus conocimientos durante el desarrollo de las caracterizaciones eléctricas.

Agradecimientos al **Ing. Jorge Lima Poblano** responsable del taller del Centro de investigación en dispositivos semiconductores, por su apoyo en la fabricación de piezas del reactor HFCVD y mejoras de este.

Al **“Posgrado en Dispositivos Semiconductores”** por brindarme la oportunidad de continuar con mi formación académica, así como ofrecerme una educación de excelencia a través de sus investigadores, su personal administrativo y de apoyo. A mis amigos y compañeros por los momentos compartidos y brindarme su compañía a lo largo de esta etapa.

Agradecimientos al **comité revisor** por dedicar tiempo y esfuerzo a la evaluación de mi tesis doctoral. Sus valiosas observaciones, comentarios y sugerencias para mejorar la calidad y profundidad de este trabajo.

A **SECIHTI** por el apoyo económico brindado durante el doctorado.

ÍNDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	5
JUSTIFICACIÓN.....	7
OBJETIVOS.....	8
CAPÍTULO I.- MARCO TEÓRICO.....	9
1.1 El silicio en la electrónica. - De limitaciones a nuevas oportunidades.....	9
1.2 La tecnología CMOS.....	11
1.2.1 Películas delgadas en tecnología de semiconductores.....	12
1.2.2 Diferencia entre un aislante y un dieléctrico	12
1.2.3 Estructura MOS	13
1.2.4 Modos de operación del capacitor MOS	15
1.2.5 Estructura MIS.....	19
1.3 El oxycarburo de silicio.....	20
1.3.1 Origen del oxycarburo de silicio	20
1.3.2 ¿Qué es el oxycarburo de silicio?.....	21
1.3.3 Propiedades estructurales y ópticas del oxycarburo de silicio.	22
1.3.4 Defectos estructurales.....	24
1.4 El Memristor.....	28
1.4.1 Historia del Memristor	28
1.4.2 Desarrollo de Memorias Resistivas No Volátiles	31
1.4.3 Comportamiento en la conmutación resistiva.	34
1.4.4 Conmutación Resistiva filamentaria y no filamentaria	37
1.4.5 Conmutación filamentaria	38
CAPÍTULO 2.- SISTEMA HFCVD.....	41
2.1 HFCVD: Depósito químico en fase de vapor por filamento caliente.....	41
2.2 Componentes del Sistema HFCVD.	43
2.3 Mecanismos de reacción para la formación de películas	46
CAPÍTULO 3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	49
3.1 Películas gruesas de SiC_xO_y depositadas entre 988°C y 678°C.	49
3.2 Películas delgadas de SiC_xO_y depositadas entre 384°C y 686°C.	53
3.3 Diseño de la estructura MIS	57
3.4 Fabricación de la estructura MIS.....	59
3.5 Estación de pruebas para la caracterización eléctrica.....	67

CAPÍTULO 4. - ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	68
4.1 Influencia de la temperatura de depósito en las películas de SiC _x O _y depositadas por HFCVD.	69
4.2 Caracterización óptico-estructural y morfológico de películas gruesas de SiC _x O _y	71
4.2.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).	71
4.2.2 EDS y SEM	73
4.2.3 Fotoluminiscencia (FL)	76
4.2.4 Espectroscopia de absorción óptica (Transmitancia).	79
4.3 Caracterización óptica y morfológica de películas delgadas de SiC _x O _y	81
4.3.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).	82
4.3.2 Fotoluminiscencia (FL)	84
4.3.3 SEM-EDS	89
4.4 Comportamiento eléctrico del dispositivo.....	92
4.4.1 Caracterización eléctrica de la estructura MIS.	93
CONCLUSIONES.....	109
TRABAJO A FUTURO.....	111
Apéndice A	112
Apéndice B	113
Apéndice C	115
REFERENCIAS	116

INTRODUCCIÓN

Desde mediados del siglo XX, el silicio (Si) ha sido la piedra angular sobre la cual se ha edificado la industria de microelectrónica, permitiendo la miniaturización de los circuitos integrados y la fabricación masiva de transistores a un bajo costo. Su abundancia en la naturaleza, estabilidad térmica, compatibilidad con procesos de oxidación controlada (formación de SiO_2) y excelente comportamiento semiconductor lo han convertido en el elemento más empleado en la fabricación de dispositivos electrónicos, fotónicos y de potencia [1], [2].

Sin embargo, conforme las dimensiones de los dispositivos han alcanzado la escala nanométrica (menor a 5 nm), el silicio se enfrenta a limitaciones físicas y tecnológicas que restringen su desempeño. Entre ellas se incluyen la disipación de calor, la degradación de la movilidad electrónica, la dificultad de control de fugas de corriente y velocidades de conmutación limitada [1]. Estas barreras han impulsado la búsqueda de nuevos materiales derivados del silicio capaces de complementar o incluso reemplazar parcialmente sus funciones en aplicaciones específicas.

En los últimos años, se ha desarrollado una amplia familia de materiales basados en silicio como: el carburo de silicio (SiC), el óxido rico en silicio (SRO), el oxinitruro de silicio (SiON), nitruro de silicio (SiN) y el oxicarburo de silicio (SiC_xO_y), por mencionar algunos. Este último material que puede combinar características del óxido de silicio (SiO_x) y del carburo de silicio (SiC), generando un material con propiedades, ópticas y eléctricas ajustables mediante la composición atómica de oxígeno y carbono en la red [3]. El SiC_xO_y ha demostrado ser un material con propiedades altamente fotoluminiscentes, donde su comportamiento se explica por la presencia de defectos estructurales radiativos como son: Si-NOV (vacancias de oxígeno neutras, Si-ODC (centros deficientes de oxígeno), ODC (II) (silicio coordinado doble), NBOHC (centros huecos de oxígeno no enlazados), además de enlaces Si-C [4], [5], [6], [7], los cuales modulan su conductividad eléctrica. La conductividad eléctrica es del orden de 10^2 S/cm, manteniendo simultáneamente baja conductividad térmica ($\sim 1\text{W/m}\cdot\text{K}$), lo cual es ventajoso para el control térmico en dispositivos densamente integrados [1], [8]. Además, es un material que presenta

compatibilidad con la tecnología CMOS, propiedades que lo hacen un candidato viable y prometedor para la integración en plataformas de silicio convencionales con aplicaciones a dispositivos emergentes, como memorias no volátiles con bajo consumo energético. El SiC_xO_y puede ser obtenido mediante métodos de depósito químico en fase de vapor como HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition, por sus siglas en inglés).

Por lo que, en este trabajo de tesis se estudiaron las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas de películas gruesas y delgadas de xicarburo de silicio (SiC_xO_y), depositadas mediante la técnica HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition). El objetivo principal fue analizar la relación entre la composición y estructura del material con su comportamiento eléctrico en dispositivos electrónicos.

Particularmente, el estudio de las características eléctricas se enfocó en el comportamiento de conmutación resistiva bipolar a través de una estructura del tipo Metal-Aislante-Semiconductor (MIS) usando ITO como electrodo superior y sustratos de Si tipo P (0.01-0.02 $\Omega\cdot\text{cm}$) como electrodo inferior (ITO/ SiC_xO_y /Si-p/Al).

Particularmente, el estudio de las propiedades eléctricas se centró en el análisis del fenómeno de conmutación resistiva bipolar, evaluado mediante dispositivos basados en una estructura Metal-Aislante-Semiconductor (MIS). Para la fabricación de los dispositivos se utilizó óxido de indio-estaño (ITO) como electrodo superior y sustratos de silicio tipo p con resistividad de 0.01–0.02 $\Omega\cdot\text{cm}$, formando una configuración ITO/ SiC_xO_y /Si-p/Al.

JUSTIFICACIÓN

El estudio de materiales a base de silicio continúa siendo un área de investigación activa en la actualidad. Sin embargo, el uso de materiales como el SiC_xO_y depositado bajo la técnica HFCVD no ha sido explorado, principalmente para aplicaciones en dispositivos de conmutación resistiva. De acuerdo con recientes investigaciones, el estudio del SiC_xO_y se ha centrado principalmente en sus propiedades de fotoluminiscencia (con longitudes de onda que van desde 370 a 720 nm), sus propiedades térmicas y su comportamiento bajo diferentes atmósferas de tratamiento térmico. No obstante, la evaluación de este material como dispositivo MIS (Metal - dieléctrico - Semiconductor) no ha sido explorado, lo cual representa una brecha de oportunidad para su investigación. Lo anterior se fundamenta en las propiedades ópticas y eléctricas modulables que posee el SiC_xO_y , características que lo posicionan como un material prometedor para el desarrollo de memorias resistivas no volátiles de bajo consumo energético (RRAM). Esta aplicación se alinea con las tendencias actuales de la microelectrónica de potencia y computación neuromórfica, basadas en tecnologías compatibles con CMOS.

OBJETIVOS

Objetivo general:

Estudiar las propiedades ópticas y estructurales de películas de oxycarburo de silicio (SiC_xO_y) depositadas por HFCVD, para evaluar su potencial como capa activa en estructuras MIS con respuesta de conmutación resistiva.

Objetivos específicos:

- ❖ Depositar películas gruesas y delgadas de oxycarburo de silicio (SiC_xO_y), mediante la técnica de depósito HFCVD, variando parámetros de depósito como distancias fuente-filamento (dff), distancia fuente sustrato (dfs), tiempo de depósito y temperatura.
- ❖ Caracterizar óptica, estructural y morfológicamente las películas de SiC_xO_y , mediante las técnicas FTIR, Fotoluminiscencia (FL), UV-Vis, Perfilometría, SEM y EDS.
- ❖ Fabricar dispositivos de estructuras tipo MIS (metal-aislante-semiconductor), empleando como capa activa las películas de SiC_xO_y .
- ❖ Estudiar la respuesta eléctrica de los dispositivos de estructura tipo MIS, bajo las curvas I-V.

CAPÍTULO I.- MARCO TEÓRICO

1.1 El silicio en la electrónica. - De limitaciones a nuevas oportunidades.

El silicio ha sido la base fundamental de la industria electrónica desde mediados del siglo XX, desempeñando un rol central en la fabricación de transistores, celdas solares, sensores y circuitos integrados. Sin embargo, presenta limitaciones en cuanto a sus características físicas cuando se requiere mayor eficiencia, manejo de altas potencias, temperaturas extremas y velocidades de conmutación más rápida. Estas limitaciones se vuelven más notorias a medida que la industria busca dispositivos más pequeños, rápidos y eficientes energéticamente [9]. Dentro de las limitaciones clave se mencionan la: (1) *generación y disipación de calor* a medida que los transistores de silicio se miniaturizan y aumenta la cantidad de transistores por área, la generación de calor aumenta significativamente. El silicio tiene dificultades para disipar este calor de manera eficiente, lo que requiere soluciones de enfriamiento avanzadas y costosas. (2) *Límites físicos de miniaturización (Ley de Moore)* ya que la industria se acerca a los límites físicos del silicio. A medida que los transistores se acercan a la escala atómica, los transistores de silicio enfrentan problemas de inestabilidad, corriente de fugas y efectos cuánticos (cómo el túnel cuántico), lo que dificulta la fabricación en nodos de menos de 3nm de manera fiable y económica. (3) *Ineficiencia en aplicaciones ópticas*, la eficiencia cuántica de emisión de luz del silicio se reduce drásticamente, limitando su uso como fuente de luz debido a su banda de energía prohibida indirecta. Este fenómeno se explica mediante el diagrama energía-momento (E-k) mostrado en la figura 1.1, donde se observa el diagrama comparativo del vector de onda de energía para un semiconductor de banda prohibida directa y un semiconductor de banda prohibida indirecta [1]. En los materiales de banda directa, como el arsenuro de galio (GaAs), los electrones y huecos pueden recombinarse radiativamente de forma eficiente, ya que ambos portadores poseen el mismo momento cristalino (k), permitiendo la emisión directa de un fotón. Por el contrario, en los materiales de banda

indirecta, como el silicio, los portadores se ubican en diferentes valores de k , lo que impide la recombinación directa; para que ocurra la emisión de un fotón, es necesario un proceso asistido por fonones que compense la diferencia de momento, reduciendo notablemente la probabilidad de emisión luminosa [1].

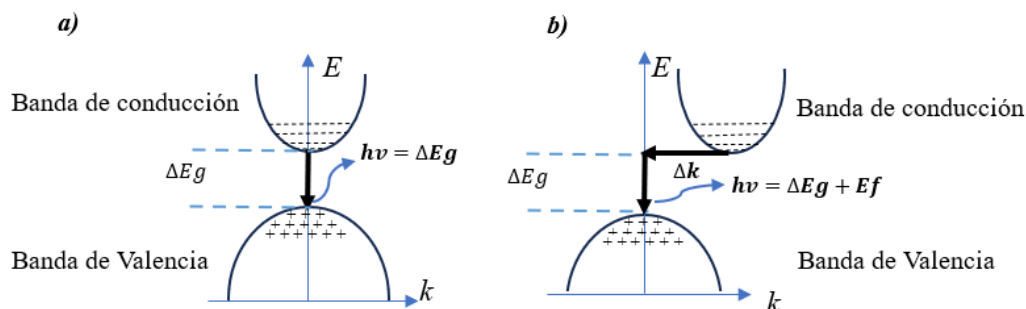


Figura 1.1.- Diagrama de banda de energía prohibida para un semiconductor a) banda de energía prohibida directa y b) banda de energía prohibida indirecta.

Y finalmente el (4) *Cuellos de botella en el rendimiento (velocidades de conmutación limitadas)* la movilidad de electrones de silicio es más baja en comparación con otros materiales semiconductores avanzados. Lo que limita la velocidad de conmutación de los transistores, creando cuellos de botella en aplicaciones de computación de alto rendimiento, como el procesamiento de IA, redes 5G y los centros de datos que demandan mayor rapidez [10], [11].

No obstante, esta percepción sobre las limitaciones del silicio cambió de forma significativa al reducir sus dimensiones a escala nanométrica, a partir del descubrimiento de la fotoluminiscencia visible en silicio poroso, lo que demostró que el silicio puede exhibir propiedades ópticas activas cuando se encuentra estructurado a escala nanométrica [12]. A partir de este hallazgo, se impulsó el desarrollo de materiales derivados del silicio, tales como SiO_x , SRO, SiN, SiC y SiC_xO_y , en los cuales la reducción de dimensionalidad y el control de la estequiometría permiten la aparición de nuevas propiedades electrónicas y ópticas respecto al silicio cristalino convencional [13], [14].

Entre estos materiales, el SiC_xO_y ha despertado un interés particular, ya que su conductividad eléctrica puede ajustarse desde un comportamiento altamente aislante hasta

semiconductor o incluso semimetálico, principalmente mediante el control del contenido de carbono, la relación Si–O–C y la densidad de defectos estructurales [15], [16], [17]. Esta versatilidad hace que se proponga al SiC_xO_y como un candidato prometedor para aplicaciones electrónicas avanzadas, incluyendo dispositivos MIS, memoria de acceso aleatorio resistiva (ReRAM o RRAM) y tecnologías de almacenamiento emergentes y que puedan ser compatibles con la tecnología CMOS actualmente existente [18]. Es por ello que este trabajo propone la incorporación del oxicarburo de silicio dentro de una estructura tipo capacitiva MOS, donde el óxido de silicio es sustituido por el SiC_xO_y formando una estructura MIS, que pueda presentar múltiples estados resistivos para su aplicación en dispositivos neuromórficos, emular funciones de sinapsis biológicas en sistemas de computación inspirada en el cerebro, como se ha estudiado actualmente en el desarrollo de ReRAM basadas en películas de SiO_x [18].

1.2 La tecnología CMOS

La tecnología CMOS, se basa en que solo contiene en sus circuitos transistores de tipo MOSFET. Donde el acrónimo CMOS proviene del inglés *Complementary MOS*, que significa MOS complementario. La palabra *MOS*, por su parte, es una abreviatura de MOSFET que se refiere a un tipo de transistor FET, (transistor de efecto de campo) en el que la compuerta está separada del canal de conducción por una delgada capa (película) de material aislante, óxido de silicio. La palabra *complementario*, finalmente, se atribuye porque se utilizan los dos tipos de transistores de efecto de campo, de canal N y de canal P [19], [20].

Las ventajas aparentes de esta tecnología CMOS frente a la TTL (lógicas-transistor-transistor), están relacionadas con: mayor velocidad de respuesta, menor consumo de energía, mayor inmunidad al ruido eléctrico, mayor densidad de integración (para realizar una misma función lógica, CMOS–respecto de TTL– sólo usa transistores y lo hace en menor cantidad). Su principal desventaja es que es mucho más lenta que la TTL.

1.2.1 Películas delgadas en tecnología de semiconductores

Una película delgada, también denominada capa delgada, se define como una capa de material depositada sobre un sustrato sólido, cuyo espesor típicamente se encuentra en el rango de unos pocos nanómetros hasta aproximadamente $1\mu\text{m}$. En el contexto de la tecnología de los semiconductores, la fabricación de dispositivos electrónicos se basa fundamentalmente en el depósito controlado de este tipo de capas, las cuales cumplen funciones estructurales, eléctricas y funcionales.

Para aplicaciones avanzadas, como capas epitaxiales o dieléctricos de compuerta, se requieren espesores inferiores a 100 nm, con un alto control de uniformidad, composición química y calidad de interfaz con el sustrato. Las propiedades finales de las películas delgadas dependen fuertemente de la técnica de depósito empleada, así como de los parámetros de proceso, tales como la temperatura, la presión y la energía suministrada durante el crecimiento [20], [21].

1.2.2 Diferencia entre un aislante y un dieléctrico

Desde el punto de vista eléctrico, *un aislante* se caracteriza por su banda de energía prohibida (band gap) amplia, su alta resistividad y la ausencia de transporte significativo de portadores de carga bajo condiciones normales de operación. En una estructura MOS ideal, no existe corriente de conducción a través de esta capa, incluso cuando se aplica un voltaje entre la compuerta y el sustrato.

La presencia de la capa aislante permite desacoplar eléctricamente la compuerta del semiconductor, de modo que el control del canal de conducción se realiza mediante efectos puramente electrostáticos, como la acumulación, depleción, inversión de portadores en la región superficial del semiconductor. Este principio constituye la base de operación de los dispositivos MOSFET y de las estructuras MIS empleadas en aplicaciones electrónicas avanzadas [22].

Además de su función como aislante, la capa intermedia actúa como un dieléctrico, es decir, un material capaz de polarizarse en presencia de un campo eléctrico y de almacenar energía electrostática. Como consecuencia, la estructura MOS puede modelarse como un capacitor, donde la compuerta metálica y la región superficial del semiconductor funcionan como placas conductoras, separadas por el material dieléctrico [23]. La capacitancia resultante depende tanto de las propiedades geométricas del dispositivo como de la permitividad dieléctrica del material aislante.

Desde una perspectiva más general, un *dieléctrico* se define por su *función dieléctrica* (o tensor dieléctrico), que es una función compleja de segundo rango que describe las propiedades ópticas lineales del material y cómo responde a un campo electromagnético externo. Esta función dieléctrica es fundamental para describir fenómenos como el apantallamiento (screening) de las cargas dentro de un material. El tensor dieléctrico se relaciona con el vector de desplazamiento y el campo eléctrico. [24], [25]

1.2.3 Estructura MOS

La operación del dispositivo MOS (Metal-Óxido-Semiconductor) se basa en el efecto de campo, fenómeno físico mediante el cual un campo eléctrico perpendicular a la superficie de un semiconductor puede modular su conductancia, esto es que el efecto de campo permite que la terminal de control (compuerta), aislada eléctricamente, actúe sobre las propiedades resistivas del semiconductor para permitir o bloquear el paso de corriente. En la fig. 1.2, se presenta la estructura de un transistor de efecto de campo tipo MOS, donde se identifica las terminales de compuerta o gate (G), el drenador o drain (D) y el surtidor o source (S), en la práctica el surtidor suele utilizarse como terminal de referencia (tierra) para los voltajes aplicados a la compuerta y el drenador.

En la figura 1.2 se puede observar el funcionamiento de un transistor NMOS donde se aplica un voltaje o tensión positiva en la compuerta (G), por efecto capacitivo, se proveen cargas eléctricas en la zona comprendida entre las terminales de D y S, y se crea un canal de conducción eléctrica donde los portadores eléctricos que circulan por este canal son

electrones. Las cargas positivas (indicadas con el símbolo “+”) inducen, por efecto capacitivo, cargas negativas (símbolo “-”).

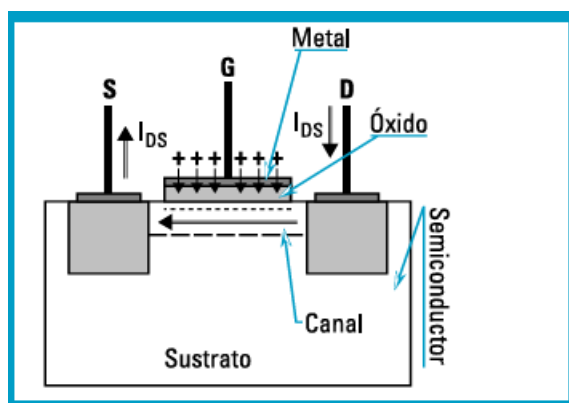


Figura 1.2.-Estructura de un transistor de efecto de campo tipo MOS [21].

Ahora bien, la estructura fundamental del dispositivo MOS, es el capacitor MOS el cual está constituido por una capa metálica (placa metálica o de silicio policristalino), una capa aislante y el sustrato semiconductor, típicamente silicio tipo *p* o *n*. Ver la figura 1.3. La capa delgada de material aislante, usado comúnmente el óxido de silicio (SiO_2), el cual desempeña un papel crucial en el funcionamiento eléctrico del dispositivo. El parámetro t_{ox} en la figura es el espesor del óxido, y ϵ_{ox} es la permitividad del óxido [21].

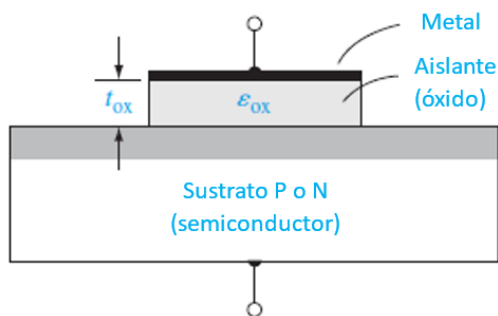


Figura 1.3.-Estructura básica de un capacitor MOS [21].

Su funcionamiento se divide en tres estados principales, tomando como ejemplo un sustrato de tipo p 1.- Estados en la superficie del semiconductor: *acumulación*, *agotamiento* (*deplexion*) *e inversión*. 2.- Parámetros críticos de operación: Voltaje de umbral (V_T) y Voltaje de banda plana (V_{FB}). 3.- Operación del MOSFET como transistor: región de no saturación (lineal) y saturación y estrangulamiento (pinch off).

Existen dos configuraciones complementarias en el capacitor MOS: la NMOS que utiliza un sustrato tipo p y crea un canal de electrones donde un voltaje de compuerta positivo activa el dispositivo. Y la configuración PMOS que utiliza un sustrato tipo n y crea un canal de huecos mediante un voltaje de compuerta negativo.

Las aplicaciones principales de la estructura MOS incluyen: el MOSFET transistor de efecto de campo donde la estructura MOS actúa como la puerta que modula la conductividad de un canal entre una fuente y un drenador; memorias no volátiles que son estructuras MOS modificadas con capas de carga atrapada o puertas flotantes que permiten el almacenamiento de datos a largo plazo; y los sensores que se utiliza en dispositivos como el ISFET (transistor de efecto de campo sensible a iones) para aplicaciones biomédicas.

1.2.4 Modos de operación del capacitor MOS

La estructura MOS se puede explicar con la ayuda de un capacitor simple de placas paralelas. La Figura 1.4 muestra un capacitor de placas paralelas, el material aislante separa las dos placas, con esta polarización, existe una carga negativa en la placa superior y una carga positiva en la placa inferior y se induce un campo eléctrico entre las dos placas, como se observa en la figura 1.4a. La capacitancia por unidad de área para esta geometría está dada por la ecuación 1:

$$C' = \frac{\epsilon}{d} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde ϵ es la permitividad del aislante y d es la distancia entre las dos placas. Donde la magnitud del campo eléctrico está dada por la ecuación 2:

$$E = \frac{V}{d} \quad \text{Ecuación 2}$$

donde V es el voltaje aplicado entre las dos placas.

La figura 1.4 b muestra un capacitor MOS con un sustrato semiconductor de tipo p . La compuerta metálica superior está a un voltaje negativo con respecto al sustrato semiconductor. A partir del ejemplo del capacitor de placas paralelas, se puede observar que existirá una carga negativa en la placa metálica superior y se inducirá un campo eléctrico. Si el campo eléctrico penetrara en el semiconductor, los portadores mayoritarios, (los huecos) experimentarían una fuerza hacia la interfaz óxido-semiconductor.

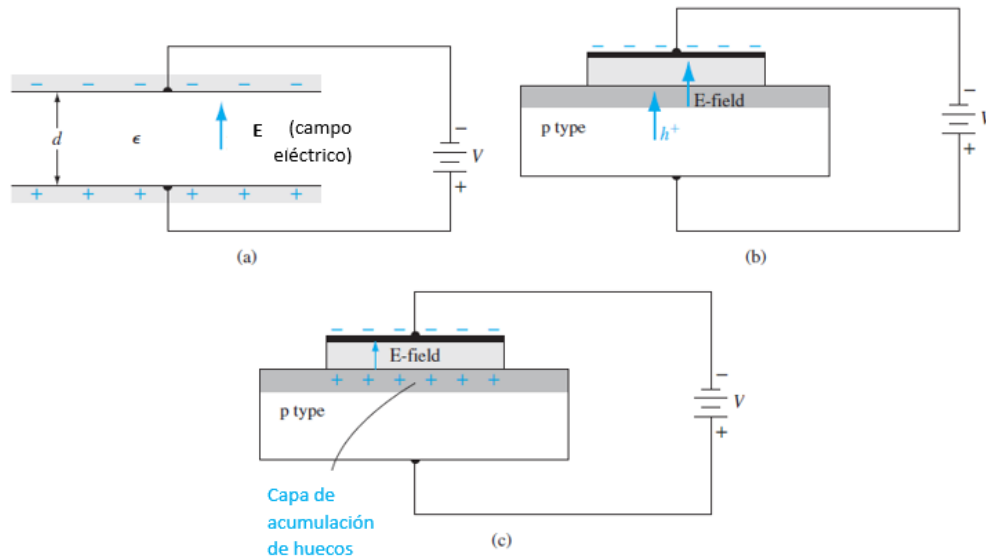


Figura 1.4.-Estructura de un capacitor de placas paralelas donde se muestra el campo eléctrico y las cargas conductoras [21].

La Figura 1.4 c muestra la distribución de carga en equilibrio en el capacitor MOS con esta polarización aplicada. Una capa de *acumulación de huecos* en la unión óxido-semiconductor corresponde a la carga positiva en la "placa" inferior del capacitor MOS.

Dependiendo de la polarización aplicada a la compuerta, el capacitor MOS puede operar en tres regímenes distintos: *acumulación*, *agotamiento* e *inversión*, para sustratos tipo p . Para sustratos tipo n , se presentan los mismos regímenes, pero con polaridades de voltaje opuestas.

A continuación, se detallan los tres modos de operación para un sustrato tipo p , que toman lugar en la superficie de semiconductor. El primer caso ocurre cuando se aplica un voltaje negativo en el metal ($V_G < 0$), el campo eléctrico atrae los portadores mayoritarios (huecos) desde el sustrato a la interfaz con el aislante. Esto provoca que el borde de la banda de valencia (E_v) se dobla hacia arriba cerca de la superficie, y está más cercana al nivel de Fermi, ver figura 1.5 a), lo que resulta en una acumulación de huecos en la superficie del semiconductor.

Es importante mencionar que para un capacitor MIS-ideal, no fluye corriente en la estructura, por lo que E_F permanece siempre plano en el semiconductor. Dado que la densidad de portadores depende exponencialmente de la diferencia de energía ($E_F - E_v$).

El segundo caso, ocurre al aplicar un voltaje positivo pequeño ($V_G > 0$), los huecos son repelidos hacia el interior del sustrato. Esto deja una región de carga espacial negativa compuesta por átomos aceptores ionizados fijos. En este caso las bandas de energía se doblan hacia abajo y la superficie se considera agotada de portadores mayoritarios (huecos), situación llamada *agotamiento*, véase figura 1.5 b).

El tercer caso, ocurre si el voltaje positivo en la compuerta sigue aumentando ($V \gg 0$), el doblamiento de las bandas hacia abajo se vuelve tan pronunciado que el nivel intrínseco (E_i) de la superficie cruza el nivel de Fermi (E_F), como se muestra en la figura 1.5 c). En este punto, el número de electrones es mayor que los huecos en la superficie sustrato, invirtiendo la superficie, y este caso se le llama *inversión*. Donde la inversión débil comienza cuando el número de electrones (portadores minoritarios) en la superficie supera al de los huecos. La inversión fuerte ocurre cuando el potencial de superficie (ψ_s) alcanza un valor crítico, típicamente definido como el doble del potencial de Fermi del sustrato ($2\phi_B$). En este punto, se forma una capa delgada de electrones altamente conductora en la superficie, conocida como el canal de inversión [21].

Para el caso del capacitor MIS ideal tipo n , se pueden obtener las mismas situaciones invirtiendo la polaridad del voltaje, como es ilustrado en las figuras 1.5 (d), 1.5 (e) y 1.5 (f), respectivamente.

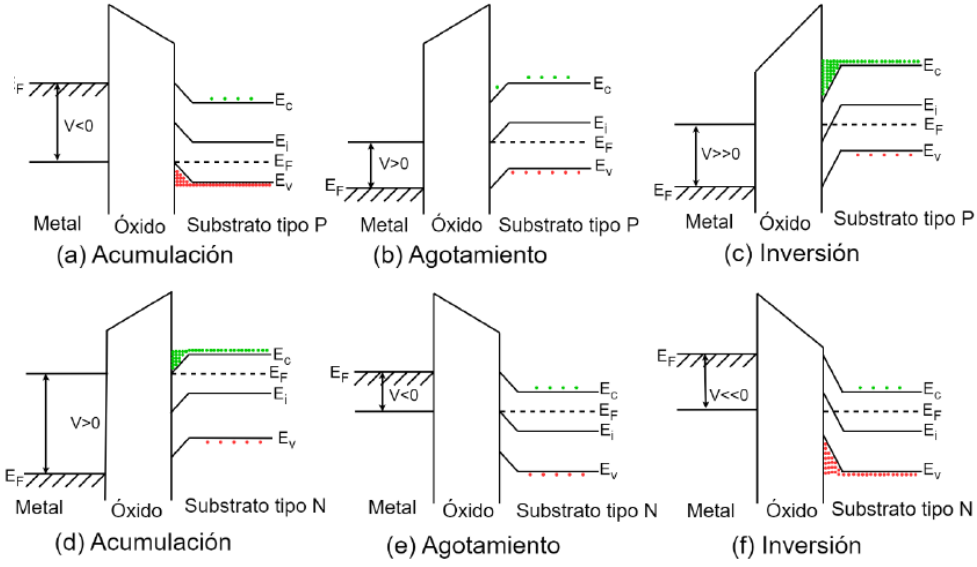


Figura 1.5.- Diagramas de banda para los modos de operación de un capacitor MIS: acumulación, agotamiento e inversión. Fig. a), b) y c) para sustrato tipo P y Fig. d), e) y f) para sustrato tipo N

Los parámetros críticos de operación de la estructura MOS definen las transiciones entre sus diferentes estados de carga (acumulación, depleción e inversión). Los cuales son identificados como voltaje de umbral (V_T) y voltaje de banda plana (V_{FB}). El voltaje de umbral (V_T) define el inicio de la inversión fuerte, punto en el cual se forma una capa conductora de portadores minoritarios en la superficie. Se alcanza cuando el potencial de superficie es aproximadamente el doble del potencial de Fermi del sustrato ($2\phi_B$). El voltaje de banda plana (V_{FB}) es el voltaje de compuerta que debe aplicarse para que no exista curvatura de bandas en el semiconductor, logrando que el potencial de superficie (ψ_s) sea cero. En una estructura real, este parámetro es crítico porque compensa la diferencia de funciones de trabajo (Φ_{ms}) entre el metal y el semiconductor, así como las diversas cargas atrapadas en el óxido.

Para simplificar el estudio, se asume que el metal elegido tiene una función de trabajo (Φ_m) que da cero al calcular la diferencia con la función de trabajo del semiconductor (Φ_n ó Φ_p), es decir, $\Phi_{ms} = 0$, como se describe en la ecuación (3) para sustrato tipo n y en la ecuación (4) para sustrato tipo p [26].

$$\Phi_{ms} = \Phi_m - \left(X + \frac{E_g}{2q} - \Psi_{Bn} \right) = \Phi_m - (X_i + \Phi_n) = 0 \quad \text{Ecuación 3}$$

$$\Phi_{ms} = \Phi_m - \left(X + \frac{E_g}{2q} + \Psi_{Bp} \right) = \Phi_m - \left(X_i + \frac{E_g}{2q} + \Phi_p \right) = 0 \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde, X y X_i , son las afinidades electrónicas para el semiconductor y el aislante, respectivamente. Mientras Ψ_{Bn} , Ψ_{Bp} , Φ_n , y Φ_p son los potenciales de Fermi respecto a la energía de banda prohibida media o nivel de Fermi intrínseco ($E_i = E_g/2$) y los bordes de las bandas de energías (E_c o E_v). Ver la figura 1.6.

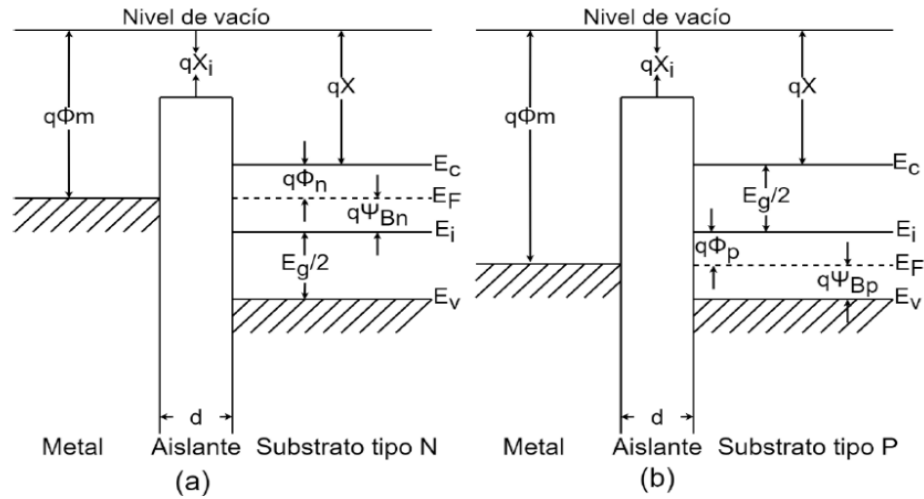


Figura 1.6.-Diagrama de bandas de un capacitor MIS a) tipo N y b) tipo P, en equilibrio.

1.2.5 Estructura MIS

Las estructuras MIS (Metal–Insulator–Semiconductor) representa una generalización de la estructura MOS clásica. En su forma más simple, consta de una capa metálica superior (contacto eléctrico), un aislante o dieléctrico (intermedio), y un sustrato semiconductor (generalmente silicio tipo p o n). La diferencia esencial entre un MOS y un MIS radica en el

tipo de material que constituye la capa intermedia: en una estructura MOS, el dieléctrico es típicamente SiO_2 térmico, de alta calidad interfacial. En una estructura MIS, el dieléctrico puede ser un óxido alternativo como Al_2O_3 , HfO_2 , etc. Y para este trabajo de tesis y debido a sus propiedades ajustables se propone como capa dieléctrica el SiC_xO_y , ya que puede presentar un comportamiento altamente aislante hasta semiconductor o incluso semimetálico, debido a la incorporación del carbono y la presencia de defectos. Es de interés estudiar su comportamiento dieléctrico dentro de la estructura MIS, ya que puede ser un candidato prometedor para aplicaciones electrónicas avanzadas, como dispositivos MIS, memoria de acceso aleatorio resistiva (ReRAM o RRAM) y tecnologías de almacenamiento emergentes compatibles con la tecnología CMOS actualmente existente.

1.3 El oxycarburo de silicio

1.3.1 Origen del oxycarburo de silicio

El oxycarburo de silicio es un material amorfo perteneciente a la familia de los vidrios de silicio modificados con carbono, cuyo desarrollo se originó a partir de los estudios sobre el óxido de silicio (SiO_x) y el carburo de silicio (SiC) a mediados del siglo XX. Su existencia fue reportada por primera vez durante las décadas de 1960 y 1970, cuando investigadores que trabajaban con recubrimientos dieléctricos observaban la presencia de carbono incorporado en matrices de SiO_2 al emplear gases como CH_4 o C_2H_2 en procesos de CVD (Chemical Vapor Deposition). Estos hallazgos revelaron la formación de una red mixta Si-O-C, dando lugar a lo que posteriormente se denominó oxycarburo de silicio [27], [28].

Durante las décadas de 1980 y 1990, los avances en procesos de depósito asistido por plasma (PECVD) permitieron controlar con mayor precisión la relación atómica de silicio, oxígeno y carbono, lo que posibilitó la obtención de películas con propiedades dieléctricas ajustables. En esta etapa, investigadores como Lucovsky [29] y Grill y Neumayer [30] estudiaron detalladamente la estructura de los materiales SiO_x , SiOC y SiCOH mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, identificando que el carbono podía sustituir parcialmente al oxígeno en los enlaces Si-O, formando una red tetraédrica con

propiedades intermedias entre el óxido y el carburo de silicio. A partir del año 2000, el interés por los oxicarburos de silicio se incrementó en la industria microelectrónica y en el campo de la ciencia de materiales, principalmente por su aplicación en aislantes de baja constante dieléctrica (low-k), recubrimientos duros y dispositivos optoelectrónicos [30]. Dentro de la literatura, el oxicarburo de silicio ha sido reportado con diferente nomenclatura como lo es: SiOC, SiOC:H, $\text{SiC}_x\text{O}_{2(1-x)}$, SiC_xO_y , etc. de acuerdo con la relación estequiométrica obtenida entre el C y O en concordancia con las propiedades de obtención y el método de síntesis. Para este trabajo se utiliza la connotación SiC_xO_y , donde la concentración de C y O puede variar en el material y permite discutir variaciones estructurales entre los enlaces Si-O, Si-C, y C-C.

1.3.2 ¿Qué es el oxicarburo de silicio?

El oxicarburo de silicio es un material cerámico amorfo cuya composición y propiedades pueden ajustarse mediante el control del contenido relativo de carbono y oxígeno. Se caracteriza por poseer una estructura de red tridimensional que contiene átomos de silicio, oxígeno y carbono enlazados entre sí. En este material, los enlaces Si-O, Si-C y C-C coexisten en una red desordenada, lo que le confiere propiedades intermedias entre el SiO_2 y SiC. [31], [32].

Este material se sintetiza de forma frecuente mediante la ruta de polímeros derivados de cerámicos (PDC, por sus siglas en inglés), donde precursores poliméricos de silicio, como polisiloxanos o policarbosilanos, se someten a un proceso de pirólisis a temperaturas entre 800°C y 1400°C bajo atmósfera inerte. El resultado es una cerámica amorfa que mantiene su estructura no cristalina hasta aproximadamente 1300°C, lo que la hace térmicamente estable a altas temperaturas [33], [34].

La estructura atómica del oxicarburo de silicio es propuesta a partir del ion silicato (SiO_4^{4-}) representado por unidades tetraédricas, donde algunos átomos de oxígeno son reemplazados por carbono, formando enlaces Si-C. Esta sustitución genera una red mixta Si-O-C que puede incluir también dominios de carbono libre dispersos en la matriz vítrea, dependiendo de la composición del precursor y las condiciones de procesamiento [35], [36].

1.3.3 Propiedades estructurales y ópticas del oxycarburo de silicio.

Diferentes autores han estudiado la red atómica del oxycarburo de silicio siguiendo el proceso de pirólisis de polímeros a partir de polisiloxano reticulado, reportando una cantidad de carbono libre en los materiales de oxycarburo de silicio, bajo un tratamiento de pirólisis a 1200°C en atmósfera de argón, ver la figura 1.7, con concentraciones de carbono entre el 18 % y el 60 %. Sus propiedades están regidas por la cantidad de carbono, si la cantidad de carbono es nula, son transparentes en la luz visible y funcionan como un aislante, mientras que sí la presencia de carbono ($y > 0$) estos materiales son negros e incrementa su conductividad eléctrica, la cual se incrementa con el contenido de carbono libre (C_{free}). Otras propiedades como el módulo de Young y la dureza también muestran un incremento significativo, alcanzando valores de hasta 110 ± 6 GPa, (en comparación con el vidrio de sílice que es del orden de 70 GPa) y valores de dureza de hasta 9.3 ± 0.4 GPa, [31], [37].

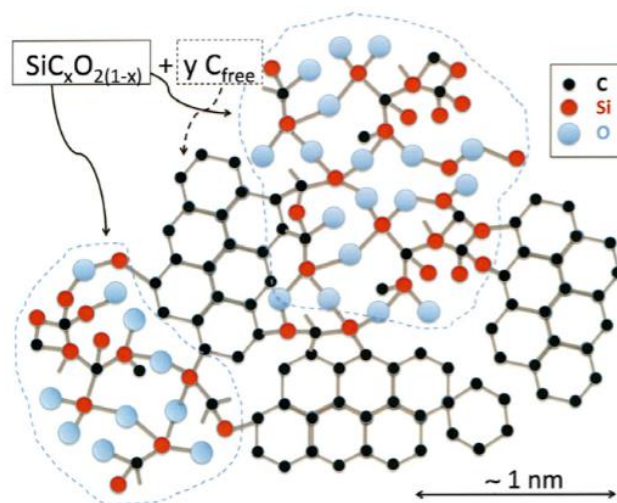


Figura 1.7.- Nanoestructura de los vidrios de oxycarburo de silicio que muestra la red amorfa de $SiC_xO_{2(1-x)}$ y la fase de carbono libre [34].

Asimismo, se señala que la estructura del oxycarburo de silicio en temperaturas de 250-800 °C produce un material heterogéneo compuesto por una mezcla de dominios de $SiOC$ y SiO_2 mal ordenados, donde la red amorfa del oxycarburo de silicio permanece con el Si tetraédrico ligado a O y/o C. Por otro lado, en tratamientos de pirolisis entre 1100-1400

°C, se reportó C segregado con formación de dominios ricos en C y fases ricas en O, además de la fase predominante de SiOC. A pesar del mayor ordenamiento local entre 1200 y 1400 °C, el SiOC final conserva su estructura distorsionada y amorfa; a temperaturas muy altas de 1500°C, se reportó la nucleación de cristales β -SiC, esto de acuerdo con la obtención por métodos químicos como sol gel seguido de tratamientos térmicos pirolíticos [34], [37].

Las propiedades eléctricas ajustables hacen que el oxycarburo de silicio sea atractivo para aplicaciones como baterías, supercondensadores, sensores, recubrimientos protectores y dispositivos MEMS de alta temperatura [9], [38], [39], [40].

Algunas de las propiedades ópticas ajustables son cambios en su band gap óptico, el cual se ha reportado desde aproximadamente 1.9 eV hasta 4.1 eV, dependiendo de la composición química y las condiciones de procesamiento del material [4], [41]. Esto permite su posible aplicación en diferentes tecnologías como: guías de onda y módulos ópticos integrados, dispositivos emisores de luz, como capa antirreflectante y para pasivación superficial, reduciendo la recombinación de portadores. Algunas de las aplicaciones reportadas son las siguientes: como material dieléctrico de baja constante dieléctrica desde 3.9 (SiO₂) hasta valores próximos a 2.6–1.6 [36], [42] dependiendo de la relación C/O. Esto contribuye a disminuir la capacitancia parásita y el retardo RC, factores críticos en el escalamiento de nodos tecnológicos por debajo de 10 nm. Una de las propiedades ópticas más notables del oxycarburo de silicio es su capacidad de emitir luz visible mediante fotoluminiscencia, incluyendo la generación de emisión de luz blanca [4], [5], [6]. Este comportamiento indica que la presencia de C es esencial para la formación de centros emisores de luz, posiblemente asociados con clusters de C libre o configuraciones de defectos inducidas por la incorporación de C en la red de sílice. La emisión fotoluminiscente puede ser ajustada mediante modificaciones en la composición y en las condiciones de recocido térmico, proporcionando un mecanismo para controlar las características espectrales de la emisión según los requerimientos específicos de aplicación.

1.3.4 Defectos estructurales.

Los estudios mediante resonancia paramagnética electrónica (EPR) y espectroscopía de absorción óptica han revelado que los principales defectos en el SiO_x se manifiestan en forma de enlaces colgantes de silicio, centros huecos de oxígeno no enlazados (NBOHC), y defectos relacionados con la deficiencia de oxígeno (NOVs). Cada uno de estos defectos presenta firmas espectroscópicas características y niveles de energía específicos dentro del gap del material, lo que permite su identificación y cuantificación mediante técnicas espectroscópicas avanzadas [43], [44], [45]

1.3.4.1 Centro E'

Es un defecto de tipo paramagnético, el cual fue detectado por primera vez en los años 50's mediante EPR. El centro E' genérico ($\text{E}'\delta$) es básicamente un átomo de silicio enlazado con tres átomos de oxígeno que presentar un cuarto enlace libre también llamado “dangling bond”, el cual puede ser denotado como $\equiv\text{Si}\cdot$, ver la figura 1.8. Estudios de EPR han demostrado que existen diferentes variantes de este defecto, las cuales son originadas por la posición que presenta respecto a sus vecinos. Debido a estas variantes se han relacionado diferentes bandas emisión, las cuales se encuentran entre 2.7 y 3.7 eV (460 – 335 nm).

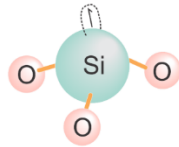


Figura 1.8.-Modelo de la estructura de un defecto tipo Centro E' genérico [29], [51].

En materiales amorfos como el SiC_xO_y y el SiO_x , la fotoluminiscencia no solo depende del confinamiento cuántico, sino también de la presencia de defectos estructurales que actúan como centros radiativos [44]. Los defectos estructurales en la red del SiO_x y en el SiC_xO_y de baja concentración de carbono, introducen niveles energéticos dentro de la banda prohibida, permitiendo la recombinación radiativa de portadores de carga (electrones y

huecos), facilitando la emisión de fotones. La naturaleza amorfa del SiC_xO_y favorece la formación de una gran variedad de defectos, cuya densidad y tipo dependen directamente de las condiciones de crecimiento, tratamientos térmicos y composición química del material [31], [46], [47].

1.3.4.2 Centro deficiente de oxígeno (ODC)

Este defecto se presenta como una deficiencia de oxígeno en la estructura del dióxido de silicio. La literatura comúnmente describe dos modelos de centros deficientes de oxígeno (ODC): vacancia neutra de oxígeno (NOV) o ODC (I), y silicio coordinado doble ODC(II). NOV representa uno de los defectos más comunes en dióxido de silicio donde en lugar de encontrar un enlace Si-O se forma un enlace $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$. Defectos del tipo ODC (II) pueden ser formados a partir de un ODC (I), el cual deja un silicio con dos oxígenos y dos enlaces libres y es denotado como $=\text{Si}\bullet\bullet$, ver la figura 1.9.

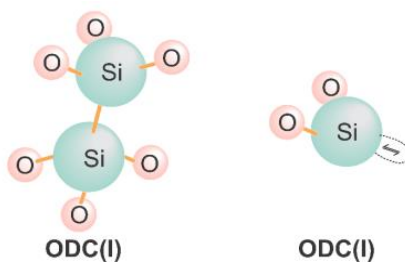


Figura 1.9.-Modelos de estructuras de centros deficientes de oxígeno tipo ODC (I) y ODC(II).

Algunas bandas de luminiscencia del cátodo están relacionadas con defectos: NBOHC con luminiscencia roja de 650 nm (1.9 eV), las bandas azul y UV de 460 y 290 nm (2.7 y 4.3 eV) con el centro deficiente en oxígeno relacionado con Si (Si-ODC) [26].

1.3.4.3 Defectos NBOHC (Non -Bridging Oxygen Hole Center).

El NBOHC representa uno de los defectos intrínsecos más comunes en el dióxido de silicio, el cual corresponde a un enlace libre en el oxígeno ($\equiv\text{Si}-\text{O}\bullet$), ver la figura 1.10. Este defecto es neutro eléctricamente y paramagnético. La forma más común de caracterizarlo es por medio de espectroscopías ópticas como fotoluminiscencia o catodoluminiscencia y por técnicas más complejas como espectroscopia de resonancia paramagnética del electrón (EPR). Este defecto es generalmente relacionado con una banda de emisión cercana a los 650 nm, además, también se ha relacionado con bandas ópticas de absorción/excitación cerca de los 260 nm. Algunos autores proponen que la formación de este defecto está relacionada con la ruptura y liberación de hidrógeno de un grupo silanol [26], [48].



Figura 1.10.-Modelo de la estructura de un defecto tipo NBOHC.

1.3.4.4 Defectos de excitón auto-atrapado (STE)

Este es un defecto de tipo transitorio, es decir con un tiempo de vida corto, el cual es creado por la combinación de la energía de excitación electrónica de pares de electrón-hueco y la interacción electrón-fonón. En la figura 1.11 se presenta un modelo, con su posible proceso de formación. Este tipo de defectos es bastante común en materiales dieléctricos y presenta bandas de FL entre 2 y 3 eV (620-420 nm). También, algunos autores atribuyen la banda de luminiscencia azul en dióxido de silicio a este defecto.

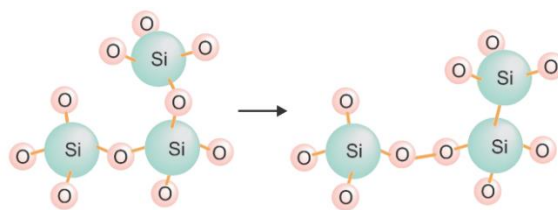


Figura 1.11.-Modelo de la estructura de un defecto tipo STE y su posible proceso de formación.

En la tabla 1.1, se muestra los principales defectos radiativos reportados en la literatura relacionados con la emisión fotoluminiscente de películas a base de silicio [49].

Tipo de defecto	Longitud de onda (nm)	Energía (eV)	Ref.
Centro E'	213-217	5.7-5.8	[26]
ODC (centros deficientes de oxígeno)	427-476, 163-182	2.9-2.6, 6.8-7.6	[26], [50]
NOV (vacancias de oxígeno)	393	3.15	[26]
NBOHC (Centros huecos de oxígeno)	620	2.0	[26], [51], [52]
Si-ODC's	516-620	2.4-2	[51], [52]
Si-NOV's	442	~2.8	[43], [51], [52]

Los defectos luminiscentes reportados en materiales basados en silicio como el SiO_x y en películas de SiC_xO_y , son aquellos relacionados con deficiencia de oxígeno relacionados con silicio (Si-NOVs) o vacancias de oxígeno neutras relacionados con silicio (Si-NOVs), centros deficientes de oxígeno relacionados al silicio (Si-ODCs), y centros huecos de oxígeno no enlazados (NBOHC). Estos centros de defecto producen bandas de emisión azul (~3 eV), verde (~2.5 eV) y rojo (~2.0 eV) [52]. De acuerdo con los defectos enlistados anteriormente buscaremos identificar cuáles defectos son responsables de la FL en las películas de SiC_xO_y , obtenidas en el presente trabajo.

1.4 El Memristor.

1.4.1 Historia del Memristor

El memristor, concepto teórico propuesto por Leon Chua en 1971 y materializado décadas más tarde, *se define como un resistor con memoria, cuya resistencia cambia en función de la historia de voltaje o corriente aplicada, y mantiene ese estado incluso cuando cesa el estímulo externo*. En términos prácticos, esta propiedad se manifiesta como conmutación resistiva (*RS*) entre un estado de alta resistencia (*High Resistive State, HRS*) y uno de baja resistencia (*Low Resistive State, LRS*), fenómeno que puede ser reversible y repetible, con implicaciones directas en el diseño de memorias tipo ReRAM (Resistive Random Access Memory). Además de emular características de aprendizaje y memoria similares a las de las sinapsis biológicas.

Uno de los modos de funcionamiento del memristor se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$M(q) = R_{\text{off}} \left(1 - \frac{\mu_V R_{\text{on}}}{D^2} q(t) \right) \quad \text{Ecuación 3}$$

Esta operación se ha demostrado utilizando TiO_2 como material conductor iónico, intercalado entre electrodos de Pt y Ti. Dado que se cree que las vacancias de oxígeno se controlan en la operación memristiva, esta se basa en ReRAM. Sin embargo, esta operación memristiva con óxido metálico ha abierto posibilidades para nuevas arquitecturas que utilizan el efecto memristivo, según lo informado por un grupo de Hewlett Packard [53]. La polarización ferroeléctrica, que puede programarse (conmutarse) mediante la aplicación de un campo eléctrico externo, es atractiva para una gran variedad de avances y funcionalidades tecnológicas, que incluyen, entre otros, memorias de acceso aleatorio ultradensas, computación en memoria para romper el cuello de botella de von Neumann actual, transistores de capacitancia negativa para vencer la "tiranía de Boltzmann", dispositivos fotovoltaicos más allá del límite de Shockley-Queisser y neuronas artificiales para redes neuronales de picos.

En la fig. 1.12 se presenta la línea del tiempo de la historia del Memristor.



Figura 1.12.- Línea del tiempo de la historia del Memristor

En 1971.- la predicción teórica (Leon Chua). El origen del memristor se remonta a Leon O. Chua, un ingeniero y matemático de la Universidad de California, Berkeley. El cual publica el artículo: “*Memristor — The Missing Circuit Element*”, donde propone que existe un cuarto elemento pasivo fundamental además del: Resistor (R), Capacitor (C), Inductor (L). Donde: -Resistor: elemento con un valor numérico real en su magnitud intrínseca, la resistencia (R), que supone una relación de transferencia directa entre el voltaje entre sus terminales y la corriente. -Inductor: elemento con un valor numérico real en su magnitud intrínseca, la inductancia (L), que supone una relación de transferencia directa entre el campo magnético que genera y la corriente. -Capacitor: elemento con un valor numérico real en su magnitud intrínseca, la capacidad (C), que supone una relación de transferencia directa entre la carga que almacena el elemento y la tensión entre sus terminales.

Estos tres dispositivos se denominan fundamentales porque no se pueden construir mediante combinaciones de los otros, sino que son independientes, y son pasivos porque para funcionar no necesitan ninguna fuente de alimentación externa. Chua argumentó que los tres elementos conocidos relacionan: R: $V-I$, C: $V-Q$, L: $\Phi-I$. Y que debía existir por tanto una última ecuación constitutiva que relacionará la carga con el flujo magnético $\phi \leftrightarrow q$ mediante una magnitud intrínseca a un cuarto elemento fundamental pasivo, y que una vez resuelta permitiría conocer el voltaje y la corriente en dicho elemento. Esta magnitud

se denominó memristancia (M), y este cuarto elemento fundamental pasivo es el memristor, ver figura 1.13. En este momento no existía ningún dispositivo físico que cumpliera exactamente con esa propiedad, era un concepto matemático [54].

$$d\phi = M * dq \quad (1)$$

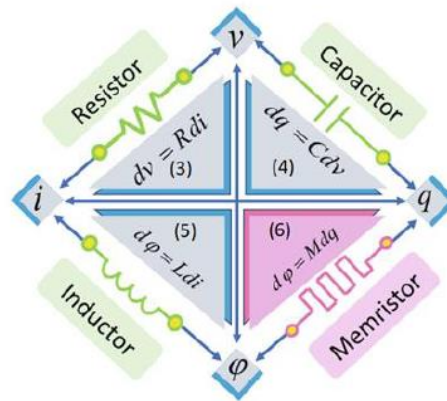


Figura 1.13.- Cuarto elemento fundamental pasivo, memristor.

En 1976.- Modelo del memristor no lineal. Leon Chua junto con Sung Mo Kang publican: "Memristive Devices and Systems", aquí se amplía el concepto y se define la familia de sistemas memristivos, que incluyen dispositivos cuya resistencia cambia según su historial, aun sin ser exactamente el memristor ideal. Este artículo es clave porque permite describir dispositivos físicos reales [55]. En los años 1980–2000.- Evidencias experimentales (pero sin llamarlo memristor). Durante estas décadas, se observan fenómenos de conmutación resistiva en diversos materiales: TiO_2 , HfO_2 , NiO , Ta_2O_5 , SiO_x , materiales orgánicos, polímeros conductivos. Pero estos fenómenos se describían como: switching resistivo, switching bipolar/unipolar, filamentos conductivos y memoria resistiva. No se relacionaba estos dispositivos directamente con el memristor de Chua [56].

En 2008.- HP Labs anuncia el “primer memristor real”, este es el evento más importante en la historia moderna del memristor. Investigadores de HP, liderados por Stanley Williams, publican en Nature: “*The missing memristor found*”. Aquí muestran que un dispositivo de TiO_2 con movilidad de vacancias de oxígeno cumple con las ecuaciones del memristor teórico de Chua. Este artículo, conecta la conmutación resistiva con el concepto

teórico del memristor y abrió el campo de la RRAM moderna desencadenando el estudio de memristores en óxidos [53].

En 2010–2015.- Se incrementa el interés del tema con el estudio de múltiples materiales para el desarrollo de memristor basados en: HfO_2 , SiO_x , ZrO_2 , WO_3 , Ta_2O_5 , dispositivos electroquímicos (ECM, CBRAM), termoquímicos (TCM), basados en grafeno, orgánicos, etc. Se empieza a hablar de: memristores neuromórficos, sinapsis artificiales, redes memristivas, computación en-memoria, etc.[57].

De 2015 a la actualidad. - Actualmente el memristor es una tecnología estudiada para memorias ReRAM, base para sistemas neuromórficos (emulación de sinapsis), combinado con CMOS para integración 3D, exploración de nuevos materiales como SiN_xO_y , MoS_2 y materiales bidimensionales [57].

1.4.2 Desarrollo de Memorias Resistivas No Volátiles

Las memorias son unos de los bloques más importantes en muchos dispositivos electrónicos modernos. Los requisitos básicos para la nueva generación de RAM son: carácter no volátil, alta velocidad, durabilidad y bajo consumo de energía. Las memorias actuales como las SRAM y DRAM son volátiles, y solo las FLASH pueden funcionar como no volátiles durante largo tiempo (más de 10 años), pero con un tiempo de escritura y borrado muy alto (10MB/s lectura, 5MB/s escritura), un número bajo de ciclos de escritura (entre 10^4 y 10^5), y tensiones altas de operación de escritura y lectura. Para superar estas dificultades, se han propuesto e investigado muchos prototipos de memoria no volátil de nueva generación o emergente, entre ellas las RAM de cambio de fase (phase-change RAM, PCRAM), RAM magnetoresistivas (spin-transfer torque RAM, STT-RAM), RAM ferroeléctricas (ferroelectric RAM, FRAM o FeRAM), y RAM resistivas (resistive RAM, RRAM) [58], [59].

Dado que las RRAM hacen uso del fenómeno de conmutación resistiva como principio básico de operación tiene varias ventajas para las memorias de nueva generación. La primera, que un material de conmutación resistiva posee dos estados metaestables que

pueden considerarse como estados “0” y “1” de una memoria no volátil. La energía utilizada para las operaciones de RRAM es bastante baja, ya que sus estados son estables sin necesidad de la aplicación de una polarización externa. La segunda, en las RRAM los estados “0” y “1” se pueden conmutar mediante pulsos eléctricos externos, un proceso fácil de reproducir. La tercera, el valor de la resistencia de cada estado se puede leer fácilmente aplicando tensiones bajas sin necesidad de modificar el estado original, lo que permite leer información sin alterarla. La cuarta, la geometría capacitiva simple de una celda de RRAM (sin transistor) hace que el dispositivo sea altamente escalable. Finalmente, la conmutación resistiva se ha observado en muchos materiales aislantes, esto hace asequible encontrar materiales compatibles con las tecnologías actuales CMOS como en el caso de otros dispositivos.

Estas memorias son basadas en estructuras tipo MIS (Metal–aislante–Semiconductor) o MIM (Metal–Aislante–Metal). Actualmente se han estudiado una gran variedad de materiales óxidos incluyendo SiO_2 , metales de transición (HfO_2 , WO_3 , TiO_2 , Ta_2O_5 , ZnO_2), tierras raras (CeO_2) y perovskitas (SrTiO_3 , SrZnO_3). Por ejemplo, Chen et al. han explorado modelos teóricos y experimentales de encendido y apagado en estructuras $\text{Cu/SiO}_x/\text{Si}$, demostrando que la conmutación depende de la migración iónica y la estructura de granos en el dieléctrico [53], [57]. Asimismo, estudios comparativos entre dispositivos con capa de SiO_x y HfO_2 han destacado la importancia del material activo y de los electrodos en la característica de encendido y apagado, la variabilidad y la estabilidad térmica [53].

En la fig. 1.14 se presenta diferentes tipos de arquitecturas de estructuras con diferentes diseños memristor. Primero se muestra el esquema de una estructura $\text{Pt/TaO}_x/\text{TiO}_y/\text{Ti}$ y su imagen TEM transversal, (Ver figura 1.14 a)) con un recuadro que muestra una vista ampliada de la estructura [60]. En la figura 1.14 b) se muestra el esquema de un dispositivo de estructura de multicapas de óxido de zirconio con tántalo de la forma $\text{Au/Ta/ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiN/Ti}$ además de su imagen HRTEM [11]. En la fig. 1.14 c) se presenta la estructura de un memristor basado en una bicapa de óxido de Hafnio de la forma $\text{W/HfO}_y/\text{HfO}_x/\text{Pt}$, utilizando como wolframio (W) y platino (Pt) como electrodo superior y posterior, respectivamente [11], [61]. En la fig. 1.14 d) se presenta los esquemas de la geometría y la estructura en capas de un dispositivo memristor de dos terminales. Además de un esquema de un dispositivo neuromórfico con neuronas CMOS y sinapsis memristoras en

una configuración de barra cruzada donde el material activo consta de una bicapa de Ag + Si más una capa de Si [62].

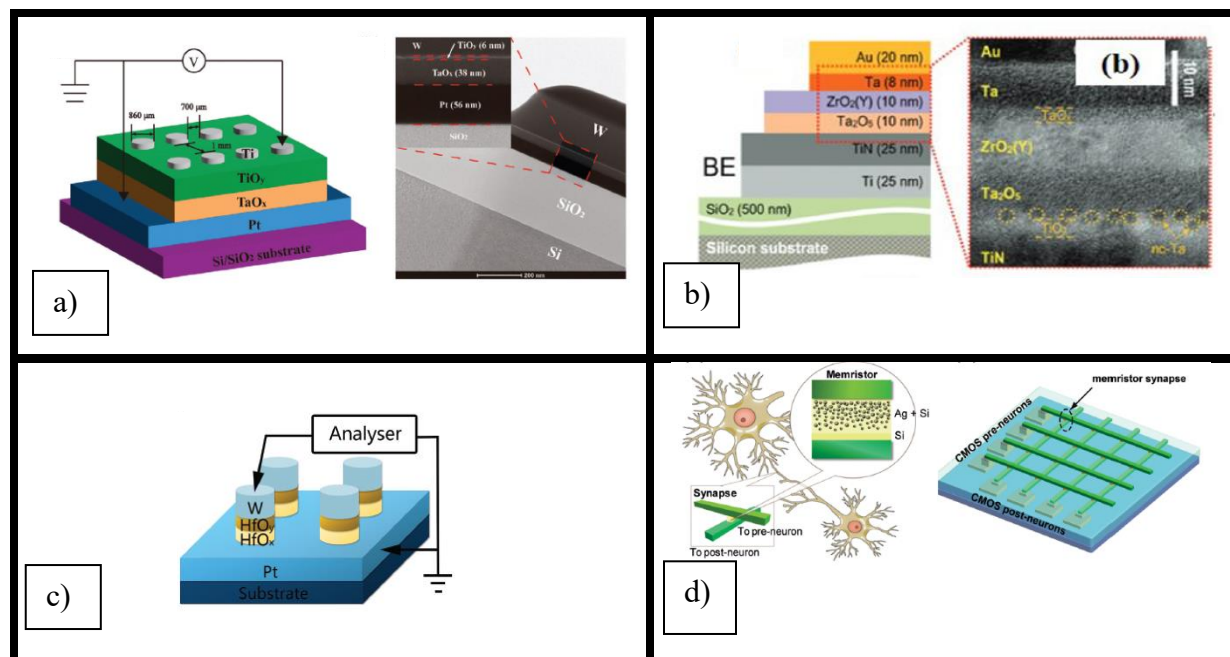


Figura 1.14 Ilustración esquemática de diferentes arquitecturas memristor a) Dispositivo de estructura Pt/TaO_x/TiO_y/Ti. b) Au/Ta/ZrO₂(Y)/Ta₂O₅/TiN/Ti, c) W/HfO_y/HfO_x/Pt y d) Bicapa de Ag + Si más una capa de Si.

Debido al creciente interés por la comunidad científica en desarrollar un memristor que pueda dar respuesta a los grandes desafíos y limitantes que presenta la microelectrónica del silicio, se ha realizado una variabilidad de estructuras para la optimización y mejora de la operación de los dispositivos tipo MIS y MIM. Uno de los materiales óxidos poco explorado en la conmutación resistiva, es el SiC_xO_y, material con un gran potencial debido a sus propiedades modulables, resistencia a la corrosión y a altas temperaturas, donde investigaciones en materiales relacionados, como el SiO_x han mostrado resultados prometedores. Es por ello que el presente tema de investigación se centra en el estudio del SiC_xO_y depositada por la técnica HFCVD, empleada en una estructura capacitiva MIS, para estudiar su respuesta memristiva.

1.4.3 Comportamiento en la conmutación resistiva.

Un aislante tiene en general una resistencia muy grande ya que su energía de band gap entre la banda de valencia y la banda de conducción es mucho más grande que la energía térmica de los portadores a temperatura ambiente ($\sim 25\text{meV}$). Por lo tanto, en su estado inicial la mayoría de los óxidos tienen una resistencia grande. Sin embargo, bajo una tensión externa considerable, el dispositivo puede pasar a un LRS, dando lugar al proceso que se conoce como “electroformación” (*electroforming*) o “formación” (*forming*) y el voltaje o la tensión de formación se conoce como V_{forming} . En este proceso es conveniente limitar el nivel de la corriente para evitar una ruptura dieléctrica fuerte y dañar el dispositivo. Es por ello que, para prevenirlo se establece un valor máximo de corriente, el cual se denomina por sus siglas en inglés CC (current compliance). Algunos autores señalan que el proceso de formación es un prerequisite en la mayoría de los óxidos para activar el fenómeno de la conmutación resistiva [59].

Estos estados son fundamentales para la operación de los memristores:

- HRS: Es el estado en el que el dispositivo presenta una resistencia elevada, lo que limita el flujo de corriente. Este estado se asocia generalmente con la condición "apagado" del memristor.
- LRS: Es el estado en el que el dispositivo tiene una resistencia baja, permitiendo un mayor flujo de corriente. Este estado se asocia con la condición "encendido" del memristor.

La conmutación resistiva puede observarse en las estructuras tipo MIS cuando se utilizan materiales dieléctricos con defectos o caminos conductivos dinámicos, como sucede en películas delgadas. La aplicación de un campo eléctrico suficiente puede inducir fenómenos como:

- Formación y ruptura de filamentos conductivos locales (conducción filamentaria).
- Migración de iones o vacancias, especialmente oxígeno, que modifica localmente la resistividad del material.
- Cambio en los niveles de defectos emisores, afectando la movilidad de portadores.

Dentro de los dos tipos principales de conmutación resistiva se tiene:

Conmutación Unipolar: - donde la conmutación entre estados ocurre sin importar la polaridad del voltaje aplicado, siendo dependiente únicamente de la magnitud del mismo. La fig. 1.15 muestra la característica I-V de una conmutación unipolar. Al aplicar una tensión externa positiva, el dispositivo experimenta el proceso de formación (SET) donde la corriente se incrementa abruptamente al valor establecido de CC (I_{cc}), en este proceso el dispositivo pasa del estado HRS al estado LRS. Al aplicar un nuevo barrido de voltaje, cuando se alcanza un voltaje V_{reset} , la resistencia crece de forma abrupta y el dispositivo entra en el estado HRS. Cabe mencionar que en el proceso de *reset* normalmente la limitación de corriente no se requiere, ya que el valor de la resistencia en el estado HRS es suficientemente alto como para limitar la corriente por sí mismo. El estado HRS permanece inalterable si no se le aplica polarización.

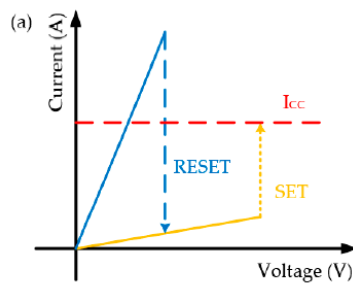
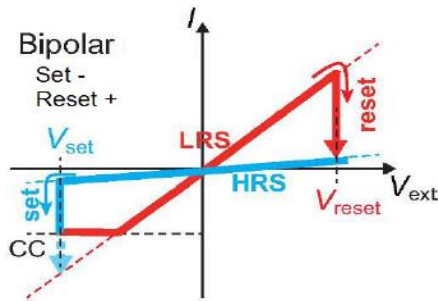


Figura 1.15.-Esquema de una curva I-V de conmutación unipolar [111].

Conmutación Bipolar: - donde el cambio entre estados de resistencia depende de la polaridad del voltaje, con direcciones específicas para la transición set (LRS) y reset (HRS). Para la conmutación bipolar se requieren ambas polaridades, a diferencia del caso unipolar. En la fig. 1.16 se muestra una forma típica de las curvas I-V de una conmutación bipolar. Existen dos tipos de conmutación bipolar. Uno de ellos se muestra en la fig. 1.16 a), donde el proceso de *set* ocurre en polarización positiva mientras que el proceso de *reset* ocurre en polarización negativa. El otro caso corresponde al caso invertido, ver fig. 1.16 b).

a)



b)

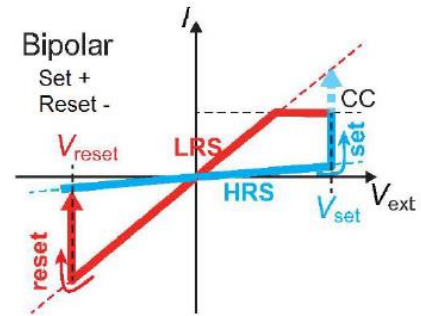


Figura 1.16.-Esquema de una curva I-V de conmutación bipolar. (a) El proceso de set ocurre en la polarización positiva y el proceso de reset en negativa, (b) El proceso de set ocurre en la polarización negativa y el proceso de reset en positiva [59].

Conmutación de umbral. - describe el fenómeno de conmutación en el que sólo existe un estado estable cuando no hay polarización externa. La fig. 1.17 muestra la curva I-V de un ciclo de conmutación de umbral. Cuando el voltaje alcanza el valor de V_{set} , el dispositivo cambia su resistencia de HRS a LRS. El estado LRS es estable solo en un determinado rango de voltajes aplicados, y cuando ésta cae por debajo de este rango el dispositivo revierte al estado HRS. Aunque la conmutación de umbral no es viable para aplicaciones de memoria no volátil, se han propuesto muchas otras aplicaciones como: interruptores, ventanas inteligentes, nanoantenas de THz y metamateriales con memoria. Además se ha propuesto que la conmutación de umbral se utilice como solución a determinados problemas en las ReRAM del tipo crossbar arrays.

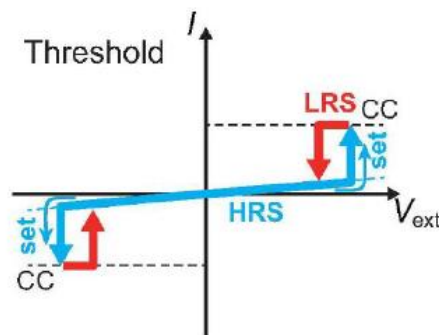


Figura 1.17.-Esquema de una curva I-V de conmutación resistiva de umbral [59].

1.4.4 Conmutación Resistiva filamentaria y no filamentaria

En el caso de la conmutación bipolar existen dos tipos de conducción como las que se muestran en la Fig. 1.18: filamentaria y no filamentaria o interfacial. En algunas publicaciones reciben el nombre de no homogénea y homogénea, respectivamente. Sin embargo, el término “no homogéneo” se usa normalmente para describir cómo una propiedad macroscópica varía en el espacio. Cuando la conductividad macroscópica varía a lo largo de la dirección vertical, Fig. 1.18 (b), se puede hablar de conmutación no homogénea o filamentaria, y se forma un filamento conductivo (CF) dentro del aislante. En cuanto a la Fig. 1.18 (a), se puede decir que la conmutación ocurre de forma lateral y uniforme a lo largo de la interfaz entre el óxido y el electrodo, y ésta recibe el nombre de conmutación homogénea o no filamentaria [59].

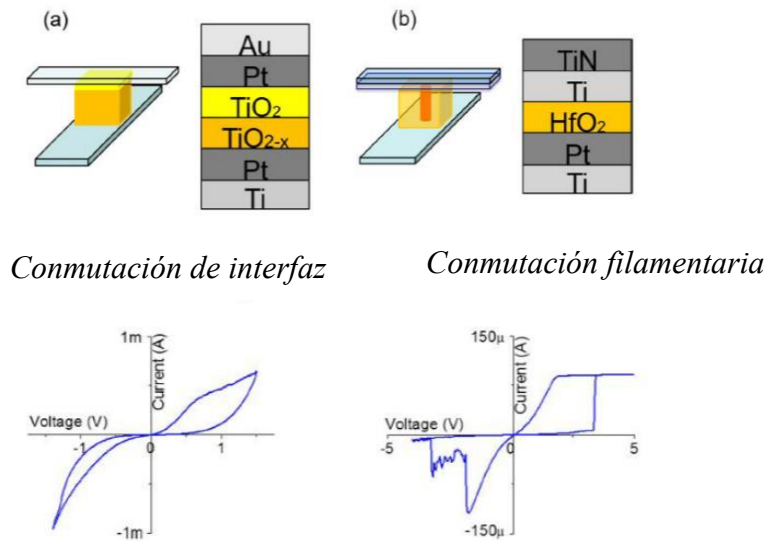


Figura 1.18.- Sección transversal y característica I-V de (a) un dispositivo MIM de TiO_2 (b) un dispositivo MIM de HfO_2 . (Área de la sección: $200 \times 200\text{ nm}$).

1.4.5 Conmutación filamentaria

La conmutación resistiva filamentaria está hoy en día al frente de los dispositivos de memoria que no necesitan almacenar carga para funcionar, particularmente por su gran potencial para aplicaciones de memoria. Antes de la introducción de las compuertas lógicas NAND tridimensionales, se consideraba como posibles reemplazos de las memorias Flash a las RAM de conducción por átomos metálicos (Conductive-Bridge Random Access Memory, CBRAM) y las memorias de conducción por vacancias de oxígeno (Valence Change Memory, VCM). Estos dos tipos de memoria aún se consideran prometedores para sistemas integrados (reemplazo de las RAM estáticas, SRAM), memorias de clase de almacenamiento (Storage Class Memory: SCM) y memorias integradas no volátiles (embedded Non-Volatile Memory, eNVM). Las memorias de conmutación filamentaria guardan el bit lógico en forma de filamento conductivo recuperable en una capa delgada de dieléctrico. Una definición simple para diferenciar las CBRAM de las VCM, sería decir que en las CBRAM el CF se crea por migración de átomos/iones metálicos (cationes) y en las VCM por migración de átomos de oxígeno (aniones) [59].

Las VCM funcionan con procesos REDOX con migración de aniones (lo opuesto a las CBRAM). En los óxidos de metales de transición (TMO), así como en la mayoría de los óxidos, se considera que los iones de oxígeno tienen más movilidad que los metálicos. El movimiento local de estos iones (o de las vacancias) induce un cambio de valencia de los cationes, creando a su vez una conmutación resistiva (Fig. 1.19). Es por lo que a las VCM también se las conoce como RRAM de óxido (oxide resistive random access memory, ox-RRAM). Este tipo de conmutación resistiva se observa en muchos óxidos debido a la gran variedad de vacancias que presenta y su capacidad de alterar las propiedades eléctricas como respuesta al movimiento de las vacancias. Entre los óxidos se incluyen SiO_2 , HfO_2 , WO_3 , TiO_2 , Ta_2O_5 , ZnO_2 , tierras raras y perovskitas (SrTiO_3 , SrZnO_3). En la Fig. 1.18 el dispositivo en su estado original muestra una alta resistividad y requiere de un proceso de formación inicial [59]. Realizado esto, el dispositivo puede reproducir ciclos de conmutación bajo polarizaciones positivas y negativas para ejecutar procesos de set y reset, respectivamente.

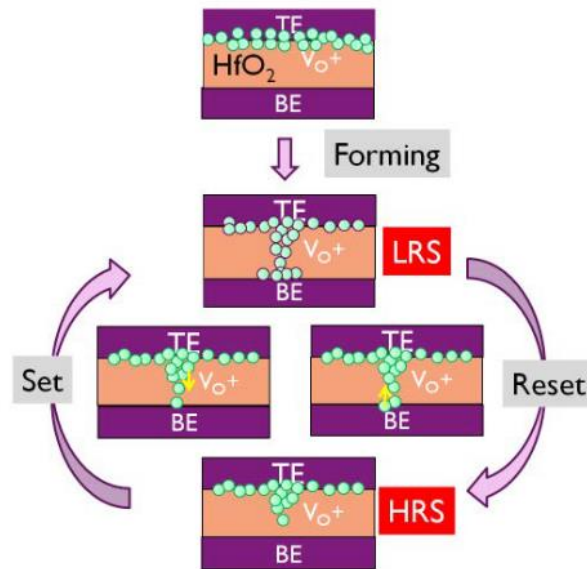


Figura 1.19.- Formación y ciclo del proceso de conmutación en VCM.

Generalmente el mecanismo de conducción de las VCM se interpreta como una ruptura suave y reversible del dieléctrico asociada a la generación y migración de vacancias de oxígeno (V_O). En el estado inicial del dispositivo, aplicando un voltaje alto durante la formación del filamento (mayor que 10 MV/cm) y se genera una acumulación de vacancias en el óxido [58]. Cuando tienen la energía suficiente para ello, los átomos de oxígeno abandonan su posición inicial y se mueven hacia el ánodo, dejando atrás un filamento conductivo.

En el caso VCM, un defecto intrínseco del dieléctrico (vacancias) se genera en el óxido para unir los electrodos con un filamento conductivo. En el proceso de reset (Fig. 1.20 (d)) los iones de oxígeno vuelven parcialmente y se recombinan con las vacancias, conmutando la resistencia a HRS (Fig. 1.20 (a)). Los iones de oxígeno se neutralizan al alcanzar el ánodo $O^{x_o} - 2e^- \rightarrow V_o + \frac{1}{2}O_2$, en los procesos de formación y set (Fig. 1.20 (b)). Cuando el oxígeno se acumula en la interfaz del ánodo, el material del ánodo se oxida si reacciona con el oxígeno, o lo bloquea si no reacciona hasta que la presión induce una pequeña deformación del electrodo. Esto no es deseable y de ahí la preferencia de estructuras bicapa, donde la región subestequiométrica actúa de reservorio. Esto proporciona una migración de oxígeno controlada, limitando su acumulación en el ánodo y ofreciendo durabilidad y estabilidad al dispositivo[58], [59].

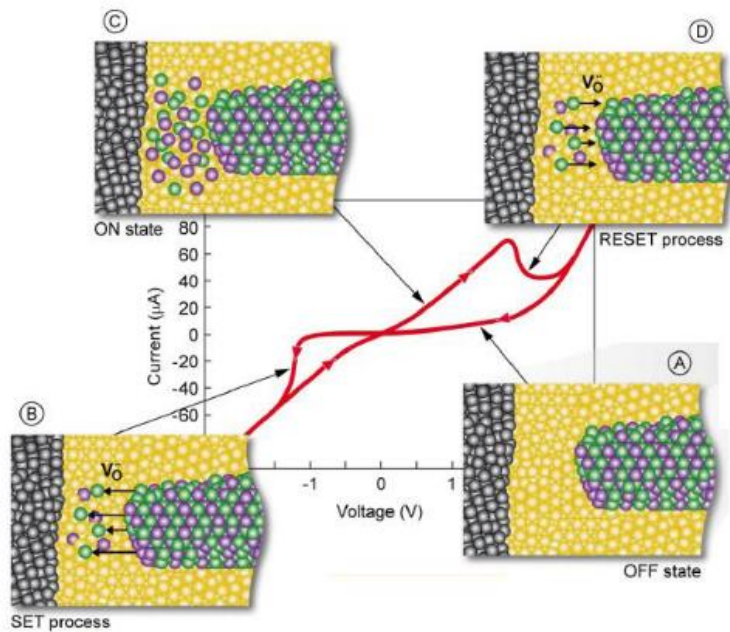


Figura 1.20.- Ciclo completo de conmutación bipolar de una VCM tras el proceso de formación.
(a) estado OFF (HRS), (b) proceso de set (c) estado ON (LRS), (d) proceso de reset [60].

CAPÍTULO 2.- SISTEMA HFCVD

Este capítulo describe el sistema HFCVD, definido por sus siglas en ingles Hot Filament Chemical Vapor Deposition (Depósito químico en fase de vapor por filamento caliente), en donde se describe sus componentes y su mecanismo de reacción derivado del sistema CVD.

2.1 HFCVD: Depósito químico en fase de vapor por filamento caliente.

En la figura 2.1 se muestra un esquema del sistema de depósito HFCVD, para el depósito de películas de SiC_xO_y . Este consiste en un tubo de cuarzo como cámara de reacción de arreglo horizontal con una base fija ubicada al centro, donde se lleva a cabo el depósito de las películas de [7]. El tipo de reactor es denominado reactor de paredes caliente, debido a que no cuenta con sistema de enfriamiento, El sistema de depósito requiere un medio de activación térmico através del uso de un filamento de tungsteno o tántalo a $2000\text{ }^\circ\text{C}$, esto para disociar moléculas precursoras y favorecer la formación de especies reactivas que se generan y que se depositan sobre un sustrato de silicio, cuarzo o cobre.

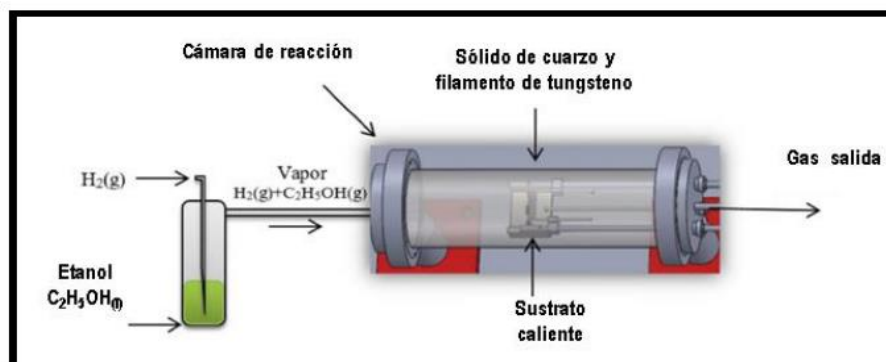


Figura 2.1.-Esquema del sistema HFCVD para la formación de las películas de SiC_xO_y [7].

En la figura 2.2 se presenta un esquema del arreglo al interior del reactor donde se puede observar el filamento de tungsteno, el porta sustrato, 2 postes que soportan el tubo de cuarzo utilizado como precursor de átomos de silicio y oxígeno (SiO_2), además de la ubicación de la distancias dff (distancia fuente-filamento), dfs (distancia fuente-sustrato), así como la entrada los precursores H_2 (hidrógeno molecular), como gas de arrastre y etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), este último como precursor de carbono y oxígeno.

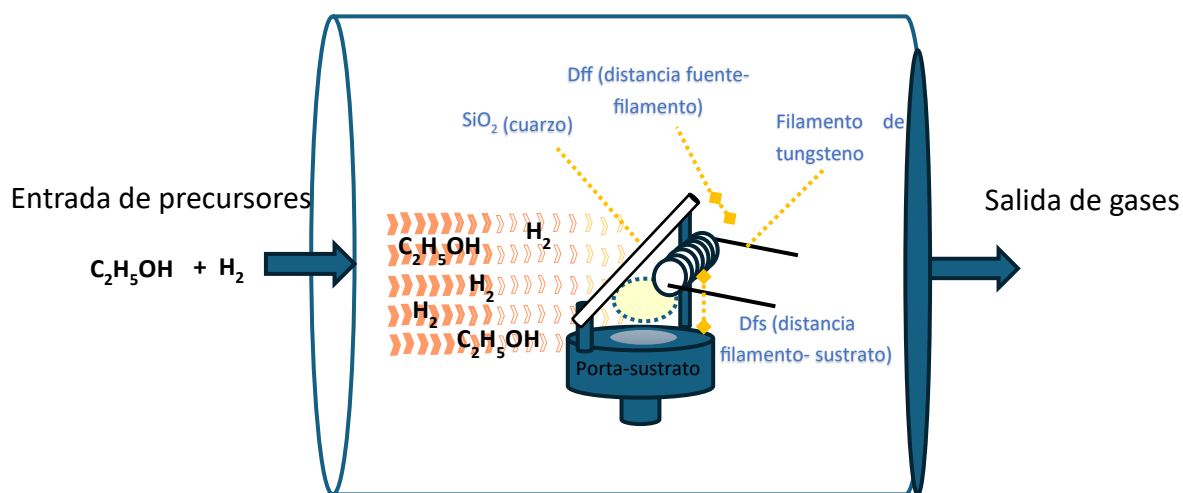


Figura 2.2.- Representación al interior del sistema HFCVD.

Cabe mencionar que los parámetros que se variaron en este trabajo corresponden a los parámetros de depósito $\text{dfs} = 2.0, 4.0, 5.0$ y 6.0 mm obteniendo películas gruesas con espesores en el orden de las micras. En el caso de las películas delgadas los parámetros fueron la dfs (4mm) y la dff (2mm) variando el tiempo de depósito, en dos pasos como se indica más adelante en el capítulo 3 (desarrollo experimental). El filamento utilizado es de tungsteno en CA es de 0.5 mm de diámetro en forma de espiral de 15 cm, con 9 espiras.

2.2 Componentes del Sistema HFCVD.

El sistema HFCVD consta de una serie de elementos y conexiones entre líneas de gases y la cámara de reacción. El diagrama general de la implementación del sistema HFCVD se muestra en la figura 2.3. El sistema está conformado por: la cámara de reacción, llave de desahogo, manovacuómetro, flujómetro, llave de paso, burbujeador 1 y 2, bomba de vacío, llaves de precisión y tanques de gas de H_2 y N_2 , así como una llave de desahogo a la intemperie.

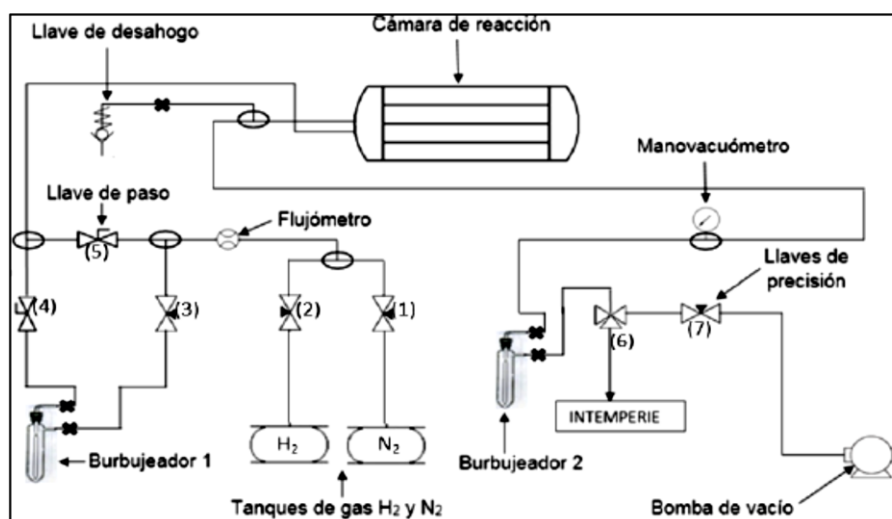


Figura 2.3.- Diagrama de conexiones del sistema HFCVD [63]

En la figura 2.4 a) se muestra la imagen de la parte frontal del reactor, donde se ubican los componentes que son: entradas de gas tanto de H_2 como de N_2 , flujómetro, llave de desahogo, llave de vacío, llave de tres vías, manovacuómetro, burbujeadores, entradas de alimentación del variac y bomba de vacío.

El flujómetro del sistema nos permite medir la cantidad de fluido (gas) que se introduce dentro de la cámara de reacción. Para el sistema se tiene un flujómetro de la marca Matheson TRI-GAS, modelo (FM 1050). El cual tiene un medidor de flujo con tubo de (0 – 150) mm. Diseñado para una presión máxima de 250 PSI y una temperatura de 250 °F [64].

El manovacuómetro del sistema nos permite conocer la presión de la cámara de reacción del sistema HFCVD tanto antes como después del vacío de la cámara de reacción.

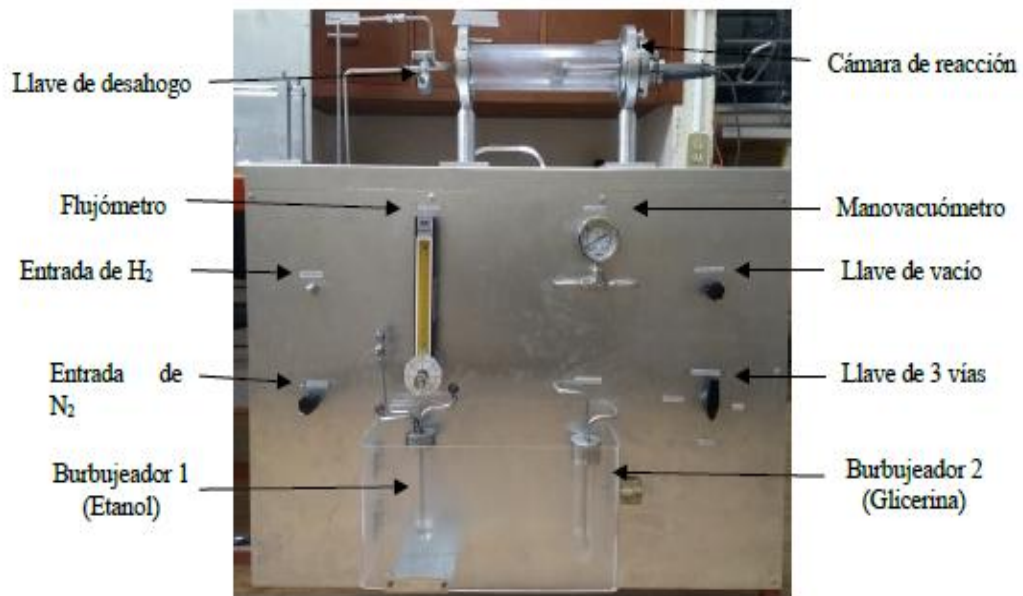
Este presenta una apariencia de aluminio; es de la marca DeWit, mod. 2000SS. La escala presenta un rango doble de $(76 - 0 - 4) \text{ kg/cm}^2 + (0 - 60) \text{ PSI}$ máx. 4 kg/cm^2 [49], [65].

La bomba de vacío utilizada es de tipo diafragma, diseñada para aplicaciones químicas. Es empleada como una solución excelente para el bombeo continuo, sin gases derivados del aceite y vapores corrosivos. La construcción de dos etapas proporciona la combinación ventajosa de alta velocidad de bombeo y bajo vacío final. Diseñada para alcanzar una máxima velocidad de bombeo de $2.0/2.3 \text{ m}^3/\text{h}$ a 140 V y 50/60 Hz. Con un vacío final (abs.) de 7 mbar o 5 Torr.

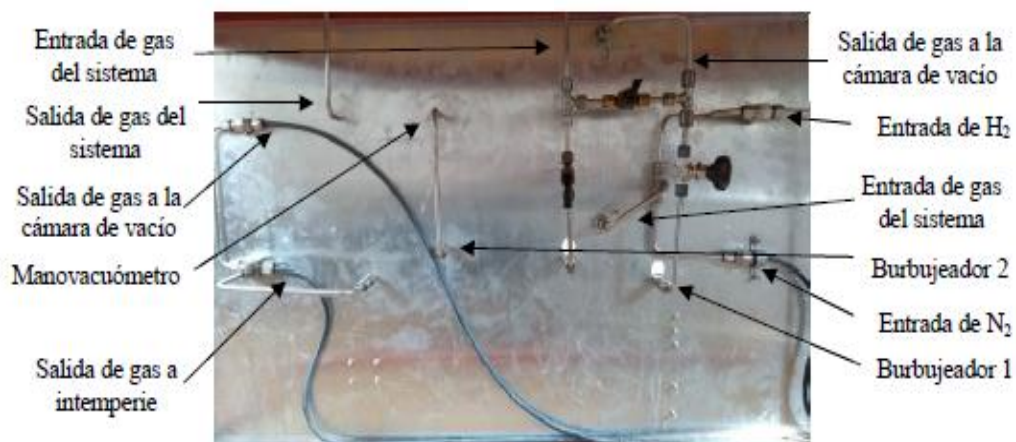
Variador de voltaje (variac), este es muy importante para el proceso de obtención de películas a través del sistema HFCVD, ya que nos proporciona la tensión y corriente necesaria con la mínima variación. Marca STACO ENERGY, modelo 6011 series, diseñado para trabar a 120 V y 50/60 Hz. Este tiene la capacidad de proporcionar una corriente de salida máxima de 60 A, aunque para el proceso de formación de películas de SiC_xO_y se requieren alrededor de 24 A.

En la figura 2.4 b) se muestra la imagen de la parte posterior del reactor, donde se ubican la entrada y salida de gas del sistema (H_2 y N_2), salida de gas a la cámara de vacío, conexiones del vacuómetro, salida de gas a la intemperie, conexiones del burbujeador 1 y 2, entrada de gas al reactor, salida de gas del reactor. Los cuales permiten el correcto funcionamiento del sistema HFCVD.

Cabe mencionar que esta técnica es ventajosa frente a otros métodos por su bajo costo de operación, al no contar con bombas de ultra alto vacío, uso de fuentes sólidas para formación de precursores gaseosos, uso de fuentes líquidas para formación de vapores y su alta razón de depósito que favorece el crecimiento de las películas en segundos.



a)



b)

Figura 2.4.- Diagrama de conexiones del sistema del sistema HFCVD. a) Vista frontal, b) Vista posterior [54], [66].

2.3 Mecanismos de reacción para la formación de películas

El crecimiento de películas delgadas mediante sistema de depósito químicas involucra un conjunto de procesos fisicoquímicos interrelacionados. Durante la síntesis, los gases precursores se mezclan dentro de la cámara de reacción y posteriormente se difunden hacia la superficie del sustrato. Estos gases atraviesan una región de activación —en este caso, el filamento caliente— que suministra la energía necesaria para promover la disociación y activación de las especies gaseosas.

A temperaturas superiores a aproximadamente 1800 °C, el hidrógeno diatómico (H_2) sufre una disociación térmica, generando hidrógeno atómico ($H\bullet$) altamente reactivo. Este hidrógeno puede interactuar con una fuente sólida de SiO_2 (cuarzo fundido), produciendo radicales volátiles como $SiO_{(g)}$, $SiH_{4(g)}$ y $CO_{(g)}$, especies esenciales para el crecimiento de películas de SiC_xO_y .

Dichos precursores de $SiO_{(g)}$ en fase gaseosa además del etanol (C_2OH_5) reaccionan para depositar películas sobre sustratos de silicio. Los ciclos de transferencia $\rightarrow$ adsorción $\rightarrow$ reacción $\rightarrow$ desorción ocurren de forma casi simultánea y continua en el sistema HFCVD.

En los procesos CVD, las reacciones homogéneas en fase gaseosa suelen generar partículas sólidas o polvo, que pueden depositarse sobre el sustrato con baja adherencia, afectando la calidad de las películas. Por ello, cuando se busca obtener recubrimientos uniformes, es necesario minimizar la formación de polvo mediante la optimización de los parámetros experimentales. En contraste, cuando se desea obtener materiales en forma de polvo, se promueve la reacción homogénea sobre la heterogénea, lo cual puede lograrse incrementando la presión de los gases reactivos para favorecer la colisión entre moléculas en fase gaseosa.

En una reacción heterogénea, característica de los procesos CVD, el crecimiento de las películas ocurre típicamente a través de dos etapas principales:

1. Transporte de masa, donde las especies reactivas se desplazan hacia la superficie del sustrato y los subproductos se evacúan del reactor.

2. Etapa superficial, en la que las especies adsorbidas reaccionan sobre la superficie del sustrato.

La velocidad total del depósito suele estar determinada por la etapa más lenta del proceso. En algunos casos, las especies activas responsables del crecimiento se generan mediante reacciones homogéneas previas en la fase gaseosa, añadiendo una etapa adicional al mecanismo global. Estas especies luego se difunden hacia las superficies expuestas (sustrato y paredes del reactor), donde pueden adsorberse, migrar, disociarse, reaccionar o desorberse. Entre todos estos fenómenos, las reacciones superficiales suelen requerir la mayor energía de activación y, por tanto, controlar la cinética del crecimiento. Finalmente, los subproductos se desorben y son transportados por la corriente gaseosa hacia el exterior del reactor. Ver la figura 2.5.

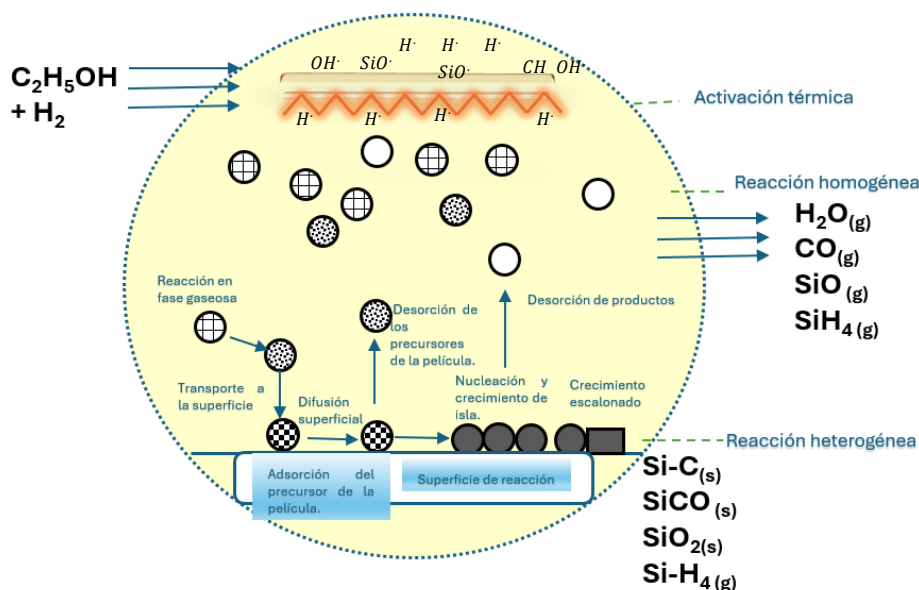
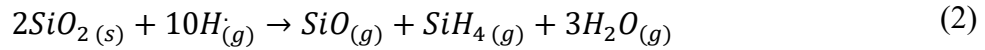


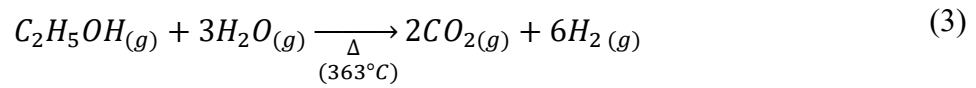
Figura 2.5.- Mecanismo propuesto para la formación de las películas de SiC_xO_y al interior del sistema HFCVD.

El mecanismo de reacción para el oxycarburo de silicio está dado mediante la siguiente reacción: El hidrógeno molecular o diatómico es disociado al atravesar el filamento de tungsteno el cual se encuentra a una temperatura de 2000°C y que produce hidrógeno atómico

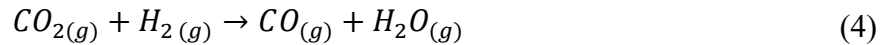
(H°) altamente reactivo que reacciona con la fuente de cuarzo sólido, dando paso a la formación de precursores gaseosos de acuerdo con las reacciones (1) y (2).



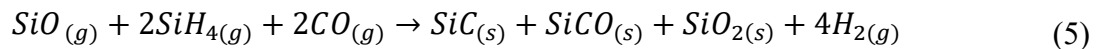
Al incorporarse vapor de etanol (C₂H₅OH_(g)) al reactor, por medio del arrastre en donde el hidrógeno diatómico se encargará de incorporar éste al reactor, y con la alta temperatura del filamento, el vapor de etanol se disocia a aproximadamente 363°C, como se expresa en la ecuación (3).



Es probable que el dióxido de carbono generado reaccione con el H₂, que se encuentra libre como se indica en la ecuación (4) produciendo monóxido de carbono y vapor de agua.



Finalmente, en la superficie del sustrato a la temperatura de 500-800°C [66], el mecanismo de reacción para la formación de las películas de SiC_xO_y se indica en la ecuación (5). En donde el monóxido de silicio (SiO) y el silano (SiH₄) reaccionan con el monóxido de carbono (ecuación (4)), produciendo Carburo de Silicio, Oxicarburo de Silicio, Dióxido de Silicio e hidrógeno molecular, como productos finales [50], [66].



Donde la temperatura del sustrato es una propiedad importante para la formación de las películas ya que favorece el crecimiento y adherencia de los compuestos en las películas.

CAPÍTULO 3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

Este capítulo describe detalladamente los procedimientos experimentales llevados a cabo para el depósito de películas gruesas y delgadas de SiC_xO_y . La fabricación del dispositivo se llevó a cabo de acuerdo con la siguiente estructura tipo MIS: ITO/ SiC_xO_y /Si-p/Al, empleando películas delgadas de espesores entre 200 a 339 nm y utilizando como contacto superior ITO (óxido de indio dopado con estaño) y posterior Al (aluminio). El capítulo se organiza de acuerdo con los siguientes bloques: 1.- Obtención de películas gruesas de SiC_xO_y y películas delgadas por la técnica HFCVD. 2.- Fabricación de dispositivos tipo MIS: depósito de contactos, grabado y litografía del dispositivo.

3.1 Películas gruesas de SiC_xO_y depositadas entre 988°C y 678°C.

Las películas de SiC_xO_y se depositaron sobre sustratos de silicio (tipo n) con orientación cristalográfica (100) y resistividad en el rango de 1-10 $\Omega\cdot\text{cm}$, empleando la técnica HFCVD. El reactivo utilizado como precursor de carbono y oxígeno fue el etanol grado reactivo (99.998 %, Sigma-Aldrich). El gas de arrastre empleado fue hidrógeno de ultra alta pureza (grado 4.8 línea especial), suministrado por grupo Infra con (No. CAS: 1333-74-0), con un contenido de oxígeno y humedad inferior a 3 ppm, lo cual permitió garantizar un ambiente de reacción limpio y minimizar la incorporación de contaminación durante el proceso de depósito. La fuente sólida de silicio correspondió a una barra de SiO_2 (cuarzo) de 2 mm de diámetro.

El filamento utilizado consistió en un alambre de tungsteno de 0.5mm de diámetro, configurado en 9 espirales, con una longitud total de 15 cm. Para alcanzar la temperatura de operación del filamento, cercana a 2000°C, se aplicó una corriente alterna (CA) de 24 A.

Los parámetros de control en el sistema HFCVD incluyeron una distancia-fuente-sustrato (dfs) en el intervalo de 2-6 mm, tiempo de depósito 2 minutos, distancia fuente -filamento (dff) de 1.5 mm, y un flujo de hidrogeno (H_2) de 28.6 sccm, bajo estas condiciones y mediante la variación del parámetro dfs se obtuvieron cuatro muestras depositadas a diferentes temperaturas del sustrato. Estas películas gruesas se pueden ver en la figura 3.1. Las temperaturas de depósito obtenidas variando el parámetro dfs de 2, 4, 5 y 6 mm fueron de 988, 835, 804 y 678°C, respectivamente. El flujo de etanol evaporado que entra en la cámara de reacción se estimó a partir de la relación reportada por otros autores [49], [63] que corresponde a un valor 2.45 sccm de un flujo total de hidrógeno de 28.6 sccm. En la tabla 3.1 se presentan las condiciones experimentales de depósito de cada una de las películas, así como la potencia efectiva del filamento y la temperatura de depósito y crecimiento de la película.

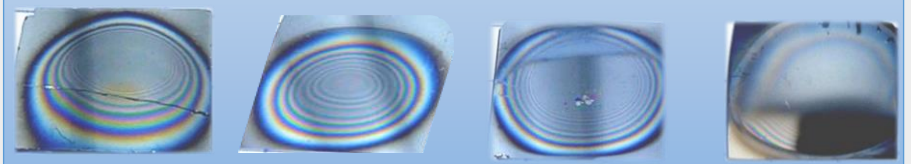
Tabla 3.1.-Parámetros de depósito de películas gruesas de SiC_xO_y .

Muestra	dfs (mm)	dff (mm)	Potencia del filamento (W)	Temperatura (°C)
P9	2.0	1.5	285.36	988 ± 11
P8	4.0	1.5	328.80	835 ± 9.0
P7	5.0	1.5	354.72	804 ± 9.0
P6-A	6.0	1.5	349.45	678 ± 4.5

dfs: distancia fuente -sustrato, dff: distancia fuente - filamento.

En la tabla 3.2 se presentan fotografías de los depósitos obtenidos. En éstas se observan anillos concéntricos relacionados con el cambio de espesor en las películas gruesa, mediante la técnica de depósito HFCVD en configuración horizontal. Los espesores de las películas se encontraron en el intervalo de 1.64 a 9.08 μm , valores que fueron posteriormente confirmados mediante SEM en sección transversal, como se presenta más adelante en el capítulo 4. Estos resultados indican que la distancia fuente-sustrato y la temperatura del sustrato, influyen de manera significativa en la cinética de reacción y crecimiento de las películas, resultando en películas gruesas de SiC_xO_y .

Tabla 3.2.- Películas gruesas de SiC_xO_y .

Muestra	P9	P8	P7	P6-A
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	988 ± 11	835 ± 9.0	804 ± 9.0	678 ± 4.5
Espesor (μm)	1.64	1.64	3.65	9.08
Imagen				

La temperatura fue registrada en el sustrato de silicio, colocado a la altura del filamento. Se utilizó un termopar tipo K (marca WEST, modelo WPPTR-063K25C2MHZ) ubicado dentro de la cámara de reacción y conectado a un multímetro de precisión BK, con interfaz RS232, bajo el software Digital Multimeter.

En la figura 3.1 se muestra la gráfica de temperatura en función del tiempo de depósito, para las distancias fuente-sustrato (dfs) de 2, 4, 5 y 6 mm. Se puede observar en la gráfica un cambio considerable alrededor de 0 a 0.2 min en la temperatura y corresponde al periodo de estabilización y el tiempo en que se alcanza el voltaje de trabajo (14.5 V). Así mismo podemos observar que cada curva de temperatura alcanza un valor máximo que se registra al terminar el tiempo de 2 minutos. Cada curva corresponde a la medición de la temperatura de $988^{\circ}\text{C} \pm 11^{\circ}\text{C}$, $835^{\circ}\text{C} \pm 9^{\circ}\text{C}$, $804^{\circ}\text{C} \pm 9^{\circ}\text{C}$ y $678^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ para la dfs de 2, 4, 5 y 6 mm, respectivamente. Los valores promedio $\pm$ error estándar están calculados a un tiempo de 2 minutos de depósito. Es importante mencionar que debido a la degradación que sufre el filamento con el etanol, la resistencia y la resistividad del filamento cambian durante el proceso. Este efecto hace que el valor de voltaje y corriente disminuyan ligeramente. Para compensar este inconveniente fue necesario mantener manualmente el voltaje de trabajo en el variador de voltaje (Staco Energy modelo 6011CT, input 120V, output 0-140V), lo cual se ve reflejado en las curvas con un ligero ascenso intermedio de temperaturas en cada muestra.

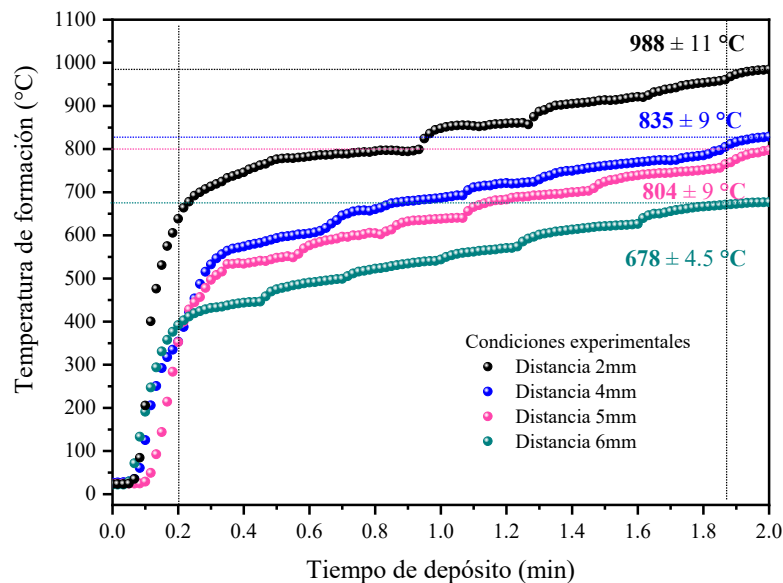


Figura 3.1.- Gráfica de temperatura de crecimiento contra tiempo de depósito a diferentes Dfs.

En la figura 3.2, se observa una fotografía tomada al reactor HFCVD durante un proceso de crecimiento, observándose los instrumentos de medición de voltaje, corriente y temperatura.



Figura 3.2.- Fotografía que ilustra el proceso de depósito de películas en el sistema HFCVD.

3.2 Películas delgadas de SiC_xO_y depositadas entre 384°C y 686°C.

El depósito de películas de SiC_xO_y se llevó a cabo sobre dos tipos de sustratos de silicio de 1.5 cm×1.5 cm: tipo *p* (100) con resistividades de 0.01–0.02 $\Omega\cdot\text{cm}$, y tipo *n* (100) con resistividades de 1–10 $\Omega\cdot\text{cm}$. Se mantuvo constante el parámetro *dfs* previamente empleado para películas gruesas (4mm), incluyendo un flujo de hidrógeno de 28.6 sccm. Estas condiciones fueron seleccionadas porque en la experiencia, favorecen un área de depósito amplia y buena adherencia de la película al sustrato. Durante el depósito de las películas delgadas, las variables experimentales modificadas fueron el tiempo de depósito, la potencia aplicada y la metodología de depósito. Se incorporó un procedimiento adicional de precalentamiento del sustrato, con el objetivo de controlar el espesor y las propiedades estructurales de las películas.

El proceso se desarrolló en dos etapas. La primera consistió en el precalentamiento del sustrato mediante la convección térmica generada por el filamento. La segunda etapa involucró un incremento controlado de la corriente (de 1 a 2 Amperes), regulado por el voltaje de alimentación (con un aumento de 1 a 2 volts), hasta alcanzar el depósito de la película. El proceso se detuvo cuando, mediante observación *in situ*, se alcanzó el depósito de la película resultando en mejora en la homogeneidad y con bajo espesor, registrándose la temperatura final. Las temperaturas obtenidas fueron de 384°C, 521°C, 530°C y 686°C, correspondientes a tiempos de depósito cortos (en segundos) de 15, 40, 35 y 26, respectivamente, ver la figura 3.4. Para el monitoreo visual del crecimiento de las películas, se utilizó equipo de seguridad provisto de lentes de sombra No. 9 y 10. En la tabla 3.3, se listan los principales parámetros empleados para el depósito de las películas delgadas, en ella se especifica la *dfs*, *dff*, la potencia inicial del filamento utilizado para el calentamiento del sustrato, el tiempo total del proceso (tiempo de calentamiento del sustrato + tiempo efectivo de depósito), la potencia promedio de depósito (corresponde a la potencia aplicada en el filamento durante el crecimiento de la película) y, finalmente, la temperatura máxima alcanzada en el sustrato.

Tabla 3.3.- Condiciones de depósito para las películas delgadas.

Muestra	Dfs (mm)	Dff (mm)	Potencia Inicial (W)	Potencia promedio de depósito (W)	Tiempo Total (min)	Tiempo de depósito (seg)	Temperatura (°C)
CA-13	4.0	2.0	357.54	343.35	0.40	15.0	384
CA-15	4.0	2.0	324.12	295.83	4.02	40.2	521
P6	4.0	2.0	324.82	296.30	4.00	-	530
CA-14	4.0	2.0	354.09	327.90	4.17	26.0	686

dfs: distancia fuente -sustrato, dff: distancia fuente - filamento.

En la tabla 3.4 se muestran fotografías correspondientes al depósito de las películas delgadas de SiC_xO_y . Visualmente, se aprecia una mejora significativa en comparación con las películas gruesas (Tabla 3.2). Donde se logró una reducción notable de los anillos concéntricos a unas pocas capas circulares coloreadas y superpuestas, asociado a muestras no homogéneas; sin embargo, el espesor se redujo significativamente, pasando del orden de micras a nanómetros. El valor máximo de espesor medido fue de ~ 339 nm para la muestra CA-15 (Tabla 3.3), dato obtenido mediante perfilometría. Esta técnica nos indica que el centro de la muestra presenta el espesor máximo, el cual decrece progresivamente hacia los bordes de la película. Consultar el apéndice B de mediciones de perfilometría para más detalle.

Tabla 3.4.-Imágenes de las películas delgadas de SiC_xO_y .

Muestra	CA-13	CA-15	P6	CA-14
Temperatura max. de obtención (°C)	384	521	530	686
Espesor max (nm)	266	339	260	200
Tipo de sustrato	P	P	N	P
Imagen				

El efecto de coloración en las películas delgadas se presenta a distintas etapas durante el crecimiento de la película. La primera etapa correspondió a la formación de una capa inicial de color negro (oscuro), obtenida para tiempos de depósito cortos (5-10 segundos). Posteriormente conforme incrementa el tiempo de depósito (10-15 segundos), se observa un aumento en el espesor manifestándose visualmente como una capa de tonalidad azul. Al continuar el proceso (15-20 segundos), se produce un nuevo incremento en el espesor y aparece una capa de color blanca. Finalmente, para tiempos de depósito del orden de 20-30 segundos, se desarrolla una capa con tonalidades amarillo-rojizas, indicando un aumento adicional (caso de las muestras CA15, P6 y CA14). Este patrón se repite, conforme se incrementa el tiempo de depósito y el espesor de las películas, lo cual es representado en la figura 3.3.

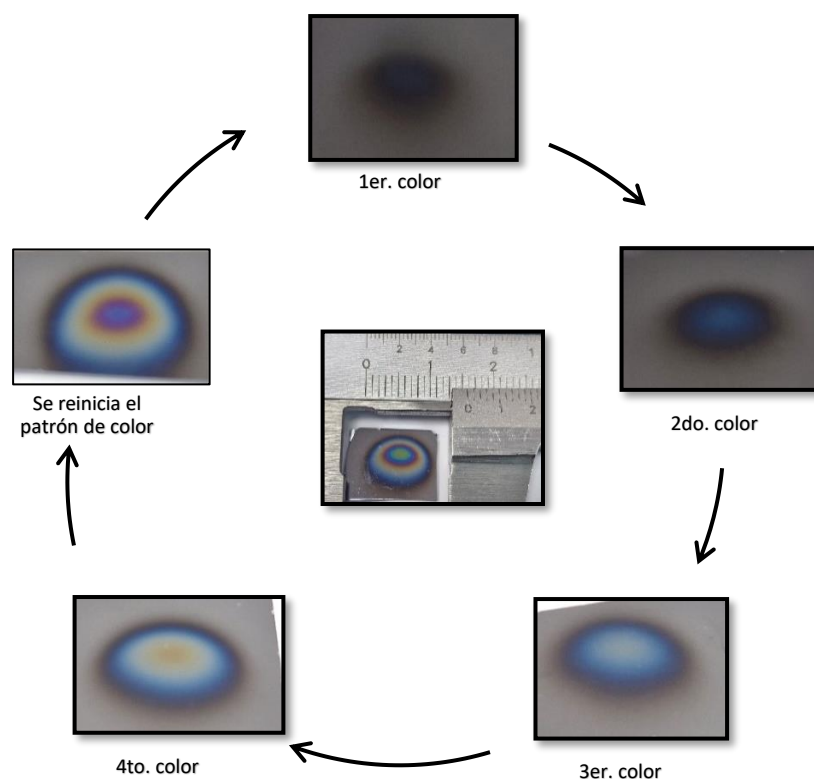


Figura 3.3.- Secuencia de depósito de las películas de SiC_xO_y , donde cada coloración indica un cambio de espesor y composición.

No se omite mencionar que algunos autores señalan que la coloración estructural en películas delgadas surge principalmente a través de la interferencia, donde múltiples haces

de luz interactúan y generan colores mediante fenómenos de interferencia constructiva y destructiva [67], además de indicar cambios en la composición y estructura de las películas delgadas [68], dato que es presentado en las películas de SiC_xO_y de acuerdo con lo reportado en SEM. Estos resultados serán presentados en el capítulo 4.

Por otro lado, en la figura 3.4, se presentan las curvas de temperatura registradas para las muestras depositadas a 384°C, 521 y 686°C. En cada una de las curvas se observa un incremento al final del proceso, el cual corresponde al aumento simultaneo de voltaje y corriente, marcando el inicio del tiempo efectivo de depósito.

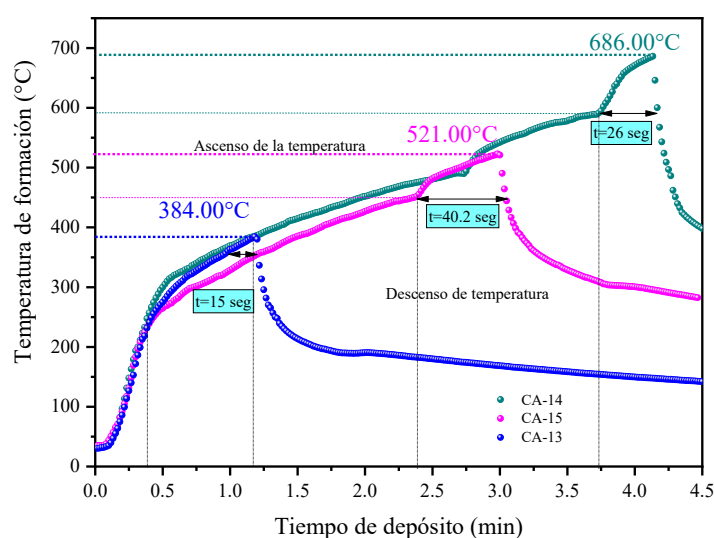


Figura 3.4.-Gráfica de temperatura vs. tiempo de crecimiento de las películas delgadas de SiC_xO_y .

Las muestras fueron caracterizadas mediante FTIR, FL, SEM y EDS. Las mediciones de FTIR fueron realizadas usando un espectrofotómetro Infrarrojo Bruker (modelo Equinox 55) con acoplamiento interno de transmisión. El espectro se midió en un rango desde 4000 a 400 cm^{-1} . Las mediciones de fotoluminiscencia se realizaron a temperatura ambiente en Horiba Jobin Yvon FluroMax 3 (Edison, NJ, USA), con una longitud de onda de excitación de 300 nm (4.13 eV). El rango de emisión fue colectado de 400 a 900nm. La morfología, composición elemental y el espesor de las películas gruesas, fueron medidos con un Microscopio Electrónico de Barrido modelo JSM-7800F Modelo JOEL. Para la caracterización de las muestras dejadas se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) de una sola columna, con filamento de tungsteno, modelo SU3500 de la marca

Hitachi, el cual presenta una resolución de hasta tres nanómetros. Adicionalmente el equipo cuenta con un sistema EDS de la marca Bruker, empleado para la composición elemental. La brecha de energía prohibida óptica (E_{gp}) se determinó a partir de mediciones de transmitancia, utilizando un espectrofotómetro de amplio rango Agilent-Varian, modelo CARY 5000.

Cabe mencionar que las películas delgadas de SiC_xO_y se depositaron mediante HFCVD en el Laboratorio 101 de Semiconductores del CIDS-BUAP.

3.3 Diseño de la estructura MIS

La estructura MIS presentada en la figura 3.5 fue diseñada y basada en la estructura MOS (metal-aislante-semiconductor) aplicada en los transistores MOSFET y como base en la tecnología CMOS, donde se propuso remplazar la capa de SiO_2 por SiC_xO_y , con la finalidad de evaluar el comportamiento eléctrico y su respuesta de conmutación resistiva. La estructura corresponde a la configuración ITO / SiC_xO_y / Si(p)/ Al.

La capa de SiC_xO_y funciona como medio dieléctrico activo, en el cual se inducen procesos de transporte de carga, atrapamientos de portadores y mecanismos de formación y ruptura de filamentos conductivos bajo la aplicación de un campo eléctrico externo. El electrodo metálico superior se utiliza como terminal de polarización, mientras que el sustrato semiconductor establece la interfaz aislante-semiconductor.

La arquitectura MIS seleccionada permite correlacionar la propiedades estructurales, composicionales y eléctricas de las películas de SiC_xO_y con el desempeño del dispositivo y la influencia metal-aislante y aislante-semiconductor en la respuesta de conmutación resistiva.

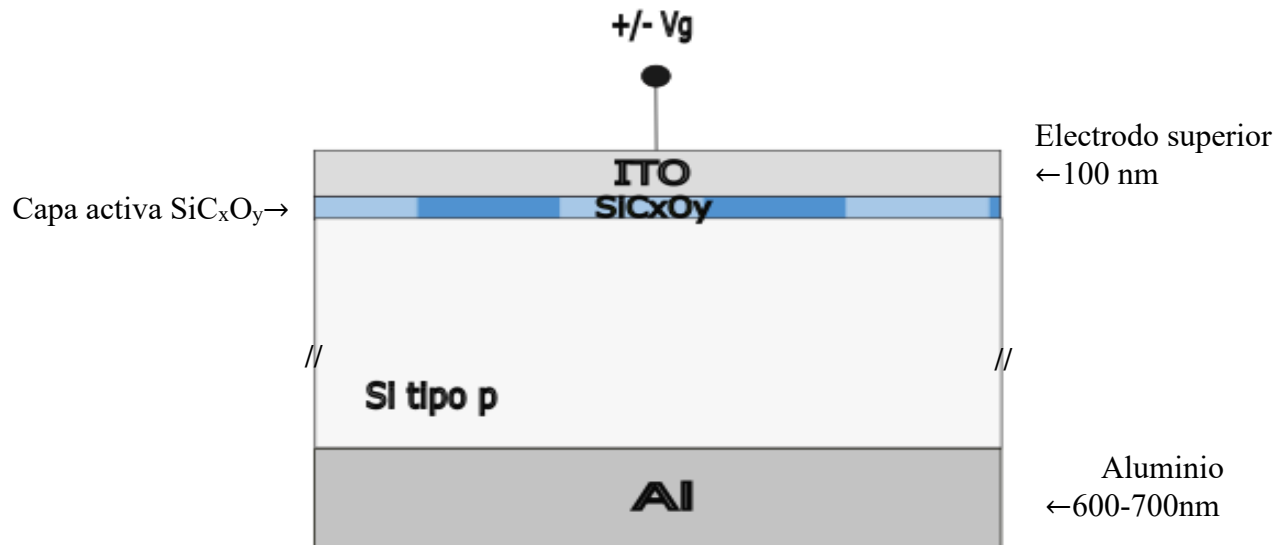


Figura 3.5.- Esquema de la estructura MIS fabricada, constituida por un electrodo transparente superior, una capa aislante activa de SiC_xO_y , depositada por HFCVD y semiconductor tipo p.

Se utilizó una mascarilla con una sola medida, de geometría cuadrada, utilizando la misma área para todos los dispositivos y aprovechar los cambios de espesor de las películas de SiC_xO_y . Con respecto a las dimensiones de la estructura corresponde a un cuadrado de $0.25\text{mm} \times 0.25\text{ mm}$, (área de 0.0625 mm^2).

Cabe mencionar que como electrodo superior se eligió al ITO, por su adecuada conductividad eléctrica y alta transmitancia óptica, con un espesor aproximado de 100 nm [69], [70]. El contacto posterior utilizado fue el Al con espesores en el rango de $0.6\text{--}0.7\text{ }\mu\text{m}$, esto último con la finalidad de garantizar un contacto óhmico eficiente con el sustrato de silicio [20].

3.4 Fabricación de la estructura MIS

Las etapas de fabricación del dispositivo fueron realizadas en el laboratorio de microelectrónica de INAOE y se presenta en el diagrama 3.6, las cuales son descritas a continuación: Una vez obtenidas las películas delgadas de SiC_xO_y , (Sección 3.3), se realiza la limpieza general y el retiro de óxido nativo de la parte posterior del sustrato (primer y segundo paso), lo cual es importante para evitar interferencia y sitios trampa en la interfaz contacto-sustrato.

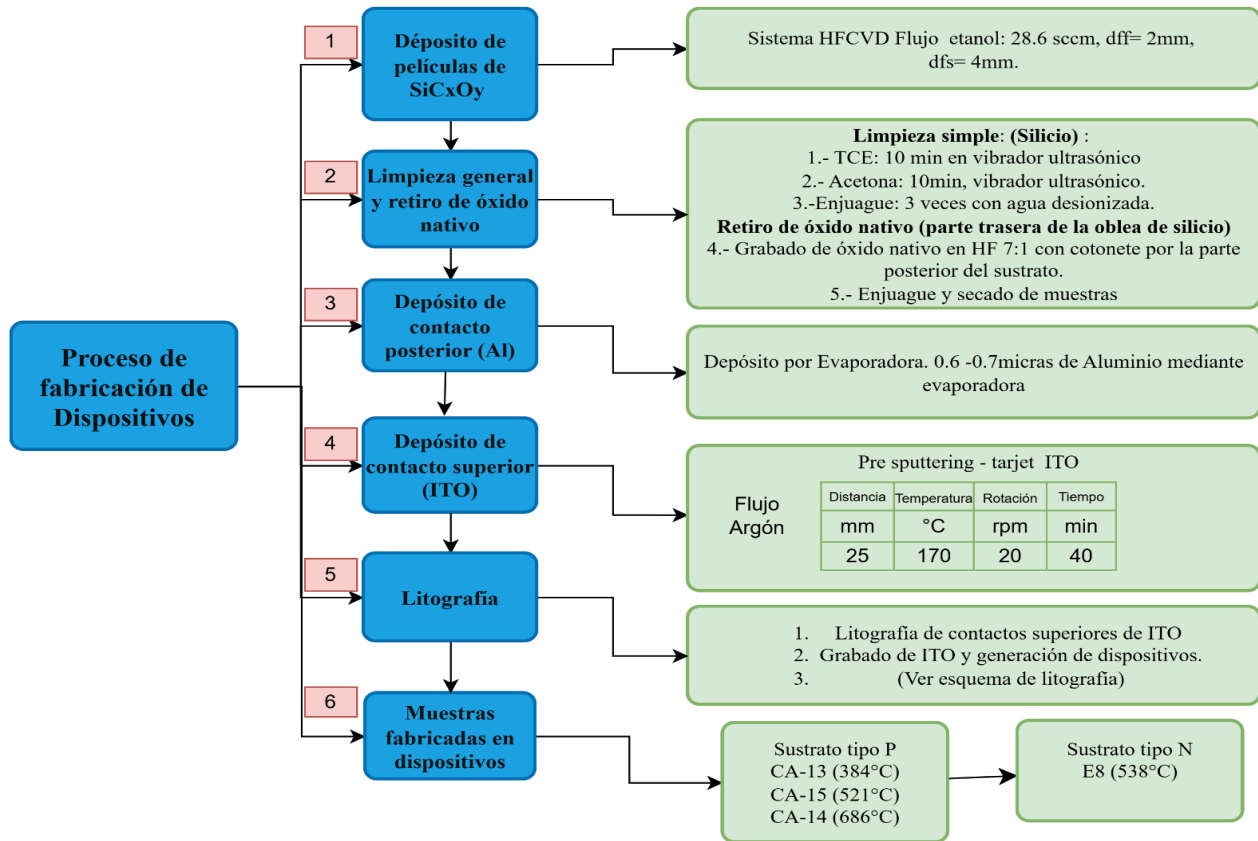


Figura 3.6.- Diagrama utilizado para la fabricación de la estructura MIS

En esta etapa la limpieza general consiste en poner las muestras en baño ultrasónico por 10 minutos en una solución de TCE (tricloroetileno) el cual es utilizado para eliminar

grasas y aceites de superficies, seguido de enjuague en agua desionizada (DI). Posteriormente los sustratos son sumergidos en acetona por 10 minutos en baño ultrasónico esto con la finalidad de eliminar residuos de la superficie como grasas, para realizar posteriormente 3 enjuagues en agua desionizada [70]. El retiro de óxido nativo consistió en realizar un grabado con un cotonete por la parte posterior del sustrato por un minuto con una solución de HF en relación 7:1, considerando la concentración del HF al 49%, seguido de un lavado con agua DI y un secado con aire comprimido [71]. En la figura 3.7 se presentan imágenes del área de lavado.



Figura 3.7.- Limpieza de muestras bajo campana y retiro de óxido nativo.

Tercer paso, el depósito del contacto posterior o metalizado del sustrato, consistió en colocar una capa de aluminio (Al) mediante evaporadora térmica. La evaporadora térmica opera un alto vacío de 0.3 mTorr, el cual es alcanzado a los 30 minutos. Una vez las muestras dentro de la cámara de reacción y el vacío alcanzado, se enciende el filamento, se retira el obturador y se inicia el depósito. Al interior se alcanza una velocidad de depósito de 7 a 13 Å/s. El tiempo de depósito es por 1 hora y el espesor esperado se encuentra entre 0.6-0.7 μm. En la fig. 3.8 se muestra una foto real de la evaporadora usada, así un esquema de las partes que lo conforman interno.

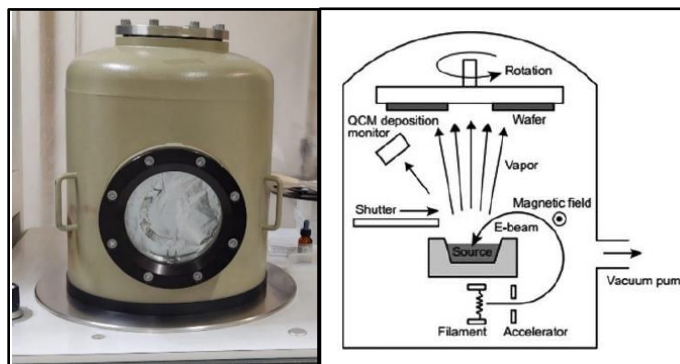


Figura 3.8.- Imagen y esquema de la evaporadora térmica para el depósito de contactos de aluminio.

Cuarto paso, depósito del contacto superior ITO realizado por la técnica pulverización catódica (sputtering). El proceso consiste en el bombardeo con iones de Argón para arrancar los átomos del objetivo o blanco de ITO y depositarlos sobre el sustrato. Se utilizó un sistema de marca AJA International modelo SHQ-15A, PID HEATER CONTROLLER, bajo una fuente de RF (radio frecuencia), una distancia de 25 mm, a 20 rpm y un tiempo de 40 minutos. Ver figura 3.9. Los parámetros de depósito fueron realizados de acuerdo con el procedimiento estándar del laboratorio de Microelectrónica del INAOE. El espesor esperado de ITO es alrededor de los 100 nm.



Figura 3.9.- Imagen del sistema sputtering para el depósito del ITO, donde se observa el montaje de las películas y la formación del plasma.

El quinto paso, corresponde al proceso de litografía óptica. Este proceso utiliza la luz como agente para transferir el diseño del patrón al sustrato. Esta técnica permite exponer áreas completas de varios centímetros cuadrados en una sola exposición, lo cual lo hace muy interesante en la industria, por lo que está presente en prácticamente todos los procesos de fabricación de la industria de semiconductores. Es importante mencionar que para llevar a cabo el proceso de litografía es fundamental recubrir la superficie con resina específica sensible a la radiación empleada (fotosensible). Seguido de la colocación de una mascarilla o patrón sobre la resina, la cual se expone a radiación ultravioleta (UV). De esta manera se consigue transferir la estructura del patrón a la resina ya que las zonas expuestas a la UV sufren una transformación química, que permite transferir el patrón de la mascarilla a la capa fotosensible.

Posterior al proceso de litografía, se realizó el proceso de revelado, que consiste en sumergir la estructura- recubierta con la resina en un baño químico, Este paso elimina selectivamente las zonas de la resina según el tipo de material fotosensible empleado, generando un molde sobre la muestra que replica el patrón original. En el caso de las resinas positivas, las áreas expuestas a la radiación se disuelven durante el revelado, mientras que en las resinas negativas ocurre el efecto contrario: las regiones no expuestas son las que se eliminan.

En la figura 3.10 se presenta un esquema con los pasos realizados de litografía para la fabricación de la estructura MIS empleada. Posterior al depósito del aluminio y el ITO se procede al recubrimiento del contacto posterior de Al con una capa de resina positiva Map-1215, mediante spin coating, a 4000 rpm, durante 52 segundo (12 seg de subida, 30 seg estable y 10 seg. de bajada). Para dar consistencia a la resina, esta se cura y se pasa a un horno a 100°C por 5 minutos. Después se recubre el ITO con una capa de resina positiva AZ 1512, mediante spin coating a 4000 rpm, durante 42 segundo (6 seg de subida, 30 seg estable y 6 seg. de bajada), de igual manera, la resina es curada en una parrilla a 95°C por 1 minuto. En la fig. 3.10 se muestran imágenes del laboratorio del cuarto limpio y los sistemas antes mencionados.

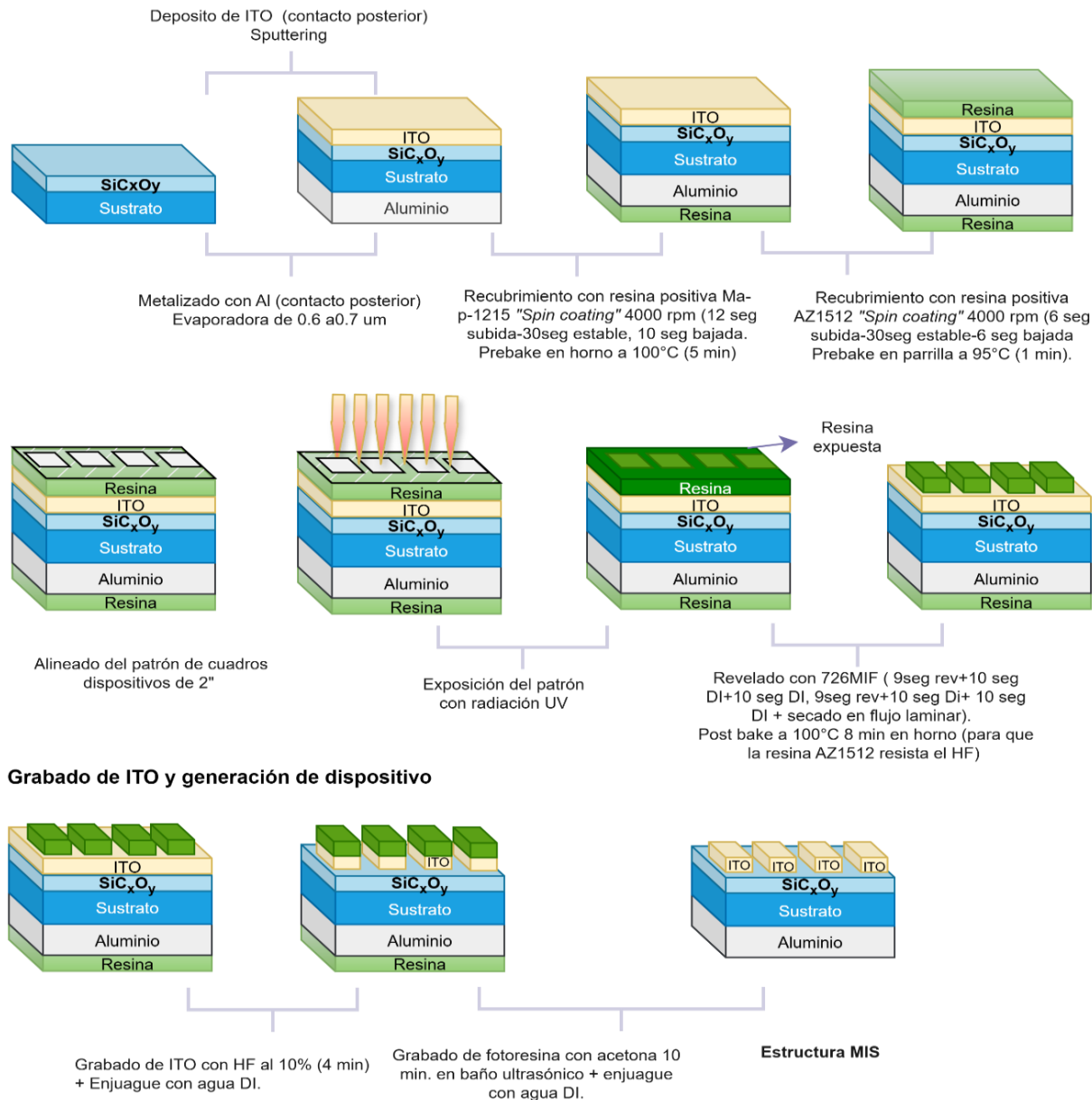


Figura 3.10.- Esquema del proceso de litografía llevado a cabo para la fabricación de la estructura tipo MIS.

Posteriormente, se continúa con la alineación del patrón de dispositivos de $6.25 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$, (ver esquema 3.10), seguido del proceso de exposición que se lleva a cabo mediante una alineadora de mascarillas semiautomática. Esta posee una lámpara con una emisión comprendida en el UV entre 350-450 nm de longitud de onda. Posteriormente se realiza el

revelado de la resina, sumergiendo el sustrato en un baño de 726MIF, el cual disuelve la resina que ha sido expuesta dejando sin alterar la que ha quedado protegida bajo el patrón.

En la figura 3.11 se presentan imágenes del cuarto amarillo en donde se realizó el proceso litografía, así como imágenes de la alineadora de máscaras y los equipos de spin coating empleados en la fabricación de la estructura.

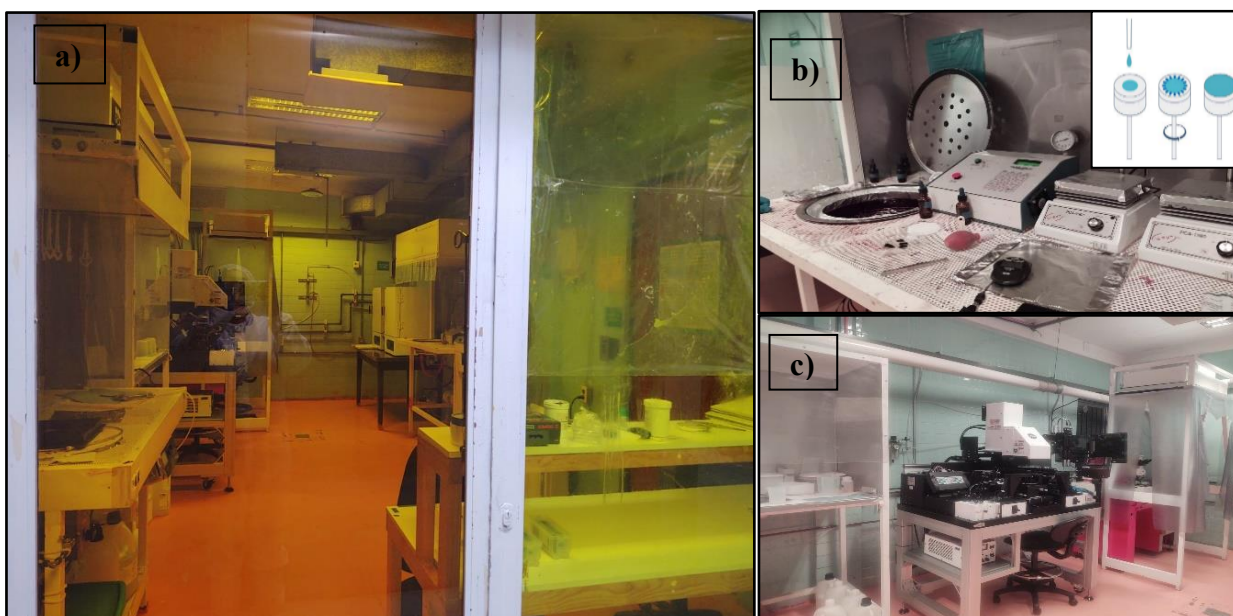


Figura 3 11.- a) Cuarto amarillo para el proceso de litografía., b) spin coating para la aplicación de resinas, c) alineadora de máscaras.

El revelado se mantiene en baño durante 9 segundos, pasando inmediatamente a baño de agua desionizada durante 10 segundos, se revisa y se da otros 10 de baño de agua desionizada. Este último paso es aplicado con la finalidad de detener el proceso de revelado y evitar el degradado en las zonas no expuestas. Los pasos del revelado son repetidos nuevamente, si así se requiere, para posteriormente pasar a secado en flujo laminar. Posteriormente la muestra es recocida a 100°C en un horno durante 8 minutos, esto con la finalidad de que la resina AZ - 1512 resista los grabados posteriores en HF (ácido fluorhídrico).

Para el grabado selectivo del ITO (ver esquema 3.10), el sustrato se sumerge en una solución buffer de HF 4:1 (que corresponde a una concentración del 10% de HF) y

posteriormente se enjuaga 2 veces en agua DI. Posterior al secado, la estructura es revisada en microscopio para verificar el correcto grabado del ITO. Finalmente, se realiza el grabado de la fotoresina con acetona 10 min en baño ultrasónico con 3 enjuagues de agua desionizada. Terminando así el proceso de litografía.

Para asegurar que los patrones revelados se eliminen por completo, se realiza un procedimiento de grabado seco a base de plasma de oxígeno (O_2) en el sistema RIE (Reactive Ion Etching), durante 6 minutos. En la figura 3.12 se muestra el sistema microRIE series 800, el cual utiliza una fuente de RF para generar el plasma reactivo, debido a las colisiones entre los electrones libres y las moléculas del gas precursor [72].

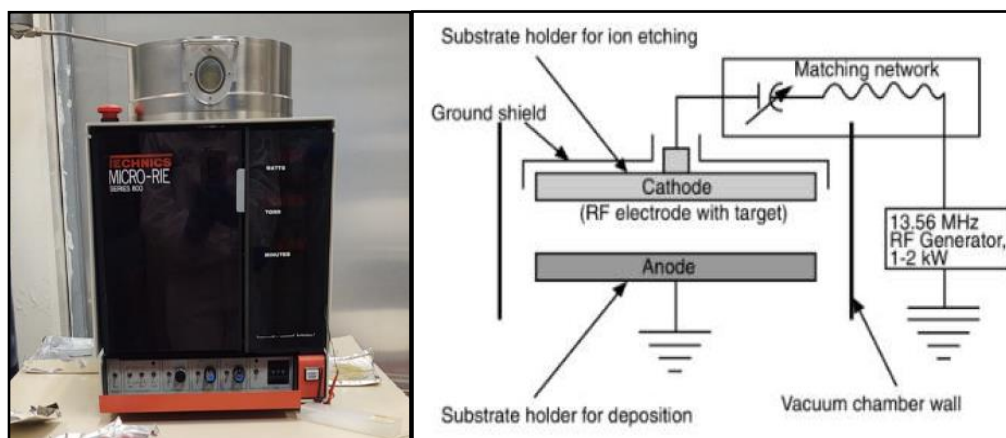
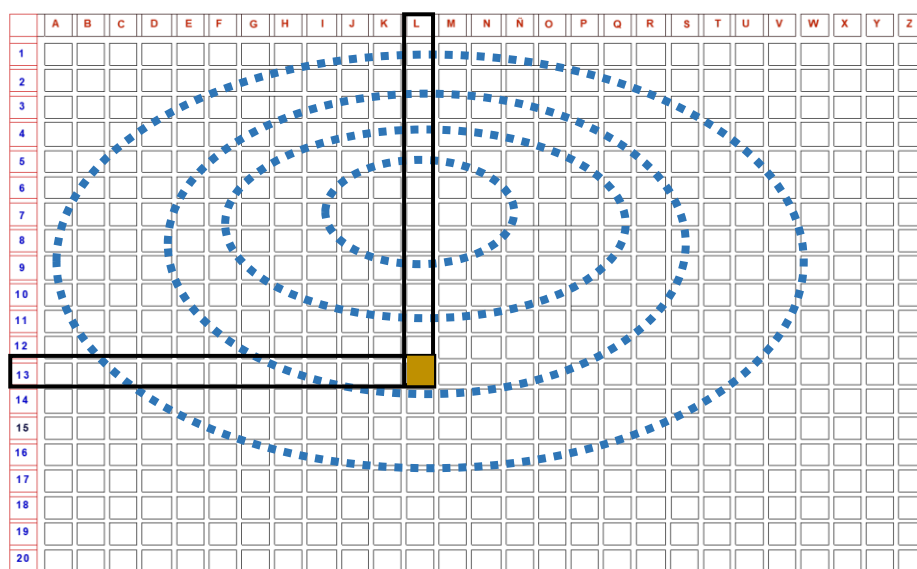


Figura 3.12.- Imagen y esquema del sistema microRIE

Se fabricaron alrededor de 60 dispositivos por muestra con un área de 0.0625 mm^2 utilizando las películas delgadas de SiC_xO_y depositadas a temperaturas de 384°C , 521°C y 686°C , sobre sustratos tipo P y 530°C para sustratos tipo N.

La localización de cada dispositivo en la muestra se siguió bajo la siguiente nomenclatura MXX-DX-T, donde MXX corresponde al orden de la muestra y el tipo de sustrato usado P o N, DX al número de dispositivo y T a la temperatura de obtención de la capa activa, como se muestra en la imagen 4.13. La localización de cada dispositivo se hizo acorde al sistema de columnas y filas, identificando los dispositivos primero por columna y posteriormente la fila.



Dispositivo L13

Figura 3.13.- Imagen de localización de dispositivos, L13

Las etiquetas de identificación de los dispositivos reportados en la presente tesis corresponden a las siguientes: MP1-J7-384, MP1-R10-384, MP2-H7-521, MP2-N8-521, MP3-L11-686 y MP3-L21-686, para los sustratos tipo P: y MN2-B5-538 y MN2-E1-538, para los sustratos tipo N.

3.5 Estación de pruebas para la caracterización eléctrica

La caracterización eléctrica se llevó a cabo en el “Probe station” del laboratorio 6204 del área de microelectrónica del INAOE. La estación cuenta con micro-posicionadores, un microscopio, una fuente marca Keithley modelo 2635B, una placa de platina con sistema de vacío y puntas de tungsteno con recubrimiento de oro. Además, cuenta con otros aditamentos como medidor de potencia Thorlabs PM100USB, ver la figura 3.14.

Los dispositivos fueron estimulados con voltajes negativos y voltajes positivos, con un paso estándar de 0.05 V/s, en la compuerta superior de ITO, en ambiente en oscuridad.

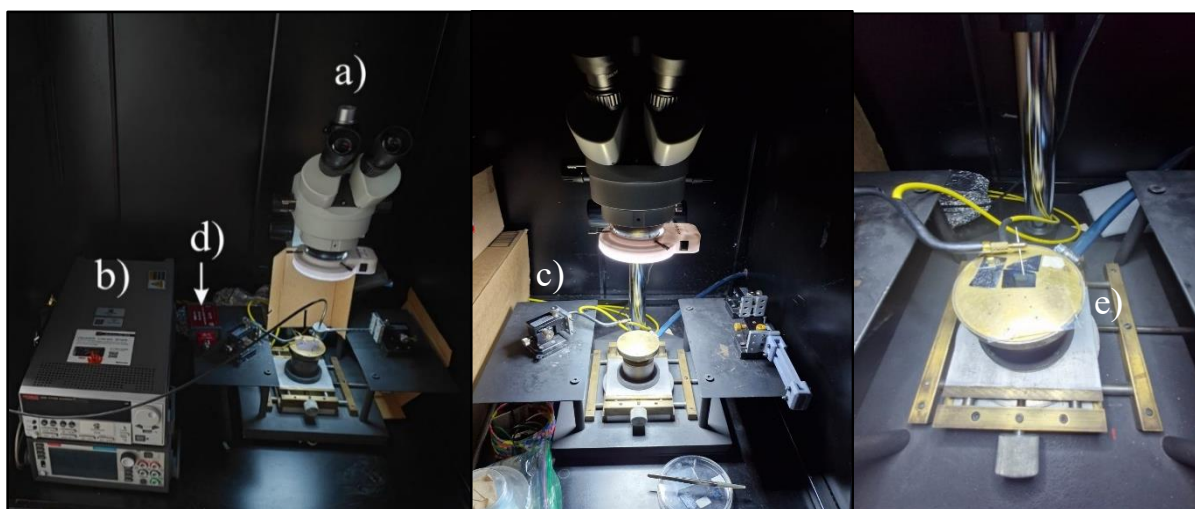


Figura 3.14.- Estación de sonda de pruebas eléctricas: a) Microscopio, b) fuente de voltaje marca Keithley, c) micro posicionadores d) Medidor de potencia Thorlabs PM100USB, e) Placa de platina

CAPÍTULO 4. - ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En este capítulo se presentan los resultados ópticos y estructurales de las películas de SiC_xO_y . Inicialmente se buscó conocer las propiedades ópticas y estructurales, por ello se trabajó con diferentes temperaturas de depósito buscando la mayor área de película. Para ello se depositó muestras a diferentes distancias fuente-sustrato (dfs): 2mm, 4mm, 5mm y 6mm con un tiempo de depósito de 2 min por la técnica HFCVD. La caracterización de estas películas abarco las técnicas estructurales (FTIR) y ópticas (FL, UV-Vis) además de morfología composición elemental (SEM y EDS). Los resultados obtenidos de estas muestras nos permitieron identificar la composición atómica y su respuesta de emisión principalmente en la región del espectro visible, donde su máxima intensidad se ubica entre los 415 nm (2.98eV) y 440 nm (2.81eV) en la región del verde y azul del espectro visible; donde es posible identificar los mecanismos de emisión fotoluminiscente dominantes. La alta emisión presente en las películas de SiC_xO_y es posible ser observada a simple vista bajo lámpara de luz ultravioleta, para películas con espesores en el orden de micras.

Como segunda parte del trabajo, se buscó reducir el espesor de las películas de SiC_xO_y , debido a que el espesor es un parámetro crítico para el desarrollo de un dispositivo MIS. Mediante un proceso de depósito en dos etapas se logró obtener espesores en el orden de los nanómetros (desde 339 nm hasta 200 nm), fijando los parámetros de dff, dfs y modificando tiempo de depósito, y la potencia empleada. Dichas muestras fueron caracterizadas mediante FTIR, FL, Perfilometría y SEM-EDS. Los resultados obtenidos permitieron principalmente conocer la reducción del espesor en las películas, para su empleo en la fabricación de las estructuras MIS.

Finalmente se presenta la aplicación de las películas de SiC_xO_y en dispositivos de estructura tipo MIS. Las películas de oxycarburo de silicio utilizadas como capa activa fueron obtenidas a diferentes temperaturas: para sustratos tipo P: 384°C, 521°C y 686 °C y para sustratos tipo N: 530°C y 538°C. La caracterización eléctrica se realizó mediante curvas I-V,

estudiando su comportamiento eléctrico en polarización directa y polarización inversa. Los fenómenos estudiados corresponden a su respuesta eléctrica y conmutación resistiva.

4.1 Influencia de la temperatura de depósito en las películas gruesas de SiC_xO_y .

Las películas gruesas de SiC_xO_y se depositaron empleando la técnica HFCVD, variando la dfs y registrando la temperatura de depósito en cada desarrollo experimental. Las temperaturas alcanzadas fueron de 988°C, 835°C, 804°C y 678°C. Si bien el tiempo de depósito es constante (2 min), la temperatura alcanzada en el sustrato de silicio depende de la dfs, debido al calentamiento por convección térmica, lo cual afecta de forma indirecta el espesor de las películas y modifica la temperatura del sustrato. En la figura 4.1 se muestra la relación de la temperatura de depósito (sobre el sustrato) en función del espesor y la distancia fuente sustrato (dfs). Es posible observar que a mayor temperatura de depósito (988 °C), se obtiene un menor espesor, permitiendo ver una tendencia inversa entre la temperatura del sustrato y el espesor de las películas, esto puede atribuirse a que a altas temperaturas se limita la acumulación de material sobre el sustrato, donde los precursores reaccionan formando películas sólidas y a bajas temperaturas los precursores reaccionan en fase gaseosa formando polvos, aumentando el espesor de las películas.

Asimismo, la relación entre la dfs y la temperatura del sustrato muestra una tendencia lineal donde un incremento en la dfs (6mm), conduce a una disminución progresiva de la temperatura de depósito. Este resultado es esperado y consistente debido a la lejanía que hay entre el filamento y el sustrato.

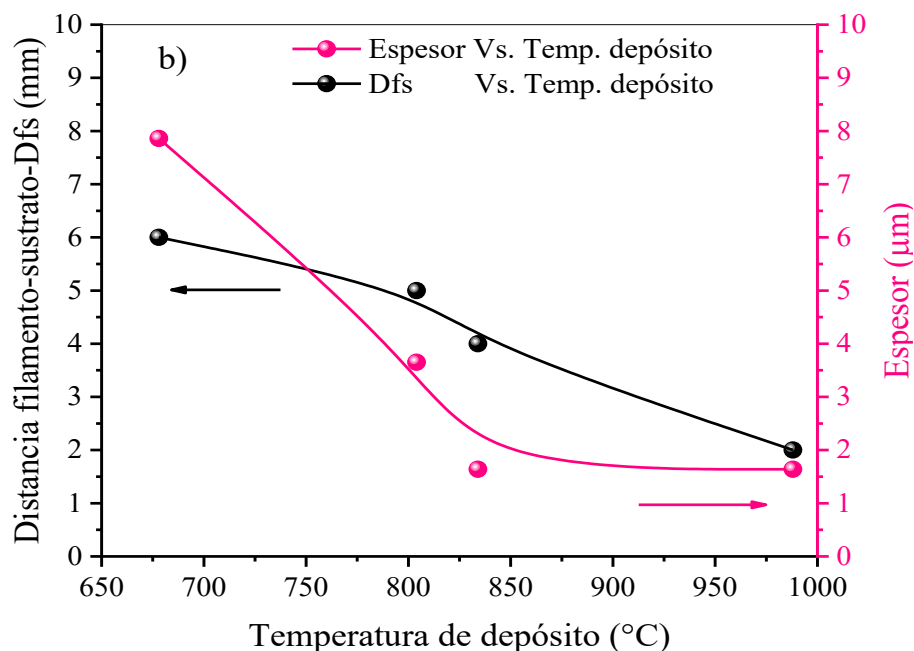


Figura 4.1.- Temperatura de depósito de las muestras de SiC_xO_y en función del espesor y la distancia filamento-sustrato (Dfs).

Las temperaturas obtenidas se presentan en la tabla 4.1, la cual incluye las características de depósito, la temperatura a diferentes dfs: 2mm, 4mm, 5mm y 6mm, para 988°C, 835 °C, 804 °C y 678 °C, respectivamente. Además de las condiciones experimentales, se presenta su composición elemental, el espesor obtenido el cual será presentado más adelante en la sección 4.2.2 y que fue determinado mediante SEM. El valor de la dfs influye de manera directa tanto en la temperatura alcanzada en el sustrato como en la densidad de radicales activos que llegan a la superficie. Al incrementar la dfs, se reduce el acoplamiento térmico entre el filamento y el sustrato, lo que explica la disminución casi lineal de la temperatura de depósito observada experimentalmente. Además, una mayor dfs puede favorecer la recombinación de radicales en fase gaseosa, reduciendo la eficiencia de incorporación de la película.

Tabla 4.1.- Características de depósito de las películas de SiC_xO_y y su composición.

Muestras	Temperatura sustrato (°C)	Distancia (Dfs) (mm)	Espesor (μm)	Composición Wt%	
				C	O
P9	988 ± 11	2	1.64	17.7	31.9
P8	835 ± 9.0	4	1.64	-	-
P7	804 ± 9.0	5	3.65	21.3	19.4
P6	678 ± 4.5	6	9.08	21.2	16.6

4.2 Caracterización óptico-estructural y morfológico de películas gruesas de SiC_xO_y .

4.2.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

En la figura 4.2 se presenta el espectro de absorbancia obtenido por FTIR, para las películas de SiC_xO_y depositadas a altas temperaturas $\sim 988^\circ\text{C}$, $\sim 835^\circ\text{C}$, $\sim 804^\circ\text{C}$ y $\sim 678^\circ\text{C}$, con un tiempo de depósito constante de 2 minutos.

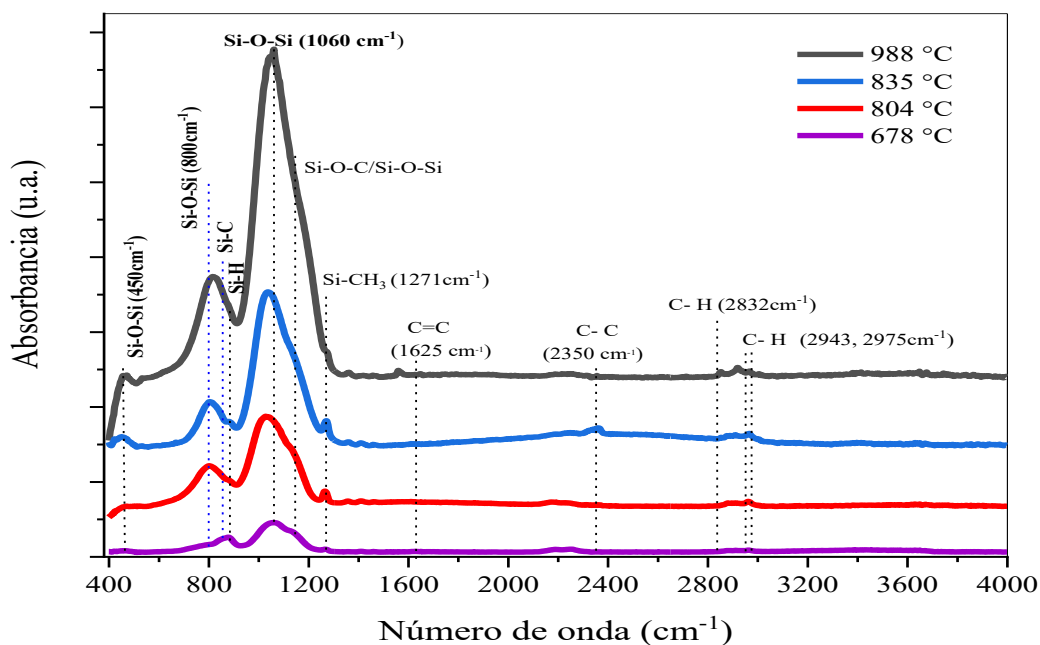


Figura 4.2.- Espectro de IR de películas de SiC_xO_y depositadas a $\sim 988^\circ\text{C}$, 835°C , 804°C y 678°C .

De acuerdo con el espectro de FTIR, se pueden observar las bandas dominantes características de óxido de silicio no estequiométrico (SiO_x) atribuidas a enlaces Si-O-Si, ubicadas alrededor de $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$ (modo de balanceo), $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ (modo simétrico de flexión) y $\sim 1060 \text{ cm}^{-1}$ (modo de estiramiento asimétrico) [7], [8], [73]. La intensidad de estas bandas dominantes tiende a incrementar de intensidad debido al efecto de la temperatura de depósito de 678°C a 988°C . La banda principal Si-O-Si asociada con el modo de estiramiento asimétrico, presenta un desplazamiento hacia números de onda mayores ($1028\text{-}1060 \text{ cm}^{-1}$) para películas crecidas de 804°C a 988°C . Este desplazamiento del máximo de la banda se ha reportado hasta 1080 cm^{-1} para películas de SRO ó SiO_x obtenidas mediante la técnica HFCVD, comportamiento que está asociado con un cambio en la estequiometría de las películas debido a la inclusión de átomos de silicio. En el caso de las películas de SiC_xO_y , se observa un desplazamiento de la banda asociada al modo de estiramiento asimétrico de 1060 cm^{-1} a 1028 cm^{-1} conforme la temperatura decrece ($988\text{-}804^\circ\text{C}$), por lo que la estequiometría de las películas se modifica.

Por otro lado, la presencia de bandas suaves atribuidas a enlaces químicos como; Si-O-C, Si-C, C-H y CH_3 , ubicados en $\sim 1130 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 840 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 2832 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 2943\text{-}2975 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente [74], [75], confirma la incorporación de carbono en las muestras tal como se puede observar en las figuras 4.2 y 4.3 (espectros deconvolucionados de las muestras depositadas a 678°C y 978°C). Cabe mencionar que el enlace C-H (vibración de estiramiento) y el grupo CH_3 (figura 4.2) podrían provenir del alcohol etílico [76]. También, se observan bandas de absorción de baja intensidad correspondientes a los enlaces C-C [77], [78].

Por lo que podemos inferir que existe una incorporación baja de carbono en las películas, con enlaces Si-C, C-H, Si- CH_3 . No obstante, la intensidad de los picos se debe a un efecto de apantallamiento por la alta intensidad de las bandas Si-O-Si. Esto sugiere la formación de películas de SiC_xO_y con una estructura “tipo SiO_x ” caracterizada por un dominio de las bandas Si-O-Si y modificada por la incorporación de carbono (corroborado por la presencia de bandas asociadas a enlaces con carbono) [7], [79].

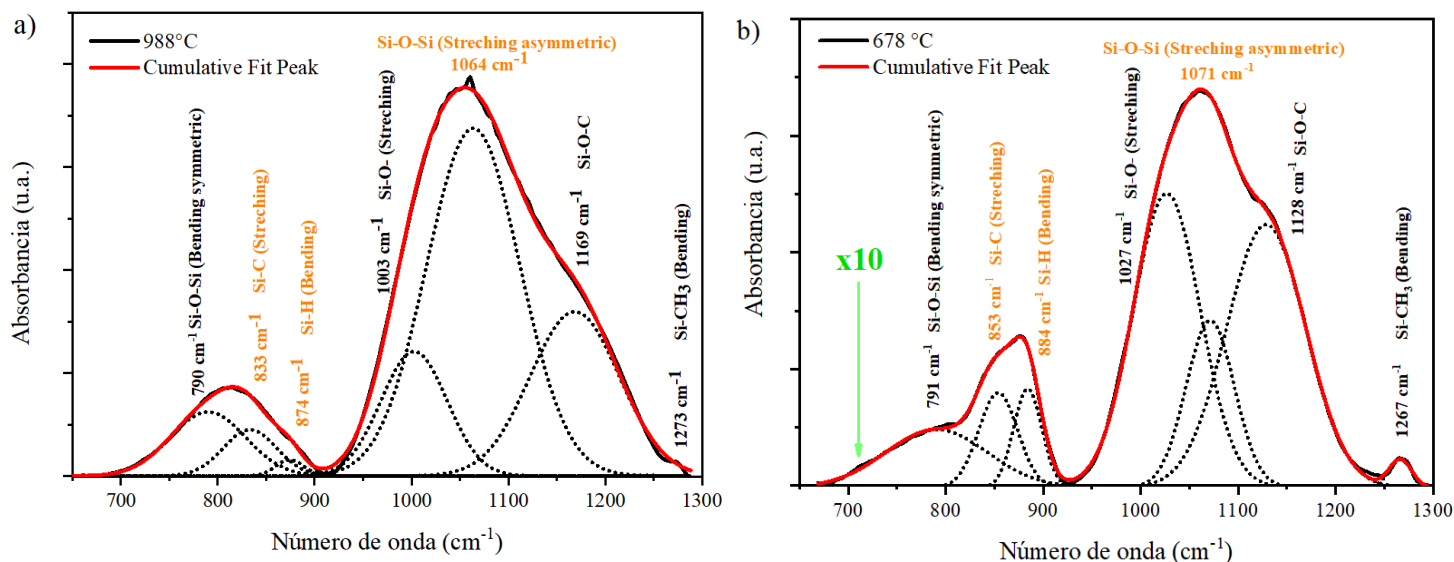


Figura 4.3.- Espectros de IR deconvolucionados de películas de SiC_xO_y depositadas; a) 988 °C y b) 678°C.

Cabe destacar que la técnica FTIR es de carácter volumétrico, lo que implica que su respuesta espectral está influenciada por el espesor o la cantidad de material presente en las muestras [79]. Por esta razón, los espectros obtenidos fueron normalizados con base en el espesor de cada película, con el objetivo de facilitar una comparación adecuada y evaluar la contribución relativa y densidad de los enlaces principales.

4.2.2 EDS y SEM

Para determinar la morfología y el espesor de las películas se realizó un análisis en SEM de modo transversal. Para ello fue necesario clivar la muestra a la mitad y medir el centro de la película. En la figura 4.4, se observa las micrografías SEM (fig. 4.4 a) y b)) y el análisis elemental EDS (fig.4.4 c) y d)) de las muestras depositadas a 988°C y 678°C.

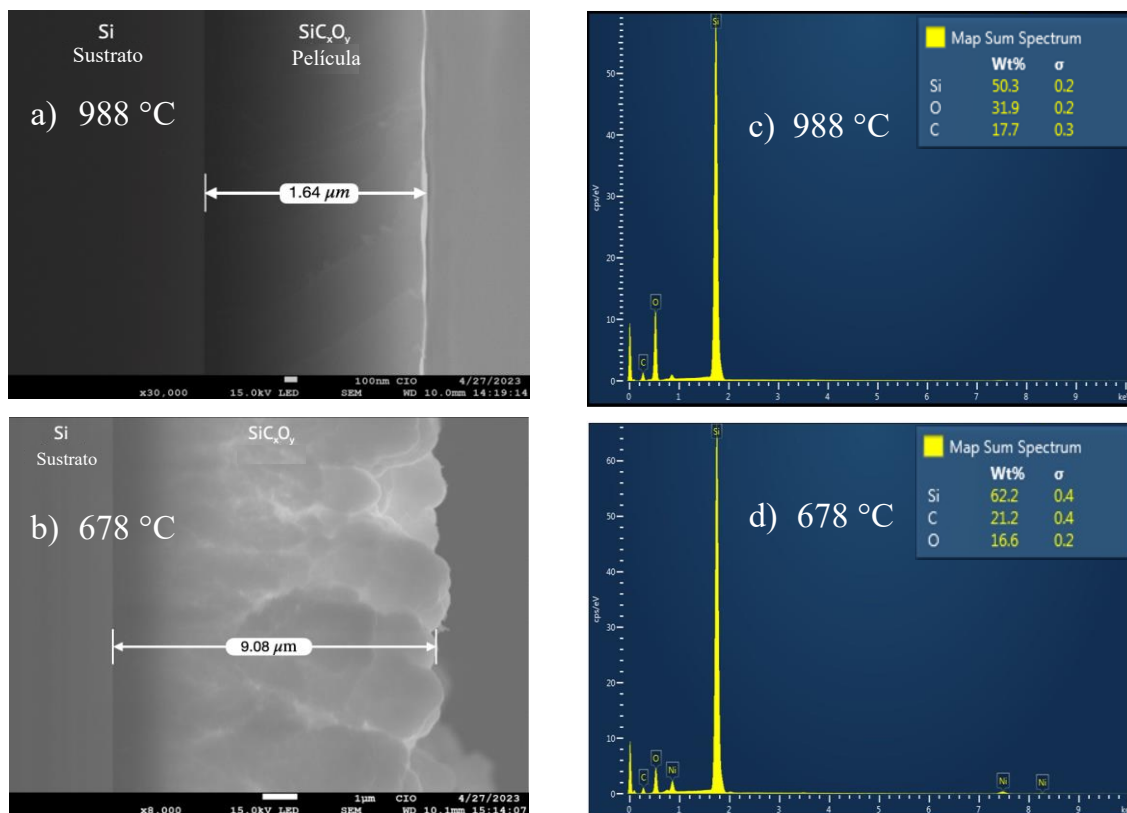


Figura 4.4.- Micrografías SEM de la sección transversal de las muestras a) 988 °C y b) 678 °C. Análisis EDS de las muestras c) 988 °C y d) 678 °C.

Claramente se puede observar un perfil de morfología plana y de menor espesor (1.64 μm) en la muestra obtenida a 988°C a diferencia de la muestra obtenida a 678°C, donde se observa una morfología rugosa y de mayor espesor (9.08 μm).

Las muestras depositadas a $dfs = 2$ y 4 mm (988°C y 835°C) presentan un espesor similar el cual ronda alrededor 1.64 μm (Ver tabla 4.1). Por otro lado, las películas depositadas a $dfs = 5$ y 6 mm (805°C y 678°C) lograron obtener espesores de 3.65 y 9.08 μm; por lo que a mayor separación entre el filamento y el sustrato las películas llegan a aumentar el espesor. Un factor importante en la formación y el crecimiento de las películas de SiC_xO_y obtenidas por HFCVD es la temperatura, donde la presencia de polvos llega a formarse. Esto es, para una menor temperatura de crecimiento de 678 °C, se observó la precipitación de polvos de SiC_xO_y sobre sustratos de Si, esto debido a una reacción homogénea en fase gaseosa, afectando la adherencia o reacción de las especies sobre el sustrato, (ver fig. 4.4 b)). Por otro lado, se produce una reacción heterogénea de compuestos

sobre el sustrato de Si a temperaturas entre 804 °C y 988 °C, lo que favorece la formación de películas de SiC_xO_y de mejor calidad y mayor adherencia al sustrato. Esta mejora en la adherencia se atribuye a una mayor interacción química entre los átomos de silicio del sustrato y los grupos Si–O–C, Si–C presentes en la película, promoviendo una interfaz más estable y continua. Por lo que la temperatura de crecimiento influye directamente tanto en el espesor de las películas como en la reacción de los compuestos durante la formación de las películas.

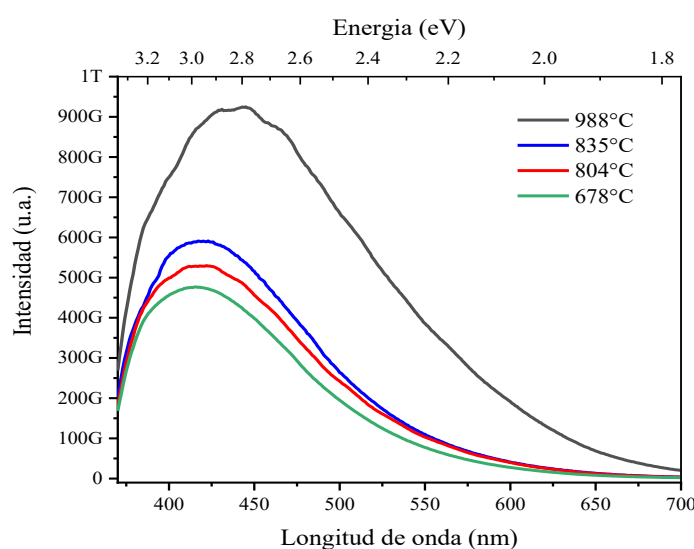
Los resultados de EDS muestran la composición elemental determinada para el carbono y oxígeno (% en peso) para las muestras 988°C y 678°C (ver figuras 4c y 4d). Se determinaron composiciones de O= 31.9 Wt% y C=17.7Wt% para la muestra depositada a 988°C y de O= 16.6Wt% y C=21.26Wt% para la muestra depositada a 678°C.

En la tabla 4.1 se presentan las composiciones de ambos elementos (C y O) para las muestras medidas por EDS. Para las muestras depositadas a 678 °C, 804 °C y 988 °C, la concentración de carbono disminuyó del 21.2 al 17.7 % en peso, a medida que aumenta la temperatura de depósito (ver tabla 4.1). Este comportamiento confirma la presencia de carbono en las películas de SiC_xO_y , previamente evidenciada mediante el análisis FTIR, con una dependencia en la concentración de carbono por efecto de la temperatura de depósito.

Las concentraciones de carbono y oxígeno (% en peso) determinadas por EDS parecieran ser grandes en comparación con trabajos anteriores, donde se ha determinado por XPS bajas concentraciones de carbono (C = 1.3 a 7.2 at. %) [7]. Dicha incorporación es importante para obtener una intensa fotoluminiscencia en las películas. Es importante mencionar que las muestras se midieron en presencia de sustrato de silicio, por lo que el resultado del análisis del elemento silicio no es considerado, esto para discriminar alguna contribución de composición por parte del sustrato.

4.2.3 Fotoluminiscencia (FL)

En la figura 4.5 se presentan los espectros de FL (con una excitación de 330 nm) de las películas de SiC_xO_y depositadas a temperaturas de 988 °C, 835 °C, 804 °C y 678 °C. Se observa una banda amplia e intensa con un dominio o pico máximo en la región azul-verde (450 nm). Dicha emisión amplia está asociada a defectos radiativos que involucra deficiencia de oxígeno, vacancias de oxígeno y enlaces débilmente ligados con el átomo de silicio, defectos que son característicos en la respuesta fotoluminiscente de películas del SRO. Específicamente, estos defectos corresponden a defectos radiativos de Si-NOVs (~2.9 eV), Si-ODCs (2.0~2.5 eV) y NBOHC's (~2.0 eV) [4], [7], [52], los cuales han sido ampliamente reportados y coinciden con el rango de emisión de las películas de SiC_xO_y [4], [52], [79].



Bajo iluminación UV

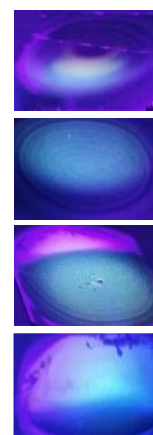


Figura 4.5.- Espectros de PL normalizados al espesor de las películas de SiC_xO_y depositadas a diferentes temperaturas: 988 °C, 835 °C, 804 °C y 678 °C.

En la Figura 4.6 (a–c) se presenta la deconvolución de los espectros de FL de las películas depositadas a 988 °C, 835 °C y 678 °C, donde se identificaron tres bandas de emisión principales. La primera banda se ubica en la región azul, con máximos en 2.95 eV, 3.09 eV y 3.03 eV, respectivamente, atribuida a defectos radiativos del tipo Si–NOV. La segunda banda, localizada en la región verde, aparece en 2.50 eV, 2.73 eV y 2.70 eV, atribuida

a defectos radiativos Si–ODC. La tercera banda localizada en la región roja, en 2.0 eV y 2.12 eV, observada únicamente en las muestras depositadas a 988°C y 835°C, correspondiente a defectos NBOHC [4], [5], [52], [80].

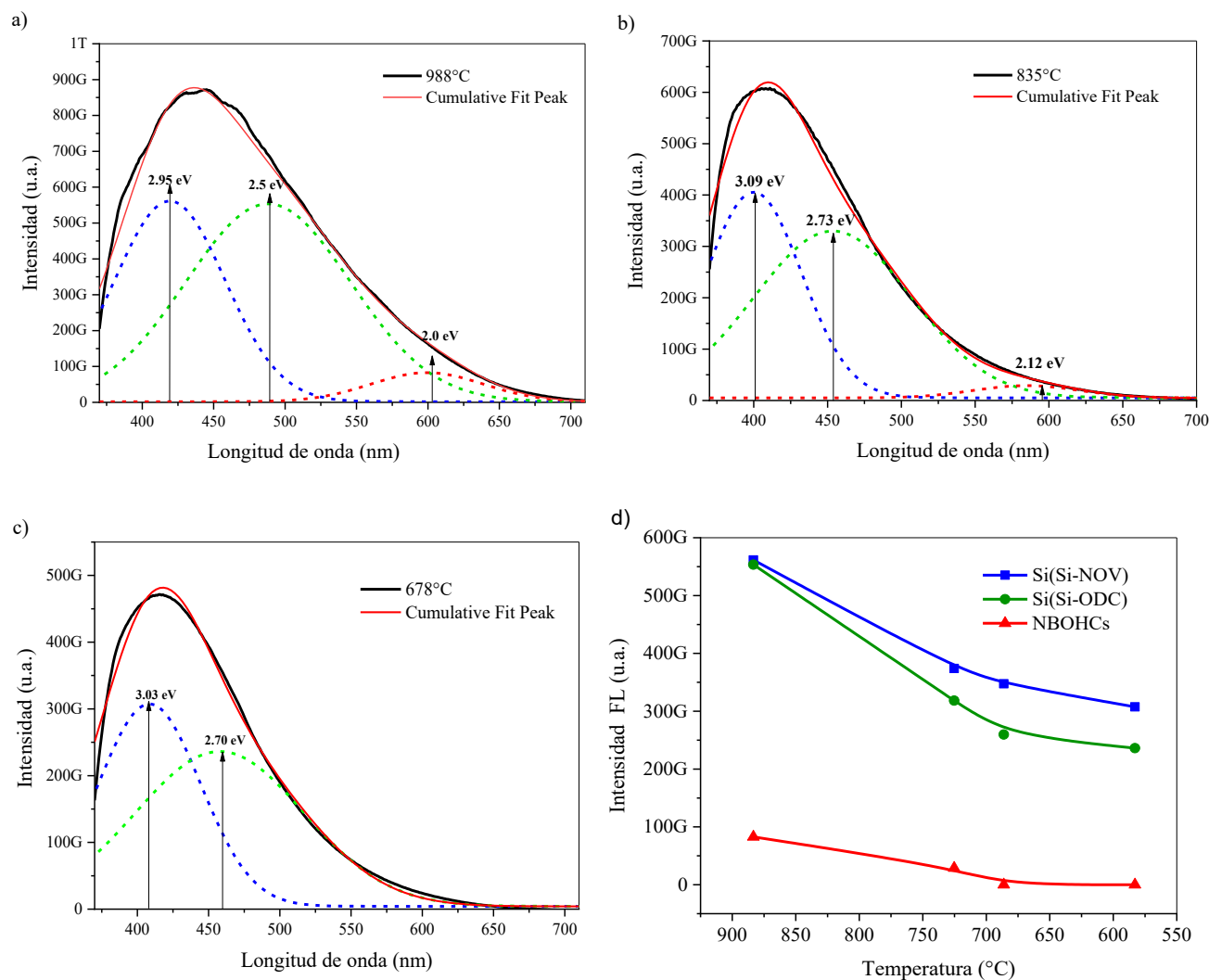


Figura 4.6.- a) Deconvolución de los espectros PL de las películas de SiC_xO_y depositadas a: a) 988 °C, b) 835 °C, y c) 678 °C. d) Contribución relativa de los defectos en función de la temperatura de depósito: 988°C, 835°C y 678°C.

El análisis comparativo revela un dominio de los defectos relacionados con Si–NOVs y Si–ODCs respecto a los NBOHC. La intensidad de las emisiones dominantes (Si–NOVs y Si–ODCs) disminuye al reducirse la temperatura de depósito (835–678 °C). De hecho, la

contribución de los defectos NBOHC desaparece conforme se reduce la temperatura de depósito (Ver figura 4.6 a-c).

Otros defectos o centros luminiscentes que también han sido reportados en películas de SiC_xO_y , están asociados a defectos relacionados con enlaces Si-C en 2.13 eV [81], enlaces que involucran H y C, así como la presencia de una baja cantidad de C y Si-C libres en 2.21 eV generados en procesos de pirólisis [82]. Por lo tanto, la incorporación de carbono constituye un parámetro crítico que modifica el comportamiento de FL de las películas de SiC_xO_y , a diferencia de una película SRO. De hecho, el argumento de una baja concentración de carbono en las películas es crítico para obtener una intensa luminiscencia. En reportes previos, se realizó un estudio comparativo del SRO y SiC_xO_y en cuanto a cómo la concentración de carbono afecta la fotoluminiscencia e incluso como es la transición de SRO a SiC_xO_y por la técnica HFCVD. Se encontró que para una concentración de carbono de $\text{C}=1.3 \text{ at\%}$ la película se comporta con una emisión característica de un SRO; sin embargo, cuando la concentración de carbono se incrementa a $\text{C}=7.8 \text{ at\%}$ la emisión cambia drásticamente en intensidad y región de emisión, característica del SiC_xO_y [66].

Es importante señalar que, incluso a 678°C , los polvos de SiC_xO_y mantienen una FL intensa, lo cual indica que los defectos persisten, aunque con menor intensidad; donde, la emisión verde-azul puede observarse a simple vista bajo excitación UV (330 nm).

La figura 4.6 d, presenta el comportamiento de la intensidad del pico máximo de fotoluminiscencia de cada banda conforme la temperatura y los defectos radiativos asociados. Se observa que los defectos radiativos predominantes son los Si-NOV y Si-ODC a altas temperaturas y su contribución disminuye conforme la temperatura de crecimiento decrece.

Cabe mencionar que los defectos radiativos se han asociado previamente con el origen de FL en películas de SRO; sin embargo, su contribución de FL en la región azul es baja [50], [83]. En contraste, la incorporación de carbono en las películas de SiC_xO_y incrementa notablemente la intensidad de FL [7], [52], [66]. En particular una baja concentración de enlaces relacionados con compuestos de carbono, tales como Si-C, Si-CH₃, o la presencia de C-C favorece una emisión significativamente mayor en comparación con las películas de SRO [7], [50]. Es probable que la ruptura de enlaces Si-C, inducida por el incremento de la temperatura de depósito, promueva la formación de vacancias de oxígeno y centros

radiativos del tipo Si-NOVs, Si-ODCs, lo cual explicaría el aumento en la intensidad de la fotoluminiscencia.

4.2.4 Espectroscopia de absorción óptica (Transmitancia).

Mediante espectroscopia de transmitancia en el rango de UV-Vis se estimó la brecha de energía prohibida óptica (E_{opt}). El cálculo de la energía se realizó utilizando la ecuación 3 de Tauc Plot, donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del fotón, k es una constante y n toma el valor de 2 para una transición indirecta y $\frac{1}{2}$ para una transición directa. En este análisis. E_{opt} se determinó considerando al oxycarburo de silicio como un semiconductor de transición indirecta [84].

$$\text{Ecuación Tauc:} \quad (\alpha h\nu)^n = k(h\nu - E_{opt}) \quad \text{Ecuación (3)}$$

Diferentes autores han reportado para el oxycarburo de silicio valores de E_{opt} en el intervalo de 2.6-2.9 eV y 2.8–3.97 eV [52], [85], [86], lo que refleja la variabilidad en las condiciones de síntesis, el grado de incorporación de carbono y la presencia de defectos estructurales. En el presente estudio, los valores estimados para E_{opt} fueron; 2.71 eV, 3.16 eV y 3.03 eV para temperaturas de 988 °C, 835 °C y 804 °C respectivamente (Figura 4.7). Estos resultados muestran una correlación directa con las transiciones radiativas asociadas a defectos Si-NOV y Si-ODC, previamente identificadas en los espectros de FL (Figura 4.4). Es decir, la posición máxima de las bandas de emisión atribuida a los defectos Si-NOV y Si-ODC coincide con la brecha de energía prohibida óptica E_{opt} . Por lo que son los defectos asociados a las transiciones radiativas responsables de la emisión observada en las películas de SiC_xO_y .

La variación en los valores de E_{opt} obtenidos a diferentes temperaturas de depósito puede explicarse por cambios en la estructura y composición de las películas. A temperaturas

más altas (988 °C), el valor de E_{opt} disminuye hasta 2.71 eV, lo que sugiere una mayor incorporación de carbono y en consecuencia la formación de estados localizados dentro de la banda prohibida. En contraste, a temperaturas intermedias (835 °C y 804 °C), se observa un incremento de E_{opt} (3.16 eV y 3.03 eV, respectivamente), atribuible a una menor concentración de carbono prevaleciendo los defectos radiativos del tipo Si-NOVs y Si-ODCs, como dominantes de la FL. Estos resultados indican que la temperatura de depósito controla directamente la microestructura de las películas, modulando tanto la densidad de defectos como la proporción de enlaces Si-O y Si-C, lo que repercute de manera directa en la energía de banda prohibida óptica.

Cabe señalar que debido a la naturaleza amorfa del SiC_xO_y , los valores de E_{opt} calculados no corresponden a transiciones directas de banda a banda ($E_c - E_v$), si no a las transiciones de los estados de defectos radiativos dominantes dentro del band gap. Para la película depositada a 678 °C, no se determinó un valor de E_{opt} , ya que la curva de Tauc Plot no mostró un cambio definido en su pendiente característico de la transición óptica.

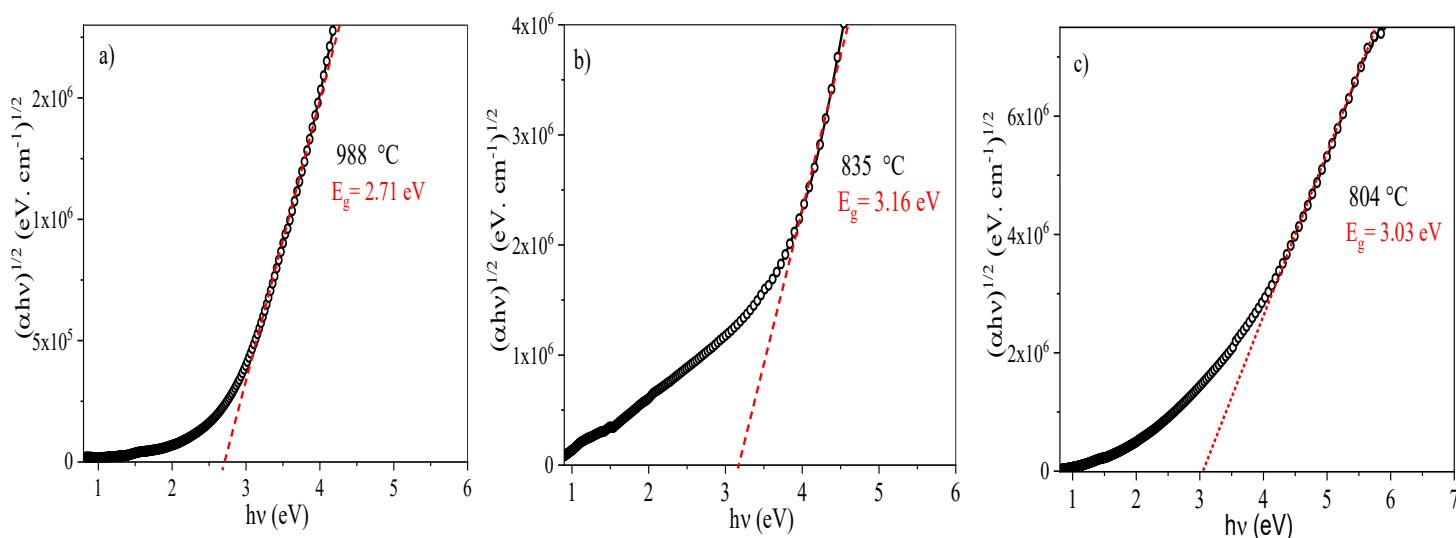


Figura 4.7.- Estimación de E_{opt} para películas de SiC_xO_y depositadas: a) 988 °C, b) 835 °C y c) 804 °C

4.3 Caracterización óptica y morfológica de películas delgadas de SiC_xO_y .

Para la aplicación de dispositivos MIS, el espesor es un factor importante para un buen funcionamiento, por lo que es necesario obtener espesores delgados (orden de 100 a 200 nm) en su capa activa. Por lo que como segundo paso de este trabajo se realizó la reducción del espesor de las películas de SiC_xO_y . Para ello, se seleccionó una dfs de 4 mm, ya que este parámetro permitió obtener películas con una región homogénea en la emisión, de mayor área y buena adhesión, lo cual facilitó la modificación de otros factores, como el tiempo de depósito y la razón de calentamiento.

Para el análisis de FTIR se obtuvo una película delgada depositada a 530 °C (Muestra P6). Posteriormente se hizo la comparación en FTIR de una película de SRO y SiC_xO_y . Ambas muestras depositadas por HFCVD, esto para poder identificar los enlaces presentes en cada muestra y discernir la incorporación de carbono en las películas delgadas. En la tabla 4.2, se muestran las condiciones experimentales de las muestras depositadas a menor temperatura mediante la técnica HFCVD. Cabe mencionar que para la caracterización de FTIR, la resistividad del sustrato es importante por lo que no todas las muestras pudieron ser analizadas. Para las muestras depositadas sobre sustratos de silicio tipo P de baja resistividad (0.01- 0.02 $\Omega\cdot\text{cm}$), no fue posible obtener su espectro IR por transmitancia. En este caso solo se obtuvo respuesta de la muestra tipo N (Muestra P6) de alta resistividad (1-10 $\Omega\cdot\text{cm}$).

Tabla 4.2.- Características de depósito y propiedades de las películas de SiC_xO_y a baja temperatura

Muestra	Temperatura Sustrato (°C)	Espesor máximo (nm)	Tipo de sustrato
CA-13	384	266	P ($\rho= 0.01- 0.02 \Omega\cdot\text{cm}$)
CA-15	521	339	P ($\rho= 0.01- 0.02 \Omega\cdot\text{cm}$)
P6	530	260	N ($\rho=1-10 \Omega\cdot\text{cm}$)
CA-14	686	200	P ($\rho= 0.01- 0.02 \Omega\cdot\text{cm}$)
SRO	600	417	N ($\rho=1-10 \Omega\cdot\text{cm}$)

4.3.1 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

En la figura 4.8, se presenta el espectro FTIR comparativo entre la película de SRO (curva roja) y el SiC_xO_y (curva en azul). Para el SRO se pueden observar las bandas correspondientes a los modos vibracionales del enlace Si–O–Si, ubicadas en; 465 cm^{-1} (rocking), 807 cm^{-1} (bending symmetric) y 1095 cm^{-1} (Stretching asymmetric). Así mismo, la banda alrededor de 2360 cm^{-1} asociada al enlace SiO_2H .

En lo que respecta al espectro del SiC_xO_y las mismas bandas características del SRO fueron observadas con un desplazamiento de las bandas principales a menor número de onda identificados en 437 cm^{-1} , 800 cm^{-1} y 1034 cm^{-1} , respectivamente.

Se puede observar que la banda alrededor de 800 cm^{-1} , presente en ambos materiales, Si-O-Si (bending symmetric), presenta ensanchamiento e incremento de intensidad para la película de SiC_xO_y (banda azul). Dicho comportamiento da evidencia de una modificación estructural asociada a la incorporación de carbono en la red. Esto se observa claramente en la figura 4.9, donde la contribución cercana a 840 cm^{-1} , atribuida al enlace Si-C, domina respecto al espectro de la película de SRO, lo que confirma la presencia de carbono en las películas de SiC_xO_y . Por otra parte, se observa una señal alrededor de $880\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ relacionada con las vibraciones del enlace Si-H, más notorio en el espectro de SiC_xO_y . Se sugiere que durante el depósito quedaron grupos hidrogenados en la estructura, presentes por el proceso de depósito HFCVD debido al precursor hidrógeno.

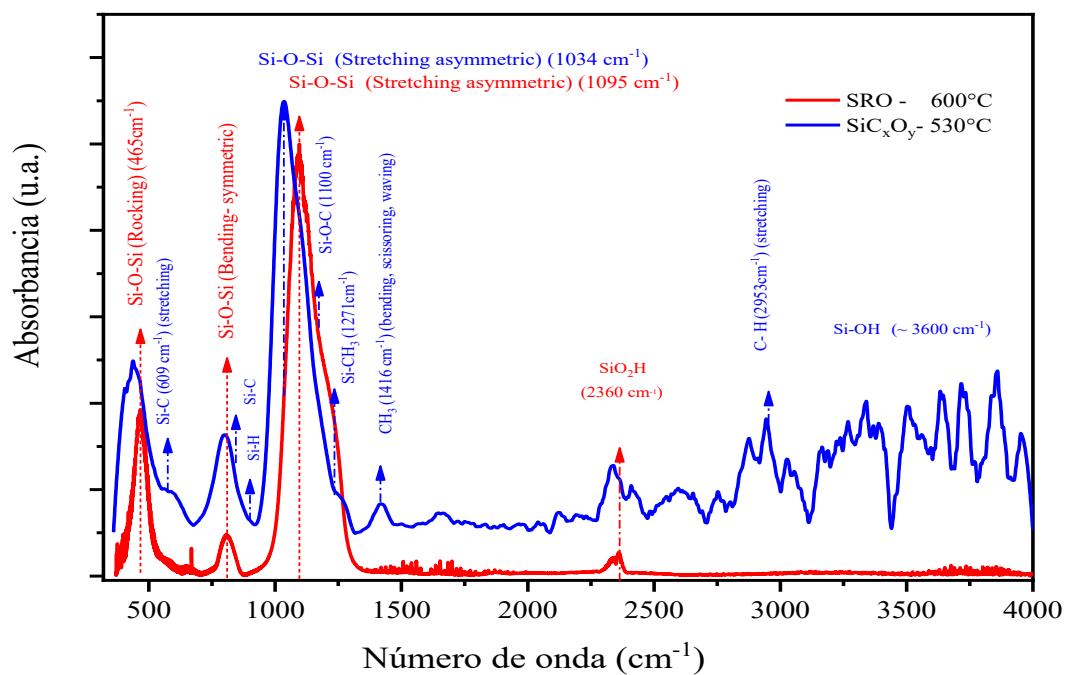


Figura 4.8.- Espectro de IR de películas delgadas de SRO y SiC_xO_y para el rango de 350 a 4000 cm⁻¹.

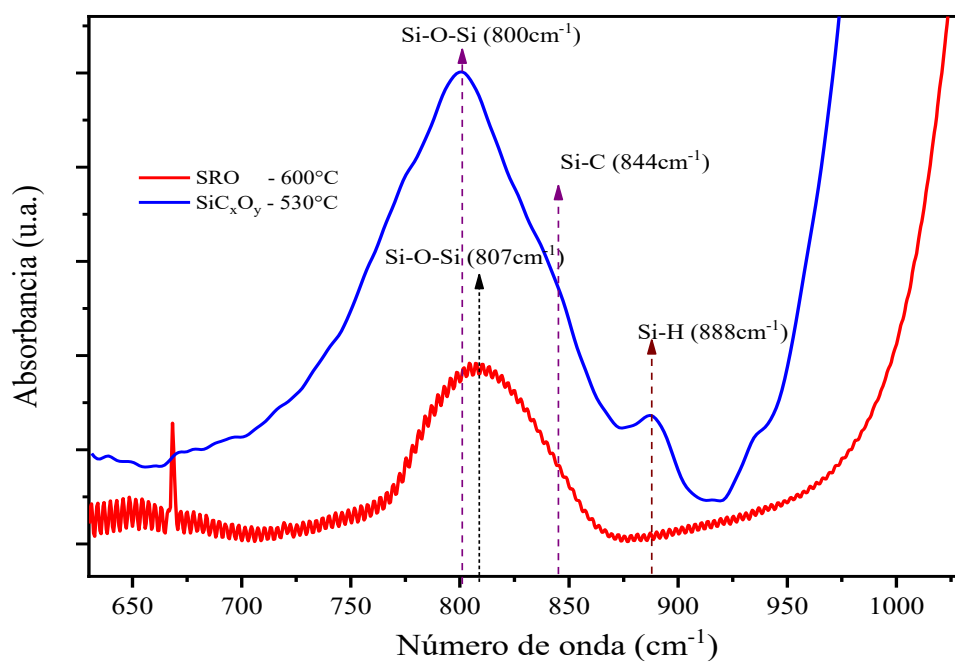


Figura 4.9.- Espectro de IR de películas de SRO y SiC_xO_y en el rango de 650 a 950 cm⁻¹.

Por otro lado, la banda localizada alrededor de 609 cm^{-1} (figura 4.8) es asociada a modos de estiramiento Si-C, que han sido descritos por otros autores para las películas de carburo de silicio (SiC) [45], [87], [88]. Es importante señalar que esta banda no aparece en las películas de SRO. Finalmente se observa la banda localizada alrededor de 2360 cm^{-1} asociada al enlace SiO_2H , relacionado a los grupos silanol, las bandas localizadas entre $\sim 3250\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ atribuida al enlace Si-OH (stretching) [50].

De estos resultados podemos inferir la incorporación de átomos de carbono en una matriz dominante de SiO_x , lo que impacta sus propiedades ópticas, estructurales y eléctricas. Donde la incorporación del carbono se presenta en las películas delgadas de SiC_xO_y , ya que los mismos enlaces fueron observados, pero con mayor intensidad en las películas gruesas (figura 4.3 a). El enlace de Si-C (609 cm^{-1}) y la intensidad de la banda Si-O-Si (Rocking) tienen mayor presencia en las películas delgadas que en las películas gruesas. Este efecto es atribuido al espesor, en si deben estar presentes en ambos procesos sin embargo por el predominio de la banda Si-O-Si (figura 4.2), hace que las otras bandas se ven opacadas, con efecto de apantallamiento.

4.3.2 Fotoluminiscencia (FL)

En la fig. 4.10, se presentan los espectros de FL de las películas delgadas de SiC_xO_y depositadas a bajas temperaturas de sustrato, específicamente a $384\text{ }^\circ\text{C}$, $521\text{ }^\circ\text{C}$, $530\text{ }^\circ\text{C}$ y $686\text{ }^\circ\text{C}$. De manera complementaria, se presentan fotografías de cada muestra cuando son iluminadas con luz UV, lo que permite evidenciar visualmente la emisión FL observada en los espectros. Los espectros de FL fueron adquiridos con un sistema Horiba Jobin Yvon FluroMax 3 (Edison, NJ, USA), utilizando una longitud de onda de excitación de 300 nm (4.13 eV), registrándose la emisión en un rango espectral entre $370\text{ a }700\text{ nm}$. En todos los casos se observa una respuesta FL bien definida, lo que confirma que las películas de SiC_xO_y conservan sus propiedades de emisión incluso cuando son depositadas a temperaturas relativamente bajas.

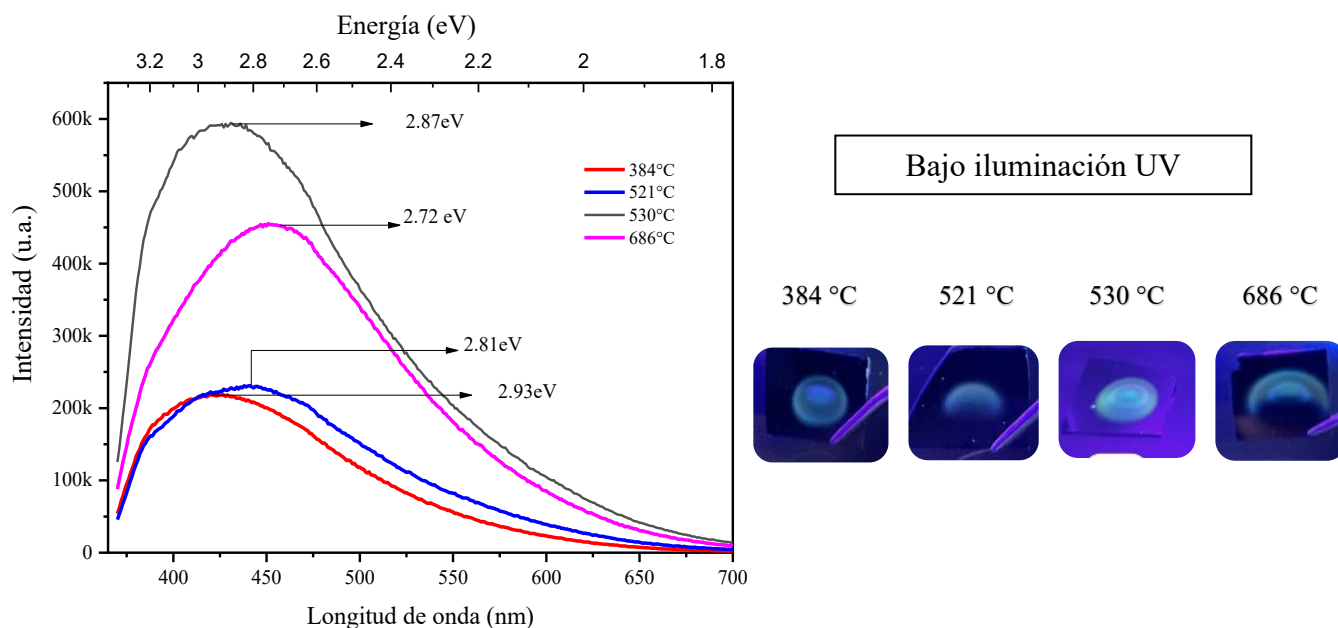


Figura 4.10.- Espectros de PL de las películas delgadas de SiC_xO_y depositadas a las temperaturas de 384 °C, 521 °C, 530 °C y 686 °C.

Es importante destacar que las películas delgadas de oxycarburo de silicio mantienen de manera significativa altas intensidades de emisión FL, como las reportadas en otros materiales como el SRO. Este comportamiento se corrobora en la figura 4.11, donde se muestra el espectro de FL de una película representativa de SiC_xO_y (SiC_xO_y s/TT) depositada a 680°C por la técnica HFCVD sin tratamiento térmico posterior, comparada con el de una película de óxido rico en silicio (SRO c/TT=1100°C) depositada por PECVD a bajas temperaturas, con posterior tratamiento térmico a 1100°C durante tres horas. En dicha figura se aprecia una banda de emisión intensa centrada en ~ 2.79 eV (región violeta-azul), del oxycarburo de silicio; mientras que el SRO presenta una banda de emisión característica alrededor de ~ 1.60 eV (región roja), en concordancia con lo reportado previamente en la literatura [50], [89].

Cabe señalar que, si bien las películas de SiC_xO_y depositadas a bajas temperaturas exhiben una respuesta fotoluminiscente elevada, es necesario realizar estudios adicionales de estabilidad para evaluar posible degradación ante procesos de oxidación ambiental a largo plazo. Los espectros de FL de la figura 4.11 fueron adquiridos en un equipo marca Duetta (fluorescence and absorbance spectrometer, Horiba), utilizando una longitud de onda de

excitación de 300 nm y una lámpara de Xe de 75W, lo cual explica las diferencias observadas en intensidad absoluta respecto a los espectros presentados en la figura 4.9.

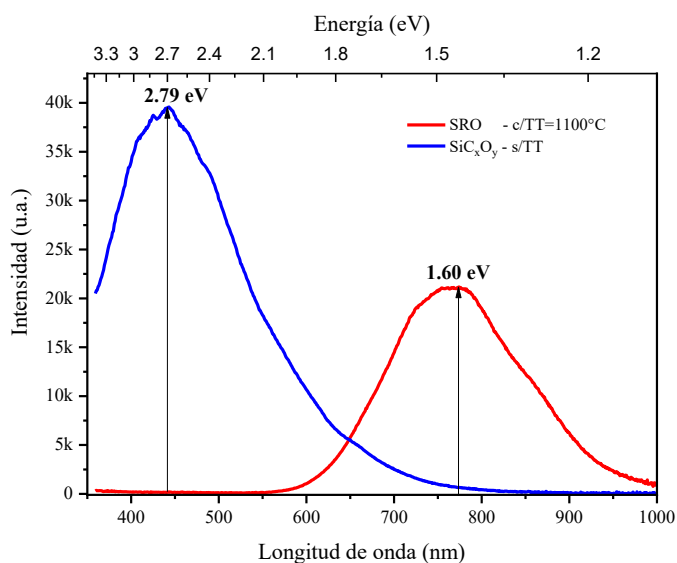


Figura 4.11.- Espectros de PL de las películas de SiC_xO_y depositadas a 680 °C sin tratamiento térmico y de SRO depositadas a 530 °C con tratamiento térmico.

La alta emisión FL del SiC_xO_y , está relacionada con la formación de defectos radiativos, tales como Si–NOV ($\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$), Si–ODC y NBOHC. La variación de la intensidad de FL con la temperatura de depósito (figura 4.10) indica que el proceso de depósito controla directamente la densidad de defectos responsables de la emisión, observándose una mayor intensidad de emisión en las muestras depositadas a temperaturas más elevadas.

En la figura 4.12 a) a la 4.12 d) se presenta la deconvolución de los espectros de FL de cada una de las películas de oxycarburo de silicio. Se observa en los espectros (4.12 a-d) la contribución de bandas dominantes localizadas alrededor de ~2.90-3.02 eV (región violeta-azul), 2.49-2.62 eV (azul), atribuida a defectos radiativos del tipo Si–NOV y Si–ODC, respectivamente. La densidad de dichos defectos asociados al oxígeno se debe incrementar por la incorporación de carbono. Una tercera banda es localizada alrededor de ~1.9–2.1 eV correspondiente al defecto radiativo NBOHC ($\equiv\text{Si}-\text{O}\bullet$), esta banda de emisión aparece con el aumento de temperatura desde 530°C a 686°C correspondiente a la banda rojo-naranja. Estos estados pueden contribuir con el ensanchamiento de los espectros de FL (Ver figura 4.12 c-d).

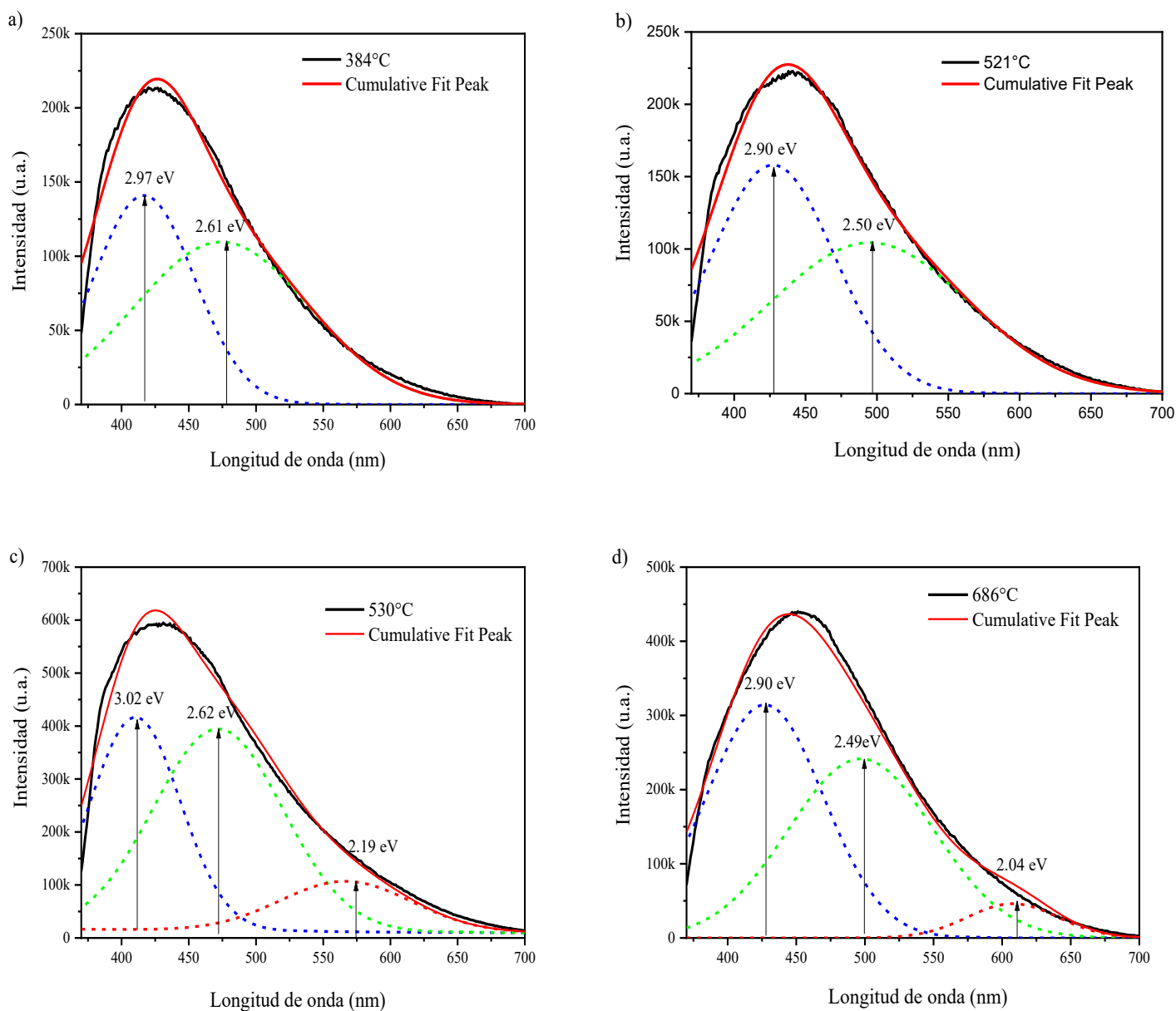


Figura 4.12.- Deconvolución de espectros de FL de las películas de SiC_xO_y depositadas; a) 384 °C, b) 521 °C, c) 530 °C y d) 686 °C.

Por otro lado, en la figura 4.13 se presenta la intensidad del pico máximo de FL de cada banda conforme la temperatura y los defectos radiativos asociados. Se observa que, a mayor temperatura, los defectos radiativos predominantes son los Si-NOV y los Si-ODC respecto a los NBOHC. A baja temperatura (384°C) la contribución de los defectos

disminuye, aunque se mantiene como dominantes los defectos Si-NOV y Si-ODC, resultados que coinciden con el caso de las películas gruesas (ver figura 4.6 d), lo que sugiere que estos defectos son propios del material y no dependen significativamente del espesor de la película.

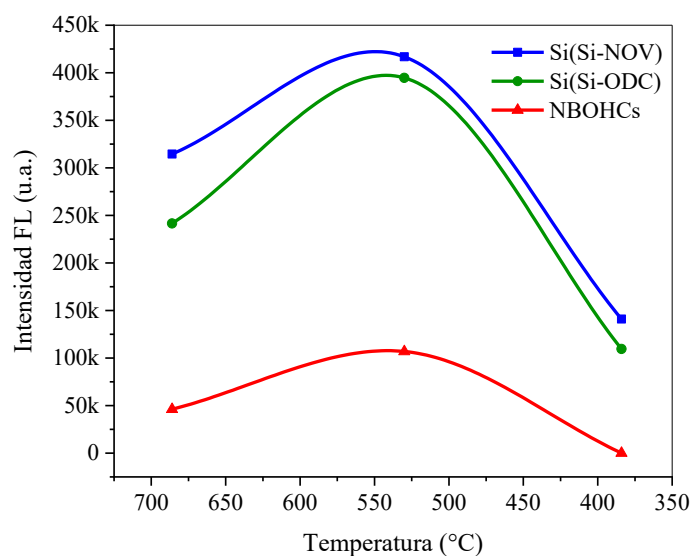


Figura 4.13.- Contribución de los defectos en función de la temperatura de depósito 384°C, 530°C y 686°C.

Cabe mencionar que el comportamiento de las bandas de FL asociada a los defectos presentan una tendencia similar a las películas gruesas, depositadas a altas temperaturas. Esta similitud también pudo ser corroborada en el análisis de FTIR en cuanto a la presencia de los mismos enlaces asociados al Si-C y Si-O-Si, con un predominio de las bandas Si-O-Si respecto a las de Si-C. Por lo que nos da evidencia de una baja concentración de carbono con una intensa FL vista incluso a simple vista cuando es iluminada con luz UV.

Otra similitud fue el comportamiento de la banda asociada a los defectos NBOHC, observados a mayor temperatura (Ver figuras 4.6 d y 4.12). La desaparición de dicha banda en FL a menores temperaturas, debe ser asociada al enlace Si-C ubicado alrededor de 609 cm^{-1} . En un estudio alterno realizado por FTIR usando sustratos tipo P de alta resistividad, $1\text{-}10\ \Omega\text{-cm}$ (Ver Apéndice A), se observó que un decremento en la temperatura promueve la aparición del enlace Si-C (609 cm^{-1}). Por lo que probablemente dicho enlace a baja temperatura produce una transición no radiativa reduciendo la emisión alrededor de 2 eV, asociada al defecto NBOHC.

4.3.3 SEM-EDS

Para el análisis de SEM y EDS se seleccionó una película de SiC_xO_y con las mismas características de crecimiento que la muestra P6 obtenida a 530 °C. Esto para estudiar la morfología, espesor y la composición de la película en diferentes zonas. En la figura 4.14 a, se presenta una foto real de la muestra P10, así como una micrografía de morfología SEM por electrones retrodispersados (BSE-Backscattered Electrons) como se observa en la figura 4.14 b. Cabe señalar que la escala de la imagen SEM corresponde a las dimensiones reales de la película. Aunque se logró obtener películas delgadas, estas muestras no son uniformes superficialmente como se observa en la figura 4.14 a, por lo que el espesor y la composición puede variar en ciertas zonas de la película, como se demuestra más adelante.

En lo que respecta a la morfología, no se pudo observar un contraste que definiera adecuadamente su morfología, debido a que el SiC_xO_y es un material dieléctrico, por lo que no se pudo observar adecuadamente una imagen clara. Ver la figura 4.14 c.

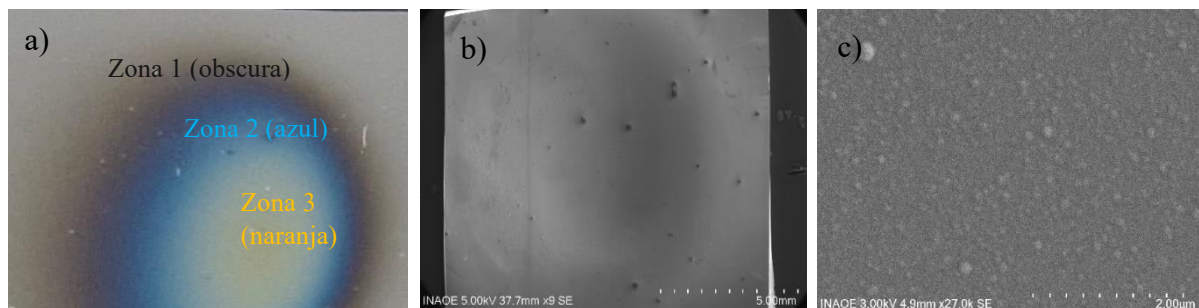
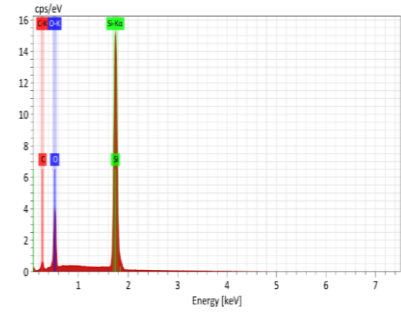


Figura 4.14.- a) Fotografía real de la muestra P10 de SiC_xO_y b) Imagen SEM de la muestra P10 obtenida por electrones retrodispersados y c) Micrografía SEM superficial de la muestra P10.

Con la finalidad de conocer si la composición se ve modificada en diferentes zonas de la superficie de la película, se definieron 3 zonas del material; zona 1 (periferia u oscura), zona 2 (azul) y zona 3 (centro o naranja), como se observa en la figura 4.14 a. En dichas zonas y con ayuda de la imagen por electrones retrodispersados se pudo realizar una estadística y medir la composición en % at. en 3 puntos por zona mediante EDS. En la tabla 4.3, se listan los datos de cada medición realizada en la zona 1 (periferia). Así mismo se lista

el promedio de composición de cada elemento en % atómico, así como la relación C/O. Se inscribe en la misma tabla un espectro EDS.

Tabla 4.3.- Análisis EDS en 3 puntos de la zona 1 (periferia) para la muestra P10

# Medición	% at C	% at O	% at Si	C/O	% C/O	Espectro EDS Zona 1-Obscura
M1	7.73	20.95	71.32	0.37	36.90	
M2	6.93	20.44	72.63	0.34	33.9	
M3	6.16	21.84	72.00	0.28	28.21	
Prom.	6.94	21.08	71.98	0.32	32.92	

Las tablas 4.4 y 4.5 presentan los resultados de 3 mediciones de composición realizadas para la zona 2 (azul) y la zona 3 (naranja), respectivamente.

Tabla 4.4.- Análisis EDS de 3 puntos de la zona 2 (azul) para la muestra P10

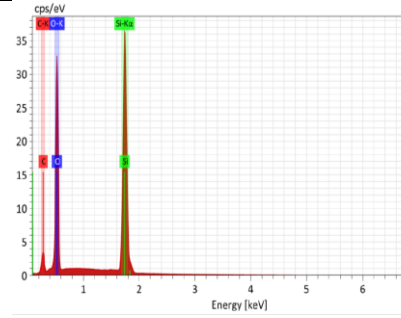
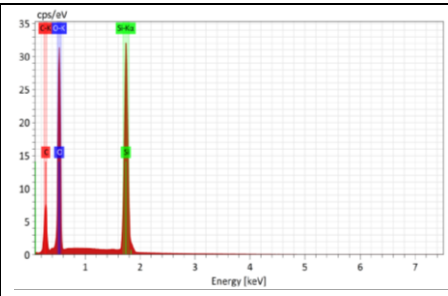
# Medición	% at C	% at O	% at Si	C/O	% C/O	Espectro EDS Zona 2-Azul
M1	9.69	42.59	47.71	0.23	22.75	
M2	9.63	42.63	47.75	0.23	22.59	
M3	9.56	42.71	47.73	0.22	22.38	
Prom.	9.62	42.64	47.73	0.22	22.38	

Tabla 4.5.- Análisis EDS en 3 puntos de la zona 3 (naranja) para la muestra P10

# Medición	% at C	% at O	% at Si	C/O	% C/O	Espectro EDS Zona 3- naranja
---------------	-----------	-----------	------------	-----	-------	---------------------------------

M1	20.4	39.7	39.94	0.51	51.4
M2	20.2	40.7	39.11	0.50	49.58
Prom.	20.29	40.2	39.53	0.50	50.47



De los valores promedio obtenidos en cada zona es importante destacar que el valor de composición es diferente en cada zona. De acuerdo con las mediciones, la zona 3, 2 y 1 tienen una concentración promedio de carbono de $C = 20.29\%at$, $9.62\%at$ y $6.94\%at$, respectivamente. Existe una menor concentración de carbono en la zona 1 (periferia) que en la zona 3 (centro), lo cual es importante destacar ya que pueden influir en su comportamiento eléctrico al ser implementado en un dispositivo MIS. La relación C/O va de 0.32 a 0.50, confirmando el aumento en la concentración de carbono respecto a la zona 1. Por otro lado, en la figura 4.15 se muestra una micrografía SEM en sección transversal para conocer el espesor de la película. Aunque fue difícil establecer la zona en la que se realizó la medición, se demostró en este caso un espesor alrededor de 127 nm que creemos corresponde a la zona 2 (azul), donde se puede apreciar la interfase del sustrato de silicio y la película de SiC_xO_y .

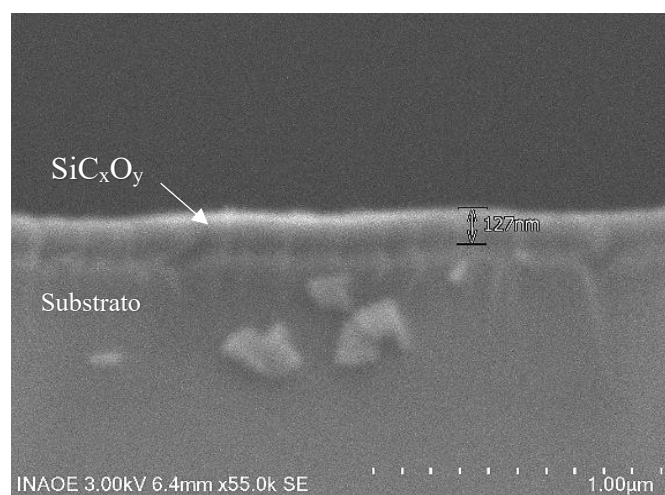


Figura 4.15.- Micrografía SEM en sección transversal de la muestra P10.

4.4 Comportamiento eléctrico del dispositivo

La respuesta eléctrica de los dispositivos MIS de capa activa de SiC_xO_y fue analizado en función del espesor de las muestras de oxycarburo de silicio, depositadas a diferentes temperaturas, al centro y a las orillas de la muestra donde se presenta espesores $(E) \leq 50 \text{ nm}$ y posteriormente se analiza que dispositivo presente la menor demanda energética y mayor ventana.

Para explorar la respuesta eléctrica de la estructura MIS se analizó una muestra tipo P depositada a 521°C y una muestra tipo N depositada a 538°C , con la finalidad de conocer los límites de operación de voltaje y corriente del dispositivo. Las mediciones I-V se realizaron utilizando una unidad de medida y fuente Keithley mediante barridos de voltaje en corriente continua (DC). El procedimiento consistió en un barrido simple en voltajes positivos, seguido de un barrido en voltajes negativos. La velocidad de barrido empleada fue de 0.05 V/s , con una corriente de cumplimiento (CC) de 0.1 A de forma inicial.

Dado que no se aplicó una señal periódica, no existe una frecuencia física asociada a la medición.

De acuerdo con la respuesta eléctrica obtenida, se observó un límite de voltaje y corriente en los dispositivos alrededor de 35 V y 60 mA en polarización directa, para el dispositivo MP2-O5-521 depositado sobre sustrato tipo P (Ver figura 4.16a) y para el dispositivo MN2-B5-538 depositado sobre sustrato tipo N en 26.8 V y 50 mA , en polarización directa (Ver figura 4.16b). A estos niveles de corriente los dispositivos presentaron ruptura dieléctrica, por lo que se decidió reducir el CC y trabajar con voltajes más bajos; sin embargo, durante la exploración eléctrica, se detectaron comportamientos repetibles entre diferentes estados resistivos, como se puede observar en la figura 4.16 a) y b), cambios abruptos en el nivel de corriente (niveles resistivos), por ello se decidió estudiar el fenómeno de conmutación resistiva explorando la conmutación unipolar y bipolar, ya que es un fenómeno novedoso en la actualidad.

Se investigó si existen artículos científicos donde se hubiera reportado previamente el comportamiento en SiC_xO_y , de los cuales solo se encontraron dos trabajos con diferentes estructuras ($\text{TaN/SiCOH/TaN/Ta/SiO}_2/\text{Si}$) [90] y Au/PC/SiOC/Au [91]; sin embargo, ninguno de ellos de SiC_xO_y depositado por la técnica HFCVD, ni bajo una estructura con

electrodos de un solo material, como en nuestro caso. Por lo que, se optó por continuar investigando el fenómeno y su posible aplicación en memorias resistivas.

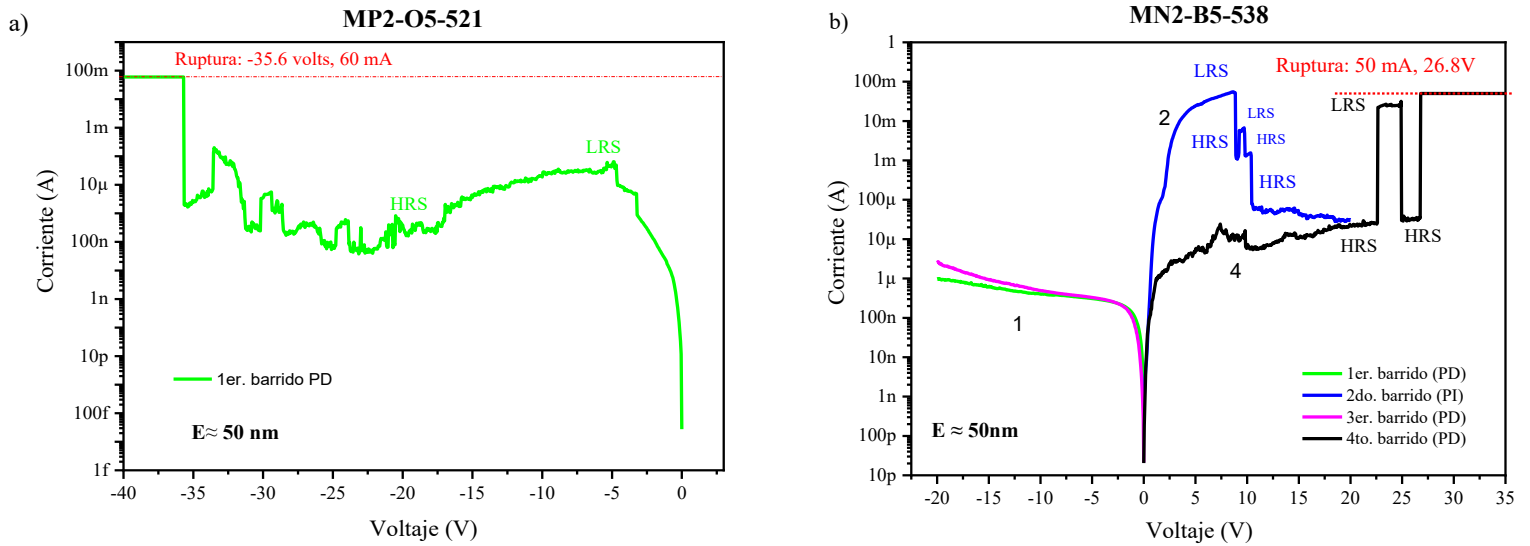


Figura 4.16.- Curvas I-V con ruptura dieléctrica de la capa de SiC_xO_y . a) Dispositivo MP2-O5-521 de un espesor aproximado a 50nm, depositado sobre un sustrato tipo P a 521°C. b) Dispositivo MN2-B5-538 de un espesor aproximado de 50 nm, depositado sobre un sustrato tipo N a 538°C.

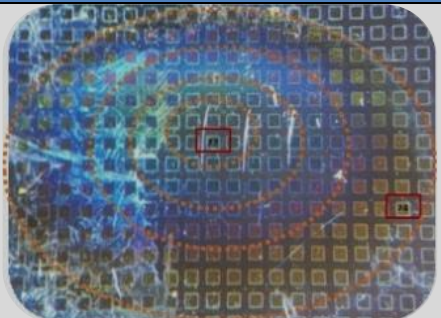
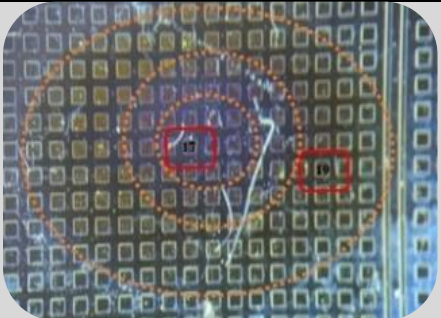
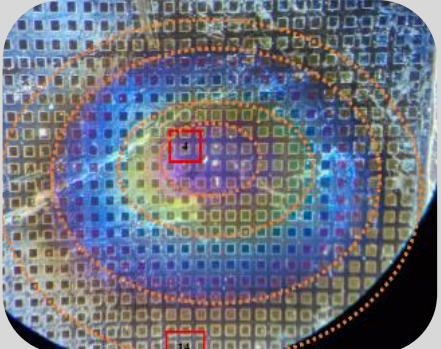
Se exploró los comportamientos de conmutación resistiva bipolar y unipolar para las muestras; sin embargo, la conmutación unipolar mostro valores de voltaje de SET y RESET elevados, lo que requeriría una demanda energética alta para su operación, ver apéndice C para más detalle. En el caso de la conmutación resistiva bipolar se presenta en los dispositivos dando como resultado mejores valores de operación, por lo que se buscó de manera directa este tipo de conmutación en los dispositivos.

4.4.1 Caracterización eléctrica de la estructura MIS.

En la tabla 4.6, se presenta el listado de los dispositivos medidos: MP1-J7-384, MP1-R10-384, MP2-H7-521, MP2-N8-521, MP3-L11-686 y MP3-L21-686, depositados a las temperatura de 384°C, 521°C y 686°C, respectivamente, su nomenclatura, el espesor

aproximado y la ubicación de cada dispositivo. Así mismo se muestra la imagen de localización de los dispositivos, donde con un recuadro en rojo se indica el dispositivo medido de acuerdo con la zona de localización. Los dispositivos analizados corresponden a muestras depositadas sobre sustrato tipo P donde la polarización aplicada corresponde a: polarización directa (PD) en voltajes negativos y polarización inversa (PI) en voltajes positivos.

Tabla 4.6.- Dispositivos caracterizados mediante curvas I-V y su localización en el sustrato

Muestra SiC _x O _y	Nomenclatura del dispositivo	Espesor aproximado por zona (nm)	Localización de dispositivos
CA-13 384°C	MP1-J7-384 Zona 3 (centro)	~266	
	MP1-R10-384 Zona 1 (periferia)	~50	
CA-15 521°C	MP2-H7-521 Zona 3 (centro)	~339	
	MP2-N8-521 Zona 1 (periferia)	~80	
CA-14 686 °C	MP3-L11-686 Zona 3 (centro)	~200	
	MP3-L21-686 Zona 1 (periferia)	~40	

Para cada una de las muestras se seleccionaron 2 dispositivos en función de su localización dentro del dieléctrico: uno situado en la región de la orilla o periferia, identificado como zona 1, y otro ubicado en la región central de la muestra, correspondiente a la zona 3 (centro), esto de acuerdo con la identificación asignada en el análisis por espectroscopia de dispersión de energía (EDS). Esta selección se realizó para cada una de las muestras con el fin de evaluar la respuesta eléctrica de la estructura MIS, sobre la composición y espesor del dieléctrico.

Primero se presenta el análisis de la película de SiC_xO_y depositada a 384°C , la cual corresponde a la muestra CA-13, obtenida a la menor temperatura de depósito dentro de la serie experimental de películas delgadas. La figura. 4.17 muestra las curvas I-V de los dispositivos *MP1-R10-384* y *MP1-J7-384*.

La respuesta eléctrica del dispositivo MP1-R10-384 se presenta en la fig. 4.17 a). El primer barrido (línea verde) se realiza en polarización directa (voltajes negativos) donde se observa que el valor de la corriente se incrementa al aumentar el voltaje aplicado hasta llegar a un máximo donde se obtiene un cambio resistivo: de baja resistencia (LRS) a un estado de alta resistencia (HRS) en un voltaje (V_{reset}) de -7.8V . Posteriormente se realiza el barrido de retorno, donde el estado resistivo no cambia (línea azul). El tercer barrido (línea magenta) se realiza en polarización inversa (voltajes positivos), donde se observa una transición del estado HRS al estado LRS, identificándose como una transición intermedia a un V_{set} en 5V , seguido de una segunda transición a un voltaje de V_{set} en 6.75V . En esta condición, la corriente alcanza un valor del orden de $500\mu\text{A}$ limitado por el valor de CC. Este comportamiento sugiere un proceso de conmutación escalonada, reportado en dispositivos resistivos basados en dieléctricos amorfos y asociado a la formación progresiva de trayectorias conductivas dentro de la capa activa [92], [93]. El proceso de SET ocurre cuando el dispositivo pasa del estado HRS a un estado LRS. Este cambio puede ocurrir de forma abrupta o en múltiples etapas. El salto de corriente hasta el valor límite impuesto por la corriente límite o CC por sus siglas en inglés (current compliance), indica la formación de una trayectoria conductiva efectiva, comúnmente asociada a la formación de filamentos conductivos, que en nuestro caso puede ser atribuida a los defectos dentro de la capa de SiC_xO_y .

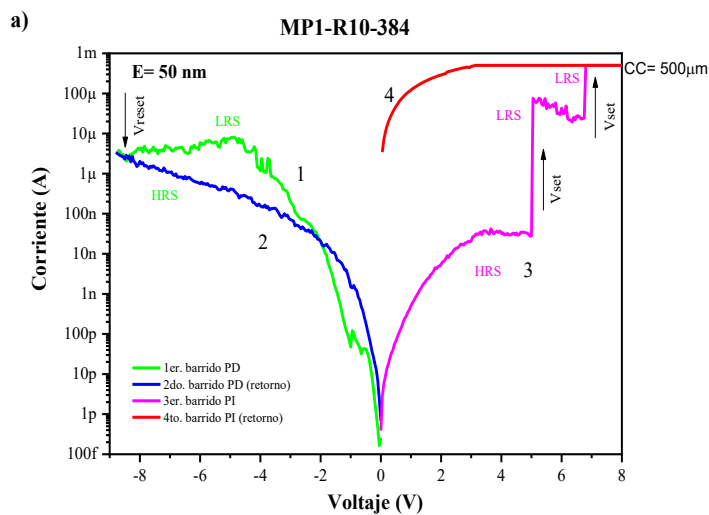
Por otro lado, durante el proceso de RESET, inducido en voltajes negativos (PD), la corriente disminuye de manera abrupta, lo que se asocia con la ruptura parcial o total de dicha trayectoria conductiva y el retorno del dispositivo al estado HRS, en concordancia con el modelo de conmutación resistiva bipolar ampliamente reportado en la literatura [94], [95], [96].

Cabe mencionar, que las curvas I-V se presentan en escala logarítmica de corriente con el objetivo de resaltar la diferencia de órdenes de magnitud entre HRS y LRS. La línea discontinua ubicada en la parte superior de las gráficas, indica el valor de la corriente de limite empleada durante el proceso de SET, fijada en $CC_{set}=0.5$ mA para todos los dispositivos. Para el proceso de RESET, la CC se estableció en un valor superior, $CC_{reset}=60$ mA, con el propósito de favorecer la estabilización y posterior ruptura de la trayectoria conductiva.

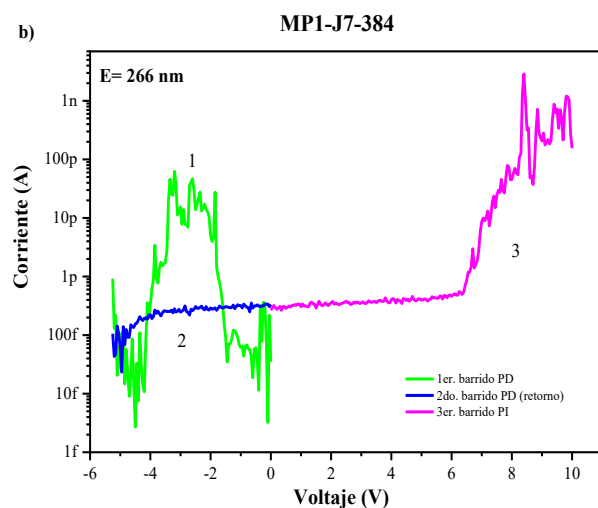
En la fig. 4.17 b) se presentan las curvas I-V del dispositivo *MPI-J7-384°C*, localizado en la región central de la muestra zona 3, con un espesor aproximado de $E \approx 266$ nm. En este caso, los cambios resistivos no se encuentran claramente definidos y la corriente se mantiene en niveles bajos, del orden de 100 pA, incluso en barridos de grandes valores de voltajes. Este comportamiento puede atribuirse al aumento de espesor de la capa activa en esta región (aproximadamente 266 nm), lo cual incrementa la barrera efectiva para la formación de trayectorias conductivas continuas y limita el transporte de carga a través del dieléctrico, afectando principalmente el comportamiento de conmutación del dispositivo memristivo. [97], [98].

En la fig. 4.17 c) se presenta el comportamiento de conmutación resistiva del dispositivo MP1-R10-384, a lo largo de cinco ciclos consecutivos, evidenciando una ventana de conmutación I_{ON}/I_{OFF} el orden de 1.18×10^5 , confirmando la capacidad de este material para exhibir efectos de memoria resistiva estables y repetitivos, dependientes de la polaridad y del campo eléctrico aplicado y con una menor resistencia R_{ON} . En la figura 4.17 d) se presenta el gráfico de caja de los valores finales de $V_{set} = 5.09 \pm 1.12$ V y $V_{reset} = -4.3 \pm 1.12$ V, con un proceso de forming que se da al inicio en con un voltaje de $V_{reset} = -8.75$ V, con estado inicial de baja resistencia (LRS).

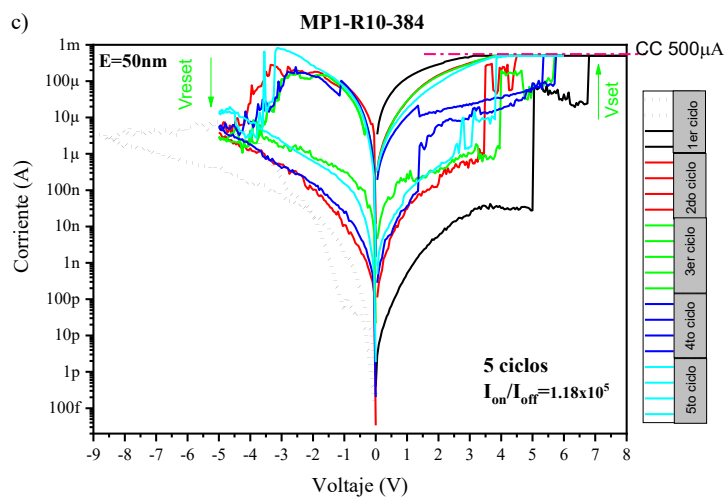
Figura 4.17.- Curvas I-V de los dispositivos con capa activa crecida a 384°C



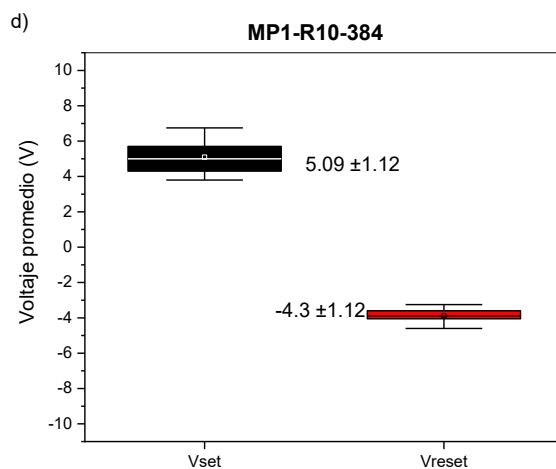
4.17 a) Curvas I-V del dispositivo MP1-R10-384 localizado en la zona 1 (periferia) de la muestra, con un espesor de 50 nm.



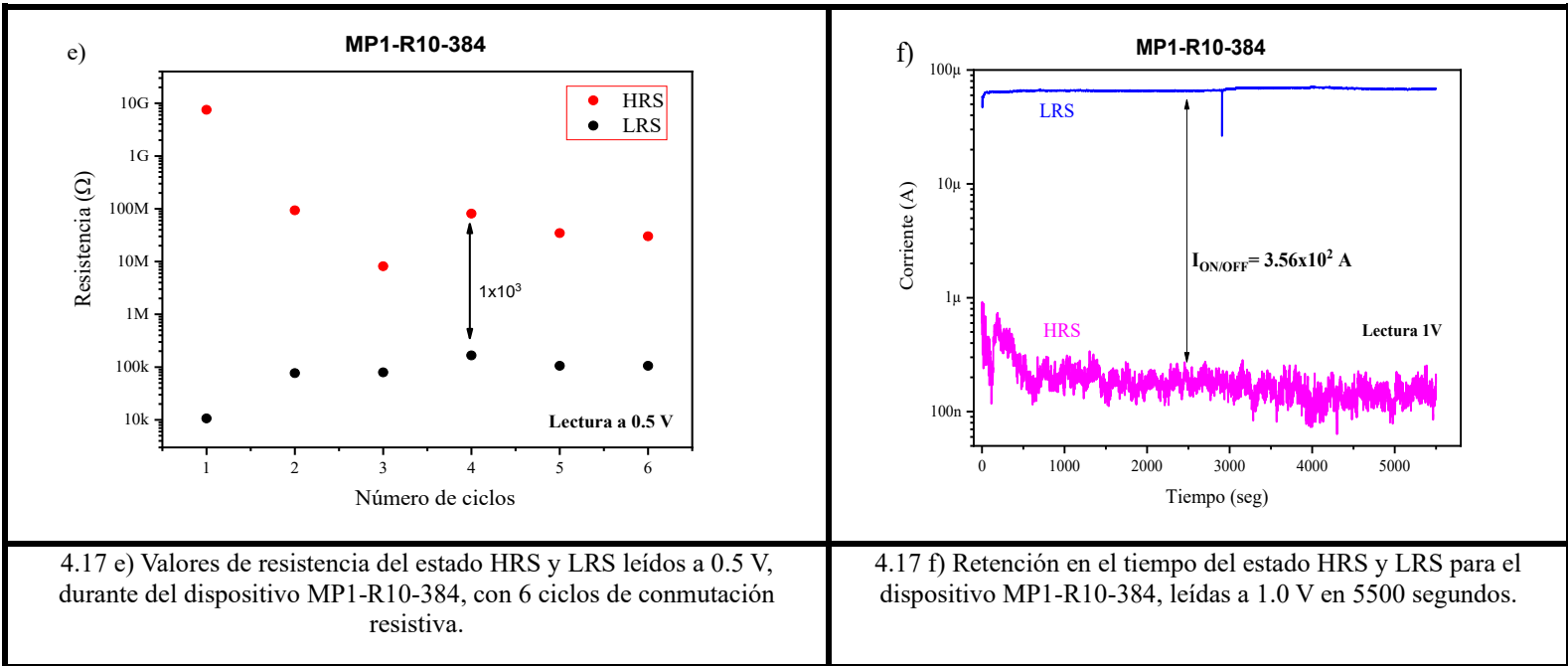
4.17 b) Curvas I-V del dispositivo MP1-J7-384 ubicado al centro de la muestra (zona 3), de un espesor de 266nm.



4.17 c) Conmutación resistiva del dispositivo MP1-R10-384, con 5 ciclos de conmutación, y una ventana $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}} 1.18 \times 10^5$.



4.17 d) Gráfico de cajas con los valores promedio de V_{set} y V_{reset} del dispositivo MP1-R10-384, con 5 ciclos de conmutación.



En la gráfica 4.17 e) se muestra la variación de los estados HRS y LRS del dispositivo de SiC_xO_y durante los primeros seis ciclos de conmutación resistiva, a un voltaje de lectura de 0.5 V. Se observa que la resistencia del HRS (puntos rojos) se mantiene en el orden de $100\text{M}\Omega$ a $10\text{M}\Omega$, mientras que el LRS (puntos negros) se encuentra aproximadamente entre $100\text{K}\Omega$ y $10\text{K}\Omega$. Esta diferencia de varios órdenes de magnitud entre ambos estados confirma un comportamiento resistivo bien definido. Por lo tanto, el dispositivo presenta una conmutación resistiva reproducible y estable, con una relación HRS/LRS de 1×10^3 adecuada para aplicaciones de memoria no volátil.

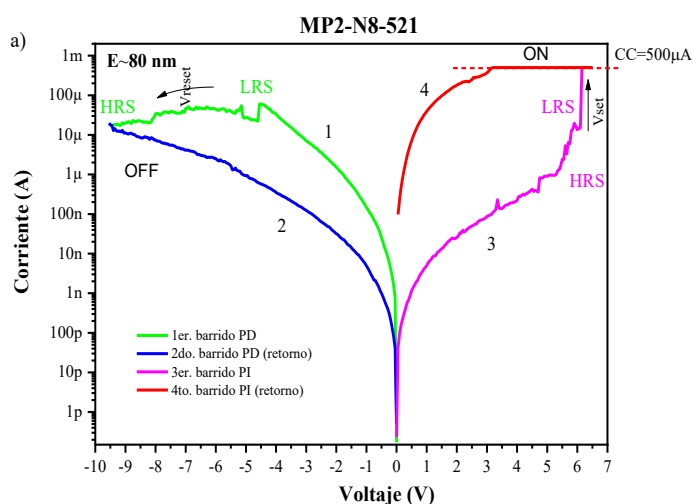
La figura 4.17 f) se muestra la evolución de los estados resistivos LRS y HRS en el tiempo los cuales son medidos a un voltaje de lectura de 1.0 V en 5500 segundos. Se puede observar que los estados se mantienen y son estables mostrando una relación de encendido-apagado de $I_{ON/OFF}$ de 3.56×10^2 a lo largo del tiempo.

La estabilidad del estado LRS indica la formación de trayectorias conductivas relativamente robustas dentro de la capa de SiC_xO_y , mientras que la recuperación consistente del estado HRS después de cada ciclo sugiere una ruptura efectiva de dichas trayectorias durante el proceso de RESET. En conjunto, estos resultados confirman el comportamiento memristivo del dispositivo MP1-R10-384 y su capacidad para mantener una diferenciación clara entre estados resistivos a lo largo de múltiples ciclos.

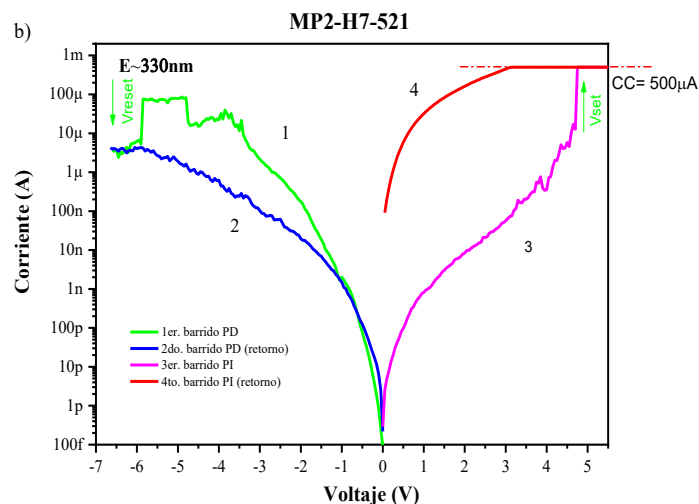
En la figura 4.18 se muestra las curvas características I-V de los dispositivos fabricados con la película de SiC_xO_y depositada a 521°C , correspondientes a los dispositivos *MP2-H7-521*, localizado en la región del centro (Zona 3), de un espesor $E \approx 330$ nm y *MP2-N8-521*, ubicado en la región de la periferia (Zona 1), con un espesor $E \approx 80$ nm, ver ubicación en la tabla 4.6.

En la fig. 4.18 a) se presenta el primer barrido del dispositivo *MP2-N8-521* (línea verde), donde se observa que el estado inicial del dispositivo se encuentra en alta conducción, obteniendo un proceso de RESET a un voltaje de -9.45 V, en polarización directa. Seguido del cambio de estado resistivo en polarización inversa (PI), pasando del estado de LRS al estado de HRS.

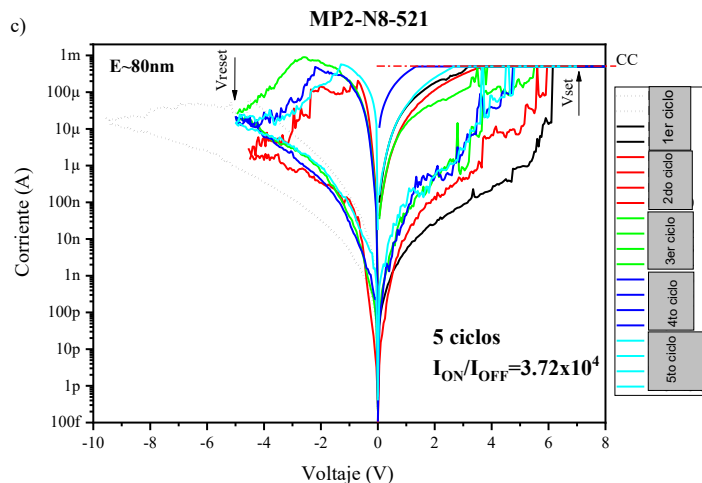
Figura 4.18.- Curvas I-V de los dispositivos con capa activa crecida a 521°C .



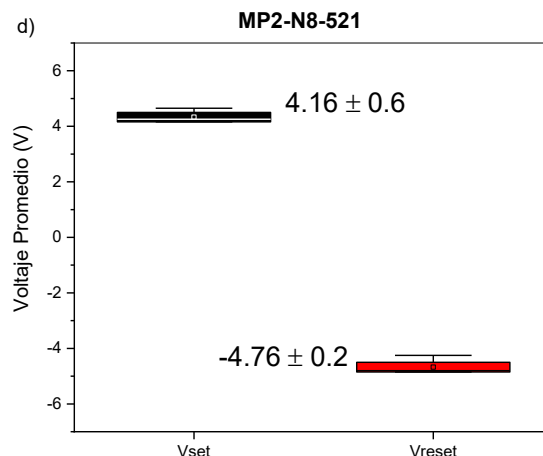
4.18 a) Curvas I-V del dispositivo *MP2-N8-521* 384 localizado en la zona 1 de la muestra, con un espesor de $E \approx 80$ nm.



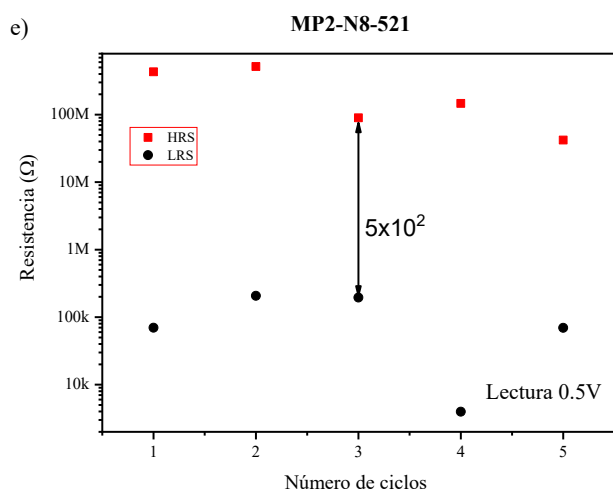
4.18 b) Curvas I-V del dispositivo *MP2-H7-521* localizados al centro de la muestra (zona 3), con un espesor $E \approx 330$ nm.



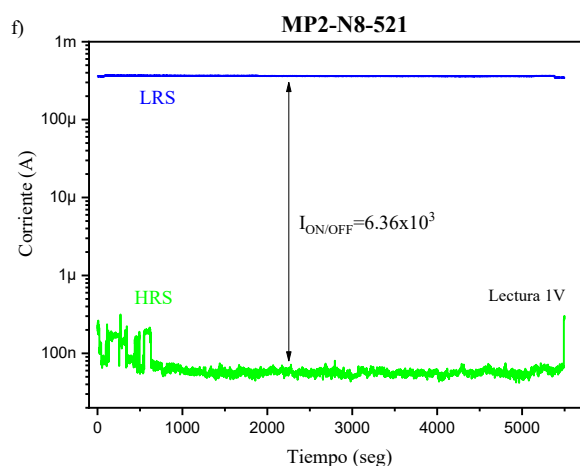
4.18 c) Conmutación resistiva del dispositivo MP2-N8-521, con 5 ciclos de conmutación, y una ventana $I_{ON}/I_{OFF} = 3.72 \times 10^4$.



4.18 d) Gráfico de caja con los valores promedio de V_{set} y V_{reset} del dispositivo MP2-N8-521, con 5 ciclos de conmutación resistiva.



4.18 e) Valores de resistencia del estado HRS y LRS del dispositivo MP2-N8-521, leídos a 0.5 V, durante 5 ciclos de conmutación resistiva.



4.18 f) Retención en el tiempo del estado HRS y LRS para el dispositivo MP2-N8-521, leídas a 1.0 V en 5500 segundos.

En la fig. 4.18 b) se presenta la conmutación resistiva del dispositivo MP2-H7-521 en donde se observa el mismo comportamiento del estado inicial en alta conducción y un proceso de RESET en -6.6 V, es decir un cambio de estado resistivo de LRS a HRS. Un barrido de voltaje en polarización inversa (PI) muestra un proceso de SET en 4.7 V. En este caso, ambos dispositivos localizados en la zona 1 y la zona 3 presentan comportamiento resistivo definido con una amplia ventana, este resultado sugiere que a esta temperatura de

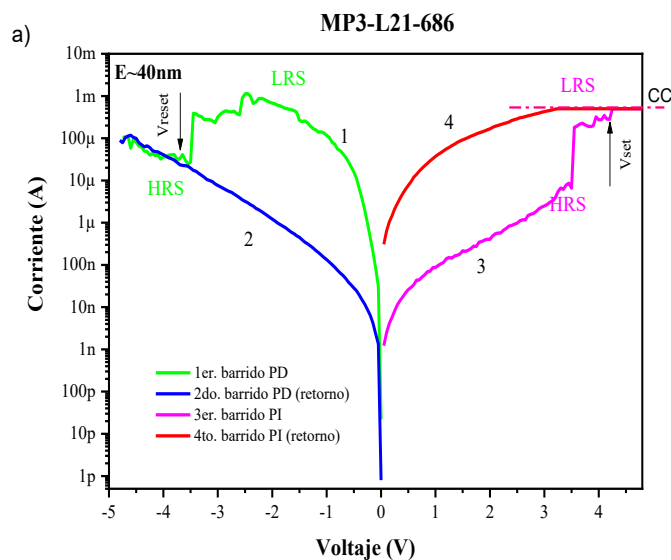
depósito (521°C) la región central del dieléctrico favorece un encendido eficiente del dispositivo, lo cual puede estar relacionado con variaciones locales en la composición elemental, particularmente en la concentración de carbono, de acuerdo con los resultados de EDS previamente discutidos. Aunque en general ambos dispositivos presentan un comportamiento estable, se realiza el estudio en el dispositivo MP2-N8-521, para realizar el comparativo posterior en la zona de bajo espesor, con las muestras depositadas a diferentes temperaturas.

En la fig. 4.18 c) se muestra el comportamiento de conmutación resistiva del dispositivo MP2-N8-521, con 5 ciclos consecutivos, presentando una ventana de conmutación $I_{ON/OFF}$ del orden de 3.72×10^4 . Los valores promedio de V_{set} y V_{reset} son de 4.16 ± 0.6 V y -4.76 ± 0.2 V, respectivamente, tal como se muestra en la fig. 4.16 d. En cuanto a la relación de resistencia HRS/LRS es observada en la fig. 4.18 e) con un orden de 5×10^2 , medida a 0.5 V durante 5 ciclos, favorable para dispositivos de conmutación resistiva. Para este caso el estado HRS (símbolos rojos) se mantienen en el rango de $100\text{M}\Omega$ a $500\text{M}\Omega$, mientras que el LRS (puntos negros) se encuentra aproximadamente entre $100\text{K}\Omega$ y $3\text{K}\Omega$. Esta diferencia de varios órdenes de magnitud entre ambos estados confirma un comportamiento resistivo bien definido.

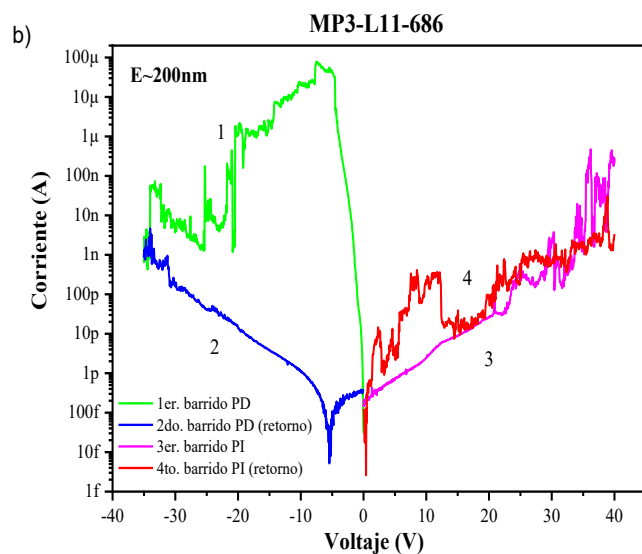
En la figura 4.18 f) se muestra la evolución temporal de corriente medida en el dispositivo MP2-N8-521, bajo una lectura de 1 V, el estado de LRS presentado por la línea azul, se mantiene prácticamente constante a lo largo del tiempo de medición, con valores de corriente del orden de 10^{-4} A, lo que indica una buena estabilidad eléctrica de la trayectoria conductiva formada durante el proceso de SET. Por otro lado, el estado de HRS, mostrado en color verde, presenta valores de corriente significativamente menores, del orden de 10^{-7} A, con ligeras fluctuaciones a lo largo del tiempo.

La diferencia entre los niveles de corriente correspondientes a los estados LRS y HRS define una ventana de lectura $I_{ON/OFF}$ del orden de 6.36×10^3 , la cual se mantiene estable durante más de 5500 seg.

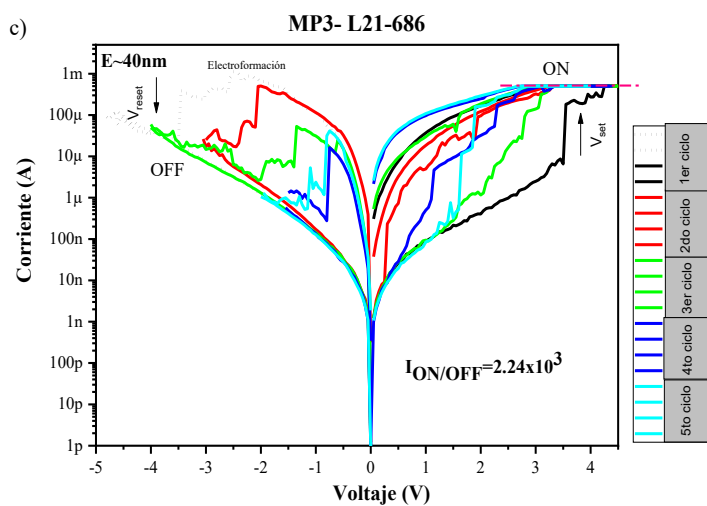
Figura 4.19.- Curvas I-V de los dispositivos con capa activa crecida a 686°C



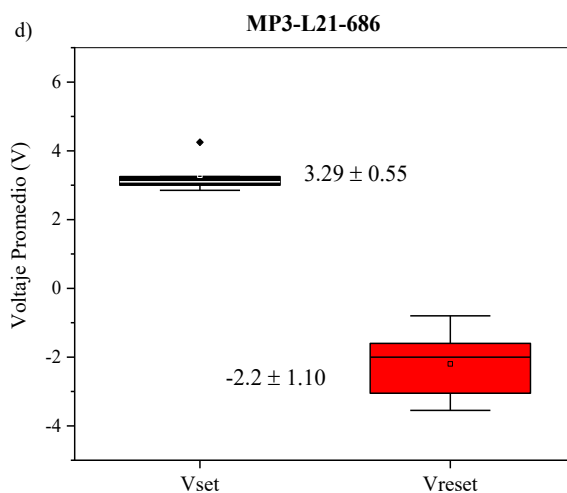
4.19 a) Curvas I-V del dispositivo MP3-L21-686 localizado en la zona 1 de la muestra, con un espesor de E~40 nm.



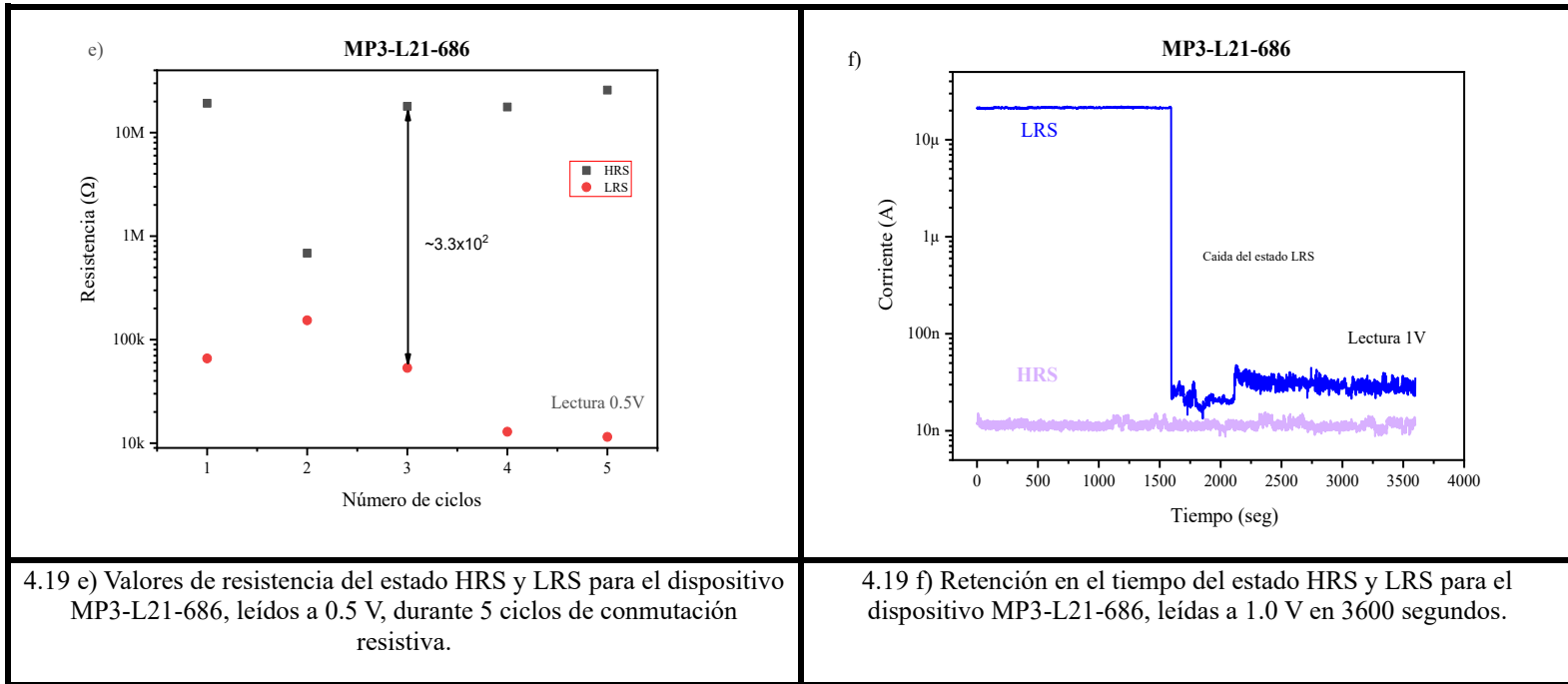
4.19 b) Curvas I-V del dispositivo MP3-L11-686 ubicado al centro zona 3, de un espesor de E~ 200nm.



4.19 c) Conmutación resistiva del dispositivo MP3-L21-686, con 5 ciclos de conmutación, y una ventana $I_{ON}/I_{OFF} = 2.24 \times 10^3$.



4.19 d) Gráfico de caja con los valores promedio de V_{set} y V_{reset} del dispositivo.



En la figura 4.19, se presentan los dispositivos *MP3-L21-686* y *MP3-L11-686* que corresponden a las películas depositadas a 686 °C, se observa que el dispositivo L21 ubicado en la zona 1 (periferia) muestra un comportamiento resistivo más estable (figura 4.19 a), que el dispositivo L11 ubicado en la zona 3 (centro) (figura 4.19 b), donde se favorece una ventana de memoria amplia, con menor voltaje de operación en V_{set} y V_{reset} .

Para el dispositivo MP3-L21-686, la relación de encendido/apagado (I_{ON}/I_{OFF}) es de 2.24×10^3 , a un voltaje de lectura de 0.5 volts, (Ver fig. 4.19c)). En la fig. 4.19 d) se muestra que los valores de V_{set} V_{reset} están en 3.29 ± 0.55 V y -2.2 ± 1.10 V, respectivamente. La relación de resistencia HRS/LRS es observada en la fig. 4.19 e) con un orden de 3.3×10^2 , medida a 0.5 V durante 5 ciclos. La evolución temporal de corriente en el dispositivo para el estado LRS presenta una caída a los 1595 segundos, sin recuperación del nivel de corriente posteriormente.

En la tabla 4.7 se enlistan los valores eléctricos obtenidos para los dispositivos con conmutación resistiva bipolar previamente mencionados, como son: voltaje de formación ($V_{forming}$), voltajes de SET (V_{set}) y RESET (V_{reset}), Relación I_{ON}/I_{OFF} , y las resistencias en los estados HRS/LRS, los cuales reflejan tendencias que han sido ampliamente reportadas en la literatura de materiales dieléctricos para el estudio de memorias RRAM y dispositivos memristivos.

Es posible observar que a bajos espesores de la capa activa (SiC_xO_y), localizados en la zona 1 (periferia), se obtienen mejores efectos de conmutación resistiva, siendo el espesor un factor crítico en el comportamiento de conmutación resistiva. Diversos trabajos en estructuras SiO_x/Si y multicapas han mostrado que el voltaje de conmutación tiende a disminuir al reducir el grosor activo del dieléctrico, debido a la menor distancia entre electrodos para formar un filamento conductivo completo entre ellos [10], [99].

Tabla 4.7.- Relación de características eléctricas de los dispositivos con conmutación resistiva bipolar.

Dispositivo	Espesor (nm)	V_{forming} (V)	V_{set} (V)	V_{reset} (V)	Relación en ventanas (0.5V) $I_{\text{ON/OFF}}$	Relación en el tiempo (0.5V) $I_{\text{ON/OFF}}$	Resistencia $R_{\text{ON/OFF}}$
MP1-R10-384	50	-7.8	5.09	-4.30	1.18×10^5	3.56×10^2	1×10^3
MP2-N8-521	80	-6.6	4.16	-4.76	3.72×10^4	6.36×10^3	5×10^2
MP3-L21-686	40	-3.5	3.25	-2.17	2.24×10^3	-	3.3×10^2

Se puede observar una disminución progresiva del voltaje de formación (V_{forming}) al reducir el espesor de la capa activa y aumentar la temperatura de depósito. El dispositivo MP1-R10-384 (50 nm) presenta un V_{forming} de -7.8 V, mientras que el dispositivo MP3-L21-686 (40 nm) muestra un valor significativamente menor de -3.5 V. Este comportamiento nos indica que las películas más delgadas y depositadas a mayor temperatura presentan una mayor densidad de defectos estructurales (vacancias de oxígeno y defectos radiativos), lo cual facilita la formación de un filamento conductivo bajo el campo eléctrico. Los voltajes de SET (V_{set}) y RESET (V_{reset}) siguen una tendencia similar a la observada para V_{forming} . El dispositivo depositado a 686°C exhibe los valores más bajos de V_{set} ($+3.25$ V) y V_{reset} (-2.17 V), en comparación con los dispositivos depositados a 384°C y 521°C . En términos de la relación $I_{\text{ON/OFF}}$ medida a 0.5 V, el dispositivo MP1-R10-384 presenta el valor más alto ($\sim 1.18 \times 10^5$), lo que indica una excelente separación entre los estados HRS y LRS. Sin embargo, esta relación disminuye conforme aumenta la temperatura de depósito, alcanzando valores de 2.24×10^3 para el dispositivo MP3-L21-686.

Respecto a la relación $I_{\text{ON/OFF}}$ en el tiempo, el dispositivo MP2-N8-521 muestra el mejor compromiso entre su magnitud (6.36×10^3) y estabilidad. Este resultado sirve para demostrar la naturaleza no volátil del dispositivo. No obstante, se requieren mediciones y

análisis adicionales para confirmar completamente sus propiedades y demostrar su potencial para su uso en aplicaciones de memoria.

Por lo tanto, existe un compromiso entre bajo voltaje de operación y alta relación $I_{ON/OFF}$, donde temperaturas intermedias de depósito ($\sim 521^\circ\text{C}$) parecen ofrecer el mejor resultado, para aplicaciones de memoria resistiva confiables en el tiempo.

Es importante mencionar que el mecanismo físico más aceptado para los dispositivos es la formación y ruptura repetitiva de filamentos conductivos dentro del dieléctrico, y no la presencia de atrapamiento de carga en el material la cual no puede descartarse completamente, debido a que los defectos como vacancias y defectos estructurales pueden actuar como centros de atrapamiento de carga; sin embargo, el comportamiento observado en los dispositivos como MP2-N8-521, esta caracterizado por cambios abruptos entre estados resistivos HRS y LRS y comportamiento bipolar de la conmutación, lo cual es más consistente con un mecanismo dominado por la formación de filamentos conductivos (CF). Además, de la dependencia observada con el espesor de la capa activa y la localización que se da en la periferia sugiere la formación de trayectorias preferenciales, lo cual es característico de filamentos más que de un transporte homogéneo controlado únicamente por trampas.

Por lo que, basado en la bibliografía, la formación y ruptura de caminos conductivos en los óxidos, puede estar asociada con migración de vacancias de oxígeno (V_o) e iones de oxígeno (O^-). Este fenómeno está documentado tanto en sistemas de óxidos como en estructuras más complejas (heteroestructuras). Por ejemplo, para materiales SiO_x la presencia de nanocristales de Si es importante ya que actúan como nodos conductivos y sitios de nucleación para el crecimiento de filamentos conductivos [10], [18], [100].

En el caso de SiC_xO_y , encontramos que el responsable del comportamiento resistivo está ligado a la alta concentración de defectos Si-NOV, Si-ODC y NBOHC los cuales son promovidos por la incorporación de carbono en bajas concentraciones [7], [79]. La presencia de estos defectos fue corroborada mediante su contribución en la respuesta FL de la capa activa (ver la figura 4.13).

De acuerdo con los resultados de las curvas I-V, el comportamiento más estable se da para temperaturas de depósito mayor a 521°C , donde los dispositivos al centro (nm) y en las orillas (50nm) presentan la formación de filamentos conductivos, independiente del espesor,

este comportamiento lo atribuimos a la densidad de defectos presentes y a la temperatura de depósito, en la cual ya están fuertemente formados.

En la figura 4.20 se propone un diagrama de formación del filamento conductivo (CF) en el SiC_xO_y . Las etapas propuestas son: *Estado inicial en LRS* $\rightarrow$ *HRS* $\rightarrow$ *LRS*

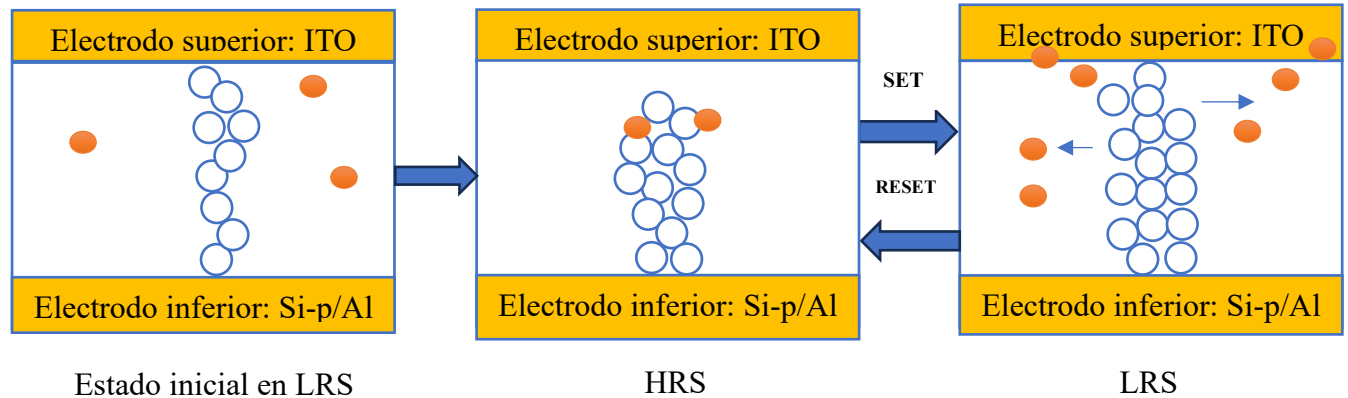


Figura 4.20.- Proceso de formación del filamento conductivo para el SiC_xO_y .

El dispositivo *inicia* en LRS donde se forma el primer filamento conductivo, el cual se forma con la aplicación del primer campo eléctrico (voltajes negativos), éste induce y ordena las vacancias de oxígeno existente que se mueven a través de la capa activa, formando un camino de vacancias de oxígeno que conecta ambos electrodos (ITO y el Si-p/Al). Posteriormente el dispositivo cambia su estado resistivo a HRS, efectuándose el RESET.

El estado *HRS* se da con la *ruptura de forma parcial o total del filamento conductivo*, y el aumento de la resistencia [101], [102]. Esta ruptura suele ocurrir por la migración de los defectos (Vo) realizada por el campo eléctrico aplicado en dirección opuesta, y por los portadores mayoritarios del sustrato (huecos) que se mueven en dirección al campo eléctrico. Otro fenómeno posible es la recombinación de las vacancias con los iones de oxígeno. La localización de la ruptura del filamento ocurre típicamente en las regiones de menor sección transversal, donde la densidad de corriente y, por lo tanto, la disipación de calor es máxima [102]. Posteriormente, con la aplicación del campo eléctrico (voltajes positivos), el dispositivo cambia su estado resistivo regresando al estado de baja resistencia LRS, realizándose el SET.

Durante el set, el dispositivo regresa al estado *LRS* donde se *refuerza o reconstruye el filamento conductivo*, el campo eléctrico aplicado impulsa la migración de vacancias de oxígeno hacia las regiones donde el filamento se ha debilitado o roto parcialmente durante el proceso de Reset previo. Las vacancias de oxígeno (V_o) tienden a agruparse bajo el campo electrones aplicado, y el salto de electrones puede ocurrir, facilitando la reconexión del filamento y la transición hacia el estado de baja resistencia.

Es importante mencionar que el diagrama de formación de filamento está basado en las vacancias de oxígeno y el ion oxígeno, no se omite mencionar que la presencia de átomos de carbono es crucial para la formación de los defectos y la formación de caminos conductivos, debido a su alta conductividad, los cuales pueden contribuir a los bajos voltajes de SET y RESET.

En la tabla 4.8 se presenta una recopilación de valores de parámetros operativos de diferentes dispositivos de memoria RRAM, donde se incluye los valores de espesor, voltajes de forming (V_{forming}), set (V_{set}) y reset (V_{reset}), así como el tipo de conmutación y la técnica de depósito empleada para la capa activa. Ello con la finalidad de comparar los valores obtenidos bajo la estructura Al/SiC_xO_y/Si-p/Al.

Tabla 4.8.- Tabla comparativa de diferentes materiales óxidos, con el SiC_xO_y y sus resultados en conmutación resistiva [110].

Estructura	Espesor (nm)	V_{forming} (V)	V_{set} (V)	V_{reset} (V)	Tipo de conmutación	Técnica de depósito de capa activa	Ref.
Pt/Mg _{0.2} Zn _{0.8} O/Pt	-	-	--	0.65	bipolar	Sol gel	[103]
Cu/Al ₂ O ₃ /Si	3.5	~3	-2.6	0.1	bipolar	ALD	[104]
TaN/HfO ₂ /Al ₂ O ₃ /HfO ₂ /ITO	5/2/5	-10	-1	1.5	bipolar	ALD.	[105]
TiN/TaO _x /Pt	25	-	0.9	-1.2	Incremental	Sputtering	[106]
Ta/HfO ₂ /Pt	5	-	0.65	-1.1	bipolar	ALD	[107]
Pt/BiFeO ₃ /Pt	600	~0.7	-2, -1	2.0, -0.7	bipolar	Sol gel	[108]
Al/SiO ₂ /Si-nc/SiO ₂ /Si	SiO ₂ (6) /Si-nc (8.5)	~9	7.1	-4.7	bipolar	Sputtering - multicapas	[109]
TaN/SiCO:H /TaN/Ta/SiO ₂ /Si	30-50	-	1 a 4	-3 a -1	bipolar	PECVD	[90]
Al/SiC_xO_y/Si/Al	80	-6.6	4.16	-4.76	bipolar	HFCVD	-

De la tabla se puede observar que los resultados obtenidos en la presente tesis son V_{forming} de -6.6 V, V_{set} de 4.16 y V_{reset} de -4.76, muy comparables con los de otros materiales altamente estudiados en conmutación resistiva como HfO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_x , etc., [99], puntualizando que se cuenta con una capa de bajo espesor de SiC_xO_y depositada por la técnica HFCVD, lo cual lo hace un material innovador con alto potencial de conmutación resistiva para aplicaciones de memoria RRAM. No se omite mencionar que el (SiC_xO_y) no ha sido estudiado para esta aplicación, esto de acuerdo con la escasa bibliografía encontrada.

CONCLUSIONES

- Se logró depositar películas gruesas y delgadas de SiC_xO_y depositadas por la técnica HFCVD (configuración horizontal). Reduciendo el espesor en el orden que va desde 1.64 μm hasta 200 nm, ampliando su viabilidad para aplicaciones en dispositivos capacitivos tipo MIS, donde el control del espesor es crítico para optimizar la respuesta eléctrica del dispositivo.
- Se identificó una correlación inversa entre la temperatura de depósito y el espesor de las películas gruesas (orden de micras), atribuida probablemente a los procesos de compactación superficial a altas temperaturas.
- Se confirmó la incorporación de carbono en la estructura de las películas gruesas y delgadas de SiC_xO_y mediante espectroscopia FTIR con la presencia de los modos de vibración característicos de los enlaces Si-C, Si-CH₃, Si-O-C y doblamiento de la banda del enlace Si-H. Así como el análisis EDS realizado en las películas delgadas que indica la incorporación en una concentración C/O de 0.32 a 0.50 para la zona 1 (periferia) hacia la zona 3 (centro) de la muestra.
- Se determinó la respuesta óptica de las películas de SiC_xO_y , mediante FL donde los defectos Si-NOV, Si-ODC y NBOHC actúan como principales responsables de la emisión observada en el espectro visible (UV - azul), tanto para las películas gruesas y las películas delgadas.
- Se fabricaron dispositivos con estructura MIS utilizando películas de SiC_xO_y como capa activa, depositadas por la técnica HFCVD. Los dispositivos presentan cambios de estados resistivos de LRS a HRS y viceversa, atribuidos al fenómeno de conmutación resistiva bipolar y unipolar, evidenciando la capacidad del SiC_xO_y para operar bajo estas características.
- Los dispositivos fabricados sobre sustrato tipo P y N presentaron ruptura dieléctrica permanente bajo estímulo de voltajes alrededor de -35 V a -45 V, respectivamente.
- Se observó que los dispositivos ubicados en la zona 1 (periferia) asociada a menor espesor de la capa activa, presentaron los mejores resultados en conmutación resistiva

representados por menores voltajes de operación y mayor estabilidad en los ciclos de conmutación. Donde la zona 1 presentó menor relación C/O (32.93%) en comparación con la zona 3 centro C/O (50.47%), lo que nos indica que la composición estequiométrica influye en la respuesta eléctrica del material.

- Las vacancias de oxígeno presentes en el SiC_xO_y en los defectos tipo: ODC, Si-NOVs y NBOHC, son propuestos como los generadores de la formación de filamentos conductivos (CF) en la conmutación resistiva bipolar. Ya que cuando el dispositivo se encuentra en LRS las vacancias se ordenan formando el filamento conductivo entre ambos electrodos y cuando el dispositivo pasa a un estado HRS las vacancias son atraídas por el electrodo posterior por efecto del campo eléctrico aplicado y posible recombinación con los iones oxígeno, rompiendo el filamento conductivo.
- La respuesta eléctrica a 5 ciclos de conmutación resistiva en los dispositivos localizados en la zona 1 (periferia) muestran ciclos de conmutación resistiva estables sin daño o ruptura dieléctrica, los cuales permanecen funcional, esto posterior a la aplicación del campo eléctrico.

TRABAJO A FUTURO

- Realizar el depósito de películas de oxycarburo de silicio, variando la concentración de carbono, esto con la finalidad de aumentar la concentración de carbono en las películas, para ello se puede incorporar otro solvente con mayor contenido de carbono.
- Someter a tratamientos térmicos en atmósferas inerte las películas delgadas de oxycarburo de silicio con la finalidad de reestructurar la red y mejorar los caminos conductivos en el dispositivo MIS, además de estudiar si la incorporación de nanocristales favorece la formación de los caminos y reducir los voltajes de operación.
- Estudiar la estabilidad de las películas delgadas de oxycarburo de silicio a largo plazo sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico, con la finalidad de descartar un deterioro o proceso oxidativo. Además de explorar propiedades optoelectrónicas.
- Caracterizar los dispositivos con los mejores resultados de conmutación resistiva a fin de identificar sus características como espesor, composición y la presencia o el descarte de nanocristales existentes a las temperaturas de 521°C.
- Caracterizar la respuesta de los dispositivos MIS, como dispositivos de conmutación resistiva aumentando el número de ciclos, su respuesta a tren de pulsos, para observar un posible comportamiento de potenciación y depreciación sináptica.

Apéndice A

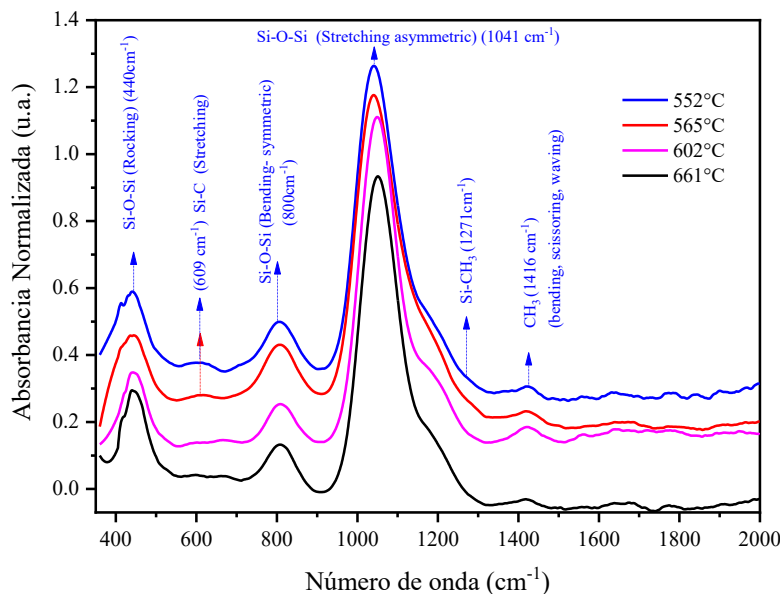


Figura AA.1.- Espectros IR de películas de SiC_xO_y depositadas a bajas temperaturas a) 552 °C, b) 565 °C, c) 602 °C y d) 661 °C.

En la figura AA.1 se presenta los espectros de IR de películas de SiC_xO_y depositadas a temperaturas entre 552°C y 661°C, sobre sustratos tipo p con resistividad de 1-5 Ω/cm . Se observan las principales bandas atribuidas al SiC_xO_y , correspondiente a los modos vibracionales siguientes: $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$ vibración de flexión (rocking) del enlace Si–O–Si, a $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ vibración simétrica de estiramiento (symmetric stretching) del enlace Si–O–Si y a ~ 1030 en 1100 cm^{-1} vibración asimétrica de estiramiento (asymmetric stretching) del enlace Si–O–Si. La banda dominante del espectro (máximo en $\sim 1041 \text{ cm}^{-1}$) es asociada a la formación de enlaces Si–O y al grado de oxidación del material. En 1257 cm^{-1} vibración de estiramiento del enlace Si–CH₃ (Si–C–H) y representa la incorporación de carbono en la matriz del óxido, típica de películas de SiC_xO_y . Además, alrededor de 1416 cm^{-1} – Modo de flexión del grupo CH₂/CH₃ que confirma la presencia de grupos orgánicos residuales o carbono parcialmente enlazado.

Apéndice B

Perfilometría. - La figura AB.2 muestra la evolución del espesor de las películas delgadas de oxycarburo de silicio depositadas a diferentes temperaturas de sustrato (384 °C, 521 °C, 530 °C y 686 °C). Los espesores más bajos se localizan en las películas depositadas a 686 °C, con un valor máximo alrededor de los 200 nm. El espesor aumenta significativamente, alcanzando un máximo de 339 nm para una temperatura de depósito de 521 °C, indicando que el aporte energético extra favorece tanto la reacción de los precursores como la adhesión del material a la superficie. Sin embargo, al elevar aún más la temperatura hasta 686 °C, el espesor vuelve a disminuir a valores cercanos a 200 nm.

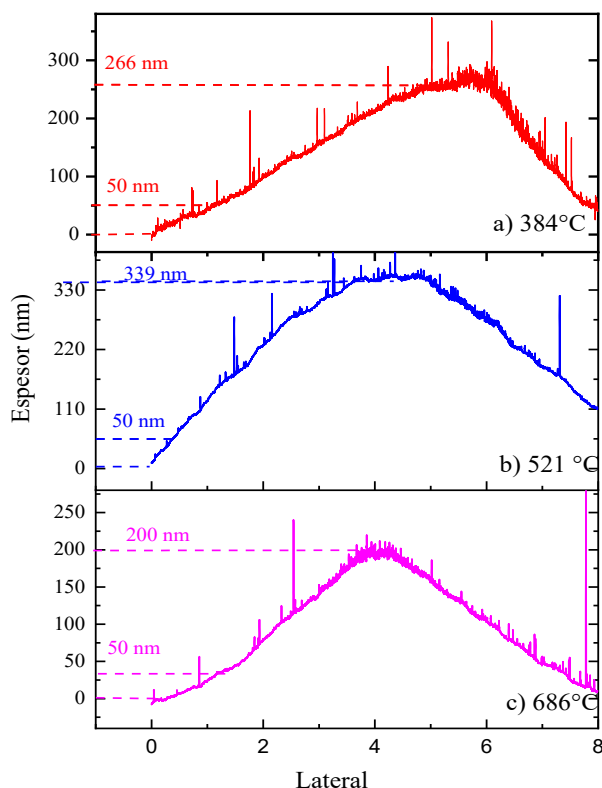


Figura AB.2 Perfilómetro de las películas de SiC_xO_y depositadas a las temperaturas de a) 384 °C, b) 521 °C, y c) 686 °C.

Cabe mencionar que las muestras no son homogéneas en cuanto a la uniformidad de las películas. La evolución del espesor en las muestras presenta un perfil con tendencia de crecimiento gradual con un máximo al centro, seguido de una caída obteniendo espesores muy bajos en las orillas, por debajo de los 50 nm, lo cual es favorable aprovechar en la caracterización eléctrica de los dispositivos MIS. Donde fue posible medir dispositivos con diferentes espesores de capa activa de SiC_xO_y .

Apéndice C

La figura AC.3 muestra la respuesta eléctrica del dispositivo MN2-E1-538, depositada sobre un sustrato tipo N, con un espesor aproximado de 50nm, donde se aprecia conmutación resistiva unipolar, con un V_{set} de 27.85 V y V_{reset} en 10.45 V, utilizando un CC de 5 mA y un paso de 0.05 V. Este comportamiento fue reproducible hasta en tres ciclos consecutivos (no mostrados aquí), mostrando en todos los casos voltajes de set y reset elevados, que resultan inviables para aplicaciones prácticas.

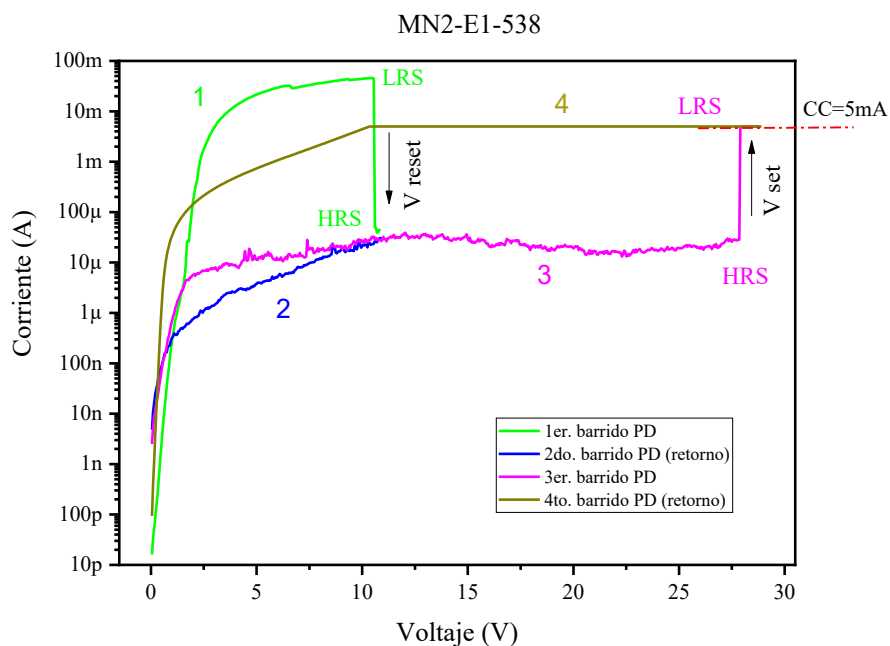


Figura AC.3 Curvas I-V del dispositivo MN2-E1-538, ubicado en la zona 1 - periferia de la muestra depositada a 538°C

REFERENCIAS

- [1] A. Biswas *et al.*, “A mechanically robust, high electrically and low thermally conducting silicon oxycarbide ceramic composite by spark plasma sintering”, *J. Mater. Chem. C Mater.*, vol. 13, no. 29, pp. 15051–15058, Jul. 2025, doi: 10.1039/d5tc00653h.
- [2] L. Yuxuan, W. Ziyu, and L. Sichen, “Prospects for silicon being replaced by other materials in integrated circuit applications”.
- [3] J. Robertson, “High dielectric constant oxides”, Dec. 02, 2004, 2004. doi: 10.1051/epjap:2004206.
- [4] B. Ford, N. Tabassum, V. Nikas, and S. Gallis, “Strong Photoluminescence Enhancement of Silicon Oxycarbide through Defect Engineering”, *Materials*, vol. 10, no. 4, 2017, doi: 10.3390/ma10040446.
- [5] S. Gallis, V. Nikas, H. Suhag, M. Huang, and A. E. Kaloyeros, “White light emission from amorphous silicon oxycarbide (a-SiC_xO_y) thin films: Role of composition and postdeposition annealing”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 8, Aug. 2010, doi: 10.1063/1.3482938.
- [6] V. Nikas *et al.*, “The origin of white luminescence from silicon oxycarbide thin films”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 6, Oct. 2014, doi: 10.1063/1.4865100.
- [7] A. Coyopol *et al.*, “Effect of carbon concentration on optical and structural properties in the transition from Silicon Rich Oxide to SiC_xO_y films formation”, *J. Lumin.*, vol. 246, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.jlumin.2022.118851.
- [8] J. R. Ramos-Serrano *et al.*, “Luminescence Study of Hydrogenated Silicon Oxycarbide (SiC_xO_y:H) Thin Films Deposited by Hot Wire Chemical Vapor Deposition as Active Layers in Light Emitting Devices”, *Inorganics (Basel)*, vol. 12, no. 11, Nov. 2024, doi: 10.3390/inorganics12110298.
- [9] G. Akbar, A. Di Fatta, G. Rizzo, G. Ala, P. Romano, and A. Imburgia, “Comprehensive Review of Wide-Bandgap (WBG) Devices: SiC MOSFET and Its Failure Modes Affecting Reliability”, *Physchem*, vol. 5, no. 1, 2025, doi: 10.3390/physchem5010010.
- [10] M. N. Koryazhkina *et al.*, “Electrical Characteristics of CMOS-Compatible SiO_x-Based Resistive-Switching Devices”, *Nanomaterials*, vol. 13, no. 14, Jul. 2023, doi: 10.3390/nano13142082.
- [11] M. Asif and A. Kumar, “Resistive switching in emerging materials and their characteristics for neuromorphic computing”, May 01, 2022, Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.mtelec.2022.100004.
- [12] L. T. Canham, “Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, no. 10, pp. 1046–1048, Sep. 1990, doi: 10.1063/1.103561.
- [13] J. V. Ryan and C. G. Pantano, “Synthesis and characterization of inorganic silicon oxycarbide glass thin films by reactive rf-magnetron sputtering”, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 25, no. 1, pp. 153–159, Jan. 2007, doi: 10.1116/1.2404688.
- [14] M. Zacharias and P. M. Fauchet, “Blue luminescence in films containing silicon nanocrystals”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 3, pp. 380–382.
- [15] B. Window and N. Savvides, “Unbalanced dc magnetrons as sources of high ion fluxes”, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 4, no. 3, pp. 453–456, May 1986, doi: 10.1116/1.573904.

- [16] A. Biswas *et al.*, “A mechanically robust, high electrically and low thermally conducting silicon oxycarbide ceramic composite by spark plasma sintering”, *J. Mater. Chem. C Mater.*, vol. 13, no. 29, pp. 15051–15058, 2025, doi: 10.1039/D5TC00653H.
- [17] B. Pérez-Román, M. A. Mazo, A. M. del Real, J. Rubio, and F. Rubio-Marcos, “Engineering nitrogen doping of silicon oxycarbide structures through tailored dendritic molecular architectures”, *Mater. Adv.*, vol. 6, no. 21, pp. 8114–8130, 2025, doi: 10.1039/D5MA00503E.
- [18] K. E. González-Flores *et al.*, “Analysis of the conduction mechanisms responsible for multilevel bipolar resistive switching of SiO₂/Si multilayer structures”, *Superlattices Microstruct.*, vol. 137, p. 106347, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.106347>.
- [19] S. Noriega, “Serie -Desarrollo de contenidos”. Colección “Electricidad, electrónica y sistemas de control”, Buenos Aires, Sep. 2006.
- [20] S. M. Sze, *Semiconductor devices, physics and technology*. Wiley, 2003.
- [21] D. A. Neamen, *Semiconductor physics and devices: basic principles*. McGraw-Hill, 2012.
- [22] Y. Taur and T. H. Ning, *Fundamentals of Modern VLSI Devices*, 2nd ed., Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2006. [Online]. Available: <https://www.cambridge.org/core/product/identifier/9780511819971/type/book>
- [23] R. F. Pierret, *Semiconductor Device Fundamentals*. Addison-Wesley. doi: 10.1109/9780470544682.
- [24] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Cengage Learning. doi: 10.1002/9780470544705.
- [25] M. L. Green, E. P. Gusev, R. Degraeve, and E. L. Garfunkel, “Ultrathin (<1 nm) SiO₂ and Si–O–N gate dielectric layers for silicon microelectronics”, *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 5, pp. 2057–2121, doi: 10.1063/1.1385828.
- [26] L. Skuja, M. Hirano, H. Hosono, and K. Kajihara, “Defects in oxide glasses”, *physica status solidi (c)*, vol. 2, no. 1, pp. 15–24, 2005, doi: <https://doi.org/10.1002/pssc.200460102>.
- [27] J. A. Theil, J. G. Brace, and R. W. Knoll, “Carbon content of silicon oxide films deposited by room temperature plasma enhanced chemical vapor deposition of hexamethyldisiloxane and oxygen”, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 12, no. 4, pp. 1365–1370, Jul. 1994, doi: 10.1116/1.579323.
- [28] P. J. Stout and M. J. Kushner, “Monte Carlo simulation of surface kinetics during plasma enhanced chemical vapor deposition of SiO₂ using oxygen/tetraethoxysilane chemistry”, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 11, no. 5, pp. 2562–2571, Sep. 1993, doi: 10.1116/1.578607.
- [29] G. Lucovsky, “The Mott Lecture Atomic structure and thermal stability of silicon suboxides in bulk thin films and in transition regions at Si-SiO interfaces 2”, 1998.
- [30] A. Grill and D. A. Neumayer, “Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization”, *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 10, pp. 6697–6707, Nov. 2003, doi: 10.1063/1.1618358.
- [31] G. D. Sorarù, L. Kundanati, B. Santhosh, and N. Pugno, “Influence of free carbon on the Young’s modulus and hardness of polymer-derived silicon oxycarbide glasses”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 102, no. 3, pp. 907–913, Mar. 2019, doi: 10.1111/jace.16131.
- [32] C. Stabler, E. Ionescu, M. Graczyk-Zajac, I. Gonzalo-Juan, and R. Riedel, “Silicon oxycarbide glasses and glass-ceramics: “All-Rounder” materials for advanced structural and functional applications”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 101, no. 11, pp. 4817–4856, Nov. 2018, doi: 10.1111/jace.15932.

- [33] C. Sugie, A. Navrotsky, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, and G. Mera, “Structure and Thermodynamics of Silicon Oxycarbide Polymer-Derived Ceramics with and without Mixed-Bonding”, *Materials*, vol. 14, no. 15, 2021, doi: 10.3390/ma14154075.
- [34] H. G. Hackbarth *et al.*, “Elucidation of Local Ordering and Atomic-Scale Structure in Polymer-Derived SiOC”, *ACS Omega*, vol. 10, no. 15, pp. 14745–14754, Apr. 2025, doi: 10.1021/acsomega.4c09094.
- [35] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, and G. D. Sorarù, “Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 93, no. 7, pp. 1805–1837, Jul. 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.03876.x.
- [36] J. Li and K. Lu, “Highly Porous SiOC Bulk Ceramics with Water Vapor Assisted Pyrolysis”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 98, no. 8, pp. 2357–2365, Aug. 2015, doi: 10.1111/jace.13634.
- [37] A. Karakuscu, R. Guider, L. Pavesi, and G. D. Sorarù, “White luminescence from sol-gel-derived SiOC thin films”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 12, pp. 2969–2974, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03343.x.
- [38] M. Mazo, M. Colomer, A. Tamayo, and J. Rubio, “Hierarchical porous fluorine-doped silicon oxycarbide derived materials: Physicochemical characterization and electrochemical behaviour”, *Microporous and Mesoporous Materials*, p., 2021, doi: 10.1016/j.micromeso.2021.111604.
- [39] D. Knozowski *et al.*, “Material Design and Optimization of Electrochemical Li-Ion Storage Properties of Ternary Silicon Oxycarbide/Graphite/Tin Nanocomposites”, *Nanomaterials*, vol. 12, p., 2022, doi: 10.3390/nano12030410.
- [40] A. Mazo, A. Caballero, and J. Rubio, “Improved electrical and thermal properties of silicon oxycarbide/spodumene composites”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, p., 2023, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.04.028.
- [41] S. L. Shevchuk and Yu. P. Maishev, “Silicon oxycarbide thin films deposited from vinyltrimethoxysilane ion beams”, *Thin Solid Films*, vol. 492, no. 1–2, pp. 114–117, Dec. 2005, doi: 10.1016/j.tsf.2005.06.086.
- [42] R. G. Closser, D. S. Bergsman, and S. F. Bent, “Molecular Layer Deposition of a Highly Stable Silicon Oxycarbide Thin Film Using an Organic Chlorosilane and Water”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 28, pp. 24266–24274, Jul. 2018, doi: 10.1021/acsami.8b06057.
- [43] L. Skuja, M. Hirano, H. Hosono, and K. Kajihara, “Defects in oxide glasses”, *physica status solidi (c)*, vol. 2, no. 1, pp. 15–24, doi: 10.1002/pssc.200460102.
- [44] R. Salh, “Defect Related Luminescence in Silicon Dioxide Network: A Review”, in *Crystalline Silicon - Properties and Uses*, S. Basu, Ed., London: IntechOpen, p. 8. doi: 10.5772/22607.
- [45] Y. Fukushima, A. Chanthaphan, T. Hosoi, T. Shimura, and H. Watanabe, “Cathodoluminescence study of radiative interface defects in thermally grown SiO₂/4H-SiC (0001) structures”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 26, Jun. 2015, doi: 10.1063/1.4923470.
- [46] H. Bréquel *et al.*, “Systematic Structural Characterization of the High-Temperature Behavior of Nearly Stoichiometric Silicon Oxycarbide Glasses”, *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 13, pp. 2585–2598, Jun. 2004, doi: 10.1021/cm049847a.
- [47] L. Bois, J. Maquet, F. Babonneau, and D. Bahloul, “Structural Characterization of Sol-Gel Derived Oxycarbide Glasses. Study of the Thermal Stability of the Silicon Oxycarbide Phase”, 1995. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [48] Z. Lin *et al.*, “Defect Emission and Optical Gain in SiC_xO_y:H Films”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 27, pp. 22725–22731, Julio 2017, doi: 10.1021/acsami.7b06118.

- [49] J. C. Pérez, “Efecto del tratamiento térmico en las propiedades ópticas y estructurales de películas de Oxidocarburo de silicio (SiC_xO_y) obtenidas por la técnica HFCVD”, M. Tesis, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, 2024.
- [50] A. Coyopol, M. A. Cardona, T. D. Becerril, L. L. Jimenez, and A. M. Sánchez, “Silicon excess and thermal annealing effects on structural and optical properties of co-sputtered SRO films”, *J Lumin*, vol. 176, pp. 40–46, doi: 10.1016/j.jlumin.2016.02.033.
- [51] A. Loni, A. J. Simons, P. D. J. Calcott, and L. T. Canham, “Blue photoluminescence from rapid thermally oxidized porous silicon following storage in ambient air”, *J. Appl. Phys.*, vol. 77, no. 7, pp. 3557–3559, Apr. 1995, doi: 10.1063/1.358587.
- [52] V. Nikas, “The origin of white luminescence from silicon oxycarbide thin films”, *Appl Phys Lett*, vol. 104, no. 6, doi: 10.1063/1.4865100.
- [53] R. Waser and M. Aono, “Nanoionics-based resistive switching memories”, *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 11, pp. 833–840, Nov. 2007, doi: 10.1038/nmat2023.
- [54] L. Chua, “Memristor-The missing circuit element”, *IEEE Transactions on Circuit Theory*, vol. 18, no. 5, pp. 507–519, 1971, doi: 10.1109/TCT.1971.1083337.
- [55] L. O. Chua and S. Mo Kang, “Memristive devices and systems”, *Proceedings of the IEEE*, vol. 64, no. 2, pp. 209–223, 1976, doi: 10.1109/PROC.1976.10092.
- [56] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “The missing memristor found”, *Nature*, vol. 453, no. 7191, pp. 80–83, May 2008, doi: 10.1038/nature06932.
- [57] M. Asif and A. Kumar, “Resistive switching in emerging materials and their characteristics for neuromorphic computing”, May 01, 2022, Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.mtelec.2022.100004.
- [58] F. Zahoor et al., “An overview of critical applications of resistive random-access memory”, *Nanoscale Adv.*, vol. 6, no. 20, pp. 4980–5006, 2024, doi: 10.1039/D4NA00158C.
- [59] J. B. Solans, “Modelización de las características de conducción de dispositivos de conmutación resistiva”, Tesis de maestría, Barcelona, 2017.
- [60] M. Zhu, “A $\text{TaO}_x/\text{TiO}_y$ Bilayer Memristor with Enhanced Synaptic Features for Neuromorphic Computing”, *Adv Electron Mater*, vol. 10, no. 8, doi: 10.1002/aelm.202400008.
- [61] S. H. Jo, T. Chang, I. Ebong, B. B. Bhadviya, P. Mazumder, and W. Lu, “Nanoscale memristor device as synapse in neuromorphic systems”, *Nano Lett.*, vol. 10, no. 4, pp. 1297–1301, Apr. 2010, doi: 10.1021/nl904092h.
- [62] J. Yin, “Adaptive Crystallite Kinetics in Homogenous Bilayer Oxide Memristor for Emulating Diverse Synaptic Plasticity”, *Adv Funct Mater*, vol. 28, no. 19, doi: 10.1002/adfm.201706927.
- [63] M. A. Domínguez, “Implementación de un sistema HFCVD para la obtención de películas dieléctricas luminiscentes de SIOC,” Tesis de licenciatura. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, 2018.
- [64] F. Measurement, “Model FM-1050 Series High Accuracy Flowmeter (150mm) Model FM-1050 Series.” pp. 356–357.
- [65] D. Wit, “Especificaciones Manómetro Seco o Lleno de Glicerina, mod. 2000ss.” p. 1, 2013.
- [66] A. Coyopol, *et al.*, “Strong white light emission from SiC_xO_y films grown by HFCVD technique”, *Opt Mater*, vol. Amst), 99, doi: 10.1016/j.optmat.2019.109551.
- [67] J. Sun, B. Bhushan, and J. Tong, “Structural coloration in nature”, *RSC Adv.*, vol. 3, no. 35, p. 14862, 2013, doi: 10.1039/c3ra41096j.

- [68] B. An et al., “Structural Colors from Ultrathin Lignin Films”, *Adv. Opt. Mater.*, Dec. 2025, doi: 10.1002/adom.202503381.
- [69] G. Frank and H. Köstlin, “Electrical properties and defect model of tin-doped indium oxide layers”, *Applied Physics A*, vol. 27, no. 4, pp. 197–206, 1982, doi: 10.1007/BF00619080.
- [70] J. R. Vig, “UV/Ozone Cleaning of Surfaces”, in *Treatise on Clean Surface Technology: Volume 1*, K. L. Mittal, Ed., Boston, MA: Springer US, 1987, pp. 1–26. doi: 10.1007/978-1-4684-9126-5_1.
- [71] Chenming Hu, “*Modern_Semiconductor_Devices_for_Integra*”, Prentice Hall, 2010.
- [72] A. Dutt, *et al.*, “Silicon Compound Nanomaterials: Exploring Emission Mechanisms and Photobiological Applications”, *Adv Photonics Res*, vol. 4, no. 8, doi: 10.1002/adpr.202300054.
- [73] J. A. Luna-López *et al.*, “FTIR, AFM and PL properties of thin SiO_x films deposited by HFCVD”, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 174, no. 1, pp. 88–92, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.05.005>.
- [74] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, and G. Lucovsky, “Infrared spectroscopic study of SiO_x films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition”, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 4, no. 3, pp. 689–694, May 1986, doi: 10.1116/1.573833.
- [75] W. Niemiec, P. Szczygieł, P. Jeleń, and M. Handke, “IR investigation on silicon oxycarbide structure obtained from precursors with 1:1 silicon to carbon atoms ratio and various carbon atoms distribution”, *J. Mol. Struct.*, vol. 1164, pp. 217–226, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.molstruc.2018.03.046.
- [76] Y. Chen, C. Zou, M. Mastalerz, S. Hu, C. Gasaway, and X. Tao, “Applications of micro-fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in the geological sciences—A Review”, Dec. 18, 2015, MDPI AG. doi: 10.3390/ijms161226227.
- [77] S. Bhaskar, E. W. Awini, K. C. H. Kumar, A. Lale, S. Bernard, and R. Kumar, “Design of nanoscaled heterojunctions in precursor-derived t-ZrO₂/SiOC(N) nanocomposites: Transgressing the boundaries of catalytic activity from UV to visible light”, *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41598-019-57394-8.
- [78] A. B. D. Nandiyanto, R. Ragadhita, and M. Fiandini, “Interpretation of Fourier Transform Infrared Spectra (FTIR): A Practical Approach in the Polymer/Plastic Thermal Decomposition”, *Indonesian Journal of Science and Technology*, vol. 8, no. 1, pp. 113–126, 2023, doi: 10.17509/ijost.v8i1.53297.
- [79] I. A. Pedraza-Chan *et al.*, “Correlation between photoluminescence and radiative defects in silicon oxycarbide films due to the growth temperature effect”, *Opt Mater*, vol. Amst), 155, p. 115923, doi: 10.1016/j.optmat.2024.115923.
- [80] J. R. Ramos, “Preparación y caracterización de películas de oxycarburo de silicio para dispositivos electroluminiscentes”, Tesis de doctorado. Centro de Investigación y de estudios Avanzados del IPN, Unidad Zacatenco, 2020, CDMX.
- [81] C. Y. Kim, S. H. Kim, R. Navamathavan, C. K. Choi, and W. Y. Jeung, “Characteristics of low-k SiOC(–H) films deposited at various substrate temperature by PECVD using DMDMS/O₂ precursor”, *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 2–4, pp. 340–344, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2007.06.097.
- [82] B. Ford, N. Tabassum, V. Nikas, and S. Gallis, “Strong Photoluminescence Enhancement of Silicon Oxycarbide through Defect Engineering”, *Materials*, vol. 10, no. 4, doi: 10.3390/ma10040446.

- [83] J. A. Luna-López *et al.*, “FTIR, AFM and PL properties of thin SiO_x films deposited by HFCVD”, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 174, no. 1, pp. 88–92, doi: doi:
- [84] S. Bhaskar, E. W. Awini, K. C. H. Kumar, A. Lale, S. Bernard, and R. Kumar, “Design of nanoscaled heterojunctions in precursor-derived t-ZrO₂/SiOC(N) nanocomposites: Transgressing the boundaries of catalytic activity from UV to visible light”, *Sci Rep*, vol. 10, no. 1, doi: 10.1038/s41598-019-57394-8.
- [85] Z. Lin, *et al.*, “Defect Emission and Optical Gain in SiC_xO_y:H Films”, *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 9, no. 27, pp. 22725–22731, doi: 10.1021/acsami.7b06118.
- [86] Z. Lin, *et al.*, “Influence of the oxygen content in obtaining tunable and strong photoluminescence from low-temperature grown silicon oxycarbide films”, *J Alloys Compounds*, vol. 633, pp. 153–156, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.02.027.
- [87] V. Michele, E. Marin, A. Boukenter, M. Cannas, S. Girard, and Y. Ouerdane, “Photoluminescence of Point Defects in Silicon Dioxide by Femtosecond Laser Exposure”, *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, vol. 218, no. 15, doi: 10.1002/pssa.202000802.
- [88] A. Karakuscu, R. Guider, L. Pavesi, and G. D. Sorarù, “White luminescence from sol-gel-derived SiOC thin films”, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 12, pp. 2969–2974, Dec. 2009, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03343.x.
- [89] J. J. Avilés Bravo, “Investigación y desarrollo de procesos tecnológicos para la obtención de emisores de luz y guías de onda para la integración en sistemas electrofotónicos”, Tesis de Maestría, Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica, 2019, Puebla.
- [90] L. Zheng, Y.-W. Dai, L.-J. Yu, L. Chen, Q.-Q. Sun, and D. W. Zhang, “SiCOH-based resistive random access memory for backend of line compatible nonvolatile memory application”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 56, no. 4S, p. 04CE10, Apr. 2017, doi: 10.7567/JJAP.56.04CE10.
- [91] M. Idrees *et al.*, “3D printed PC/SiOC@Zn hybrid composite as dendrite-free anode for Zn-Ion battery”, *Nano Energy*, vol. 100, p. 107505, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.nanoen.2022.107505.
- [92] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot, “Redox-Based Resistive Switching Memories – Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges”, *Advanced Materials*, vol. 21, no. 25–26, pp. 2632–2663, Jul. 2009, doi: 10.1002/adma.200900375.
- [93] D. S. Jeong *et al.*, “Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status”, *Reports on Progress in Physics*, vol. 75, no. 7, p. 076502, Jul. 2012, doi: 10.1088/0034-4885/75/7/076502.
- [94] Y. Yang, P. Gao, S. Gaba, T. Chang, X. Pan, and W. Lu, “Observation of conducting filament growth in nanoscale resistive memories”, *Nat. Commun.*, vol. 3, no. 1, p. 732, Mar. 2012, doi: 10.1038/ncomms1737.
- [95] H. Akinaga and H. Shima, “Resistive Random Access Memory (ReRAM) Based on Metal Oxides”, *Proceedings of the IEEE*, vol. 98, no. 12, pp. 2237–2251, Dec. 2010, doi: 10.1109/JPROC.2010.2070830.
- [96] J. J. Yang, D. B. Strukov, and D. R. Stewart, “Memristive devices for computing”, *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 1, pp. 13–24, Jan. 2013, doi: 10.1038/nnano.2012.240.
- [97] J. Xi, X. Chen, H. Li, J. Zhang, and Z. Ji, “Effects of Film Thickness on Resistive Switching Characteristics of ZnO Based ReRAM”, *Adv. Mat. Res.*, vol. 721, pp. 194–198, Jul. 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.721.194.
- [98] J. Robertson *et al.*, “High dielectric constant oxides”, Dec. 2004. doi: 10.1051/epjap:2004206.

- [99] G. Vinuesa *et al.*, “Effect of Dielectric Thickness on Resistive Switching Polarity in TiN/Ti/HfO₂/Pt Stacks”, *Electronics* (Basel), vol. 11, no. 3, 2022, doi: 10.3390/electronics11030479.
- [100] I. Lisovyi, B. Stonio, J. Jasiński, and P. Wiśniewski, “Study of RRAM devices with PECVD silicon-oxide resistive switching layer”, *Solid. State. Electron.*, vol. 229, Nov. 2025, doi: 10.1016/j.sse.2025.109208.
- [101] S. Kim *et al.*, “Dual Functions of V/SiO_x/AlO_y/p++Si Device as Selector and Memory”, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 13, no. 1, p. 252, Dec. 2018, doi: 10.1186/s11671-018-2660-9.
- [102] F. F. Athena, M. P. West, J. Hah, S. Graham, and E. M. Vogel, “Trade-off between Gradual Set and on/off Ratio in HfO_x-Based Analog Memory with a Thin SiO_x Barrier Layer”, *ACS Appl. Electron. Mater.*, vol. 5, no. 6, pp. 3048–3058, Jun. 2023, doi: 10.1021/acsaelm.3c00131.
- [103] X. Chen, G. Wu, and D. Bao, “Resistive switching behavior of Pt/Mg_{0.2}Zn_{0.8}O/Pt devices for nonvolatile memory applications”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 9, Sep. 2008, doi: 10.1063/1.2978158.
- [104] H. Ryu and S. Kim, “Irregular Resistive Switching Behaviors of Al₂O₃-Based Resistor with Cu Electrode”, *Metals* (Basel), vol. 11, no. 4, p. 653, Apr. 2021, doi: 10.3390/met11040653.
- [105] C. Mahata, M. Kang, and S. Kim, ‘Multi-Level Analog Resistive Switching Characteristics in Tri-Layer HfO₂/Al₂O₃/HfO₂ Based Memristor on ITO Electrode’, *Nanomaterials*, vol. 10, no. 10, p. 2069, Oct. 2020, doi: 10.3390/nano10102069.
- [106] Z. Wang *et al.*, “Engineering incremental resistive switching in TaOx based memristors for brain-inspired computing”, *Nanoscale*, vol. 8, no. 29, pp. 14015–14022, 2016, doi: 10.1039/C6NR00476H.
- [107] H. Jiang *et al.*, “Sub-10 nm Ta Channel Responsible for Superior Performance of a HfO₂ Memristor”, *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 28525, Jun. 2016, doi: 10.1038/srep28525.
- [108] T. Shi, R. Yang, and X. Guo, “Coexistence of analog and digital resistive switching in BiFeO₃-based memristive devices”, *Solid State Ion.*, vol. 296, pp. 114–119, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.ssi.2016.09.001.
- [109] A. Morales-Sánchez *et al.*, “Influence of the Si-Layer Thickness on the Structural, Compositional and Resistive Switching Properties of SiO₂/Si/SiO₂ Stack Layers for Resistive Switching Memories”, *Materials*, vol. 18, no. 24, p. 5539, Dec. 2025, doi: 10.3390/ma18245539.
- [110] Z. Shen *et al.*, “Advances of RRAM devices: Resistive switching mechanisms, materials and bionic synaptic application”, Aug. 01, 2020, MDPI AG. doi: 10.3390/nano10081437.

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.- Diagrama de banda de energía prohibida para un semiconductor a) banda de energía prohibida directa y b) banda de energía prohibida indirecta.	10
Figura 1.2.-Estructura de un transistor de efecto de campo tipo MOS [21].	14
Figura 1.3.-Estructura básica de un capacitor MOS.....	14
Figura 1.4.-Estructura de un capacitor de placas paralelas donde se muestra el campo eléctrico y las cargas conductoras.	16
Figura 1.5.- Diagramas de banda para los modos de operación de un capacitor MIS: acumulación, agotamiento e inversión. Fig. a), b) y c) para sustrato tipo P y Fig. d), e) y f) para sustrato tipo N	18
Figura 1.6.-Diagrama de bandas de un capacitor MIS a) tipo N y b) tipo P, en equilibrio.....	19
Figura 1.7.- Nanoestructura de los vidrios de oxycarburo de silicio que muestra la red amorfa de $\text{SiC}_x\text{O}_{2(1-x)}$ y la fase de carbono libre [34].	22
Figura 1.8.-Modelo de la estructura de un defecto tipo Centro E^+ genérico [29], [51].	24
Figura 1.9.-Modelos de estructuras de centros deficientes de oxígeno tipo ODC (I) y ODC(II).	25
Figura 1.10.-Modelo de la estructura de un defecto tipo NBOHC.	26
Figura 1.11.-Modelo de la estructura de un defecto tipo STE y su posible proceso de formación.	27
Figura 1.12.- Línea del tiempo de la historia del Memristor.....	29
Figura 1.13.- Cuarto elemento fundamental pasivo, memristor.	30
Figura 1.14 Ilustración esquemática de diferentes arquitecturas memristor a) Dispositivo de estructura $\text{Pt}/\text{TaO}_x/\text{TiO}_y/\text{Ti}$. b) $\text{Au}/\text{Ta}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TiN}/\text{Ti}$, c) $\text{W}/\text{HfO}_y/\text{HfO}_x/\text{Pt}$ y d) Bicapa de $\text{Ag} + \text{Si}$ más una capa de Si	33
Figura 1.15.-Esquema de una curva I-V de conmutación unipolar [111].	35
Figura 1.16.-Esquema de una curva I-V de conmutación bipolar. (a) El proceso de set ocurre en la polarización positiva y el proceso de reset en negativa, (b) El proceso de set ocurre en la polarización negativa y el proceso de reset en positiva	36
Figura 1.17.-Esquema de una curva I-V de conmutación resistiva de umbral.	36
Figura 1.18.- Sección transversal y característica I-V de (a) un dispositivo MIM de TiO_2 (b) un dispositivo MIM de HfO_2 . (Área de la sección: $200 \times 200 \text{ nm}$).....	37
Figura 1.19.- Formación y ciclo del proceso de conmutación en VCM.	39
Figura 1.20.- Ciclo completo de conmutación bipolar de una VCM tras el proceso de formación. (a) estado OFF (HRS), (b) proceso de set (c) estado ON (LRS), (d) proceso de reset [60].	40
Figura 2.1.-Esquema del sistema HFCVD para la formación de las películas de SiC_xO_y [7].	41
Figura 2.2.- Representación al interior del sistema HFCVD.	42
Figura 2.3.- Diagrama de conexiones del sistema HFCVD [63]	43
Figura 2.4.- Diagrama de conexiones del sistema del sistema HFCVD. a) Vista frontal, b) Vista posterior [54], [66].	45
Figura 2.5.- Mecanismo propuesto para la formación de las películas de SiC_xO_y al interior del sistema HFCVD.	47
Figura 3.1.- Gráfica de temperatura de crecimiento contra tiempo de depósito a diferentes Dfs.	52
Figura 3.2.- Fotografía que ilustra el proceso de depósito de películas en el sistema HFCVD.	52
Figura 3.3.- Secuencia de depósito de las películas de SiC_xO_y , donde cada coloración indica un cambio de espesor y composición.....	55
Figura 3.4.-Gráfica de temperatura vs. tiempo de crecimiento de las películas delgadas de SiC_xO_y	56
Figura 3.5.- Esquema de la estructura MIS fabricada, constituida por un electrodo transparente superior, una capa aislante activa de SiC_xO_y , depositada por HFCVD y semiconductor tipo p.....	58
Figura 3.6.- Diagrama utilizado para la fabricación de la estructura MIS	59
Figura 3.7.- Limpieza de muestras bajo campana y retiro de óxido nativo.	60
Figura 3.8.- Imagen y esquema de la evaporadora térmica para el depósito de contactos de aluminio.....	61

Figura 3.9.- Imagen del sistema sputtering para el depósito del ITO, donde se observa el montaje de las películas y la formación del plasma.....	61
Figura 3.10.- Esquema del proceso de litografía llevado a cabo para la fabricación de la estructura tipo MIS.	63
Figura 3.11.- a) Cuarto amarillo para el proceso de litografía., b) spin coating para la aplicación de resinas, c) alineadora de máscaras.	64
Figura 3.12.- Imagen y esquema del sistema microRIE	65
Figura 3.13.- Imagen de localización de dispositivos, L13	66
Figura 3.14.- Estación de sonda de pruebas eléctricas: a) Microscopio, b) fuente de voltaje marca Keithley, c) micro posicionadores d) Medidor de potencia Thorlabs PM100USB, e) Placa de platina	67
Figura 4.1.- Temperatura de depósito de las muestras de SiC_xO_y en función del espesor y la distancia filamento-sustrato (Dfs).	70
Figura 4.2.- Espectro de IR de películas de SiC_xO_y depositadas a $\sim 988^\circ\text{C}$, 835°C , 804°C y 678°C	71
Figura 4.3.- Espectros de IR deconvolucionados de películas de SiC_xO_y depositadas; a) 988°C y b) 678°C	73
Figura 4.4.- Micrografías SEM de la sección transversal de las muestras a) 988°C y b) 678°C . Análisis EDS de las muestras c) 988°C y d) 678°C	74
Figura 4.5.- Espectros de PL normalizados al espesor de las películas de SiC_xO_y depositadas a diferentes temperaturas: 988°C , 835°C , 804°C y 678°C	76
Figura 4.6.- a) Deconvolución de los espectros PL de las películas de SiC_xO_y depositadas a: a) 988°C , b) 835°C , y c) 678°C . d) Contribución relativa de los defectos en función de la temperatura de depósito: 988°C , 835°C y 678°C	77
Figura 4.7.- Estimación de E_{opt} para películas de SiC_xO_y depositadas: a) 988°C , b) 835°C y c) 804°C	80
Figura 4.8.- Espectro de IR de películas de SRO y SiC_xO_y de bajo espesor para el rango de 350 a 4000 cm^{-1}	83
Figura 4.9.- Espectro de IR de películas de SRO y SiC_xO_y en el rango de 650 a 950 cm^{-1}	83
Figura 4.10.- Espectros de PL de las películas de SiC_xO_y depositadas a las temperaturas de 384°C , 521°C , 530°C y 686°C	85
Figura 4.11.- Espectros de PL de las películas de SiC_xO_y depositadas a 680°C sin tratamiento térmico y de SRO depositadas a 530°C con tratamiento térmico.	86
Figura 4.12.- Deconvolución de espectros de FL de las películas de SiC_xO_y depositadas; a) 384°C , b) 521°C , c) 530°C y d) 686°C	87
Figura 4.13.- Contribución de los defectos en función de la temperatura de depósito 384°C , 530°C y 686°C	88
Figura 4.14.- a) Fotografía real de la muestra P10 de SiC_xO_y b) Imagen SEM de la muestra P10 obtenida por electrones retrodispersados y c) Micrografía SEM superficial de la muestra P10.	89
Figura 4.15.- Micrografía SEM en sección transversal de la muestra P10.	91
Figura 4.16.- Curvas I-V con ruptura dieléctrica de la capa de SiC_xO_y . a) Dispositivo MP2-O5-521 de un espesor aproximado a 50nm , depositado sobre un sustrato tipo P a 521°C . b) Dispositivo MN2-B5-538 de un espesor aproximado de 50 nm , depositado sobre un sustrato tipo N a 538°C	93
Figura 4.17.- Curvas I-V de los dispositivos con capa activa crecida a 384°C	97
Figura 4.18.- Curvas I-V de los dispositivos con capa activa crecida a 521°C	99
Figura 4.19.- Curvas I-V de los dispositivos con capa activa crecida a 686°C	102
Figura 4.20.- Proceso de formación del filamento conductivo para el SiC_xO_y	106
Figura AA.1.- Espectros IR de películas de SiC_xO_y depositadas a bajas temperaturas a) 552°C , b) 565°C , c) 602°C y d) 661°C	112
Figura AB.2 Perfilómetro de las películas de SiC_xO_y depositadas a las temperaturas de a) 384°C , b) 521°C , y c) 686°C	113
Figura AC.3 Curvas I-V del dispositivo MN2-E1-538, ubicado en la zona 1 (periferia) de la muestra depositada a 538°C	115

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.- Posición y energía de emisión de los diferentes defectos radiativos relacionados con la emisión fotoluminiscente de películas a base de silicio.....	27
Tabla 3.1.-Parámetros de depósito de películas gruesas de SiC_xO_y	50
Tabla 3.2.- Películas gruesas de SiC_xO_y	51
Tabla 3.3.- Condiciones de depósito para las películas delgadas.....	54
Tabla 3.4.-Imágenes de las películas delgadas de SiC_xO_y	54
Tabla 4.1.- Características de depósito de las películas de SiC_xO_y y su composición.	71
Tabla 4.2.- Características de depósito y propiedades de las películas de SiC_xO_y a baja temperatura.....	81
Tabla 4.3.- Análisis EDS en 3 puntos de la zona 1 (periferia) para la muestra P10.....	90
Tabla 4.4.- Análisis EDS de 3 puntos de la zona 2 (azul) para la muestra P10	90
Tabla 4.5.- Análisis EDS en 3 puntos de la zona 3 (naranja) para la muestra P10	90
Tabla 4.6.- Dispositivos caracterizados mediante curvas I-V y su localización en el sustrato	94
Tabla 4.7.- Relación de características eléctricas de los dispositivos con conmutación resistiva bipolar.	104
Tabla 4.8.- Tabla comparativa de diferentes materiales óxidos, con el SiC_xO_y y sus resultados en conmutación resistiva [110].	107