



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE CIENCIAS



EFECTO DEL ÓXIDO DE ALUMINIO EN
DISPOSITIVOS DE MEMORIA ORGÁNICOS
REGRABABLES FLEXIBLES BASADOS EN
COMPOSITOS POLÍMERO/NANOTUBOS
DE CARBONO MULTICAPA

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS APLICADAS

PRESENTA:

ISRAEL ATZIN ROSALES GALLEGOS

DIRECTORES DE TESIS:

DRA. MARISOL REYES REYES

DR. ROMAN LOPEZ SANDOVAL

SAN LUIS POTOSÍ, SLP

DICIEMBRE 2020

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD DE LA TESIS

Yo, Israel Atzin Rosales Gallegos, estudiante del Posgrado en Ciencias Aplicadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, como autor de la tesis “Efecto del óxido de aluminio en dispositivos de memoria orgánicos regrabables flexibles basados en compositos polímero/nanotubos de carbono multicapa”, declaro que la tesis es una obra original, inédita, auténtica, personal, que se han citado las fuentes correspondientes y que en su ejecución se respetaron las disposiciones legales vigentes que protegen los derechos de autor y de propiedad intelectual e industrial. Las ideas, doctrinas, resultados y conclusiones a los que he llegado son de mi absoluta responsabilidad.

Resumen

Un dispositivo de memoria orgánico resistivo consta de una o varias capas de materiales poliméricos, que pudiera mezclarse con materiales orgánicos e inorgánicos, intercaladas entre electrodos conductores, generalmente metálicos. Tales dispositivos son capaces de almacenar información, debido a cambios en conductividad del dispositivo, en forma de “1” y “0” tal como lo hace una memoria USB convencional. Estos dispositivos de memoria han venido a competir o inclusive mejorar en ciertas características a aquellos dispositivos basado en silicio. Algunas de las propiedades con las que cuentan los dispositivos basados en materiales orgánicos son su flexibilidad, su bajo costo, la facilidad de fabricación, y el uso de materiales renovables, etc.

En la presente tesis de doctorado desarrollamos la investigación y la fabricación de memorias orgánicas resistivas basadas en nanocompositos de un polímero conductor y nanotubos de carbono. En el capítulo 1 se dará un panorama general de las memorias orgánicas resistivas, iniciando por sus antecedentes, los tipos de memorias, sus mecanismos de funcionamiento, así como las perspectivas a futuro y los alcances que podrán tener este tipo de dispositivos.

En el capítulo 2 se presentaran las características del polímero conductor utilizado en la presente tesis el Poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS), así como de los nanotubos de los de carbono sus métodos de síntesis y aplicaciones. En este capítulo, también se presentaran los resultados obtenidos con el dedopamiento del PEDOT:PSS, publicado en una revisa de circulación internacional, donde el tesista es coautor de este trabajo. En el capítulo 3 se desarrollarán las técnicas de caracterización de los materiales, tanto de las capas orgánicas y los electrodos metálicos, Además, se revisarán algunas técnicas que utilizamos durante la fabricación de los dispositivos de memoria, entre las que se encuentran la deposición por spin coating y la fotolitografía. En el capítulo 4 desarrollamos la investigación que se realizo acerca del efecto de la oxidación del electrodo inferior de aluminio en los dispositivos de memoria que fabricamos utilizando PEDOT:PSS y nanotubos de carbono multicapa funcionalizados, en cuyos resultados obtuvimos que la

capa de oxido que se genera sobre el electrodo inferior, es vital para el funcionamiento del dispositivo, así también presentamos algunas técnicas para controlar esta capa de oxido y no depender de las condiciones ambientales para su formación. En el capítulo 5 se presenta una de nuestras investigaciones más avanzadas, ya que se fabricaron dispositivos de memoria orgánicos flexibles en base a un polímero conductor y nanotubos de carbono multicapa funcionalizados con nitrógeno. Estos dispositivos presentaron características de almacenamiento de información muy interesantes, ya que se pueden escribir y borrar cientos de veces, y pueden ser depositados sobre sustratos de plásticos flexibles, que pueden ser doblados sin perder sus características, y que pueden inclusive retener la información almacenada en ellos por años.

Abstract

A resistive organic memory device consists of one or more layers of polymeric materials, which could be mixed with organic and inorganic materials, sandwiched between conductive electrodes, generally metallic. Such devices can store information, due to changes in the conductivity of the device, in the form of "1" and "0" just as a conventional USB memory does. These memory devices have come to compete or even improve in certain characteristics those devices based on silicon. Some of the properties that devices based on organic materials have are their flexibility, their low cost, the ease of manufacture, and the use of renewable materials, etc.

In this doctoral thesis we develop the research and manufacture of resistive organic memories based on nanocomposites of a conductive polymer and carbon nanotubes. In Chapter 1 an overview of organic resistive memories will be given, starting with their antecedents, the types of memories, their operating mechanisms, as well as prospects and the scope that this type of device may have.

In chapter 2, the characteristics of the conductive polymer used in this thesis, Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) -poly (styrene sulfonate) (PEDOT:PSS), as well as their synthesis methods of the carbon nanotubes and applications, will be presented. In this chapter, the results obtained with the PEDOT:PSS study will also be presented, published in a review of international circulation, where the thesis is a co-author of this work. In chapter 3 the techniques of characterization of the materials, both of the organic layers and the metallic electrodes will be developed. In addition, some techniques that we use during the manufacture of memory devices will be reviewed, among which are spin coating and photolithography. In chapter 4 we developed the research that was carried out on the effect of the oxidation of the lower aluminum electrode in the memory devices that we manufacture using PEDOT:PSS and functionalized multiwall carbon nanotubes, in whose results we obtained that the oxide layer that is generated on the lower electrode, it is vital for the operation of the device, so we also present some techniques to control this oxide layer and not depend on environmental conditions for its formation. Chapter 5 presents one of our most

advanced investigations, as flexible organic memory devices were made based on a conductive polymer and nitrogen-functionalized multiwall carbon nanotubes. These devices had very interesting information storage characteristics, since they can be written and erased hundreds of times, and they can be deposited on flexible plastic substrates, which can be folded without losing their characteristics, and can even retain the information stored in them for years.

Agradecimientos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Materiales Optoelectrónicos del Instituto de Investigación en Comunicación Óptica de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, bajo la dirección de la Dra. Marisol Reyes Reyes y el Dr. Román Lopez Sandoval del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología 372002.

Dedicatoria

Esta tesis se la dedico a mi madre Graciela y a mis hermanos Alex y Jacky

Índice

| | |
|--|------------|
| Resumen | iii |
| Abstract | v |
| Agradecimientos Institucionales | vii |
| Lista de figuras | xi |
| 1. Memorias Orgánicas | 1 |
| 1.1 Introducción | 1 |
| 1.2 Memoria electrónica - Conceptos básicos | 2 |
| 1.2.1 Clasificación de los dispositivos de memoria eléctrica | 5 |
| 1.2.2 Tipos de dispositivos de memoria eléctrica de base orgánica | 14 |
| 1.3 Conclusiones | 19 |
| 1.4 Referencias | 20 |
| 2. PEDOT:PSS y Nanotubos de Carbono..... | 23 |
| 2.1 Introducción | 23 |
| 2.2 PEDOT:PSS | 24 |
| 2.2.1 Introducción | 24 |
| 2.2.2 Estructura molecular y morfológico del PEDOT:PSS | 27 |
| 2.2.3 Propiedades eléctricas | 30 |
| 2.2.4 Propiedades Electrónicas en el PEDOT:PSS | 33 |
| 2.2.5 Luminiscencia en películas PEDOT: PSS dedopadas con DBU | 35 |
| 2.3 Nanotubos de Carbono..... | 40 |
| 2.4 Referencias | 47 |
| 3. Técnicas de Caracterización y Síntesis | 49 |
| 3.1 Introducción | 49 |
| 3.2 Técnicas de Caracterización | 50 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 3.2.1 | Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)..... | 50 |
| 3.2.2 | Espectroscopia infrarroja (IR) | 57 |
| 3.2.3 | Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)..... | 62 |
| 3.2.4 | Microscopia electrónica de materiales. | 69 |
| 3.2.5 | Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)..... | 71 |
| 3.2.6 | Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)..... | 73 |
| 3.2.7 | Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) | 76 |
| 3.3 | Técnicas de síntesis..... | 80 |
| 3.3.1 | Spin Coating | 80 |
| 3.3.2 | Fotolitografía | 81 |
| 4. | Efecto de la oxidación del electrodo inferior de aluminio en dispositivos de memoria orgánicos basados en Al/PEDOT:PSS+f-MWCNTs/Al..... | 85 |
| 4.1 | Introducción..... | 85 |
| 4.2 | Desarrollo experimental..... | 88 |
| 4.3 | Resultados..... | 89 |
| 4.4 | Conclusiones..... | 104 |
| 4.5 | Referencias..... | 105 |
| 5. | Dispositivos de memoria regrabables flexibles basados en compuestos CNTs dopados con nitrógeno/PEDOT:PSS | 108 |
| 5.1 | Introducción..... | 108 |
| 5.2 | Desarrollo experimental..... | 111 |
| 5.3 | Resultados..... | 113 |
| 5.4 | Conclusiones..... | 130 |
| 5.5 | Referencias..... | 131 |
| | Conclusiones generales..... | 134 |
| | Apéndice | 136 |

Lista de figuras

| | | |
|-------|---|----|
| 1.1 | Clasificación de los dispositivos de memoria | 3 |
| 1.2. | Configuraciones OFET..... | 6 |
| 1.3. | Imagen de un dispositivo FeRAM 1T1C..... | 8 |
| 1.4. | Desplazamiento de carga–campo eléctrico | 9 |
| 1.5. | Diagrama esquemático de (a) un dispositivo de memoria de polímero de 3×3..... | 11 |
| 1.6. | Estructura de un dispositivo de memoria de interruptor resistivo..... | 15 |
| 1.7. | Estructura de un dispositivo de memoria molecular..... | 16 |
| 1.8. | Estructura de una PMD..... | 16 |
| 1.9. | Característica corriente-voltaje en forma de N..... | 17 |
| 1.10. | Características corriente-voltaje en forma de S..... | 18 |
| 1.11. | Características corriente-voltaje en forma de O..... | 19 |
| 2.1. | Síntesis y estructura primaria, secundaria y terciaria del PEDOT:PSS..... | 28 |
| 2.2. | Formación de enlaces σ y π | 34 |
| 2.3. | Niveles de energía en la interface PEDOT:PSS-semiconductor..... | 35 |
| 2.4. | Imágenes de PEDOTPSS tratado con DBU..... | 36 |
| 2.5. | Espectro de absorción a la película PEDOT:PSS prístina y tratado con DBU..... | 37 |
| 2.6. | Espectro Raman de la película PEDOT:PSS prístina y tratadas con DBU..... | 38 |
| 2.7. | Espectro FTIR de la película PEDOT:PSS prístina y tratadas con DBU (1:0.1)..... | 39 |
| 2.8. | Estructura del grafito..... | 41 |
| 2.9. | Elementos de la estructura del grafeno..... | 42 |
| 2.10. | Dos fullerenos diferentes. Los hexágonos y pentágonos..... | 43 |
| 2.11. | Imagen de alta resolución de un nanotubo de una sola capa y de paredes múltiples...44 | |
| 2.12. | Simulación de nanotubos de carbono de una sola capa..... | 45 |
| 2.13. | Esquema del montaje para realizar la síntesis por pirólisis..... | 46 |
| 3.1. | Esquema de los componentes básicos de los equipos de UV-VIS..... | 51 |
| 3.2. | Esquema de un instrumento de haz simple y otro de doble haz..... | 55 |
| 3.3. | Espectro infrarrojo de aceite de linaza en unidades de absorbancia..... | 59 |
| 3.4. | Esquema del efecto fotoeléctrico..... | 64 |
| 3.5. | Principales componentes de un espectrómetro fotoeléctrico típico..... | 65 |
| 3.6. | Esquema de microscopio electrónico de barrido..... | 72 |
| 3.7. | Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM)..... | 74 |
| 3.8. | Detección óptica del sensor de fuerza..... | 78 |
| 3.9. | Etapas del spin coating sobre el sustrato..... | 81 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 3.10. | Técnicas de exposición UV | 83 |
| 4.1. | Características I-V de los dispositivos Al/PEDOT:PSS+f-MWCNTs/Al | 92 |
| 4.2. | Los ciclos WRER con periodos de 0.4 segundos de los dispositivos..... | 94 |
| 4.3. | Características de estabilidad de los dispositivos Al/PEDOT:PSS+f-MWCNTs/Al | 95 |
| 4.4. | Voltajes de formado en función del tiempo de tratamiento UVO para los dispositivos Al/PEDOT:PSS+f-MWCNTs/Al..... | 97 |
| 4.5. | Imágenes SEM y 3D-AFM del electrodo inferior de aluminio | 98 |
| 4.6. | Espectro XPS Al 2p de las muestras de aluminio sin y con tratamiento UVO..... | 99 |
| 4.7. | Espectros Raman de películas de PSSH | 102 |
| 4.8. | Mediciones de capacitancia para los dispositivos Al/PEDOT:PSS+f-MWCNTs/Al para diferentes tiempos de tratamiento UVO..... | 103 |
| 5.1. | Diagrama general y fotografía del dispositivo de memoria | 112 |
| 5.2. | Imagen TEM, Espectros FTIR de CNT dopados con nitrógeno y fotografía de BNCNT y EB-NCNT mezclados con isopropanol..... | 115 |
| 5.3. | Espectros XPS C1s y N1s de NCNT | 117 |
| 5.4. | Características IV de memorias Al/PEDOT:PSS/Al y Al/PEDOT:PSS+B-NCNT/Al y memorias Al/PEDOT:PSS+EB-NCNT/Al..... | 119 |
| 5.5. | Características I-V de los dispositivos Au/PEDOT:PSS+EB-NCNT/Al y Al/PEDOT:PSS+EB-NCNT/Au..... | 123 |
| 5.6. | Curvas log (I) vs log (V) para dispositivos Al/PEDOT:PSS + EB-NCNT/Al y Al/PEDOT:PSS + EB-NCNTs/Au..... | 124 |
| 5.7. | Representación esquemática del mecanismo de los dispositivos de memoria..... | 126 |
| 5.8. | Características de retención de dispositivos Al/PEDOT:PSS+EB-NCNTs/Al | 128 |
| 5.9. | Curvas de escritura-lectura-borrado-lectura de dispositivos de memoria Al/PEDOT:PSS+EB-NCNT/Al en el sustrato de vidrio y en el sustrato de PET... | 129 |
| S1. | Fabricación de electrodos inferiores mediante un proceso de fotolitografía..... | 136 |
| S2. | Imágenes de topografía mediante microscopía de fuerza atómica de película de PEDOT:PSS y de PEDOT:PSS+EB-NCNTs | 137 |
| S3. | Deconvolución del espectro C1s XPS de EB-NCNTs y B-NCNTs..... | 137 |
| S4. | Características I-V de dispositivos Al/PEDOT:PSS+EB-NCNT/Al..... | 138 |
| S5. | Características I-V de los dispositivos Al/PEDOT:PSS+EB-NCNTs/Au..... | 139 |
| S6. | Micrografía óptica de deformaciones físicas observadas en el electrodo superior de aluminio de los dispositivos Al/PEDOT:PSS+EB-NCNTs/Al..... | 140 |
| S7. | Imágenes AFM de los electrodos inferiores de Al..... | 140 |

1. Memorias Orgánicas

1.1 Introducción

A medida que se incrementa el desempeño de los aparatos digitales, la complejidad de los dispositivos de almacenamiento de información está aumentando en igual proporción. Los dispositivos de memoria convencionales están implementados sobre circuitos integrados basados en semiconductores, tales como transistores y capacitores. Con el fin de lograr una mayor densidad de almacenamiento de datos y un acceso más rápido a la información, se han venido incluyendo cada vez más componentes en un solo chip. El tamaño característico de los transistores ha disminuido de 130 nm en el año 2000 a 5 nm en este 2020. Los dispositivos semiconductores basados en silicio usados para el almacenamiento de información pierden estabilidad por debajo de los 22 nm y, conforme disminuya el tamaño, disminuirá su habilidad para almacenar y leer individualmente los bits de información por graves problemas de "entrecruzamiento". Por otra parte, el consumo de energía y la generación de calor no deseado son también una creciente preocupación, y la facilidad de dirigirse a unidades de memoria específicas disminuye de manera similar. Por lo tanto, las actuales tecnologías de memoria ya no son capaces de cumplir con los requisitos para el almacenamiento de información de un futuro cercano.

En cuanto al anhelo del surgimiento de nuevas tecnologías de almacenamiento de datos, han aparecido en el escenario de la industria de las tecnologías de la información, memorias de acceso aleatorio ferroeléctrico (FERAM), memorias de acceso aleatorio magnetorresisivas (MRAM), memorias de cambio de fase (PCM), así como memorias orgánico/polímero. En lugar del almacenamiento y recuperación de información mediante la codificación de "0" y "1", usando como medida de la cantidad de carga eléctrica almacenada en los dispositivos de memoria actuales basados en silicio, las nuevas tecnologías se basan en la biestabilidad eléctrica de los materiales, que se da por la modificación en alguna propiedad intrínseca, en respuesta al campo eléctrico aplicado, tales como el magnetismo, la polaridad, la fase, la

conformación y la conductividad. Las ventajas de la memoria electrónica polimérica orgánica incluyen una buena capacidad de procesamiento para su fabricación, diseño molecular a través de la síntesis química, la simplicidad de la estructura del dispositivo, dimensiones miniaturizadas, buena escalabilidad, potencialmente de bajo costo, bajo consumo de energía eléctrica, la propiedad de acceder a múltiples estados de memoria, capacidad de apilamiento 3D y gran capacidad de almacenamiento de datos.

Se han llevado a cabo una gran cantidad de estudios en torno a nuevos materiales poliméricos-orgánicos y diferentes estructuras de dispositivos, para demostrar su desempeño como memoria. En este capítulo se presentará una introducción a los conceptos básicos y la historia de la memoria electrónica, seguido por una breve descripción de las estructuras y mecanismos de conmutación resistiva en los dispositivos de memoria electrónicos englobados en transistores, capacitores y resistencias. Por último, se analizan los retos que se plantean al desarrollo de nuevos dispositivos de memoria electrónica orgánicos.

1.2 Memoria electrónica - Conceptos básicos

El objetivo básico de un dispositivo de memoria es proporcionar un medio para almacenar y acceder a las secuencias de datos digitales binarios de “1” y “0”, como una de las funciones principales (almacenamiento de datos) de las computadoras modernas. Un dispositivo de memoria electrónico es una forma de almacenamiento de datos semiconductor que es de rápida respuesta y compacto en tamaño, puede ser leído y escrito cuando se acopla con una unidad central de procesamiento (CPU, un procesador). En una memoria electrónica convencional basada en silicio, los datos se almacenan basándose en la cantidad de carga eléctrica almacenada en las celdas de memoria. Las memorias electrónicas orgánico/polímero almacenan datos en una forma totalmente diferente, por ejemplo, a partir de diferentes estados de conductividad eléctrica (ON y OFF) en respuesta a un campo eléctrico aplicado. La memoria electrónica orgánico/polímero es probable que sea una alternativa o al menos una tecnología complementaria a las memorias electrónicas convencionales de semiconductores.

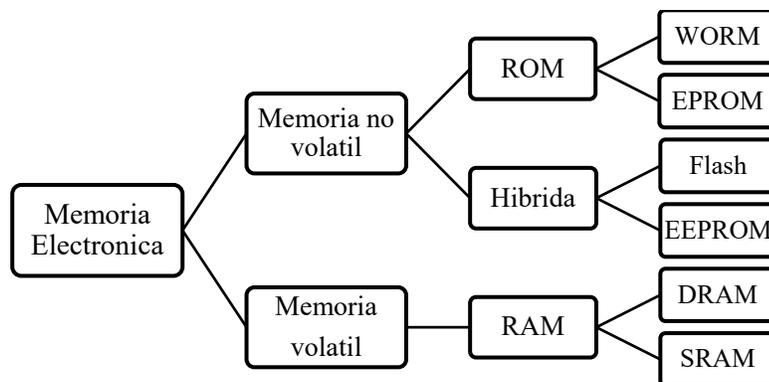


Figura 1.1. Clasificación de los dispositivos de memoria

De acuerdo con el tipo de almacenamiento de información del dispositivo, una memoria electrónica se puede dividir en dos categorías principales: memoria volátil y no volátil. La memoria volátil eventualmente pierde la información almacenada, a menos que se le suministre una cantidad de energía constante o sea actualizada periódicamente mediante un pulso eléctrico. La forma más utilizada de almacenamiento de información principal en nuestros días es la memoria volátil. Como se muestra en la Figura 1.1, la memoria electrónica se puede dividir en subcategorías, tal como memoria de sólo lectura (ROM, read only memory), memoria híbrida, y la memoria de acceso aleatorio (RAM, random access memory). Una memoria ROM sólo es programable de fábrica; los datos se codifican físicamente en el circuito y no se puede reprogramar después de la fabricación. La memoria híbrida permite que los datos sean leídos y reescritos en cualquier momento, es decir son reescribibles. Una memoria RAM requiere que la información almacenada tenga que ser leída y reescrita periódicamente, o sea actualizada, de lo contrario se perderán los datos. Entre estos tipos de memoria electrónica los dispositivos de memoria poliméricos más ampliamente reportados son la memoria de una escritura-muchas lecturas (WORM, write once read many), similar a una memoria ROM, la memoria híbrida no volátil y reescribible (flash), la memoria estática de acceso aleatorio (SRAM, static random access memory) y la memoria dinámica de acceso aleatorio (DRAM, dynamic random access memory).

Un dispositivo de memoria WORM se puede utilizar para almacenar archivos, bases de datos y otros datos masivos donde la información tiene que ser preservada de forma confiable durante un largo período de tiempo. Los CD-Rs, DVD-Rs o dispositivos programables de memoria de sólo lectura (PROM) son ejemplos de memoria WORM. La memoria flash es

otro tipo de memoria electrónica no volátil. A diferencia de la memoria WORM, el estado almacenado puede ser reprogramado eléctricamente y tiene la capacidad de escribir, leer, borrar y mantener el estado almacenado. Por lo tanto, es de naturaleza mutable o regrabable. Debido a su no volatilidad, no se necesita energía para mantener la información almacenada en la memoria flash. La DRAM es un tipo de memoria de acceso aleatorio volátil, que almacena cada bit de datos en un capacitor por separado dentro de un circuito integrado. Ya que los capacitores reales tienen tendencias a la fuga de la carga eléctrica, los datos almacenados finalmente desaparecen a menos que el dispositivo se actualice periódicamente. Debido a este requisito de actualización periódica, es una memoria volátil y dinámica. La volatilidad, tiempo de acceso ultrarrápido a datos y la simplicidad estructural, son promisorios para una alta densidad de datos y un rendimiento de respuesta rápida, por lo que la memoria DRAM es la memoria principal para la mayoría de las computadoras. La SRAM es otro tipo de memoria volátil. El término “estática” lo diferencia de la RAM “dinámica” (DRAM), que esta última debe ser periódicamente actualizada. La SRAM exhibe retención de datos, pero aún es volátil y los datos almacenados finalmente se pierden cuando la memoria permanece en estado OFF. La SRAM es más rápida y confiable que la DRAM común. Debido a su alto costo, la SRAM se utiliza a menudo sólo como una memoria caché.

Algunos de los parámetros más importantes para el rendimiento de una celda de memoria abarcan el tiempo de conmutación entre ambos estados (escribir y borrar), la razón ON/OFF (o ventana de memoria), los ciclos de lectura, y la capacidad de retención. El tiempo de conmutación entre estados influye en la velocidad de la escritura y el acceso a la información almacenada, la razón de corriente ON/OFF define el control de una lectura errónea durante el funcionamiento del dispositivo, siendo necesario un valor alto para que el dispositivo funcione con el mínimo error de que llegue a presentarse debido una mala lectura, mientras que el número de ciclos de lectura y la capacidad de retención se relacionan con la estabilidad y la fiabilidad de los dispositivos de memoria. Para aplicaciones prácticas, otros factores tales como el consumo de energía eléctrica, el costo económico, la simplicidad estructural y la densidad de datos, así como la rigidez mecánica y flexibilidad, son de igual importancia en el diseño y la fabricación de nuevos dispositivos de memoria.

1.2.1 Clasificación de los dispositivos de memoria eléctrica

De acuerdo con la estructura del dispositivo, los dispositivos electrónicos de memoria se pueden dividir en tres categorías principales: transistores, condensadores y resistencias. Con su respectiva capacidad para amplificar señales electrónicas, a almacenar cargas eléctricas, y para producir corrientes eléctricas proporcionales, los dispositivos electrónicos de memoria pueden ser construidos a partir de transistores, condensadores y resistencias.

i. Memoria Electrónica tipo Transistor

Los transistores inorgánicos se utilizan ampliamente en las memorias de semiconductores convencionales. Por ejemplo, se puede integrar un grupo de seis o más transistores de efecto de campo para ensamblar una celda SRAM, mientras que se puede integrar un transistor de puerta flotante para ensamblar una celda de memoria tipo flash. Los transistores orgánicos (incluidos los polímeros) también tienen un gran potencial para aplicaciones de memoria [1-4]. Los dispositivos de memoria de tipo transistor orgánico de efecto de campo (OFET) han atraído un considerable interés de investigación debido a su estructura fácilmente integrada y la lectura no destructiva de un solo transistor [5-7]. Además, la flexibilidad mecánica de los materiales orgánicos los hace compatibles con sustratos plásticos para un diseño de dispositivos livianos y flexibles.

Estructura del Dispositivo

El transistor orgánico hereda sus características de diseño a partir de precursores inorgánicos MOSFET [8,9]. Está compuesta por tres componentes principales: fuente, drenaje y compuerta de electrodos, una capa aislante dieléctrica y una capa de semiconductor activo, como se ilustra en la figura 1.2. Los electrodos pueden ser semiconductores del tipo n- o p-Si, ITO, PEDOT:PSS, Ta, Au, Pt, Al, Cu, Cr u otros metales. Entre estos, los electrodos de oro se utilizan a menudo para OFETs, porque la función de trabajo del oro está cerca del potencial de ionización de muchos materiales poliméricos, lo que conduce a un contacto óhmico en el dispositivo. Un dispositivo de memoria OFET consta de al menos un material polimérico, ya sea en su capa aislante dieléctrica o una capa semiconductor activa o ambos. El dispositivo está generalmente sobre un vidrio, oblea, o un sustrato de plástico. Dentro del

diseño básico MOSFET, hay dos tipos de configuración de dispositivos de contacto: contacto superior e inferior (Figura 1.2 a y b). En el primero, los electrodos de fuente y drenaje están fabricados en una capa de semiconductor preformado, mientras que el último está construido mediante el depósito de los materiales orgánicos sobre los contactos [10].

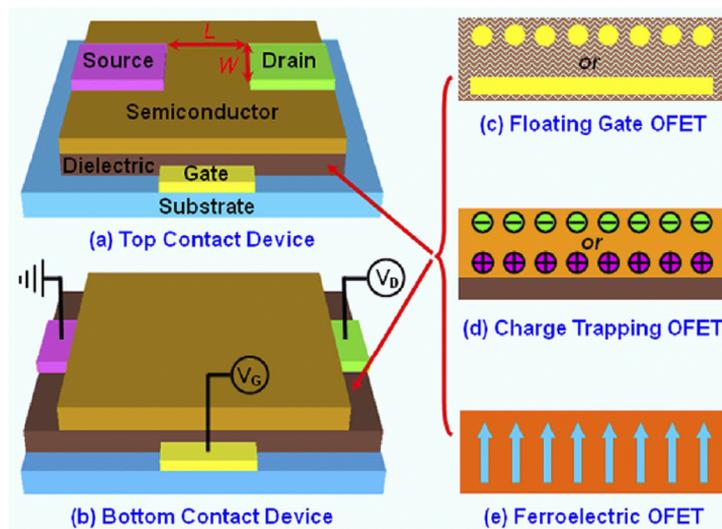


Figura 1.2. Configuraciones OFET: (a) dispositivo de contacto superior y (b) dispositivo de contacto inferior con diferentes capas dieléctricas; (c) OFET de puerta flotante, (d) OFET de captura de carga eléctrica y (e) OFET ferroeléctrico, que exhibe efectos de memoria. La separación entre los electrodos fuente y de drenaje define la longitud del canal (L), el ancho de los electrodos define el ancho del canal (W).

Mecanismo de operación

Un voltaje aplicado a un par de terminales del transistor (ya sea emisor-colector o emisor-base) puede cambiar la corriente que fluye a través de otro par de terminales. El voltaje aplicado entre el emisor y el colector se denomina voltaje de emisor-colector, V_C . La corriente que fluye a través de la película semiconductor desde la fuente al drenaje se denomina corriente de emisor-colector, I_C . Para un semiconductor ligeramente dopado o sin dopar, la concentración de portadores de carga libres en el conducto es muy baja. Cuando $V_B = 0$ V, la I_C es muy baja y el transistor está inicialmente en el estado OFF. Con un aumento en V_B , se puede acumular una capa de cargas eléctricas móviles del emisor en la interfaz entre el semiconductor y el aislante. Debido a la mayor concentración de portadores de carga

eléctrica en el semiconductor, la I_C aumenta significativamente y hace que el transistor cambie al estado ON [11]. El voltaje de umbral de la base (V_{th}) se define como el voltaje necesario para inducir cargas eléctricas móviles, es decir, el voltaje de base al cual la raíz cuadrada de la I_C de saturación comienza a aumentar significativamente. Como alternativa, la memoria de transistor de efecto de campo también se puede operar a V_B constante y V_C cambiante.

Para ser un transistor no volátil para aplicaciones de memoria, la carga eléctrica debe almacenarse o polarizarse en regiones dentro de la capa dieléctrica, o en interfaces entre el contacto de la base y el canal semiconductor. De este modo, se introduce una tensión adicional, mediante almacenamiento de carga eléctrica o polarización, entre la base y el canal semiconductor para alterar la distribución de carga eléctrica en el transistor. Sobre la base de los métodos de almacenamiento de carga eléctrica y polarización en la capa dieléctrica o interfaces, los dispositivos de memoria OFET se pueden dividir en tres categorías: memoria OFET de base flotante, memoria OFET de captura de carga eléctrica y memoria OFET ferroeléctrica.

ii. Memoria Electrónica tipo Capacitor

Los capacitores pueden almacenar cargas eléctricas en los electrodos de dos placas paralelas bajo un campo eléctrico aplicado. Sobre la base de la cantidad de carga eléctrica almacenada en la celda, el nivel de bits (ya sea "0" o "1") puede ser codificado en consecuencia. Cuando el medio entre los electrodos no es más que un dieléctrico, la carga eléctrica almacenada se perderá eventualmente [12]. Por lo tanto, la DRAM usando un capacitor dieléctrico es una memoria volátil, y la información almacenada en la DRAM finalmente se pierde a menos que la carga eléctrica del capacitor se actualice periódicamente. Por otro lado, si el medio es ferroeléctrico en naturaleza, la polarización eléctrica permanente se puede mantener y se puede lograr un tiempo de retención más largo. Un material ferroeléctrico puede mantener la polarización eléctrica permanente. que se puede conmutar repetidamente entre dos estados estables mediante un campo eléctrico externo. Por lo tanto, la memoria sobre la base de capacitores ferroeléctricos (FeRAM) es una memoria no volátil.

La FeRAM no necesita una actualización periódica y mantiene la información en el caso de fallo en la alimentación eléctrica. Materiales ferroeléctricos orgánicos y poliméricos también se pueden utilizar en aplicaciones de DRAM y Feram [13-17].

Estructura del Dispositivo

Se han desarrollado varias estructuras FeRAM incluyendo 1T1C (T-transistor, C-capacitor), [18] 2T2C, [19] 1T2C100 y otros. Las celdas DRAM y FeRAM más simples tienen estructuras similares, tanto en la utilización de 1T1C como los componentes del armado. La figura 1.4a muestra una imagen de un dispositivo de 1T1C FeRAM, mientras que un diagrama de circuito esquemático de la celda se muestra en la Figura 1.3 b [18]. La línea de placa (PL) de un dispositivo FeRAM tiene un nivel de tensión variable para permitir la conmutación de la polarización del capacitor ferroeléctrico. El electrodo superior del capacitor se hace de Pt, Ir o Ru, y el electrodo inferior es Pt/Ti [101]. La interconexión local entre el transistor de acceso y el nodo de almacenamiento del capacitor es TiN. Estos materiales son de refracción y pueden formar óxidos conductores, tales como IrO_x o RuO_x.

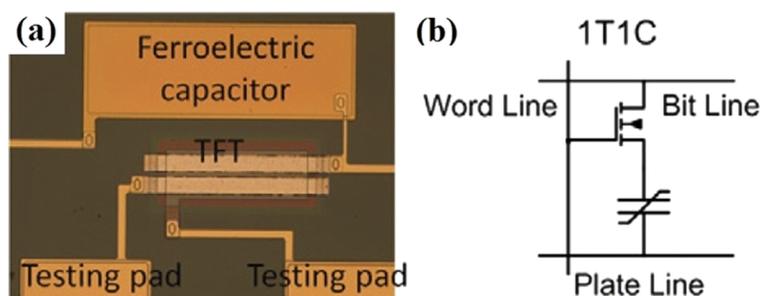


Figura 1.3. (a) Una imagen de un dispositivo FeRAM 1T1C, y (b) esquema del circuito de una celda FeRAM 1T1C típica.

Mecanismo de operación

Los materiales ferroeléctricos presentan un campo de polarización eléctrica mediante cambios de histéresis. Cuando se aplican tensiones de 0 V a +V_{cc}, los estados de polarización cambian desde el punto A a B a C progresivamente. Del mismo modo, los cambios de estado de polarización progresivamente desde el punto D a E a F, con las tensiones aplicadas al pasar de 0 V a V_{cc}. Cuando se aplican tensiones de + V_{cc} a 0 V y de -V_{cc} a 0 V, los cambios de estado de polarización, que se mueven desde el punto C a D y desde el punto F a A,

respectivamente. La cantidad de carga de polarización se puede mantener así, sin invertir su dirección. Por lo tanto, "0" y "1" se puede definir como los dos estados estables, "polarización hacia arriba" y "polarización hacia abajo", para aplicar características ferroeléctricas a una memoria electrónica.

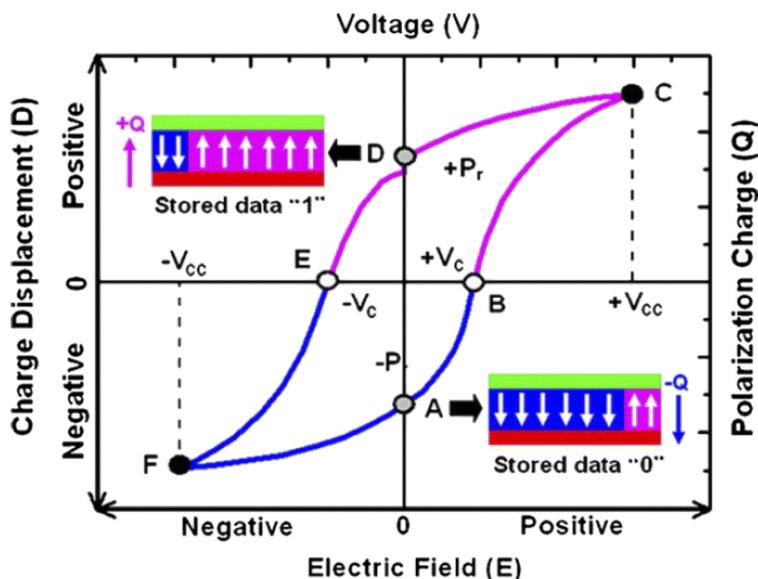


Figura 1.4. Desplazamiento de carga – campo eléctrico (D – E) lazo de histéresis y condiciones de polarización del capacitor ferroeléctrico.

Los datos "1" o "0" se pueden escribir en una celda FeRAM aplicando un voltaje $+V_{cc}$ o $-V_{cc}$ a ambos electrodos del capacitor ferroeléctrico. Por ejemplo, para escribir "0", la línea de palabras (WL) se enciende (lo que significa que el transistor de acceso está encendido), la línea de bits (BL) se mantiene a 0 V y la línea de placa (PL) se cicla desde 0 V a V_{cc} a 0 V. Esto polariza el capacitor ferroeléctrico en el estado "0". Después de escribir, los datos se retienen incluso si el WL seleccionado no se selecciona (lo que significa que el transistor está apagado). Al leer datos "0" o "1" de una celda, antes de seleccionar el WL, el BL debe precargarse a 0 V para retener la condición de alta impedancia. A continuación, se selecciona el WL y se aplica V_{cc} al PL. Para la celda en el estado "0", habrá un cambio de voltaje mínimo en el BL ya que el capacitor no cambia la dirección de polarización. Para la celda en el estado "1", habrá una variación de voltaje más grande en el BL ya que el capacitor cambia la dirección de polarización y la diferencia en la carga de compensación fluye hacia el BL. Al leer el estado "1", la inversión de polaridad hace que los datos se destruyan, creando un

estado "0". Por lo tanto, es necesario que el capacitor sea repolarizado al estado "1" antes de cerrar la WL y pasar a la siguiente operación. Para reescribir el estado "1", el nivel de voltaje BL se establece en V_{cc} y el nivel de voltaje PL se establece en 0 V. Finalmente, el WL se apaga y el estado "1" se almacena nuevamente. Al leer el estado "0", dado que no se produce inversión de polaridad, el dato no se destruye y no se requiere el proceso de reescritura.

iii. Memoria Electrónica Tipo Resistor

Los dispositivos que incorporan materiales resistivos conmutables se clasifican genéricamente como memoria de tipo resistor o memoria resistiva de acceso aleatorio (RRAM). A diferencia de los dispositivos de memoria de transistores y capacitores, la memoria de tipo resistor no requiere una estructura de celda específica (por ejemplo, FET) ni debe integrarse con la tecnología CMOS (semiconductor de óxido de metal complementario). Los dispositivos de memoria de tipo resistor almacenan datos en una forma completamente diferente, por ejemplo, en base a diferentes estados de conductividad eléctrica (estados ON y OFF). La biestabilidad eléctrica generalmente surge de cambios en las propiedades intrínsecas de los materiales, como transferencia de carga eléctrica, cambio de fase, cambio de conformación y reacción de reducción-oxidación (redox), en respuesta a un voltaje o campo eléctrico aplicado.

Estructura del Dispositivo

La memoria electrónica de tipo resistor generalmente tiene una estructura simple, con una película delgada de polímero/orgánico intercalada entre dos electrodos en un sustrato de soporte (vidrio, oblea de silicio, plástico o lámina de metal). La configuración de los electrodos superior e inferior puede ser simétrica o asimétrica, siendo el aluminio, el oro, el cobre, el silicio dopado y el ITO los materiales de electrodo más utilizados. Las estructuras de prueba generalmente consisten en una película delgada depositada por spin coating en el electrodo inferior, por ejemplo, ITO, con los electrodos superiores depositados a través de una máscara de sombra mediante evaporación térmica en una cámara de vacío. El área cubierta por el electrodo superior forma el área del dispositivo activo. La configuración básica de un dispositivo de memoria de prueba se muestra en la Figura 1.5. Las celdas de

memoria individuales se pueden integrar en una matriz de memoria de barras cruzadas (bidimensional o 2D) (Figura 1.5b) y luego apilarse en dispositivos de almacenamiento de datos tridimensionales (3D) (Figura 1.5c). Cada celda de la matriz de memoria 2D o del dispositivo apilado en 3D se puede identificar por sus coordenadas cartesianas únicas. Debido a la estructura simple de dos terminales y la película delgada de polímero/orgánico activo a nanoescala, se puede realizar una alta densidad de almacenamiento de datos en la memoria de polímero/orgánico.

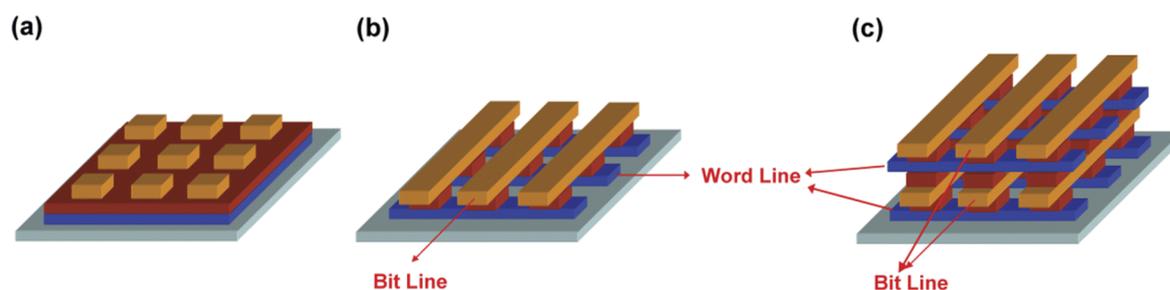


Figura 1.5. Diagrama esquemático de (a) un dispositivo de memoria de polímero de 3×3 , (b) una matriz de memoria de puntos cruzados de 3 (líneas de palabras) \times 3 (líneas de bits) y (c) un dispositivo de memoria apilado de matriz de 3 (capas) \times 3 (líneas de palabra) \times 3 (líneas de bits).

Mecanismo de operación

La memoria de tipo resistor se basa en el cambio de la conductividad eléctrica de los materiales en respuesta a un voltaje aplicado (campo eléctrico). Se han propuesto varios mecanismos para explicar el cambio de conductancia eléctrica en dispositivos de memoria orgánicos/poliméricos. Entre ellos, los mecanismos más ampliamente reportados incluyen la conducción por filamentos, las cargas eléctricas y las trampas espaciales, los efectos de transferencia de carga eléctrica y los cambios conformacionales.

Conducción por filamentos: La conducción por filamentos se utiliza para describir el estado de alta conductividad (ON), donde la corriente está muy localizada en una pequeña fracción del área del dispositivo. Se cree que la conducción por filamentos está normalmente asociada con daños físicos al dispositivo y, por tanto, da como resultado efectos de memoria de dispositivos que son difíciles de controlar y reproducir. Dos tipos de conducción por

filamentos se han reportado ampliamente en las memorias poliméricas, filamentos ricos en carbono y conducción de filamentos metálicos [22]. La primera es causada por la degradación local de las películas poliméricas y solo aumentará la movilidad de los portadores de carga. La última es el resultado de la fusión local, migración o pulverización catódica del metal del electrodo a través de las películas, lo que conduce a un aumento tanto de la movilidad como de la concentración del portador de carga [23].

Cargas eléctricas y trampas espaciales: La conductividad eléctrica intrínseca de los materiales orgánicos y poliméricos es mucho menor que la de los metales. Cuando el contacto entre el electrodo y la película es óhmico, los portadores de carga se inyectarán fácilmente desde el electrodo en la película delgada orgánica y se acumularán cerca de la interfaz para formar una acumulación de carga eléctrica espacial. La repulsión electrostática entre cargas eléctricas individuales puede filtrar el campo eléctrico aplicado y limitar aún más la inyección de carga eléctrica en la película [24]. En consecuencia, se observa histéresis en las características de corriente-voltaje ($I-V$) de la película. Las cargas eléctricas espaciales en los materiales pueden surgir de varias fuentes, como la inyección de electrodos de portadores de carga, dopantes ionizados en regiones de agotamiento interfacial y acumulación de iones móviles en interfaces electrodo/película orgánica. Las características de capacitancia-voltaje ($C-V$) también pueden mostrar histéresis que surgen de cargas eléctricas espaciales [25]. El comportamiento histérico, ya sea en características $I-V$ o $C-V$, puede utilizarse para crear dispositivos de almacenamiento de datos. Un dispositivo se puede programar aplicando un pulso de voltaje para escribir un estado y leer midiendo la corriente del dispositivo bajo un voltaje de prueba pequeño.

Cuando hay trampas presentes en la mayor parte del material o en las regiones de interfaz, la movilidad del portador de carga se reducirá significativamente. Las moléculas de oxígeno absorbidas en películas orgánicas, las estructuras donadoras-aceptoras intramoleculares [26] y las nanopartículas metálicas o semiconductoras [27] pueden actuar como centros de captura de carga. A medida que se inyecta un mayor número de portadores de carga con voltaje creciente, las trampas en la película delgada orgánica se llenan gradualmente. Cuando todas las trampas se llenan finalmente, los portadores de carga recién inyectados ya no se verán afectados por las trampas completamente llenas. Se observa un aumento brusco de la

corriente y la transición del estado OFF al estado ON está relacionada con el nivel de ocupación de las trampas de carga. La corriente está limitada por la reexcitación (eliminación de trampas) de los portadores atrapados en el estado de trampa llena [28]. Tanto las cargas eléctricas como las trampas espaciales juegan un papel importante en los procesos electrónicos y el comportamiento de conmutación de los dispositivos electrónicos orgánicos [29].

Efectos de transferencia de carga eléctrica: Un complejo de transferencia de carga eléctrica (CT) se define como un complejo donador-aceptor de electrones (D-A), caracterizado por una transición electrónica a un estado excitado en el que se produce una transferencia parcial de carga eléctrica desde la mitad donante a la mitad aceptora. La conductividad de un complejo de CT depende de la unión iónica entre los componentes D-A [30]. Si el donante se caracteriza por un tamaño pequeño y un potencial de ionización bajo, se forma una sal fuertemente iónica y una transferencia completa de la carga eléctrica (o con el valor del grado CT, $\delta > 0.7$) se produce desde el donante hasta el aceptor, lo que hace que la sal iónica sea aislante. Cuando el donante es muy grande y tiene un alto potencial de ionización, se forma un sólido molecular neutro ($\delta < 0.4$), que también es aislante. Si el donante tiene un tamaño y potencial de ionización medio, tiende a formar una sal débilmente iónica con el aceptor, que posee CT incompleta ($0.4 < \delta < 0.7$) y por lo tanto es potencialmente conductora. La formación de un complejo CT conductivo se puede emplear para diseñar dispositivos electrónicos moleculares. Se han explorado muchos sistemas de TC orgánicos, incluidos los complejos organometálicos, complejos poliméricos basados en alótropos de carbono (fullereno, nanotubos de carbono y grafeno), complejos poliméricos de nanopartículas de oro y polímeros simples con estructuras intramoleculares D – A para aplicaciones de memoria [32– 35].

Cambios conformacionales: La conformación espacial de un material puede afectar significativamente la distribución de la densidad de electrones dentro de la macromolécula y/o la conjugación π del sistema, controlando así efectivamente la conductividad eléctrica del material. La biestabilidad eléctrica que surge de los cambios conformacionales inducidos por el campo eléctrico se ha reportado en materiales orgánicos y poliméricos [36-38]. Por ejemplo, los polímeros que contienen carbazol son capaces de exhibir cambios

conformacionales inducidos por el campo eléctrico a través de rotaciones de grupos carbazol orientados al azar para formar una disposición más regioregular para facilitar la deslocalización y el transporte de los portadores de carga [117]. Una transición en la conformación molecular de los restos de antraceno puede ajustar los niveles de energía de los polímeros que contienen antraceno y mejorar la recombinación de la carga eléctrica [38]. Se han insertado moléculas de bifenilo o bipyridina sustituidas como el material activo entre un par de electrodos metálicos, para controlar la conducción longitudinal en respuesta a un campo eléctrico aplicado [39,40]. El mecanismo de operación se basa en la acción de un campo eléctrico perpendicular a la unión anillo-anillo sobre el ángulo de torsión y, como consecuencia, la conjugación entre anillos. Con la inclusión de sustituyentes adecuados en los anillos aromáticos, el campo eléctrico transversal puede aumentar el ángulo dihedral y así cambiar la conformación de una en la que los electrones pueden fluir libremente de lado a lado, a una en la que este flujo se ve obstaculizado. Como resultado, se varía la conductancia de la molécula, proporcionando un medio para el almacenamiento potencial de datos.

Para comprender mejor la transición del dispositivo del estado OFF al estado ON, los datos de densidad de corriente-voltaje en ambos estados se pueden ajustar a modelos teóricos. Se han propuesto varios mecanismos para explicar la generación, atrapamiento y transporte de portadores de carga en dispositivos de memoria orgánicos y poliméricos [41].

1.2.2 Tipos de dispositivos de memoria eléctrica de base orgánica

Es posible caracterizar los dispositivos de memoria orgánica (OMD) que han aparecido hasta ahora en las publicaciones y la literatura en una de tres categorías amplias:

- (a) dispositivos de interruptor resistivo y WORM (una escritura, muchas lecturas),
- (b) dispositivos de memoria molecular, y
- (c) dispositivos de memoria de polímero (PMD).

Sin embargo, debe entenderse que estas categorías no son de ninguna manera excluyentes entre sí, con grandes áreas entre ellas donde algunos dispositivos demostrados pueden caer en dos (o posiblemente incluso en las tres) categorías.

(a) Dispositivos de interruptor resistivo y WORM

Estos dispositivos ofrecen potencialmente la estructura de dispositivo más simple, que consiste en una matriz de puntos cruzados de electrodos superior e inferior, separados por un material resistivo como se muestra en la figura 1.6. Cada lugar donde se cruzan los electrodos superior e inferior es una celda de memoria.

Dependiendo del material del que consta la capa resistiva, puede cambiar de dos maneras cuando se aplica un pulso de voltaje a través de la celda. El primer tipo de dispositivo producirá un cortocircuito entre los electrodos, lo que dará una resistencia menor que el estado original, mientras que el segundo tipo actúa como un fusible fundido, lo que proporcionará una resistencia mayor que el dispositivo original.

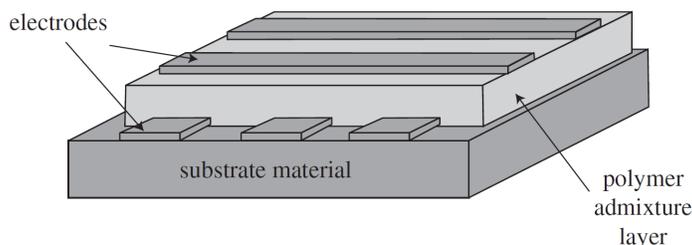


Figura 1.6. Estructura de un dispositivo de memoria de interruptor resistivo.

(b) Memorias moleculares

En una memoria molecular, una monocapa de moléculas se intercala entre una matriz de puntos cruzados de electrodos superior e inferior, como se muestra en la figura 1.7, con las moléculas empaquetadas de una manera muy ordenada, por lo que un extremo de la molécula está conectado eléctricamente al electrodo inferior y el extremo opuesto de la molécula están conectados al electrodo superior. La deposición de Langmuir-Blodgett (LB) es ideal para depositar la capa molecular en estos dispositivos.

Al aplicar un voltaje entre los electrodos, se altera la conductividad de las moléculas, permitiendo que los datos se almacenen de manera no volátil. A continuación, el proceso se

puede invertir y los datos se pueden borrar aplicando un voltaje de polaridad opuesta a la celda de memoria.

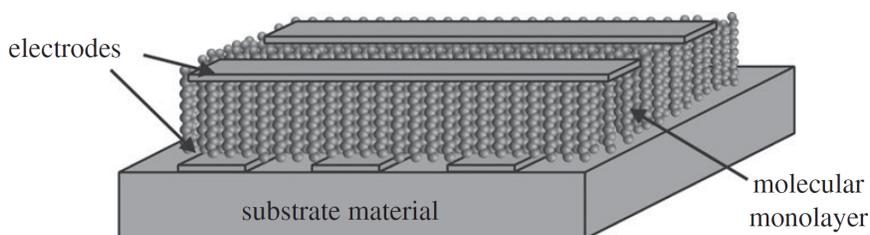


Figura 1.7. Estructura de un dispositivo de memoria molecular.

(c) Dispositivos de memoria poliméricos

Los PMD también consisten en una capa de material orgánico intercalada entre una matriz de puntos cruzados de electrodos superior e inferior. Sin embargo, en esta estructura, la capa orgánica consiste en una mezcla de moléculas y/o nanopartículas introducidas deliberadamente en una matriz de polímero orgánico, como se ilustra en la figura 1.8. La deposición de la capa orgánica generalmente se realiza mediante el método de spin coating (o por dip coating), disolviéndose todos los materiales constituyentes necesarios en un disolvente, que luego se deposita sobre el sustrato. A medida que el disolvente se evapora, se deposita una fina película de material en la región de decenas a cientos de nanómetros de espesor en la capa inferior de los electrodos. Los electrodos superiores se depositan luego como paso final. Luego, la conductividad de la capa orgánica se cambia aplicando un voltaje a través de la celda de memoria, lo que permite almacenar datos.

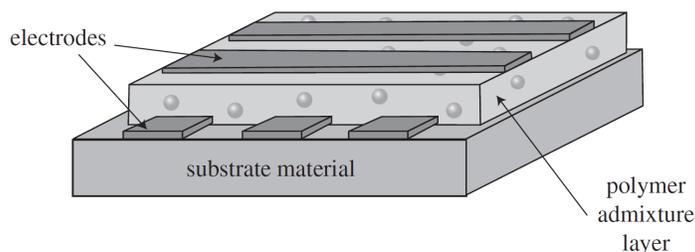


Figura 1.8. Estructura de una PMD.

Antes de emprender una discusión en profundidad del trabajo anterior, es prudente agregar una breve descripción de las formas generales que se han reportado en las características de corriente-voltaje (I-V) de las OMD, para permitir al lector visualizar la descripción de los términos utilizados. En la mayoría de los OMD, la biestabilidad de los dispositivos se demuestra investigando las características I-V y mostrando que, para un voltaje de lectura dado, existen dos estados de conductividad diferentes y, por lo tanto, dos respuestas de corriente diferentes. La mayor parte de las características I-V publicadas hasta ahora se pueden agrupar en una de tres formas generales, a saber, en forma de N, en forma de S y en forma de O.

Las características en forma de N (ilustradas en la figura 1.9) se caracterizan por una corriente baja hasta un cierto voltaje umbral (V_T ; región 1), donde se hace evidente un aumento repentino de la corriente de hasta varios órdenes de magnitud (región 2). Si luego se reduce el voltaje, el dispositivo permanece en este estado de alta conductividad y tiene una alta respuesta de corriente (región 3). Sin embargo, si se aplican voltajes superiores a V_T , está presente un fenómeno conocido como resistencia negativa controlada por voltaje (VCNR), donde un aumento de voltaje conduce a una reducción de la corriente (región 4). Voltajes más altos que la región VCNR una vez más devuelven el dispositivo a su estado de baja conductividad. Estos dispositivos responden simétricamente a los voltajes aplicados, por lo que la aplicación de voltajes negativos tiene el mismo efecto que los voltajes positivos.

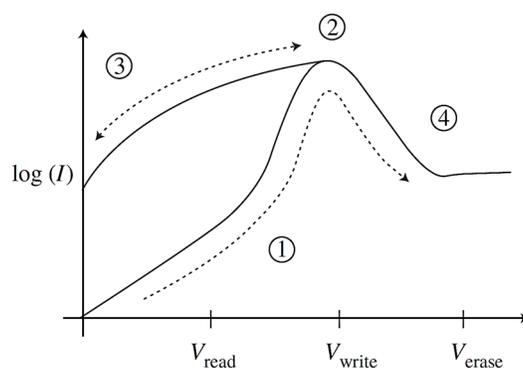


Figura 1.9. Característica corriente-voltaje en forma de N.

Las características I-V en forma de S son similares a las características en forma de N con respecto al aumento repentino de la corriente a un voltaje V_T ; sin embargo, estos gráficos

no muestran la región VCNR y, en cambio, la corriente continúa aumentando con el voltaje aplicado. Son posibles tanto características simétricas como asimétricas, con dispositivos simétricos (figura 1.10a) que cambian al estado ON con un VT de cualquier polaridad. Algunos dispositivos vuelven al estado OFF cuando el voltaje se reduce a cero, lo que los convierte en memorias volátiles, mientras que en otros solo se necesita un voltaje muy pequeño de la polaridad opuesta para apagar estos dispositivos. Con dispositivos asimétricos (figura 1.10b), el estado ON se mantiene cuando se reduce el voltaje, y se necesita un voltaje negativo para volver al estado de baja conductividad.

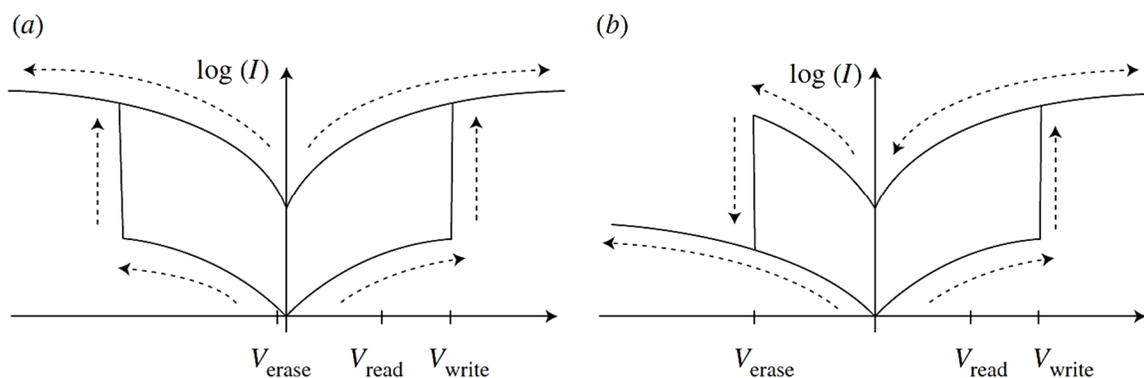


Figura 1.10. (a) Características corriente-voltaje simétricas en forma de S y (b) asimétricas en forma de S.

El tipo final, las características de la forma de O, no muestra ningún aumento abrupto de corriente a un voltaje específico, sino que muestra un bucle de histéresis simple. La Figura 1.11 demuestra esto, mostrando un bucle de histéresis en sentido antihorario para un voltaje positivo aplicado; sin embargo, este bucle también puede ser en el sentido de las agujas del reloj, es decir, el voltaje de escritura puede aumentar o disminuir la conductividad según el dispositivo estudiado.

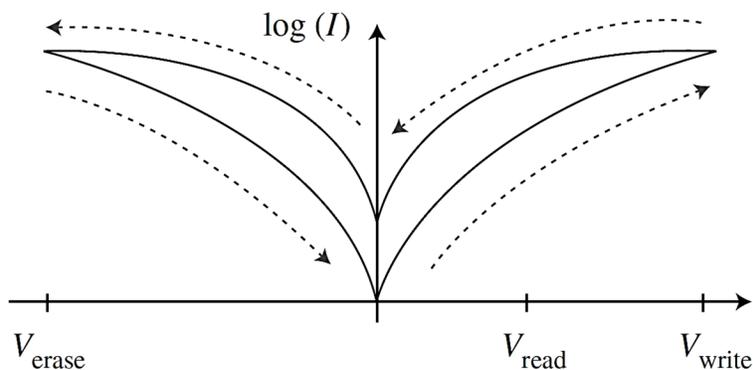


Figura 1.11. Características corriente-voltaje en forma de O.

1.3 Conclusiones

La investigación sobre nuevos materiales de memoria, estructuras y mecanismos de dispositivo se encuentra actualmente en una etapa de crecimiento rápido, ya que se reconoce que los dispositivos de memoria eléctrica de base orgánica puede ser una alternativa o tecnología complementaria a las tecnologías de memoria convencionales que enfrenta el problema de la miniaturización de micro a nanoescala. Mediante el uso de materiales orgánicos/poliméricos como medios de almacenamiento, se pueden fabricar con especial facilidad dispositivos de memoria flexibles y miniaturizados con estructura sencilla a través del procesamiento de una solución. Más importante aún, las propiedades electrónicas de los materiales orgánicos/poliméricos, y por lo tanto el rendimiento del dispositivo, se pueden adaptar a través de síntesis química o diseño molecular. En este capítulo se proporciona una introducción a los conceptos básicos, historia, estructuras de dispositivos de conmutación y los efectos asociados con la memoria orgánico/polímero, y sistemáticamente resume los últimos avances en materiales con memoria orgánico/polímero y el rendimiento del dispositivo.

Aunque los avances significativos se han hecho en el campo de la memoria electrónica polímero/orgánico durante la última década, sigue siendo en la etapa temprana del desarrollo en comparación con los dispositivos inorgánicos comercialmente viables. Los retos

inmediatos que enfrentan los dispositivos electrónicos de memoria orgánicos son la fabricación de dispositivos de película delgada orgánicos con conmutación reproducible y propiedades de transporte, y su integración en dispositivos de memoria direccionable. Las relaciones entre la estructura de los materiales, los parámetros del dispositivo y los fenómenos eléctricos de transición debe ser analizada más para entender la física de estado sólido y la electrónica. Se necesitarán mejoras en el diseño de materiales y métodos de preparación, y las mejoras en las técnicas de fabricación de dispositivos, caracterización y de integración para avanzar en la tecnología de memorias orgánicas. A pesar de los grandes desafíos que enfrentan los dispositivos de memoria, las memorias electrónicas polímero/orgánica resultan ser una de las tecnologías electrónicas más prometedoras del siglo 21.

1.4 Referencias

- [1] H. Jiang, H. Zhao, K. K. Zhang, X. Chen, C. Kloc and W. Hu, *Adv. Mater.*, 2011, 23, 5075.
- [2] H. C. Chang, C. L. Liu and W. C. Chen, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23, 4960.
- [3] Y. C. Chiu, C.-L. Liu, W.-Y. Lee, Y. Chen, T. Kakuchi and W. C. Chen, *NPG Asia Mater.*, 2013, 5, e35.
- [4] Y. H. Chou, Y. C. Chiu and W. C. Chen, *Chem. Commun.*, 2014, 50, 3217 .
- [5] H. C. Chang, C. L. Liu and W. C. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5, 13180.
- [6] P. Z. Jian, Y. C. Chiu, H. S. Sun, T. Y. Chen, W. C. Chen and S. H. Tung, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6, 5506.
- [7] A. D. Yu, W. Y. Tung, Y. C. Chiu, C. C. Chueh, G. S. Liou and W. C. Chen, *Macromol. Rapid Commun.*, 2014, 35, 1039 .
- [8] A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, M. M. Ling, S. Liu, R. J. Tseng, C. Reese, M. E. Roberts, Y. Yang, F. Wudl and Z. Bao, *Nature*, 2006, 444, 913.
- [9] C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva, J. L. Bredas, P. C. Ewbank and K. R. Mann, *Chem. Mater.*, 2004, 16, 4436.

- [10] Y. M. Sun, Y. Q. Liu and D. B. Zhu, *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 53 .
- [11] K. J. Baeg, Y.-Y. Noh, J. Ghim, S.-J. Kang, H. Lee and D.-Y. Kim, *Adv. Mater.*, 2006, 18, 3179.
- [12] J. C. Scott and L. D. Bozano, *Adv. Mater.*, 2007, 19, 1452.
- [13] K. Asadi, D. M. De Leeuw, B. De Boer and P. W. M. Blom, *Nat. Mater.*, 2008, 7, 547.
- [14] Z. Hu, M. Tian, B. Nysten and A. M. Jonas, *Nat. Mater.*, 2009, 8, 62-67.
- [15] A. K. Tripathi, A. J. J. M. van Breemen, J. Shen, Q. Gao, M. G. Ivan, K. Reimann, E. R. Meinders and G. H. Gelinck, *Adv. Mater.*, 2011, 23, 4146.
- [16] M. A. Khan, U. S. Bhansali and H. N. Alshareef, *Adv. Mater.*, 2012, 24, 2165.
- [17] M. A. Khan, U. S. Bhansali, M. N. Almadhoun, I. N. Odeh, D. Cha and H. N. Alshareef, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24, 1372.
- [18] D. Mao, I. Mejia, A. L. Salas-Villasenor, M. Singh, H. Stiegler, B. E. Gnade and M. A. Quevedo-Lopez, *Org. Electron.*, 2013, 14, 505.
- [19] J. T. Evans and R. Womack, *IEEE J. Solid-State Circuits*, 1988, 23, 1171.
- [20] S. M. Yoon and H. Ishiwara, *IEEE Trans. Electron Devices*, 2001, 48, 2002.
- [21] H. Kohlstedt, Y. Mustafa, A. Gerber, A. Petraru, M. Fitsilis, R. Meyer, U. Bottger and R. Waser, *Microelectron. Eng.*, 2005, 80, 296 .
- [22] W. L. Kwan, B. Lei, Y. Shao and Y. Yang, *Curr. Appl. Phys.*, 2010, 10, E50.
- [23] W. Hwang and K. C. Kao, *J. Chem. Phys.*, 1973, 58, 3521.
- [24] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley and D. G. Lidzey, *J. Appl. Phys.*, 1997, 82, 6326.
- [25] H. S. Majumdar, A. Bandyopadhyay and A. J. Pal, *Org. Electron.*, 2003, 4, 39.
- [26] L. Li, Q.-D. Ling, S.-L. Lim, Y.-P. Tan, C. Zhu, D. S. H. Chan, E.-T. Kang and K. G. Neoh, *Org. Electron.*, 2007, 8, 401.
- [27] L. D. Bozano, B. W. Kean, M. Beinhoff, K. R. Carter, P. M. Rice and J. C. Scott, *Adv. Funct. Mater.*, 2005, 15, 1933.
- [28] T. Ouisse and O. Stephan, *Org. Electron.*, 2004, 5, 251.
- [29] D. M. Taylor *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 2006, 13, 1063.
- [30] A. Dei, D. Gatteschi, C. Sangregorio and L. Sorace, *Acc. Chem. Res.*, 2004, 37, 827.
- [31] J. B. Torrance *Acc. Chem. Res.*, 1979, 12, 79.

- [32] Q. D. Ling, Y. Song, S. J. Ding, C. X. Zhu, D. S. H. Chan, D. L. Kwong, E. T. Kang and K. G. Neoh, *Adv. Mater.*, 2005, 17, 455.
- [33] X.-D. Zhuang, Y. Chen, G. Liu, P.-P. Li, C.-X. Zhu, E.-T. Kang, K.-G. Neoh, B. Zhang, J.-H. Zhu and Y.-X. Li, *Adv. Mater.*, 2010, 22, 1731.
- [34] B. Zhang, G. Liu, Y. Chen, L.-J. Zeng, C.-X. Zhu, K.-G. Neoh, C. Wang and E.-T. Kang, *Chem.–Eur. J.*, 2011, 17, 13646.
- [35] B. Zhang, Y.-L. Liu, Y. Chen, K.-G. Neoh, Y.-X. Li, C.-X. Zhu, E.-S. Tok and E. T. Kang, *Chem.–Eur. J.*, 2011, 17, 10304 —10311.
- [36] D. He, H. Zhuang, H. Liu, H. Li and J. Lu, *J. Mater. Chem. C*, 2013, 1, 7883.
- [37] S. L. Lim, Q. Ling, E. Y. H. Teo, C. X. Zhu, D. S. H. Chan, E.-T. Kang and K. G. Neoh, *Chem. Mater.*, 2007, 19, 5148.
- [38] D. Ma, M. Aguiar, J. A. Freire and I. A. Hummelgen, *Adv. Mater.*, 2000, 12, 1063.
- [39] I. Cacelli, A. Ferretti, M. Girlanda and M. Macucci, *Chem. Phys.*, 2007, 333, 26.
- [40] I. Cacelli, A. Ferretti, M. Girlanda and M. Macucci, *Chem. Phys.*, 2006, 320, 84.
- [41] D. Prime and S. Paul. Overview of organic memory devices. *Phil. Trans. R. Soc. A* 2009 367, 4141-4157

2. PEDOT:PSS y Nanotubos de Carbono

2.1 Introducción

El siglo XXI ha traído consigo a la mejora de la calidad de vida gracias al desarrollo de un grupo amplio de materiales con diversas propiedades físicas, químicas y morfológicas que presentan y a la amplia gama de aplicaciones que tienen. Nuevos materiales entendidos en el sentido más amplio, desde el corazón sofisticado de los potentes celulares actuales, hasta los aditivos de las comidas precocinadas que han permitido un cambio radical en la industria alimentaria, pasando por lentes ultraligeros cuyo peso apenas son sentidos sobre la nariz. Pero este avance tecnológico, llevado cada vez más al límite, tiene su contrapartida. Los materiales se fuerzan al máximo para proporcionar todas estas ventajas y se desea que no fallen. Por ejemplo, no se quiere que el celular, del que varias personas se han vuelto altamente dependientes, se congele en el momento más inoportuno. Así también, no se quiere que los lentes se rompan, aunque se han golpeados repetidamente. Y, sobre todo, no se quiere que los alimentos lleguen a envenenar a las personas por un uso inapropiado de los aditivos alimentarios. La inspección de todas estas características pasa por un análisis y caracterización de los materiales que permita un control adecuado de su calidad, para asegurarnos de que cumplen las propiedades deseadas, y que, al mismo tiempo, nos permita determinar las causas de porqué un determinado material es defectuoso, con el objetivo de mejorarlo y evitar que el problema se repita. En el desarrollo de nuevos materiales es necesario determinar sus propiedades: estructura, composición, morfología, propiedades térmicas, etc., a través de técnicas de caracterización, para posteriormente conferirles alguna aplicación específica a los mismos.

En este capítulo se presenta tanto el fundamento teórico, como el aspecto práctico de materiales utilizados (PEDOT:PSS y nanotubos de carbono) en este trabajo de tesis; de manera particular, se desarrolla un apartado sobre luminiscencia en el visible de películas PEDOT:PSS dopadas con DBU, un trabajo publicado por el grupo, donde el tesista de este trabajo de tesis participó como coautor [1].

2.2 PEDOT:PSS

2.2.1 Introducción

El desarrollo de nuevos materiales trae consigo el desarrollo de una tecnología moderna, dentro de estos materiales se puede mencionar a los orgánicos conjugados, también llamados polímeros orgánicos conductores, dado que posibilitan la fabricación de dispositivos tanto electrónicos como ópticos de bajo precio, flexibles, ligeros y, sobre todo, de bajo impacto al ambiente. En 1974, Shirakawa trabajaba con el poliacetileno usando un catalizador de polimerización tipo Ziegler – Natta, por accidente se dió paso del gas acetileno a través de una solución de n-heptano y el catalizador Ziegler $Ti(OC_4H_9)_4 / Al(C_2H_5)_3$; el acetileno estaba altamente en exceso en comparación a la cantidad normalmente usada, lo que originó una película policristalina, flexible, aislante y lustrosa comparada al polvo que usualmente se obtenía. Posteriormente en 1977, Shirakawa (Instituto de Tecnología de Tokio, Japón), A. MacDiarmid (Universidad de Pensilvania) y A. Heeger (Universidad de California) descubren que la oxidación parcial al usar yodo transformaba la película de poliacetileno haciéndola 10⁹ veces más conductor que la original. Este proceso de transformación se denomina dopaje, por analogía al dopaje en semiconductores. Sin embargo, un mejor entendimiento de la naturaleza de los procesos de dopaje en los polímeros, ha indicado que este concepto es diferente en relación al dopaje de un semiconductor clásico.

Poco después del descubrimiento del poliacetileno conductor comenzaron los intentos para utilizar estos nuevos compuestos en aplicaciones técnicas. Entre los polímeros más investigados desde 1980, se encuentra el polipirrol, politiofeno y polianilina. El método electroquímico constituye una de las técnicas más ampliamente utilizada para la síntesis de polímeros conductores debido a que permite controlar el potencial de oxidación de la polimerización, optimizando así la calidad del polímero.

El departamento central de investigación de Bayer se centró en el poliacetileno a principios del año 1980. Muchos de los intentos para estabilizar el poliacetileno en su forma altamente dopada y mejorar su procesabilidad fallaron. Por este motivo Bayer decidió abandonar sus investigaciones en el tema. Se llevaron a cabo ligeros adelantos en los

complejos conductores, pero no se lograba obtener un desarrollo técnico o comercial para estos. Algunos otros compuestos de transferencia de carga se investigaron hasta cierto punto, pero no alcanzaron su comercialización por Bayer AG. El avance se logró hasta que los investigadores de Bayer Friedrich Jonas y Gerhard Heywang decidieron ampliar la estructura del tiofeno a sistemas con anillos bicíclicos. Trabajaron en la ampliación del tamaño de anillo del dioxolan anelado a un anillo de seis miembros en el 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT), significó un gran avance técnico. La polimerización del PEDOT poli(3,4-etilendioxitiofeno) por acción del cloruro de hierro-III, ha logrado sobresalir debido a su fácil procesabilidad, alta transparencia óptica de luz visible, estabilidad en estado dopado, buena resistencia mecánica. El PEDOT tiene un estado catiónico (dopado p) altamente conductor ($400-600 \text{ S cm}^{-1}$), es electroquímicamente y térmicamente estable. Sin embargo, debido a que es insoluble la procesabilidad del PEDOT es muy baja. Esto fue último fue resuelto con una innovadora combinación del PEDOT de Bayer con un agente antiestático desarrollado por Agfa-Gevaert, el poli(estireno sulfonato) (PSS) [2,3].

El PSS fue el primer polielectrólito usado, para un polielectrólito complejo (PEC), con PEDOT en 1990 y desde entonces se ha mantenido como un estándar en la industria. El PSS se encuentra comercialmente disponible en un amplio rango de pesos moleculares con diferentes polidispersiones. Sumado a su disposición comercial y su solubilidad en agua, el PSS forma películas durables y que no presentan absorción de luz en el rango visible, resultando en películas transparentes. EL PSS es soluble en agua, debido a que el PSS no tiene un efecto oxidante, este no puede ser un dopante, su única función es como contraión para el PEDOT dopado cargado positivamente.

El PEDOT en combinación con el PSS como contraion, da como resultado un PEC en forma de dispersión estable, el cual es producido a escala industrial y puede ser usado en diferentes técnicas de deposición. Para la síntesis del complejo, como se menciono, se hace necesaria la presencia PSS de modo que el complejo se forme *in situ* a medida que las cadenas de polimerización crecen. Este requerimiento presenta una gran limitación para el análisis del PEDOT ya que la cadena catiónica de PEDOT sólo puede ser obtenida en combinación con un polianión adecuado, al igual que para el PEC. La polimerización del PEDOT se puede realizar ya sea químicamente o electroquímicamente y, si el PSS es empleado como contra

catión, se tiene como resultado de la reacción de polimerización una dispersión acuosa de PEDOT:PSS, donde PEDOT se encuentra en su estado oxidado [4,5].

El solvente utilizado para la mayoría de los PECs, es el agua, ya que esta disuelve bien los polielectrólitos debido a su alta constante dieléctrica. Y es por esto que el solvente elegido para la síntesis del complejo PEDOT:PSS es el agua. El agua resulta inerte con respecto a la mayoría de los agentes de oxidación o reducción. Es altamente polar y un excelente solvente para el PSS. Aun así, el agua es un mal solvente para el monómero EDOT. A 20°C 0.21g de EDOT pueden ser disueltos en 100 ml de agua. La solubilidad se incrementa con la presencia de PSS hasta 0.3%. La estabilidad de un PEC se puede evaluar al considerar el número de grupos polares efectivos de cada polielectrólito. En un sistema acuoso este número está representado por el valor de PH ya que los grupos cambian desde su estado desasociado a su estado no desasociado. Por lo tanto, para determinar la concentración de grupos polares efectivos se necesita considerar la concentración de unidades de repetición relevantes, así como su constante de disociación. Simplemente con el cambio del PH para algunos polielectrólitos, que contiene más de un tipo de grupos funcionales, la carga total del polímero puede cambiar de una carga positiva, a un estado neutral, y después a una carga completamente negativa. Los PECs son típicamente encontrados en forma de partículas de gel también descritas como partículas de microgel. El término gel es generalmente empleado para describir un polímero entrecruzado, física o químicamente, que ha absorbido gran cantidad de solvente. Los geles presentan poca deformación con la aplicación de presión hidrostática pero una fuerte deformación por energía de corte. Las partículas de gel en la dispersión de PEC son partículas discretas y su tamaño se puede determinar por dispersión de luz estática, dispersión de luz dinámica, potenciometría o viscometría, o ultracentrifugación. Y aunque el agua es elegida como solvente para su síntesis, el complejo PEDOT:PSS en sí no se disuelve totalmente en el agua, ya que forma una microdispersión de partículas de gel estable y fácil de procesar. El complejo PEDOT:PSS presenta un color azul oscuro, es procesable y muy estable en forma de microdispersión en agua. EL PEDOT:PSS presenta una conductividad moderada ($1-10 \text{ S cm}^{-1}$), y tiene muy buenas propiedades para la formación de películas. La dispersión acuosa PEDOT:PSS está comercialmente disponible a través de H.C. Starck Clevios GmbH bajo la marca Clevios P® [6,7].

El PEDOT:PSS se considera un material prometedor en aplicaciones donde el transporte electrónico es crucial ya que, en su estado oxidado, tiene una excelente conductividad y alta transparencia en el espectro visible, entre otras propiedades. En particular, se han desarrollado una variedad de aplicaciones con el uso de las propiedades conductoras del PEDOT:PSS. Algunas, de estas aplicaciones que se pueden mencionar son, en su uso como revestimientos conductores, componentes electrónicos, y displays. Las aplicaciones de revestimiento antiestático para este polímero conductor incluyen, películas fotográficas, empaque electrónico, pantallas de tubos de rayos catódicos (CRT), y películas polarizadas LCD. Además, se contempla su aplicación en el desarrollo de dispositivos electroluminiscentes, transistores de efecto campo (FETs), así como material para inyección de huecos en diodos orgánicos poliméricos emisores de luz (OLEDs) y celdas poliméricas fotovoltaicas. En este trabajo tesis doctoral, su aplicación fue dirigido hacia el desarrollo de dispositivos de memorias resistivas. Sin embargo, también se estudiaron sus propiedades cuando el PEDOT:PSS es dedopado usando una base orgánica, los resultados de estos estudios son mostrados en la sección 2.2.1, de este capítulo.

2.2.2 Estructura molecular y morfológico del PEDOT:PSS

El estudio molecular, estructural y morfológico del complejo PEDOT:PSS es clave para el entendimiento de sus propiedades físicas. En la Figura 2.1 [8], se muestra esquemáticamente la síntesis y un modelo estructural para el sistema PEDOT:PSS. El monómero se repite muchas veces para formar la cadena de PEDOT. Esta cadena consta de un par de formas enlazadas que consisten de un anillo de benceno, en donde dos átomos de carbono son remplazados por oxígeno, y de un anillo pentagonal con un átomo de azufre. En este modelo, los oligómeros de PEDOT están unidos a la cadena de PSS como dopante y balanceador de carga durante su polimerización, por medio de enlaces iónicos. La molécula de PEDOT tiende a conservar su linealidad debido a que es una molécula pequeña, de escasos 6 a 20 nm, y su cadena principal π conjugada le confiere rigidez. La estructura primaria, del esquema de Figura 2.1, se muestra un PSS sindiotáctico, sin embargo, éste podría ser isotáctico, atáctico o una combinación. Algunos grupos de investigación han reportado este sistema formado por una cadena de PSS en forma de espiral desordenado con las cadenas de PEDOT a los costados [9].

La mayoría de los PECs tiene estados base no degenerados, ya que sus estructuras posibles no son energéticamente equivalentes [10]. Para el caso de los politiofenos, así como para el PEDOT, las estructuras existentes que posee son la aromática y la quinoidea. Estudios establecidos en la literatura muestran que el PEDOT presenta una la estructura aromática en su estado base, mientras que la estructura quinoidea es dominante en el estado dopado [11]. Estas dos estructuras pueden ser identificadas fácilmente por medio de espectroscopía Raman [12]. El dopado del PEDOT:PSS se realiza mediante procesos de reducción y oxidación. El compuesto PEDOT:PSS se encuentra en un estado dopado p.

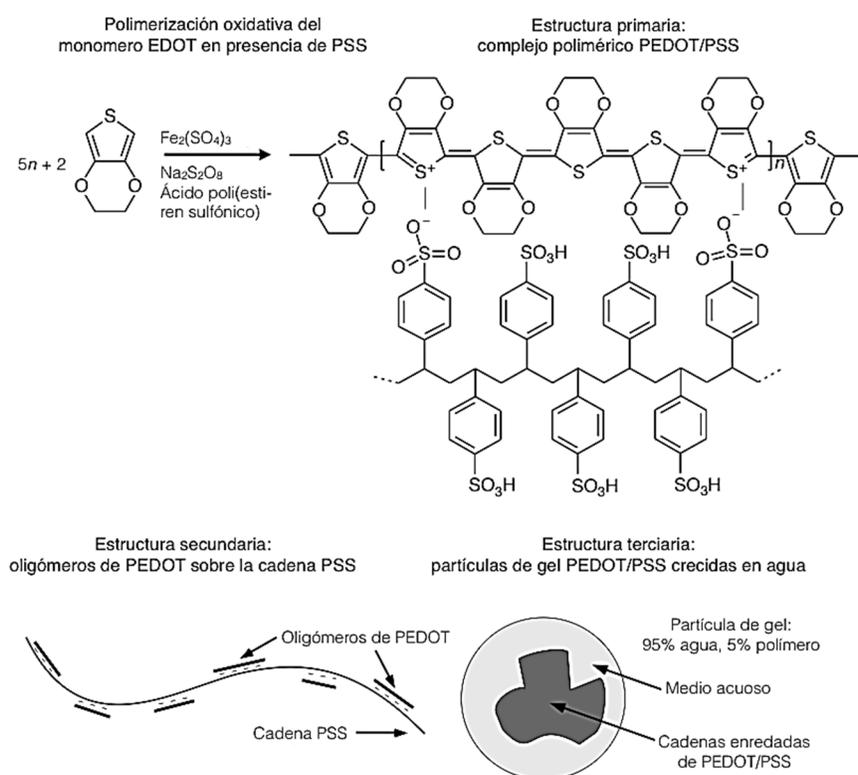


Figura 2.1. Síntesis y estructura primaria, secundaria y terciaria del PEDOT:PSS-Adaptado de [9].

EL PEDOT:PSS es un polímero conductor soluble en agua y debido a las propiedades de formación de películas del PSS, las películas de este complejo resultan amorfas. Por otro lado, se ha reportado que ocurre una separación de fases en películas delgadas de PEDOT:PSS, depositadas mediante spin coating sobre sustratos de vidrio. En donde el PSS se segrega en la superficie para formar una fase rica en PSS de entre 30 a 40 Å. En películas

gruesas no ocurre una segregación de fase entre el PEDOT y el PSS a escala microscópica. No se ha encontrado evidencia de zonas cristalinas, excepto en orden estructural a corto alcance, mediante difracción de rayos X, incluso aun cuando se le agregaron disolventes de alto punto de ebullición para cambiar la morfología y mejorar la conductividad de la película. [13].

Las técnicas de depositado más comunes para obtener películas del complejo PEDOT:PSS son slit coating, drop ting, bar coating, spin coating, electrospinning, spray, printing, injekt, nozzle printing, y algunas técnicas de impresión por contacto . La dispersión en agua de PEDOT:PSS prístino tiene que ser ajustada para obtener películas uniformes para la optimización de sus propiedades, como conductividad por ejemplo; en donde se ha observado que se requiere de un control de su morfología, obtener apilamientos de las cadenas de PEDOT favorece la reducción del desorden intrínseco de las cadenas PEDOT:PSS. Las propiedades importantes que determinan la calidad de la película son la viscosidad, la tensión superficial, y la adhesión al sustrato. Se puede lograr una mejora de su morfología utilizando diferentes variedades de PEDOT:PSS, las cuales difieren en contenido de sólidos, la proporción de PEDOT a PSS, la distribución de las partículas de gel, o por la adición de aditivos solubles en agua (*i.e.* surfactantes, estabilizadores, agentes coagulantes o polímeros inertes como aglutinantes). Gran cantidad de formulaciones optimizadas para aplicaciones específicas están comercialmente disponibles [14].

La deposición de la dispersión de PEDOT:PSS por spin coating ha probado ser una técnica accesible para la obtención de películas uniformes con espesores en el rango de 0 a 300 nm. La rugosidad promedio R_a de estas películas están en el orden de $R_a \sim 1$ nm, lo que las hace atractivas como capa de revestimiento para su aplicación en dispositivos de película delgada. El PEDOT:PSS es altamente higroscópico y absorberá humedad cuando se maneje en condiciones ambientales. Esto último afecta el espesor de la película, películas de hasta 100 nm instantáneamente absorben agua del ambiente. El espesor de la película se incrementa debido a que absorbe agua incorporándose dentro de las películas. La homogeneidad de la superficie de las películas se incrementa con un decremento del tamaño promedio de las partículas. La rugosidad de la superficie de las películas de PEDOT:PSS generalmente es reportada con el empleo de un microscopio de fuerza atómica. En general, se ha encontrado

que la rugosidad de la superficie depende de la relación de pesos entre el PEDOT y el PSS, así como en la distribución específica del tamaño de partículas de gel.

2.2.3 Propiedades eléctricas

Los mecanismos de transporte de carga en el PEDOT:PSS aún son poco conocidos, debido al orden aleatorio de los segmentos de transporte de carga en estos sistemas, sin simetría traslacional. La conducción en los sólidos generalmente se basa en la teoría de banda, donde los orbitales atómicos externos que contienen los electrones de valencia son desdoblados a orbitales enlazantes y antienlazantes, formando dos niveles de energía. Estos son llamados bandas de valencia y banda de conducción, respectivamente. Las propiedades eléctricas de los materiales convencionales dependerán de cómo sean las bandas ocupadas. La conductividad en los polímeros no puede ser explicada en términos de la teoría de bandas debido a que los átomos, enlazados covalentemente entre sí, forman cadenas poliméricas que experimentan interacciones intermoleculares débiles. Los polímeros electrónicamente conductores contienen estructuras conjugadas, estas estructuras son cadenas que consisten de enlaces alternados sencillos y dobles o triples. Uno de los comportamientos más interesantes de los polímeros conjugados es su capacidad de cambiar entre estados conductores y aislante (o semiconductores). Los primeros trabajos en esta área fueron realizados por físicos, así que se utilizó su terminología. Cuando el polímero conjugado está en el estado oxidado la conducción es vía transportadores de carga positiva (es decir, huecos) y el polímero se denomina p-dopado, como se mencionó anteriormente. Los mecanismos de conducción de los polímeros conjugados se explican comúnmente en términos de movimientos de carga entre sitios adyacentes. Segmentos de polímero conjugado se forman preferencialmente en sitios electrónicos activos debido a su habilidad de ser fácilmente oxidados o reducidos. La frecuencia del transporte de carga entre sitios adyacentes depende de su relativa posición energética, la distancia, y la orientación relativa, como indicaron Borsenberg y Weiss, para explicar el transporte de carga en polímeros molecularmente dopados [15].

La conductividad del material a escala molecular depende de la facilidad que tengan los electrones de “saltar” entre sus orbitales no ocupados de las moléculas (monómeros) vecinas que lo conforman, el orbital HOMO (Orbital molecular más alto ocupado) o el orbital LUMO

(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) dependiendo de su carácter p o n, en los polímeros conductores. El mecanismo de transporte de carga a través de las cadenas poliméricas es tratado con conceptos utilizados por los físicos como son los solitones, polarones, bipolarones. El movimiento de un electrón desde el máximo de la banda de valencia de un polímero conjugado da origen a una vacante (hueco o radical catión), el cual no se deslocaliza completamente, como se esperaría de la teoría de banda clásica. Al producirse una deslocalización parcial, que se extiende sobre varias unidades monoméricas, causa una deformación estructural. El nivel de energía asociado con este catión radical (o hueco) representa un orbital no estable, este orbital tiene una mayor energía que las energías en la banda de valencia, así que su nivel energético está en la barrera entre las bandas. Este radical catión está parcialmente deslocalizado sobre un segmento del polímero, es el estado esperado cuando el sistema está ligeramente dopado, y es definido por la Física del Estado Sólido como polarón. Si otro electrón se desplaza desde el polímero con el polarón, pueden presentarse dos posibilidades: 1) originarse otro polarón independiente en otro segmento del polímero, o bien 2) la salida desde el nivel del primer polarón (salida del electrón desapareado) dando lugar a un dicatión llamado por los físicos bipolarón, y es el estado esperado cuando el sistema está fuertemente dopado. Los solitones no se forman en polímeros con estados basal no degenerado, tales como el polipirrol, politiofeno y polifenileno. Estas partículas generan nuevos estados dentro de la banda prohibida, que son observables por técnicas ópticas como la absorción óptica debido a que tienen transiciones ópticas con energías bien definidas.

La conductividad se define como el producto de la carga elemental, movilidad de carga, y la densidad de portadores de carga. Los materiales conductores de huecos y electrones, ambos tipos de carga contribuyen. En el caso específico del PEDOT:PSS únicamente los huecos contribuyen al transporte de carga. El PSS no contribuye al transporte de carga directamente, pero actúa como una pantalla para mantener el PEDOT en su estado disperso y proporciona propiedades de formación de películas. El PEDOT:PSS es un polímero conductor intrínseco con propiedades del tipo metálicas. En contraste con los sólidos iónicos conductores, en este el transporte de carga se deriva de los portadores de carga libre. Los anillos de tiofeno forman un sistema conjugado- π al ser dopados fuertemente tipo p. Los electrones libres inyectados se recombinarán inmediatamente en los sitios oxidados del

PEDOT, por lo tanto, el transporte de electrones no contribuirá a la corriente total. El transporte de carga eléctrica en las películas de PEDOT:PSS se realiza mediante un mecanismo de hopping.

La conductividad de las películas de PEDOT:PSS se puede alterar a través de distintos métodos, por ejemplo, la modificación de la relación de PEDOT a PSS tiene un impacto directo sobre la conductividad, ya que determina la densidad de transporte de carga de los sitios de PEDOT. La densidad de huecos en el PEDOT:PSS puede ser calculada de manera simple usando consideraciones geométricas. Para el PEDOT:PSS altamente conductor, la relación de PEDOT a PSS es 1:2.5 por peso. La densidad de películas sólidas es $\sim 1 \text{ g/cm}^3$. Debido al peso molecular de las unidades monoméricas del PEDOT y PSS con 140 y 182 g/mol respectivamente, la densidad del monómero EDOT puede ser estimada aproximadamente a $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [16]. A partir de mediciones electroquímicas, el nivel de oxidación por unidad de monómero es conocido que es aproximadamente 1 carga por 3 unidades de EDOT. Con lo anterior la densidad de huecos en las películas de PEDOT:PSS se puede estimar alrededor de $n_p = 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Para películas altamente conductoras se ha llegado a desarrollar una conductividad de 1000 S/cm. La movilidad de huecos en el PEDOT:PSS se estima aproximadamente $\mu_p = 20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para una conducción dada y una densidad de huecos calculada [17].

Los factores que tienen un papel muy importante en el transporte de carga son: la longitud de conjugación (extensión de deslocalización de los electrones π en la columna polimérica), interacciones entre cadenas, densidad de portadores y el grado de desorden. Así también, la distribución de las partículas de gel de PEDOT:PSS en la solución determina la morfología de las películas delgadas y en consecuencia determinan su conductividad. Se ha reportado que la carga se transporta de una región conductora rica en PEDOT a otra, creando un efecto puente sobre áreas de menor conductividad, que consisten en PSS o defectos. Las partículas de PEDOT tienen una conductividad intrínseca mucho mayor que las estructuras que las rodean, las cuales son prácticamente aislantes. Por lo tanto, el principal obstáculo es transportar la carga eléctrica entre las partículas ricas en PEDOT. El ordenamiento de los segmentos de PEDOT en la película resulta en senderos de muy alta conductividad, que solo se forman si el solvente utilizado tiene un alto punto de ebullición y conduce a un

ordenamiento termodinámico. Cuando una capa de PEDOT:PSS se mantiene en una atmósfera inerte no existe un cambio perceptible de la resistividad, mientras que cuando se deja en condiciones ambientales se puede observar una disminución continua. Esto está relacionado a la degradación oxidante del PEDOT. Sin embargo, en contraste a muchos otros de los polímeros altamente conductores, el PEDOT:PSS exhibe una conductividad muy estable. Para lograr mantener la conductividad de las películas de PEDOT:PSS con el paso del tiempo, se debe evitar su exposición a luz ultravioleta, así como a temperaturas mayores a 70°C. Fórmulas comerciales prolongan la estabilidad temporal mediante la mezcla del PEDOT:PSS con ciertos aditivos. También se ha logrado que las películas en dispositivos sean protegidas del medio ambiente a través de una encapsulación hermética del dispositivo. En muchas aplicaciones prácticas tales como capacitores o recubrimientos antiestáticos, el PEDOT:PSS ha demostrado que cumple su función durante años.

2.2.4 Propiedades Electrónicas en el PEDOT:PSS

Las propiedades electrónicas del complejo conjugado PEDOT:PSS está relacionada íntimamente con la llamada conjugación extendida, como la que de cualquier polímero conductor, en la cual presenta una alternancia de enlaces simples (denotados como σ) y dobles (un enlace σ y otro π) entre los átomos de carbono que forman la estructura principal del polímero. Esta alternancia de enlaces permite que los electrones en los orbitales π se encuentren altamente deslocalizados a lo largo de la cadena. La figura 2.2 muestra los enlaces entre átomos de carbono, los enlaces sigma se forman cuando se traslapan frontalmente dos orbitales con hibridación sp^2 mientras que el enlace π es el resultado del traslape entre dos orbitales p; pero en forma lateral. Los orbitales p están localizados en forma perpendicular al plano formado por los orbitales sp^2 .

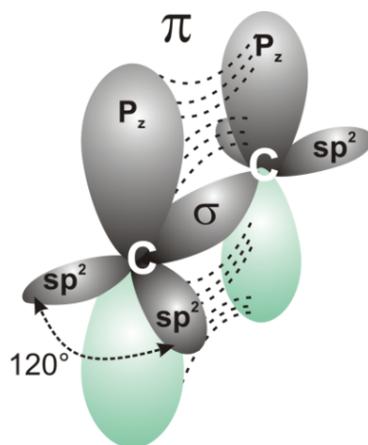


Figura 2.2 Formación de enlaces σ y π entre átomos de carbono a partir de orbitales híbridos sp^2 y p , respectivamente.

El traslape entre orbitales moleculares produce dos tipos de orbitales moleculares híbridos, llamados enlazante π (de baja energía) y antienlazante π^* (de alta energía), que dependiendo si la superposición de las funciones de onda asociadas a cada orbital que participa en el enlace es constructiva o destructiva, respectivamente (figura 2.3). De esta forma, un conjunto de orbitales moleculares enlazantes genera una banda de valencia (HOMO, del inglés Highest Occupied Molecular Orbital), mientras que los orbitales moleculares antienlazantes generan una banda de conducción (LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital). La diferencia en energía entre estas dos bandas define una banda prohibida y, por lo tanto, las propiedades del material. Una mayor longitud de conjugación de la molécula produce un estrechamiento de la brecha de energía entre el HOMO y LUMO (figura 2.3) [11].

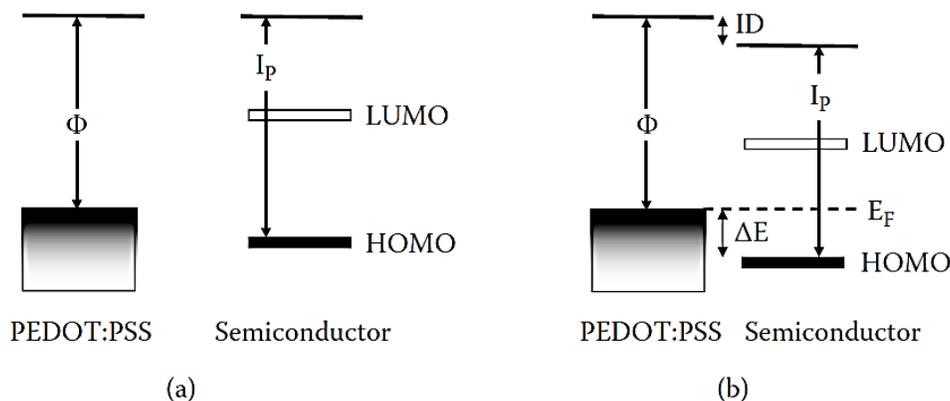


Figura 2.3. Niveles de energía en la interfase PEDOT:PSS-semiconductor. (a) Separadas y (b) en contacto [13]

Las propiedades de transporte electrónico en estos sistemas orgánicos dependen de sus propiedades intrínsecas a nivel molecular: niveles HOMO, LUMO, afinidad electrónica, entre otros. Por ejemplo, dada la baja dimensionalidad intrínseca del sistema, los portadores de carga en polímeros conjugados tienen a un fuerte acoplamiento con la red [18]. Y, si a este acoplamiento se agregan otros factores, como por ejemplo detalles estructurales de la molécula, esto favorecería la formación de varios tipos de excitaciones en el polímero conductor. Por ejemplo, los ya mencionados en la sección anterior, polarones, bipolarones o solitones, que según sea el caso se darán en polímeros con estructura de base no degenerada (polarones y bipolarones) o de estructura de base degenerada (solitones), otros tipos de excitaciones que incluye a los electrones y huecos, o bien portadores libres producto de polímeros dopados. Las propiedades extrínsecas son también de importancia en las propiedades de transporte electrónico, de las que se pueden mencionar: interacciones intermoleculares, morfología, cristalinidad, desorden, impurezas, etc.

2.2.5 Luminiscencia en películas PEDOT: PSS dedopadas con DBU

En el presente trabajo, se realizó el dedopado de PEDOT:PSS mediante un proceso simple y físico a través de la adición de 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno (DBU), una base orgánica fuerte, en la dispersión acuosa PEDOT:PSS. Las dispersiones acuosas y películas de PEDOT:PSS tratadas con DBU mostraron una fuerte emisión amarilla, visible a simple

vista, cuando éstas fueron excitadas con un láser de 488 nm (figura 2.4). Además, las mismas características de emisión fueron observadas utilizando otro agente reductor, el hidróxido de sodio (NaOH), lo que indicó que la emisión se origina en las cadenas PEDOT neutras y no como resultado a artefactos [1].

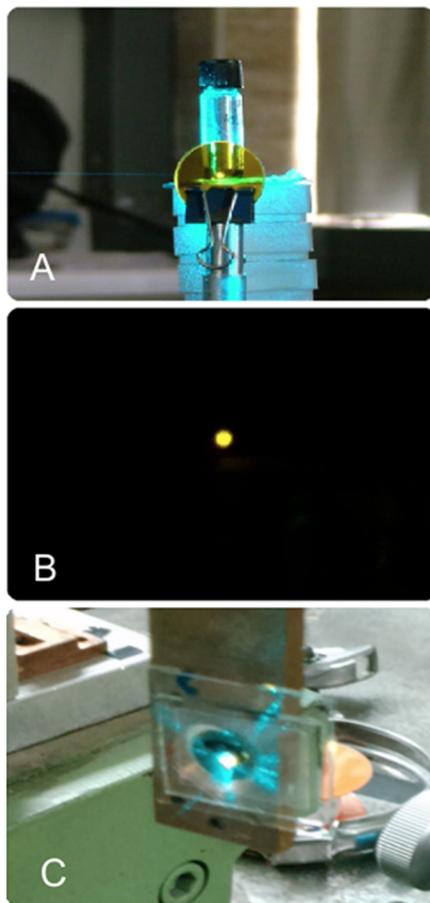


Figura 2.4. Imágenes de PEDOT:PSS tratado con DBU (a, b) solución y (c) películas, una excitación láser de 488 nm. La luminiscencia procedente de las muestras PEDOT:PSS tratado con DBU puede ser observado a simple vista [1].

Se realizaron estudios de espectroscopias Raman y FTIR para elucidar el mecanismo responsable de la reducción de PEDOT. La figura 2.5 muestra los espectros de absorción UV-Vis obtenidos de películas PEDOT:PSS-DBU para las diferentes relaciones v/v de los dos componentes. De la figura, se observa que, para PEDOT:PSS prístino, el espectro de absorción muestra las mismas características previamente reportadas en la literatura. En contraste, todas las muestras con diferentes relaciones PEDOT:PSS-DBU v/v muestran

bandas de absorción alrededor de 600 y 900 nm. La primera banda a 600 nm se atribuye a una transición $\pi-\pi^*$, característica del estado neutro en PEDOT, es decir, PEDOT⁰, mientras que la banda a 900 nm está relacionada con la banda polarónica, característica del estado oxidado, es decir, PEDOT⁺. Además, de la figura, se observa que la intensidad de la banda $\pi-\pi^*$ es mayor que la banda polarónica, lo que indica que un gran número de cadenas PEDOT:PSS en la solución están dedopadas. Por otro lado, se observa que la eficiencia del dedopado depende de la cantidad de DBU agregado a la solución PEDOT:PSS; la banda a 600 nm se vuelve más intensa, mientras que la banda a 900 nm comienza a disminuir en función del DBU agregado a la dispersión PEDOT:PSS. La presencia de la banda polarónica a 900 nm es una clara indicación de que las cadenas PEDOT en la dispersión acuosa no se reducen completamente.

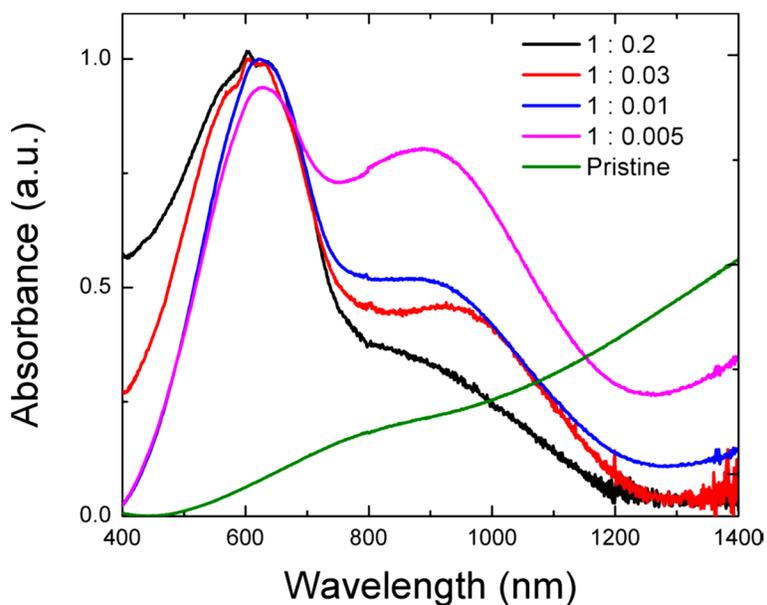


Figura 2.5. Espectro de absorción a la película PEDOT:PSS prístina y espectros de películas PEDOT:PSS tratado con DBU a diferentes razones de volumen 1:0.2, 1:0.03, 1:0.01 y 1:0.005 [1].

La espectroscopia Raman es una poderosa técnica no destructiva utilizada para la caracterización del estado de oxidación de PEDOT:PSS. Es bien sabido, de la literatura que, las intensidades de las bandas Raman aumentan debido a un efecto de resonancia, lo que implica que la longitud de onda de excitación proporcionada por el láser es importante para detectar el grado de oxidación de las cadenas PEDOT. Cuando la longitud de onda del láser

está cerca de la energía de transición π - π^* , la forma neutra de PEDOT muestra bandas Raman resonantes intensas y bien definidas, mientras que las bandas Raman de una estructura PEDOT dopada son menos intensas y no están bien definidas. La figura 2.6 muestra espectros Raman de películas prístinas y tratadas con DBU (en una relación de volumen de 1: 0.01), obtenidos a una longitud de onda de 514 nm. El espectro Raman de las películas PEDOT:PSS prístinas muestra los picos característicos de las películas PEDOT:PSS dopadas. Estos picos son menos intensos y menos definidos en comparación con los picos que provienen de las películas tratadas con DBU. Por otro lado, el pico principal de la película prístina ubicada a 1453 cm^{-1} se desplazó hacia el rojo en la película tratada con DBU a 1434 cm^{-1} y es más estrecho. Esta banda está asociada con el estiramiento simétrico $C\alpha=C\beta$ y se considera como una combinación de dos bandas separadas correspondientes a las estructura neutra (alrededor de 1440 cm^{-1}) y a la estructura oxidada (alrededor de 1456 cm^{-1}) en cadenas PEDOT. La ubicación y el desplazamiento de este pico como consecuencia de la disminución en la banda de intensidad de la estructura oxidada caracterizan al PEDOT neutral. Esto muestra claramente el dedopado de las películas tratadas con DBU, es decir, el cambio de los estados dopados de algunas cadenas PEDOT a estados neutros.

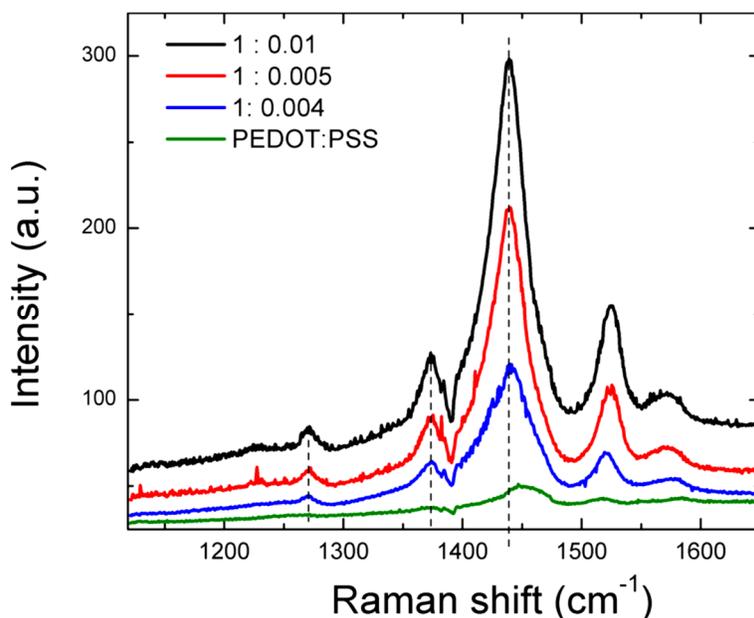


Figura 2.6. Espectro Raman de la película PEDOT:PSS prístina y espectros Raman de películas PEDOT:PSS tratadas con DBU a diferentes razones de bajo volumen [1].

En la figura 2.7, se presentan los espectros FTIR de la película prístino y película tratada con DBU, ambos espectros presentaron bandas con posición similares; sólo se observaron cuatro nuevos picos. Tres bandas situadas alrededor de 1068, 1330 y 1488 cm^{-1} , las cuales son características del PEDOT neutro. Estas bandas IR muestran que el DBU tiene como función separar algunas cadenas de PSS del complejo PEDOT:PSS y, como consecuencia, algunas cadenas de PEDOT se reducen a su estado neutral. Además, la procesabilidad de la dispersión PEDOT:PSS disminuye porque los contraiones de PSS también proporcionan su solubilidad. Al emplear una gran cantidad de DBU en la dispersión acuosa PEDOT:PSS (1: 0.2 y 1: 0.03 en películas PEDOT:PSS-DBU), ocurre una baja solubilidad dando como resultado películas PEDOT:PSS con baja calidad morfológica. Finalmente, se observa una banda de IR en 1646 cm^{-1} en el espectro de película dedopada, la cual es asignada, de la literatura, a la estructura de quinoidea del PEDOT oxidado. Esta banda en el espectro obtenido de PEDOT:PSS prístino, que está en su estado oxidado, no es observada, por lo que esta vibración IR puede provenir del enlace C=N de la molécula del DBU, que se ha sido reportado a 1610 cm^{-1} . Otra posibilidad es que esta banda se deba a la vibración de estiramiento C-N⁺ o la vibración de flexión N⁺-H de la estructura resonante de DBU, que se haya formado debido a la interacción del agua con el DBU.

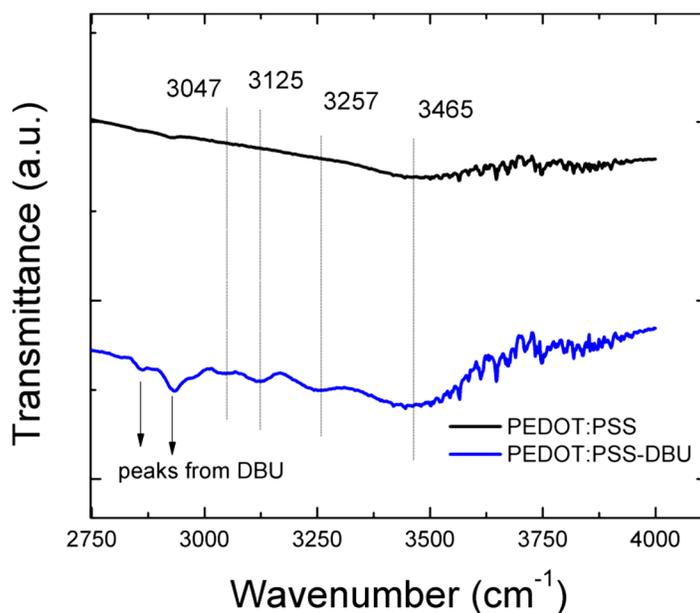


Figura 2.7. Espectro FTIR de la película PEDOT:PSS prístino y de la película PEDOT:PSS tratadas con DBU (1:0.1) [1].

De la información obtenida de absorción, Raman y FTIR, se propuso un mecanismo muy simple responsable del dedopado PEDOT:PSS. En este mecanismo de reducción se propone que la interacción entre el DBU y el agua, presente en la dispersión PEDOT:PSS, cambia la estructura de la molécula de DBU a un complejo formado por una molécula de DBU protonada y un anión hidróxido. Después de este proceso, el anión hidróxido de este complejo reduce la molécula de tiofeno, lo que resulta en una neutralización de las cadenas del PEDOT.

En conclusión, este trabajo reportado en la revista *The Journal of Physical Chemistry C* por el grupo [1], se realizó la reducción de las cadenas PEDOT mediante la adición de DBU, una base orgánica fuerte, en la dispersión acuosa de PEDOT:PSS. De esta forma, el proceso de dedopado se realizó mediante un proceso físico sencillo; no se utilizaron técnicas electroquímicas, como se realiza habitualmente. Estas muestras PEDOT:PSS-DBU mostraron una fuerte banda de absorción a 600 nm (π - π^*) y una pequeña banda a 900 nm (banda polarónica), una clara indicación de la reducción PEDOT. La eficiencia de dedopado dependió de la cantidad de DBU añadida a la dispersión acuosa de PEDOT:PSS. Por otra parte, las muestras PEDOT dedopadas, en dispersión acuosa y en películas, mostraron una fuerte emisión en el rango visible, con su máxima emisión a 630 nm cuando se excitaron con un láser de 488 nm. Para corroborar que la emisión observada está relacionada con cadenas PEDOT neutras y que no era producto de algún artefacto, el proceso de dedopado de PEDOT:PSS se realizó utilizando NaOH, una base fuerte inorgánica. Estas películas dedopadas también presentaron los mismos espectros de emisión.

2.3 Nanotubos de Carbono

Para comprender la estructura de los nanotubos de carbono, es esencial primero discutir el grafito y los fullerenos como modificaciones especiales del carbono. Las modificaciones, o formas alotrópicas, de una sustancia difieren en la forma en que los átomos se organizan y se unen entre sí, por lo que diferentes modificaciones tendrán diferentes propiedades físicas y químicas. Por ejemplo, el grafito cristaliza en una estructura hexagonal estratificada (figura 2.8) en la que cada átomo de carbono está unido covalentemente a sus tres vecinos.

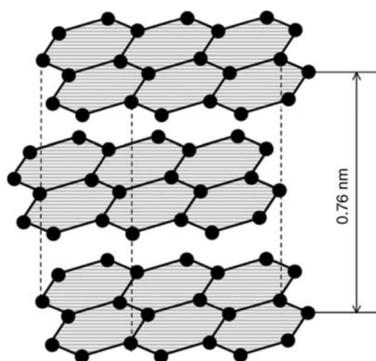


Figura 2.8. Estructura del grafito.

Por tanto, sólo tres de las cuatro valencias del átomo de carbono están ocupadas, formando una red trigonal, el ángulo de enlace es 120° , en donde cada átomo presenta un tipo de hibridación sp^2 , lo que genera capas planas o láminas conformadas por hexágonos regulares. Al presentar un tipo de hibridación sp^2 y debido a la naturaleza trigonal del carbono se obtienen electrones- π libres deslocalizados en los orbitales p_z , los cuales se orientan perpendicularmente a la red hexagonal, responsables de un material semimetálico, con una alta conductividad en el plano basal comparado con la presente a lo largo del eje-c (perpendicular). Como estos electrones son libres, el grafito muestra conductividad eléctrica entre de las capas; perpendicularmente a las capas, el grafito es un aislante. Entre las capas hay enlaces débiles de Van der Waals y, en consecuencia, es posible obtener piezas de grafito monocristalino. Estas capas únicas de grafito se conocen como grafeno, y debido a su estructura y enlace, el grafeno a menudo se denomina un compuesto aromático bidimensional infinitamente extendido. (El compuesto aromático más simple es el benceno; este consiste en un hexágono de átomos de carbono, cada uno conectado a un átomo de hidrógeno).

Con respecto a los enlaces, que muestra un hexágono elemental y su primera fila de vecinos, muestra claramente la interacción entre enlaces simples y dobles. El nitruro de boro (BN) es isoestructural con grafito; sin embargo, con una diferencia importante: en BN, se observan únicamente enlaces simples, ya que tanto el nitrógeno como el boro están en su tercer estado de valencia. Por tanto, no hay electrones libres, con la consecuencia de que el BN en masa es un aislante. (Los nanotubos BN, sin embargo, son semiconductores de banda ancha). En el sentido de que el grafeno es un compuesto aromático bidimensional, los fullerenos, que también existen en el caso de BN, son aromáticos tridimensionales. En lugar de

hexágonos, los fullerenos consisten en una combinación de hexágonos y pentágonos; Dado que tal disposición deja espacios entre los hexágonos, el cierre de estos conduce a la formación de una estructura tridimensional. Este es el elemento estructural básico de los fullerenos.

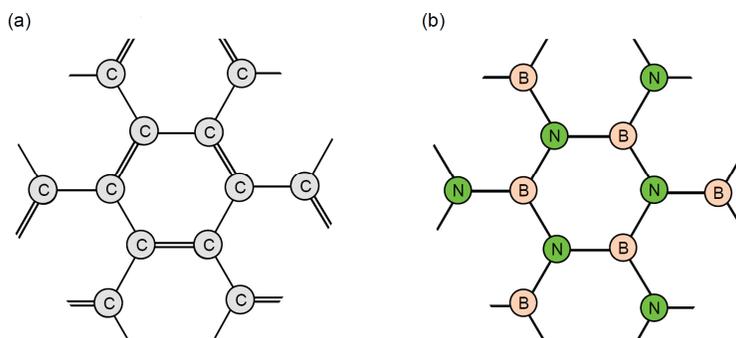


Figura 2.9. Elementos de la estructura del grafeno (a) y el nitruro de boro (BN) (b). A diferencia del grafeno, BN solo tiene enlaces simples.

Al combinar un mayor número de estas estructuras, se forman formas esféricas; la existencia de tales poliedros fue predicha por primera vez por el matemático Euler. El fullereno más común, y el primero en ser identificado (por Kroto y Smalley, en 1985), consiste en 60 átomos de carbono (esto se escribe como C_{60}), con la estructura molecular que comprende 12 pentágonos y 20 hexágonos (figura 2.10). El fullereno tiene la forma de un icosaedro trucado, a menudo es comparada con un balón de fútbol soccer. El C_{60} es una estructura en donde cada átomo es enlazado a otros tres en hibridación del tipo sp^2 . El C_{60} tiene 90 bordes, 60 vértices y 32 caras de los cuales 20 son hexágonos y 12 pentágonos formando así una estructura cerrada. La curvatura proviene de la presencia de los 12 pentágonos, siguiendo el teorema de Euler. El C_{60} tiene todos sus electrones de valencia formando enlaces, 60 simples y 30 dobles. Las longitudes de estos enlaces son del orden de 0.146 nm y 0.140 nm, para uno sencillo y uno doble, respectivamente. Los pentágonos contienen enlaces sencillos, mientras que los hexágonos contienen enlaces sencillos y dobles alternados. En el estado sólido los cristales de C_{60} se disponen en una estructura cúbica con una constante de red de 1.417 nm, la distancia entre C_{60} - C_{60} es de 1.002 nm y presentan una densidad de 1.72 g/cm³. A temperatura ambiente los centros de las esferas son arreglados

en red fcc (cúbica centrada en las caras), en donde cada esfera rota sobre su eje. La fase de transición desde fcc a una cúbica simple ocurre a 260 K. Además de C60, los otros fullerenos más importantes son C70, C76, C78 y C84. Las apariencias de C60 y C70 se muestran en la Figura 2.4 a y b. Claramente, C60 se asemeja a un balón de fútbol y, por lo tanto, a menudo se lo conoce como la "molécula del balón de fútbol". La distribución de hexágonos y pentágonos se puede ver claramente en ambas partes de la Figura 2.10.

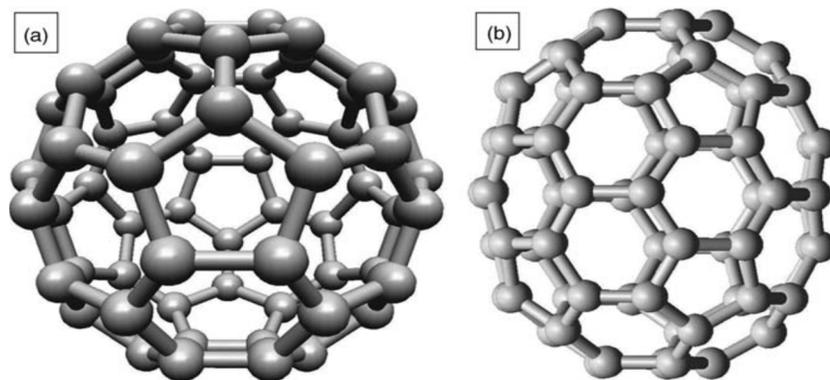


Figura 2.10. Dos fullerenos diferentes. Los hexágonos y pentágonos, los elementos constitutivos de los fullerenos se pueden ver fácilmente en ambos modelos. (a) Fullerenos C60. (b) Fullerenos C70.

En el año de 1991, Sumio Iijima [19], un microscopista de los laboratorios NEC de Japón, observó el material-hollín producido por Yoshinori Ando utilizando el método de Krätschmer-Huffman [20], por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), en donde descubrió que el grafito también podía formar tubos nanométricos cristalinos, hoy en día conocidos como nanotubos de carbono (Fig. I.8). Para el año de 1992, Ebbesen y Ajayan [21] estos investigadores sintetizaron grandes cantidades de nanotubos multicapa de carbono por el método de arco eléctrico. Los nanotubos se forman envolviendo capas de grafeno de tamaño limitado para formar un tubo, cerrados con mitades de fullereno. Si estos nanotubos están compuestos por un cilindro, las estructuras son llamadas “nanotubos de una sola capa” (single-walled nanotubes, SWNT) (figura 2.11a); “nanotubos con multicapas” (multi-walled nanotubes, MWNT) son aquellos que contienen dos o más cilindros concéntricos ó anidados (figura 2.11b). En la literatura se han reportado muchas micrografías electrónicas de nanotubos de paredes múltiples, que comprenden hasta seis capas. Por otra parte, debido a que como el contraste en las tapas, en comparación con el

cuerpo de los nanotubos, se reduce significativamente, las imágenes por microscopía electrónica de estas tapas terminales son muy difíciles de realizar. Los nanotubos de carbono tienen un tipo de enlace sp^2 , como en el grafito, y seis pentágonos en cada extremo del cilindro grafitico en el caso de que éstos se encuentren cerrados, ya que existe la posibilidad de encontrarlos abiertos. La distancia entre capas adyacentes, en los nanotubos multicapa, es aprox. 3.4 \AA , mientras que en el grafito esta distancia es de aprox. 3.35 \AA . Esto se debe a la curvatura de los cilindros que hacen que el empaquetamiento de hexágonos no sea regular (ABAB...) y las fuerzas de Van der Waals son más débiles. Los nanotubos de carbono pueden considerarse “unidimensionales”, debido a la razón de longitud/diámetro (micras/nanometros).

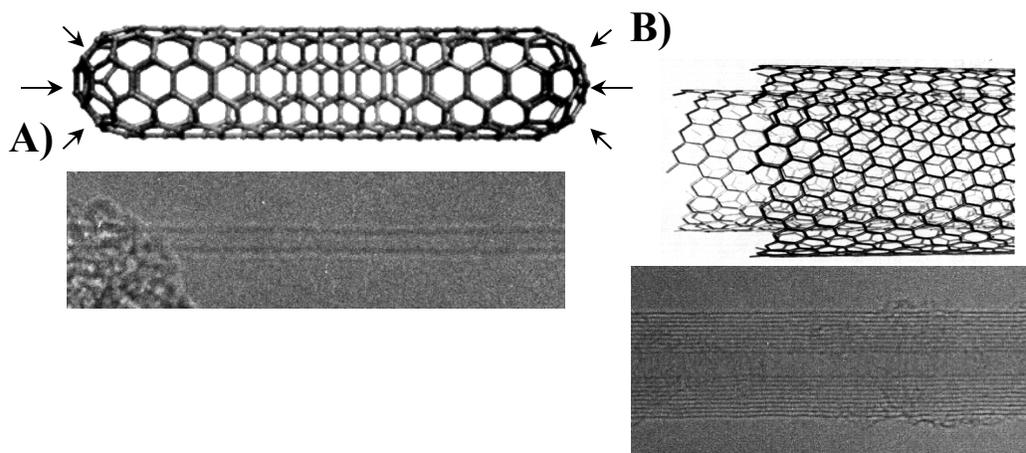


Figura 2.11. Imagen de alta resolución de un nanotubo de una sola capa (a) y de un nanotubo de paredes múltiples.

Al enrollar una hoja de grafito es posible obtener nanotubos con distintas helicidades, en donde los hexágonos tienen diferentes orientaciones con respecto al eje del tubo. En un arreglo no quiral, la red grafitica de la cima y base del tubo son paralelas, dando lugar a dos tipos de arreglos llamados como zigzag y armchair (ver figura 2.12), los arreglos quirales son aquellos que no cumplen esta regla.

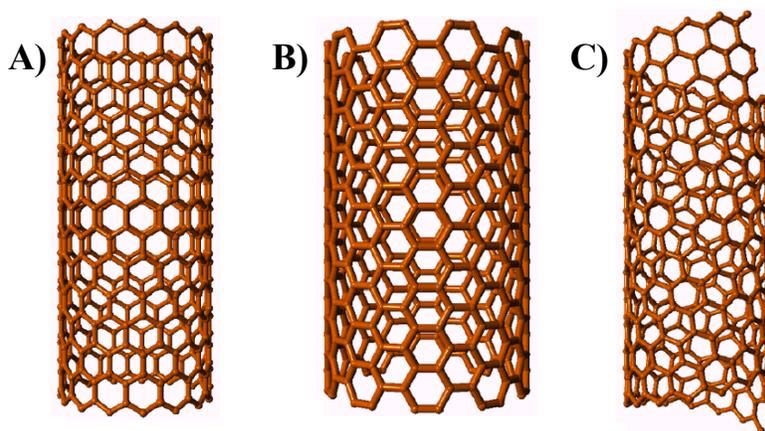


Figura 2.12. Simulación de nanotubos de carbono de una sola capa exhibiendo diferentes helicidades: a) zig-zag, b) armchair y c) quiral [22].

Para describir los nanotubos de carbono, se adoptó la convención $0 \leq |m| \leq n$, donde n y m son un par de enteros. El eje del tubo es perpendicular al vector de quiralidad. Dos tipos de vector de quiralidad proporcionan a los nanotubos una disposición muy especial de los átomos de carbono; estos son la del tipo zig-zag” ($c = (n,0)$) y “armchair” ($c = (n,n)$). En ambos casos n es un número entero arbitrario. Se ha reportado que, los nanotubos de carbono pueden comportarse como conductores, o bien como semiconductores, dependiendo de su quiralidad, así como de su celda unitaria y del ángulo quiral. Por ejemplo, todos los nanotubos armchair son conductores metálicos, mientras que en los nanotubos zig-zag, serán tanto conductores como semiconductores. Dresselhaus [23], mostró que los nanotubos son metálicos cuando se cumple la siguiente relación:

$$n - m = 3q$$

n y m fueron definidos anteriormente y q es un número entero.

Una propiedad es común para las estructuras de carbono, grafeno, fullerenos y nanotubos de carbono: cada átomo de carbono tiene solo tres vecinos. Por lo tanto, cada átomo de carbono tiene dos enlaces simples y un doble enlace. Este último puede usarse para funcionalización (por ejemplo, es posible enlazarse el hidrógeno). Al unir un átomo de hidrógeno por átomo de carbono, se obtiene grafano. El grafano es, a diferencia del grafeno, que es absolutamente plano, corrugado. Este doble enlace también se puede utilizar para

producir láminas de grafeno a partir de grafito. Se sumerge el grafito en una solución de ácido fórmico. Las pequeñas moléculas de este compuesto oxidan las capas de carbono, formando óxido de grafeno, y se adhieren en estos puntos débiles y, en un primer momento, se expanden y, en un segundo paso, desfolian el grafito. La etapa de oxidación también se puede realizar utilizando ácido sulfúrico o nítrico. En el siguiente paso, las capas de grafeno, que ahora llevan moléculas de ácido fórmico, se tratan, en el o descrito, con una solución alcalina para la defoliación y luego se reducen (por ejemplo, usando hidrazina). Como resultado, se obtienen capas de grafeno suspendidas en un líquido. Ciertamente, la reducción térmica también es posible.

Existen diferentes técnicas de síntesis de nanotubos de carbono, de manera particular en este trabajo de tesis doctoral se realizó basada el método de spray pirólisis el método de pirólisis consiste en la descomposición de un hidrocarburo en presencia de un metal catalizador como el cobalto, níquel, hierro en una atmósfera inerte. La temperatura a la que ocurre el proceso se encuentra entre de 800 a 1100°C. En la figura 2.13, se muestra los componentes utilizados durante la síntesis de nanoestructuras por el método de spray pirólisis, en donde el proceso se realiza a través de un tubo de cuarzo, el cual se encuentra dentro de un horno. La disolución es conducida por el sprayer llevado a un capilar, que debido a la fuerza de empuje de la disolución y al del flujo de argón, ésta se convierte en un aerosol de finas gotas “atomizadas” llevadas al interior del horno, donde ocurre la pirólisis a temperaturas.

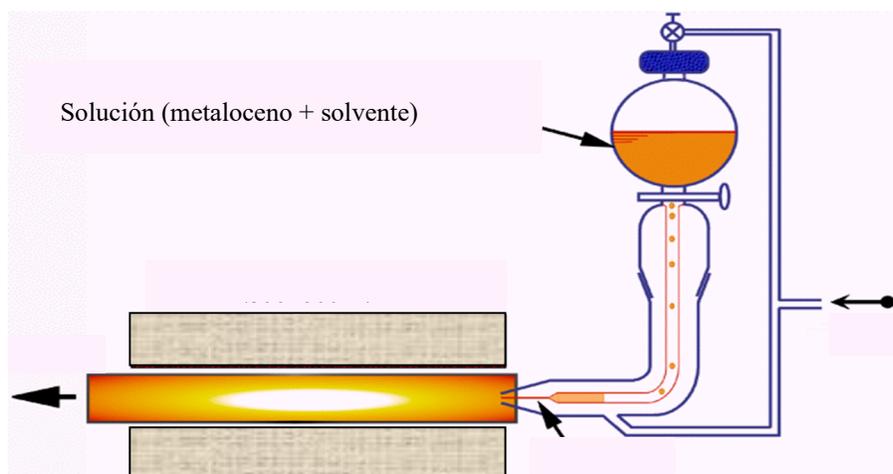


Figura 2.13. Esquema del montaje para realizar la síntesis por pirólisis.

2.4 Referencias

- [1] I. Cruz-Cruz, M. Reyes-Reyes, I. A. Rosales-Gallegos, A. Yu Gorbachev, J. M. Flores-Camacho, and R. López-Sandoval, *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015) 19305-19311.
- [2] G. Heywang and F. Jonas. EP 339419 (Bayer AG), Prior: April 29, 1988.
- [3] G. Heywang and T. Hassel. DE 4016535 (Bayer AG), Prior: May 23, 1990.
- [4] V. A. Kabanov. 2005. *Russ Chem Rev* 74(1):3–20.
- [5] H. Dautzenberg. 1997. *Macromolecules* 30(25):7810–7815.
- [6] F. Jonas, W. Krafft, and B. Muys. 1995. *Macromol Symp* 100:169–173.
- [7] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds. 2000. *Adv Mater* 12(7):481–494.
- [8] T. A. Skotheim, J. R. Reynolds. 2007. CRC Press, Taylor & Francis Group. 3th Edition.
- [9] S. K. M. Jönsson, J. Birgerson, X. Crispin, G. Greczynski, W. Osikowicz, A. W. Denier van der Gon, W. R. Salaneck, and M. Fahlman. 2003. *Synth Met.* 139:1.
- [10] C. J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N. S. Sariciftci. 2003. *Organic Photovoltaics; concepts and realization.* Springer. 90th Edition.
- [11] R. Corradi, S. Armes, *Synthetic Metals*, vol. 87, n° 1-3, pp. 453-454, 1997.
- [12] T. V. Francois, S. Garreau, G. Louarn, G. Froyer, C. Chevrot 2001. *J Mater Chem.* 11:1378-1382.
- [13] J. Giehner, J. Cornil, and H. J. Egelhaaf. 2007. *Adv Mater* 19(2):173191.
- [14] G. Heywang and F. Jonas. 1992. *Adv Mater* 4(2):116–118.
- [15] G. Greczynski, T. Kugler, and W. R. Salaneck. 1999. *Thin Solid Films* 354(1,2):129-135.
- [16] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, et al., *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, pp. 1098-1101, 1997.
- [17] M. Yamashita, Ch. Otani, H. Okuzaki, and M. Shimizu, 978 (1) IEEE 2011.
- [18] C. J. Brabec, *Organic photovoltaics : concepts and realization.* Springer: Berlin; New York, 2003; p xii, 297p.
- [19] S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56.

- [20] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Nature* 347 (1990) 354.
- [21] T. W. Ebbesen y P. M. Ajayan, *Nature* 358 (1992) 220.
- [22] H. Terrones and M. Terrones, *Fullerenos y nanotubos de carbón: nuevos materiales para el siglo XI. Tip Revista Especializada en ciencias Químico-Biológicas* 1, 2 (1998) 87.
- [23] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and R. Saito, *Applied Physics Letters* 60 (1992) 2204.

3. Técnicas de Caracterización y Síntesis

3.1 Introducción

En este capítulo se establecerán los conceptos de análisis y caracterización de materiales, se introducirá que entendemos por técnicas avanzadas y métodos instrumentales, se definirán los parámetros de calidad en el análisis instrumental, se determinarán cuáles son las características generales de las diferentes técnicas tratadas en la obra y cuál es la relación entre ellas, y se describirán algunos conceptos básicos del tratamiento de muestras.

El primer paso antes de iniciar el conocimiento de una materia es definir la materia que se pretende estudiar. Por ello, vamos a proceder a definir lo que entendemos por:

- **Análisis:** es la distinción, y posible separación, de las partes de un todo hasta llegar a conocer sus principios o elementos.
- **Caracterización:** es la determinación de los atributos peculiares de un material de modo que permita distinguirlo de los demás.

Por lo tanto, el análisis pretende siempre un conocimiento más profundo de un determinado material, mientras que su caracterización es en general más limitada y puede llegar a centrarse a uno solo de los atributos del material. Así, por ejemplo, el análisis de un material suele comprender la determinación de los diferentes átomos que forman parte de su composición, y su disposición espacial formando estructuras moleculares y/o fases cristalinas, mientras que su caracterización puede ser únicamente una medida de su acidez, de forma que permita distinguir dicho material de otros de acidez diferente.

A continuación, presentaremos los fundamentos de las técnicas de caracterización y síntesis que utilizaremos en los capítulos posteriores, y los cuales no ayudarán al entendimiento de los métodos utilizados y los resultados presentados.

3.2 Técnicas de Caracterización

3.2.1 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Introducción

La materia y las radiaciones electromagnéticas pueden interactuar entre sí con un intercambio de energía.

La espectroscopia es considerada como la ciencia que estudia el comportamiento de la materia frente a la radiación electromagnética. Podemos clasificar las espectroscopias atendiendo a diversos criterios: la naturaleza de los materiales implicados: atómica, molecular; la zona espectral: UV-VIS, IR, Microondas, entre otras; la naturaleza de las transiciones: electrónica de enlace, vibracional, de espín nuclear, etc.; por la interacción entre materia y energía: de absorción, de reflexión, de emisión, etc.; por el paso de la energía de la materia al campo electromagnético o viceversa: de emisión, absorción, entre otras.

Hoy en día se consideran no solo las radiaciones electromagnéticas, sino también, por ejemplo, la radiación con iones (espectroscopia de masas), con electrones (espectroscopia de electrones), o con ondas de sonido (acústica), como “instrumento” para poder obtener información de la materia en estudio al interactuar con ésta [1,2].

Instrumentación

La mayor parte de los componentes de los instrumentos espectroscópicos son esencialmente semejantes, aunque difieren algo en su configuración y propiedades dependiendo de la región del espectro y del fenómeno en estudio. En general son:

- Una fuente de energía estable.
- Selector de longitud de onda.
- Recipiente de muestra.
- Detector de radiación.
- Dispositivo de procesamiento y lectura de las señales.

En el caso de la espectroscopia de absorción UV-VIS el esquema de los componentes es el mostrado en la Figura 3.1:

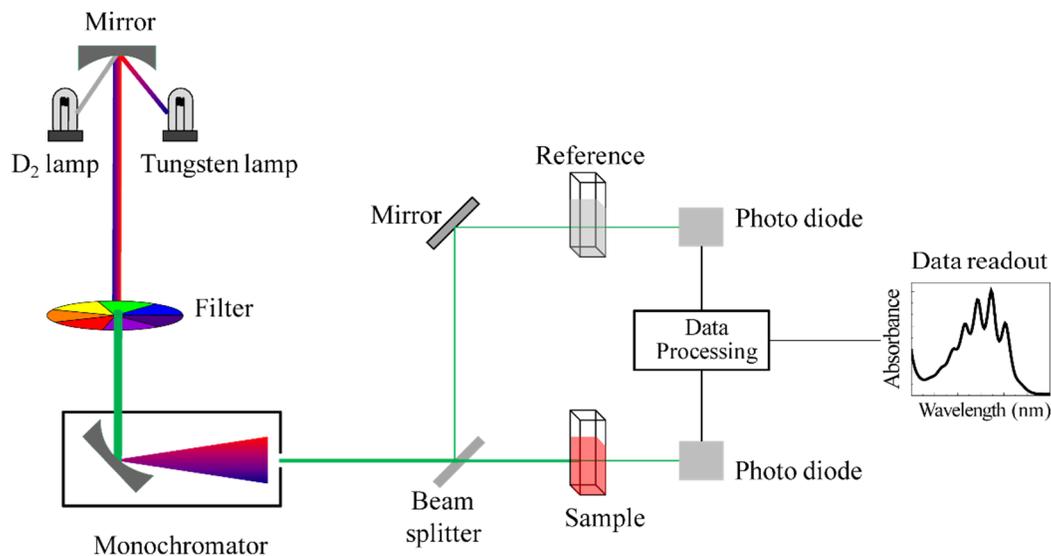


Figura 3.1. Esquema de los componentes básicos de los equipos de UV-VIS.

Además de los componentes básicos, hay una serie de lentes y espejos que dirigen y focalizan el haz desde la fuente al detector.

Fuentes

Para las medidas de UV-VIS se precisa una fuente de radiación continua con dos requisitos esenciales:

- Debe generar un haz de potencia suficiente para que se detecte y se mida con facilidad a lo largo de toda la región de longitudes de onda de interés.
- Su potencia de salida debe ser estable por encima del intervalo de tiempo que duren las medidas.

Dado que la potencia radiante de una fuente varía de manera exponencial con el potencial de la fuente de alimentación eléctrica, con frecuencia se utilizan transformadores de voltaje constante y reguladores de potencial electrónicos que proporcionan estabilidad a las fuentes. A partir de una porción de la energía radiante y gracias a un segundo detector en la ruta

óptica, se puede utilizar la señal observada para corregir la salida de la lámpara, disminuyendo o aumentando la corriente de salida según se precise. De este modo, se pueden reducir las ondulaciones ópticas en un corto plazo de tiempo.

Selectores de longitudes de onda

Para el análisis espectroscópico se necesita una radiación constituida por una banda estrecha de longitudes de onda, de modo que la señal de salida ideal sería una radiación de una única longitud de onda o frecuencia (radiación monocromática).

Las ventajas de la radiación monocromática son:

- La ley de Beer se basa en este tipo de radiaciones.
- La sensibilidad de las medidas aumenta.
- Las interferencias disminuyen.

Sin embargo, no existe ningún selector de longitud de onda que se aproxime al caso ideal; en su caso, se obtiene una distribución de longitudes de onda. Fundamentalmente hay dos tipos de selectores: los filtros y los monocromadores.

Divisores del haz

En los equipos de doble haz, necesarios para las medidas de sólidos, tras salir la radiación por la rendija de salida, esta incide en un divisor que divide la radiación en un haz que se dirige a la referencia y otro haz hacia la muestra. Los divisores del haz son fundamentalmente de dos tipos:

- Espejos semitransparentes donde la mitad del haz es reflejado y la mitad transmitido, de manera que se reduce la energía total que llega al detector.
- Cortadores circulares del haz, conocidos como chopper (en castellano «segadores»), que tienen generalmente tres sectores de igual tamaño, uno de los cuales es un espejo, otro está hueco y el tercero es negro. Dependiendo del sector en el que incida el haz, la radiación se dirige a la muestra, la referencia o el haz llega al detector que lo utiliza para ajustar la

corriente oscura del equipo. Lógicamente, este tipo de divisor se asegura que los haces de referencia y muestra lleguen al tiempo al detector y sin pérdidas de la energía total [3].

Recipientes para las muestras

Las celdas o cubetas utilizadas en espectroscopia UV-VIS, para el análisis de muestras líquidas, están construidas con materiales que no absorban radiación de la zona de estudio.

- Para el rango visible, pueden estar fabricadas de vidrio o de plástico.
- Para el rango UV, deben ser de cuarzo o sílice fundida.
- Para el UV de vacío de fluoruro de magnesio o de cuarzo.

Las más modernas las constituyen las celdas de poliestireno, como sustitutas de las de vidrio, y poseen la ventaja de ser tan baratas, que son desechables, evitándonos la limpieza de las cubetas. Sin embargo, su exactitud y precisión en las medidas es muy pobre, que las de vidrio.

Detectores

Existen principalmente tres tipos de detectores para esta región, que difieren en el rango de longitudes de onda que abarcan, velocidad de respuesta, sensibilidad, tiempo de respuesta. Su función consiste en convertir la energía radiante que les llega en una señal eléctrica directamente proporcional al poder radiante y que pueda ser procesada de manera que el usuario obtenga información de ella. La corriente generada por un detector tiene dos componentes: la corriente oscura «D», independiente de la cantidad de luz, y la señal, que es proporcional a la potencia radiante. En general los equipos actuales cuentan con un circuito compensador que reduce la corriente oscura «D» a cero. Los fotones correspondientes a las radiaciones UV-VIS tienen suficiente energía para emitir electrones cuando chocan con superficies tratadas con compuestos específicos que actúan como cátodos.

Amplificadores y registros de señal

Para poder medir las señales transmitidas por los detectores, es necesario que, a través de una serie de operaciones electrónicas, estas sean amplificadas. A la relación entre la señal de entrada y de salida se le denomina ganancia del amplificador. Actualmente la mayor parte de los equipos dispone de ordenadores asociados, lo que proporciona más rapidez en el cálculo, en integración de resultados, en posibilidades gráficas, etc.

Espectrofotómetros de doble haz

Los aparatos utilizados en espectroscopia óptica reciben diferentes nombres y se clasifican de distinto modo atendiendo al selector de longitudes de onda (fotómetros, si son filtros o espectrofotómetros si utilizan monocromador), a la utilización de uno o dos haces, al sistema de detección o a la región del espectro que utilizan para la medida.

Estos equipos tienen un dispositivo que divide en dos el haz antes de pasar a la muestra y a la referencia. Ambos haces se comparan continua o alternativamente varias veces por segundo. Por lo tanto, las fluctuaciones de la fuente y el detector se compensan con la relación de señal referencia-muestra. La unidad divisora del haz se encuentra después del monocromador y puede ser un sistema de espejos frontales o un chopper. Debido a que la medida de referencia y muestra se realizan simultáneamente, estos instrumentos compensan las fluctuaciones eléctricas, así como irregularidades en el detector, el amplificador y, por lo tanto, no se requiere que los componentes sean de tan alta calidad.

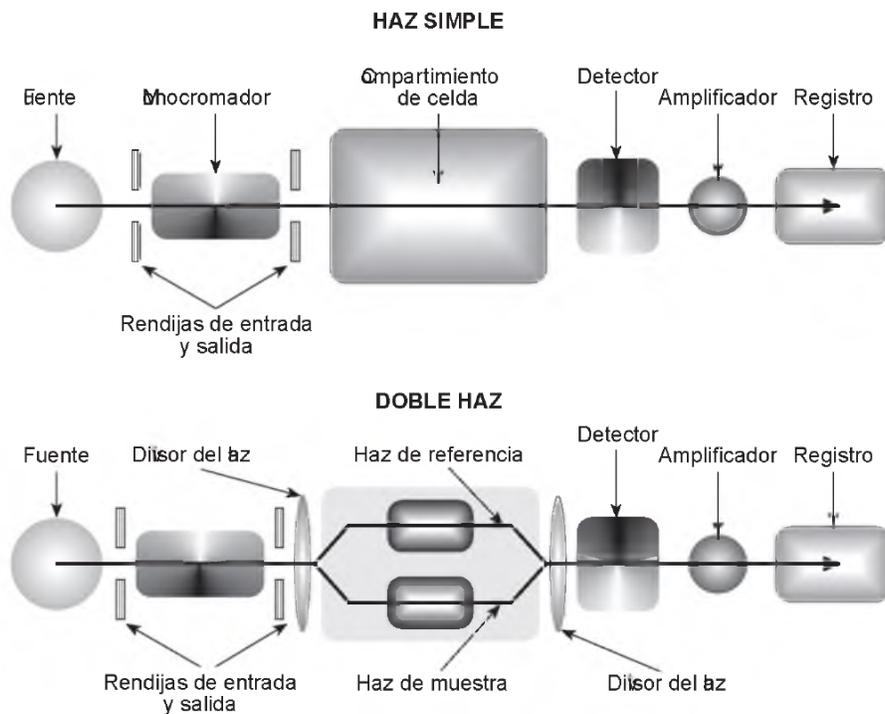


Figura 3.2. Esquema de un instrumento de haz simple y otro de doble haz.

Ciertos espectrofotómetros disponen de un sistema de doble monocromador (en realidad un pre-monocromador y un monocromador), lo que proporciona una mayor resolución y reduce la luz dispersa hasta un 0.0003%. Los equipos de doble haz son particularmente útiles para análisis cualitativos, en los que deban realizarse varias medidas en un amplio rango de longitudes de onda, y por supuesto son necesarios para la utilización de ciertos accesorios, como los de medidas de sólidos.

Preparación de muestras

- Muestras líquidas: generalmente la mayor parte de los análisis se realizan en disolución de modo que para el registro de espectros se utiliza como referencia el disolvente utilizado. La elección del disolvente es de vital importancia, no solo por su particular espectro de absorción, que no debe interferir con el de la muestra, sino por el efecto en las bandas de absorción. En general, los disolventes polares tienden a modificar la posición de las bandas y disminuir la estructura vibratoria. Los disolventes más usados son: el agua, metanol, etanol, alcohol isopropílico, benceno, tetracloruro de carbono, tolueno, ciclohexano, triclorometano,

entre otros, dependiendo su elección de la región en estudio. Para el UV lejano son necesarios el hexano y heptano purificados.

- Muestras gaseosas: los espectros gaseosos se realizan con las cubetas cilíndricas antes mencionadas y se emplea como referencia una cubeta igual en la que se ha hecho el vacío.
- Muestras sólidas: la espectroscopia UV-VIS no es una técnica que requiera de una preparación difícil de las muestras para su estudio, pero sí que hay que tener en cuenta ciertas variables para lograr la máxima precisión en la medida y evitar pérdidas de absorción.

Aplicaciones de la técnica

La espectroscopia UV-VIS es una herramienta muy útil para el análisis cualitativo y la determinación estructural de especies, así como una técnica clásica para el análisis cuantitativo. Con el avance de la tecnología y la combinación con otras técnicas analíticas, las posibilidades de aplicación van en aumento.

Análisis cualitativo

La absorción UV-VIS proporciona datos para la identificación de sustancias disueltas, lo que se logra por la forma del espectro, longitudes de onda a las que se presentan los máximos y mínimos de absorción, por los valores de absorptividad molar, o por los cambios que experimenta el espectro al variar el pH, el disolvente, o la concentración.

Para este tipo de aplicación es necesario que la amplitud de banda sea lo más pequeña posible para que los picos de absorción queden perfectamente definidos. Sin embargo, dado que el número de máximos y mínimos no es muy elevado, la identificación inequívoca resulta bastante difícil.

Análisis cuantitativo

Los métodos clásicos gravimétricos o volumétricos ampliamente utilizados en la determinación cuantitativa de concentraciones han sido sustituidos por métodos espectrofotométricos siempre que se cumpla la ley de Beer y se pueda construir la correspondiente curva de calibrado. Además, es posible determinar más de una especie, siempre que sus máximos de absorción no interfieran.

Las ventajas que la espectroscopia de absorción presenta en el análisis cuantitativo son:

- Gran aplicabilidad, tanto a especies absorbentes como no absorbentes (por formación de complejos) y tanto para compuestos orgánicos como inorgánicos.
- Selectividad bastante alta.
- Sensibilidades del orden de 10^{-5} M llegando en ocasiones a 10^{-7} M.
- Sencillez en la adquisición de datos y buena precisión del método.

El primer paso en la determinación cuantitativa de concentraciones es seleccionar la longitud máxima de absorción a la que se van a efectuar las medidas, pero hay que tener en cuenta que son muchos los factores que pueden afectar al valor máximo, como son el exceso de un reactivo, el pH, el efecto del tiempo y de la temperatura, la estabilidad de los compuestos, las interferencias, el cumplimiento de la ley, etc. En general, para la determinación de concentraciones, las condiciones experimentales se deben encontrar entre el 20 y 70% de T ($A=0.15$ y 0.7), para que el error relativo de concentración sea lo menor posible. Los cálculos se pueden hacer:

- Aplicando directamente la ley de Beer: utilizando el coeficiente de extinción molar y aplicando la ley de Beer si se cumple para el sistema en estudio.
- Mediante la utilización de un blanco y patrones para crear una recta de calibrado, dada la cantidad de desviaciones que puede sufrir dicha ley.

Actualmente los espectrofotómetros no solo elaboran rápidamente la recta, sino que nos proporcionan la ecuación de la recta, eliminan puntos que se desvíen demasiado, permiten su almacenamiento para usos posteriores, etc [4].

3.2.2 Espectroscopia infrarroja (IR)

Introducción

La espectroscopia infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, radiación que corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca

las longitudes de onda entre 0.7 y 1000 μm . Esta región se subdivide en infrarrojo cercano, infrarrojo medio e infrarrojo lejano (NIR, MIR y FIR, respectivamente, en sus siglas en inglés), correspondientes a los intervalos de longitud de onda 0.1 – 2.5 μm , 2.5 - 25 μm y 25 - 1000 μm o, expresado en número de ondas, 14000 - 4000 cm^{-1} , 400 - 4000 cm^{-1} y 10 - 400 cm^{-1} , respectivamente.

La espectroscopia IR es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula, es decir, fragmentos estructurales con unas propiedades químicas comunes (un metileno, CH_2 , en un hidrocarburo, un carbonilo, $\text{C}=\text{O}$, en una cetona, o un hidroxilo, OH , en un alcohol, son ejemplos de grupos funcionales). La característica principal de la espectroscopia IR es que permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia (número de ondas) a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR. Además, la intensidad de estas bandas puede utilizarse para determinar la concentración de estas especies en la muestra. Por otra parte, mediante la comparación de los espectros IR de dos muestras se puede determinar si ambas tienen o no la misma composición [5,6].

Esta espectroscopia presenta importantes ventajas como técnica analítica. Permite analizar muestras en cualquier estado de agregación, sólido, líquido o gas. Es una técnica sencilla y rápida (en muchos casos, se puede preparar la muestra, registrar el espectro y representarlo en pocos minutos) y de una alta sensibilidad. Además, los espectrómetros IR son relativamente baratos. Entre sus desventajas, la principal es que para que una muestra presente un espectro IR debe poseer enlaces químicos. Por lo tanto, los átomos y los iones monoatómicos no absorben radiación IR. Tampoco pueden detectarse las moléculas diatómicas homonucleares, como O_2 o N_2 . También presenta limitaciones el análisis de mezclas complejas y de disoluciones acuosas (ya que el agua absorbe fuertemente la radiación infrarroja).

Fundamentos de la técnica

El espectro infrarrojo consiste en una representación gráfica de la intensidad de radiación infrarroja medida en función del número de ondas. Un ejemplo se muestra en la siguiente figura:

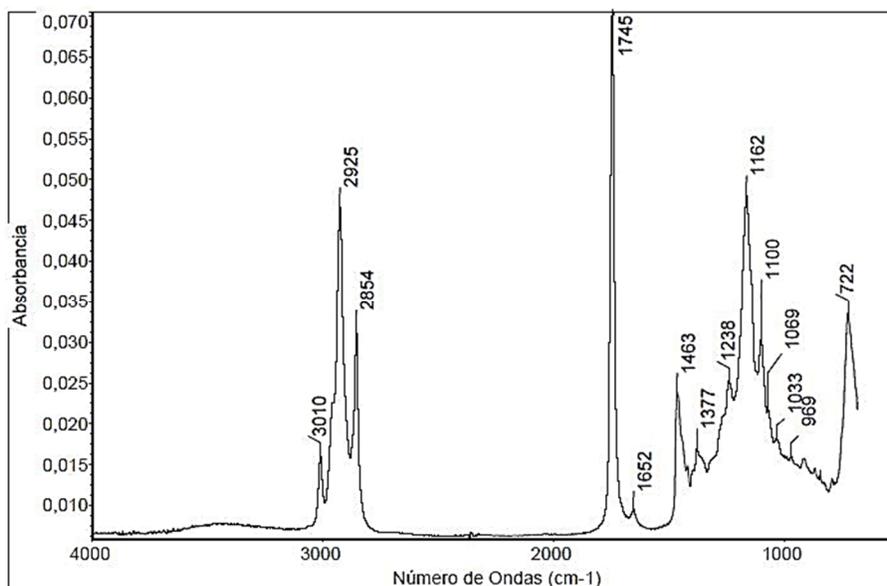


Figura 3.3. Espectro infrarrojo de aceite de linaza en unidades de absorbancia.

En el eje de abscisas se representan números de ondas (aunque tradicionalmente era común representar longitudes de onda) en sentido decreciente, es decir, que al leer el espectro de izquierda a derecha se hace un barrido de mayor a menor energía de la radiación infrarroja. En el eje de ordenadas se representa, generalmente, absorbancia o transmitancia.

La transmitancia (T) se define como la relación entre la intensidad de radiación de una determinada longitud de onda que emerge de la muestra (I) y la que esta recibe (I_0). Lo habitual es representar la transmitancia porcentual (%T):

$$T = I / I_0$$

$$\%T = 100 T$$

El parámetro I contiene información de la muestra, pero también contribuciones del espectrómetro y el ambiente. Estas dos contribuciones son las que mide I_0 , que se denomina espectro de fondo. Por lo tanto, al calcular la relación entre I e I_0 , es decir, la transmitancia, las contribuciones del equipo y el ambiente se eliminan. Para el análisis cuantitativo el espectro debe representarse en unidades de absorbancia (A), que se calcula como el logaritmo decimal de la inversa de la transmitancia:

$$A = \log (1/T) = \log (I_0/I)$$

Instrumentación

El elemento principal de un espectrómetro es el dispositivo que permite seleccionar o discriminar la radiación de diferentes longitudes de onda. Los primeros instrumentos comerciales utilizaron como monocromadores elementos dispersivos. Los prismas se emplearon en los equipos comerciales desde aproximadamente el año 1940 y en 1955 se introdujeron las rejillas de difracción. A partir de 1960 empezó a introducirse un método totalmente distinto, basado en la interferencia entre dos haces de radiación: la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Dado que estos últimos son los equipos que se emplean fundamentalmente en la actualidad en espectroscopia infrarroja, seguidamente solo se detallaran los componentes y características principales de los equipos FTIR. En primer lugar, se describirán brevemente los otros elementos básicos que caracterizan un espectrómetro infrarrojo: la fuente de radiación infrarroja y el detector [7,8].

Fuente

Idealmente, la fuente de radiación debe ser continua en un amplio intervalo de longitudes de onda y su intensidad no debe variar apreciablemente en ese intervalo. Las fuentes de radiación IR más comunes son las térmicas. En la región del IR cercano (NIR) se usan principalmente lámparas halógenas de cuarzo. Estas emiten la radiación de un filamento de wolframio, que es un cuerpo gris a unos 3.000 K. Para el IR medio (MIR), debido a que la mayoría de los materiales termorresistentes que se emplean en la fabricación de ventanas presentan bandas de absorción en esta región, es necesario evitar el uso de estas y por lo tanto se requieren emisores que sean estables en la atmosfera.

Detector

El detector transforma una señal de entrada, la irradiación, en una señal de salida, que es una carga eléctrica, una corriente o una diferencia de potencial. La relación entre la señal de salida y de entrada es el factor de respuesta del detector, que está relacionado con la eficiencia cuántica (número de sucesos elementales producidos por un fotón incidente). Los detectores fotoemisivos, fototubos de vacío y fotomultiplicadores, y los semiconductores, fotodiodos y fototransistores, transforman directamente un cuanto de luz en una señal eléctrica. Su respuesta depende fuertemente de la longitud de onda de la radiación detectada.

La respuesta de estos detectores presenta unas fluctuaciones que se denominan ruido, que tiene principalmente un origen térmico (la agitación térmica de los elementos que transportan la corriente eléctrica). Por este motivo, hoy en día se usan cada vez con menos frecuencia los detectores que trabajan a temperatura ambiente (célula de Golay, termopares y detectores piroeléctricos). A temperaturas inferiores se emplea la refrigeración termoeléctrica (hasta temperaturas de 243 K), por nitrógeno líquido (11 K) y, en algunos casos, incluso helio líquido (4 K). Los detectores cuánticos semiconductores refrigerados, como el MCT (por sus siglas en inglés «telururo de mercurio y cadmio»), tienen bajos niveles de ruido aunque en intervalos de longitudes de onda restringidos.

Características de la espectroscopia FTIR

Para entender el principio del interferómetro, se puede considerar una situación simplificada en la que una fuente produce una radiación perfectamente monocromática y colimada, de longitud de onda λ , y que el separador presenta una reflectancia y una transmitancia iguales. Cuando los dos espejos están equidistantes del separador, los caminos recorridos por los dos haces son iguales. La diferencia de camino δ , que se denomina retraso, es por lo tanto nula y los dos haces que se recombinan en el separador están perfectamente en fase. En este caso se produce una interferencia constructiva y la intensidad del haz que sale del separador es la suma de las intensidades de los dos haces reflejados. Si el espejo móvil se desplaza una distancia $\lambda/4$, entonces el retraso δ será ahora igual a $\lambda/2$, por lo que al recombinarse los haces se producirá una interferencia destructiva y la intensidad de radiación resultante será nula. Si el espejo móvil se desplaza hasta una distancia equivalente a $\lambda/2$, el retraso será entonces igual a λ y de nuevo se producirá una interferencia constructiva.

Análisis cualitativo

La espectroscopia infrarroja es una de las técnicas más importantes en análisis químico. Esto es debido a que las bandas de absorción observadas en un espectro infrarrojo de un compuesto corresponden a las frecuencias de vibración de los enlaces entre los átomos de la molécula. Como cada molécula es una combinación única de átomos y enlaces, el espectro infrarrojo es una identificación de cada compuesto. Por tanto, es una herramienta muy poderosa en análisis cualitativo.

Análisis cuantitativo

En espectroscopia IR se cumple la conocida ley de Lambert-Beer que relaciona la intensidad de la banda con la concentración de la muestra medida:

$$A = -\log T(\nu) = a(\nu)bc$$

donde A es la absorbancia, T(ν) y a(ν) son la transmitancia y el coeficiente de absorción a un valor de frecuencia dado, b es la longitud de paso óptico y c es la concentración de la muestra. El coeficiente de absorción es propio de cada modo vibracional. De la regla de Lambert-Beer se deduce que la intensidad de la banda (absorbancia) medida en el infrarrojo varía linealmente con la concentración de la muestra, y por tanto es posible realizar análisis cuantitativo por espectroscopia infrarroja. Sin embargo, desviaciones de la ley de Lambert-Beer pueden ocurrir por numerosas causas y por tanto inducir errores. En espectrómetros de FTIR el principal factor que conduce a error es la falta de resolución. El intervalo de linealidad de la absorbancia medida de una banda respecto a la concentración se puede evaluar mediante el parámetro ρ , que es la relación entre la resolución y la anchura media de banda. Para valores de absorbancia de pico menores que 0.7 la ley de Lambert-Beer se cumple razonablemente aunque la resolución sea baja, es decir ρ es alto. En cambio, si la anchura de la banda es alta, de tal modo que $\rho \leq 0.1$, la absorbancia medida varía linealmente con la concentración hasta valores tan altos como 3.5 [9,10].

3.2.3 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

Introducción

La espectroscopia de fotoelectrones se basa en el descubrimiento experimental de finales del siglo pasado del efecto fotoeléctrico (Hertz, 1887), posteriormente, Einstein, en 1905, propuso los principios teóricos mediante la formulación de la ley de conservación de la energía del efecto fotoeléctrico. Sin embargo, a pesar de lo atractivo que resultaba el análisis de energía de ligadura de los electrones mediante la medida de la energía cinética de los fotoelectrones, los primeros instrumentos no se desarrollaron hasta cincuenta años después. Este retraso se debió a la existencia de grandes problemas a nivel experimental como: obtención de radiación monocromática de alta energía, fabricación de sistemas de ultra alto

vacío, necesidad de detectores de alta eficacia y analizadores de buena resolución de energía cinética. En la actualidad, la espectroscopia de fotoelectrones, que se caracteriza por su elevada sensibilidad superficial, se puede aplicar al análisis de multitud de materiales y se utiliza en una gran variedad de campos de estudio como: catálisis, aleaciones, polímeros, cerámica, semiconductores, por nombrar unas pocas de las múltiples aplicaciones.

El análisis más básico de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) de una superficie proporciona la información cualitativa y cuantitativa en todos los elementos presentes (excepto H y He). Sin embargo, si se hace un estudio más profundo se obtiene una información muy rica y detallada sobre la química, la estructura electrónica, la organización, y la morfología de una superficie. Así, XPS se puede considerar una de las herramientas analíticas más potentes de las disponibles [11].

La información que puede aportar la técnica de la superficie de las muestras se puede resumir:

- La identificación de todos los elementos (excepto H y He) presentes en la muestra con concentraciones $> 0.1\%$ atómico.
- Determinación semicuantitativa de la composición superficial elemental aproximada (error $< \pm 10\%$).
- Información sobre el entorno molecular (estado de oxidación, átomos vecinos, etc.).
- Información sobre las estructuras aromáticas o no saturadas, o especies paramagnéticas a partir del estudio de los picos satélites (shake-up).
- Identificación de los grupos orgánicos que se usan reacciones de derivatización.
- Análisis elemental no destructivo hasta profundidades de 10 nm de la muestra y estudio de heterogeneidad en la superficie mediante: (1) medidas XPS a diferentes ángulos y (2) estudio de fotoelectrones con diferentes profundidades del escape.
- Análisis elemental destructivo hasta profundidades de cientos de nanómetros de la muestra usando erosión controlada con iones.

- Variaciones laterales en la composición superficial (resoluciones espaciales hasta 5 μm para los instrumentos de laboratorio y resoluciones espaciales hasta 40 nanómetros para los instrumentos que emplean radiación sincrotrón).
- Identificación de materiales mediante «Huella Dactilar» usando espectros de la banda de la Valencia y de la identificación de los orbitales de enlace.
- Estudios en superficies hidratadas (congeladas).

Fundamentos de la técnica

Esta espectroscopia se basa, como todas las espectroscopias, en la interacción entre la materia y los fotones, en este caso, el principio físico aplicado es el efecto fotoeléctrico.

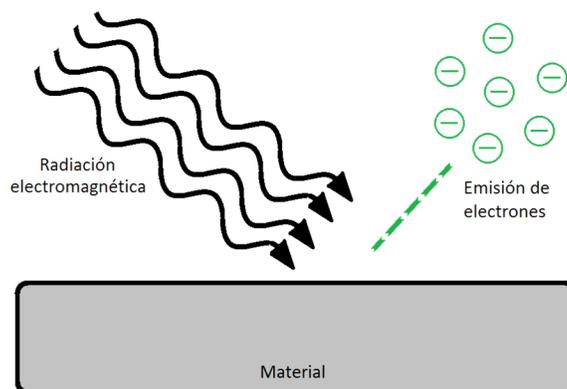


Figura 3.4. Esquema del efecto fotoeléctrico.

Cuando un fotón interacciona con un átomo, pueden ocurrir tres fenómenos diferentes: (1) el fotón puede pasar sin ninguna interacción, (2) el fotón puede interaccionar con una pérdida de energía parcial (scattering), y (3) el fotón puede interaccionar con un electrón de un orbital atómico con una transferencia total de la energía del fotón al electrón, dando lugar a la emisión del fotoelectrón del átomo. En el primer caso, al no producirse ninguna interacción no es interesante para este estudio. La segunda posibilidad se conoce como efecto Compton y puede ser importante en procesos de elevada energía. El tercer proceso describe exactamente el proceso de la fotoemisión que es la base del XPS. La transferencia total de la energía del fotón al electrón es el elemento esencial de la fotoemisión.

La fotoemisión se basa en la irradiación de una muestra con fotones con una energía superior a la de ligadura de los electrones de los átomos. Esto hace que los electrones salgan de la muestra con una energía cinética igual a la diferencia de la energía del fotón y la energía de ligadura [12].

Instrumentación

En esta sección se van a mostrar los elementos básicos necesarios para realizar medidas de espectros de XPS. Lo más habitual es la compra de un equipo comercial, aunque se puede montar un sistema de análisis, debido a la naturaleza modular de sus componentes, existen equipos que permiten análisis con diferentes técnicas acopladas. Un sistema típico se puede apreciar en la figura 3.5, en el que se pueden distinguir como partes más importantes: cámara de análisis y sistema de vacío, fuentes de rayos X, sistema de análisis de electrones y accesorios.

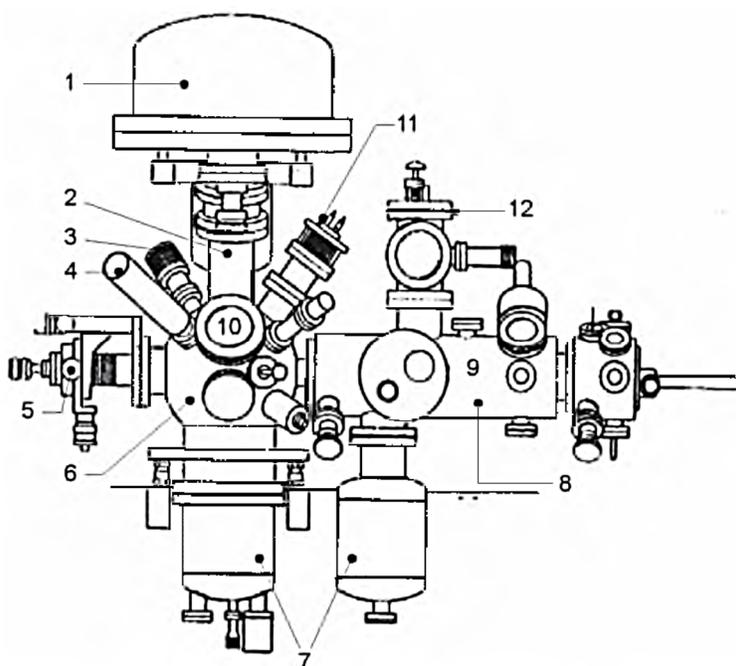


Figura 3.5. Principales componentes de un espectrómetro fotoeléctrico típico: 1. Analizador de electrones; 2. Lentes; 3. Espectrómetro de masas; 4. Fuente de rayos X; 5. Manipulador de muestras; 6. Cámara de análisis; 7. Sistema de vacío; 8. Entrada a la cámara de pretratamiento; 9. Cámara de pretratamiento; 10. Ventana; 11. Canon de electrones; 12. Evaporador de metales.

Cámara de análisis y sistema de vacío

Tal como se indicó anteriormente, las medidas de XPS se deben realizar en condiciones de ultra alto vacío. Por esta razón, la cámara de análisis se trata de una esfera de metal capaz de operar en condiciones de ultra alto vacío (UHV, Ultra High Vacuum), sobre la que se van adicionando los demás componentes. A la cámara se acopla un sistema de bombeo capaz de producir ultra alto vacío, en general mediante bombas del tipo turbomolecular, iónica, sublimación o criogénica. La medida y el control del vacío se realizan mediante medidores de amplio intervalo de utilización como del tipo Piran. Usualmente los espectrómetros llevan una segunda cámara acoplada a la de análisis; de esta forma permite la realización de tratamientos de las muestras y a continuación realizar un análisis de XPS de las muestras sin tener contacto con el exterior. Esta cámara llevara todos los sistemas necesarios para la realización de los tratamientos como: su propio sistema de vacío, controladores de temperatura, entrada y salida de gases, etc.

Fuente de rayos X

Las fuentes de rayos X para producir el efecto fotoeléctrico deben ser lo más monocromáticas posible, presentar un elevado flujo de radiación que alcance la muestra y, por supuesto, que el flujo sea constante con el tiempo. Los principios básicos de funcionamiento se recogen en el capítulo dedicado a la difracción de rayos X. Las fuentes de rayos X más empleadas son las que utilizan ánodos de aluminio o magnesio, que ofrecen una radiación $MgK\alpha$ (1253.6 eV) o $AlK\alpha$ (1486.3 eV). Estas radiaciones poseen una energía suficiente para producir la fotoionización de al menos un electrón de niveles internos de cualquier elemento. Aunque esta radiación, de forma natural, es bastante monocromática, permitiría la medida de espectros XPS, pero se puede apreciar la aparición de picos satélites. Por esta razón, cuando se requiere una medida muy precisa se utiliza un cristal monocromador, que permite la eliminación de las líneas satélite asociadas a la principal. En contrapartida, se aumentan los límites de detección por la disminución de la energía que recibe la muestra.

Óptica y analizador de energía

La energía cinética de los electrones se determina experimentalmente por la desviación que sufre la trayectoria de los electrones cuando se someten a campos electrostáticos o magnéticos, lo que permite que lleguen al detector en un determinado momento los de una energía cinética. El sistema que provoca esta selección se conoce como analizador de electrones. Un analizador debe cumplir una serie de características:

- Debe transmitir todos los electrones que llegan desde la muestra al detector, es decir, que posean una elevada función de transmisión.
- La función de transmisión tiene que ser igual para cualquier energía cinética.
- La resolución debe ser independiente del paso de energía.
- Opcionalmente, sería interesante poder focalizar la zona de recolección de electrones, para poder realizar análisis de zonas pequeñas (small spot).

Detectores

Los detectores deben medir la cantidad de electrones que llegan en un determinado momento; este hecho da lugar a una corriente que se mide con un amperímetro. Sin embargo, el flujo de corriente en las medidas XPS es muy bajo, por lo que se debe utilizar una serie de sistemas para aumentar la corriente, llamado sistema de ganancia. La combinación detector-ganancia nos debe permitir operar sin llegar a la saturación de la señal, y asimismo es recomendable que presenten una elevada linealidad entre señal y respuesta. Los detectores más empleados se basan en multiplicadores de electrones, que utilizan sustancias con un elevado coeficiente de emisión de electrones secundarios, es decir, emiten más electrones de los que reciben. En XPS se utiliza un sistema de multiplicador de electrones conocido por channeltron. Este multiplicador de electrones tiene forma de cuerno y ocupa muy poco espacio. El material de elevado coeficiente de emisión de electrones secundarios se encuentra en el interior del cuerno; este tipo de detectores presenta una elevada ganancia del orden 10^5 .

Tratamiento de los espectros

En los espectros XPS se suele representar la energía de ligadura frente a los electrones recibidos por segundo. La medida que se realiza en el espectrómetro es de energía cinética,

por lo que se debe aplicar el balance de energía del efecto fotoeléctrico. Por esta razón se suele representar la energía de ligadura en escala descendente (creciente energía cinética). Cuando se utilizan muestras aislantes se suele utilizar un patrón interno de energía de ligadura y así poder calcular la energía de ligadura de los demás elementos. Un espectro XPS se puede considerar como la superposición de un fondo continuo (background) o línea base y una serie de picos fotoeléctricos. El fondo corresponde a la contribución de los electrones que han perdido energía en choques inelásticos. Esta línea de fondo se debe eliminar previamente a cualquier cálculo que se quiera utilizar sobre los picos. El método del cálculo de la línea base más ampliamente aceptado es el tipo «Shirley»: se basa en que, para una energía de ligadura, el valor del fondo es proporcional al área bajo la curva del espectro, siendo más intensa a valores de energía de ligadura mayores. En un espectro XPS se pueden encontrar diferentes tipos de picos, algunos son básicos de la técnica o del espectrómetro y otros dependen de la muestra y el estado de la muestra que lo compone.

Aplicaciones de la técnica

La espectroscopia de fotoelectrones presenta posibles aplicaciones en diferentes campos industriales, como en los ejemplos que a continuación se describen.

- Microelectrónica: las dimensiones tan pequeñas de las estructuras de los sistemas microelectrónicos dan lugar a que una técnica con elevada sensibilidad superficial sea la más adecuada para análisis como: composición y grosor de las capas depositadas, caracterización de defectos, identificación de defectos y presencia de residuos del proceso.
- Sistemas de almacenamiento magnético de datos: los dispositivos de almacenamiento magnético usan capas muy finas de varios materiales. Estos materiales son ideales para la caracterización con técnicas de análisis superficial como, por ejemplo: tipo de lubricantes y grosor de la capa, composición y grosor de la capa magnética, identificación de defectos o contaminantes, presencia de productos de corrosión...
- Automóvil: los análisis XPS se pueden utilizar en I+D o en el análisis de fallos en la industria del automóvil, en diversos campos como: pinturas, neumáticos, lubricantes y catalizadores; por ejemplo: adhesión de pintura, desgaste de la pintura, envenenamiento de catalizadores, química de los lubricantes...

- Recubrimientos ópticos: se pueden analizar los recubrimientos antirreflejantes, de endurecimiento, de reducción de emisiones o los substratos plásticos con el fin de determinar por ejemplo composiciones y grosor de las capas, composición superficial y efectos de quemado.
- Corrosión: los cambios de color de los metales se deben a menudo a pequeñas variaciones en las capas de óxido producidas por la corrosión. El análisis por XPS se puede utilizar para determinar el grosor y la composición de las capas de óxido y la identificación de elementos corrosivos como cloruros en puntos de corrosión. El acero inoxidable presenta resistencia a la corrosión por la formación de una capa de óxido de cromo que protege a la superficie de hierro. También se pueden examinar mediante XPS el grosor y la composición de esta capa de pasivación. La espectroscopia XPS se puede aplicar a cualquier análisis en el que se requiera una elevada sensibilidad superficial, así como el conocimiento del estado de oxidación de las superficies [13].

3.2.4 Microscopia electrónica de materiales.

Introducción

Desde la composición del primer microscopio óptico compuesto en 1590 por los hermanos holandeses Hans y Zacharias Janssen; y el primer microscopio óptico sencillo en 1676 por el también holandés Antony van Leeuwenhoek, hubieron de pasar aún más de trescientos años hasta que los investigadores alemanes Ernst Ruska y Max Knoll lograron construir el primer microscopio electrónico de transmisión en 1931. Aun así, este primer microscopio no permitía obtener imágenes tan nítidas como las que en esos tiempos ya se obtenían en microscopia óptica. Entre los años cuarenta y setenta del siglo XX se produjo un desarrollo exponencial llegando a construir un microscopio de resolución atómica de 1250 kV. Hasta 1965 no se presentó el primer microscopio electrónico de barrido.

Resulta fácil decir, visto este marco histórico, que la microscopia electrónica es pues una ciencia en plena expansión por su relativa novedad, comparada con la microscopia óptica. Así pues, conceptos como ampliación, profundidad de campo, resolución y aberraciones empleados en microscopia electrónica tienen el mismo significado que en microscopia

óptica. Es el sistema de iluminación del objeto el que sugiere una división evidente entre microscopía electrónica de barrido y de transmisión. El microscopio de barrido proporciona imágenes de morfología externa similares a las formadas por el ojo, mientras que un microscopio de transmisión informa sobre la estructura interna de los sólidos.

El microscopio electrónico se puede considerar como un canal de comunicación entre un objeto (problema) y el observador. La información que se obtiene es función de los distintos procesos físicos de interacción del haz de electrones de alta energía (20-1500 kV) con dicho objeto. Esta información es muy variada y gracias a los distintos detectores disponibles para recoger dichas señales, la microscopía electrónica incluye las técnicas mencionadas más adelante.

La microscopía electrónica es una técnica que nos permite obtener información «local» del espécimen estudiado, en contraposición a la mayoría de las técnicas que aportan una información media de toda la muestra utilizada, la cual en ocasiones alcanza cantidades de varios gramos para el caso de la difracción de neutrones y por encima de 10^{-7} g para difracción de rayos X de monocristal. Aunque técnicas como la difracción de rayos X nos permiten obtener información detallada de las distancias entre átomos con una precisión muy por debajo del Angstrom, no debemos olvidar que estas son distancias medias representativas de toda la muestra estudiada. Sin embargo, la microscopía electrónica y técnicas asociadas a esta como son las espectroscopias de energía dispersiva de rayos X (EDX) y de pérdida de energía de electrones (EELS) necesitan cantidades de muestra mucho más pequeñas (del orden de 10^{-16} g) y nos proporcionan información de áreas mucho menores, por debajo de 10 nm de diámetro en microscopía electrónica de barrido (SEM) y por debajo del nanómetro en microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Por otro lado, la interacción de los electrones con la materia nos permite observar fenómenos de difracción, en algunos casos con intensidades difractadas difusas debidas a la presencia de orden a corto alcance, así como reflexiones satélite debidas a modulaciones estructurales conmensurables o inconmensurables, etc., que en muchos casos no son detectados por métodos de difracción de rayos X o de neutrones. No conviene olvidar tampoco que la difracción de electrones nos permite obtener diagramas de difracción de monocristal de áreas incluso menores de 1 nm.

A pesar de sus múltiples ventajas la microscopia conlleva también una serie de desventajas que podemos resumir en los siguientes tres puntos:

1. Baja representatividad de los datos obtenidos, especialmente en el caso de la microscopia de transmisión, pues la cantidad de muestra observada es siempre una minúscula cantidad de la muestra original.
2. Dificultad en la cuantificación de los resultados de difracción de electrones y de HRTEM (por sus siglas en inglés, high resolution transmission electron microscopy). La interacción de los electrones es tan intensa que está dominada por efectos dinámicos, por lo que cualquier cuantificación está afectada por el espesor de la zona difractada del cristal.
3. Dificultad en la interpretación de las imágenes de HRTEM. En muchos casos es necesario simular imágenes a partir de un modelo estructural aproximado para diferentes espesores del cristal y diferentes valores de desenfoque, siendo ambos valores desconocidos.

Debido a estas desventajas, el máximo potencial de esta técnica se consigue cuando se combina con otras técnicas como la difracción de rayos X o de neutrones, o técnicas analíticas de tipo promedio [14].

3.2.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Siguiendo los principios básicos de óptica que han gobernado el desarrollo de la microscopia electrónica durante casi cuatrocientos años, el sistema de formación de una imagen en microscopia electrónica de barrido está basado en el sistema óptico de reflexión. Según este, el objeto se ilumina frontalmente, siendo los haces reflejados los responsables de la información final.

En un microscopio electrónico de barrido, el haz pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo, y es barrido a lo largo de la muestra por las bobinas de barrido, mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie. La Figura 3.6 muestra los principales componentes de un microscopio

electrónico de barrido, que básicamente consiste en un haz fino de electrones con energía de hasta 40 kV que es enfocado y barrido sobre la superficie de una muestra.

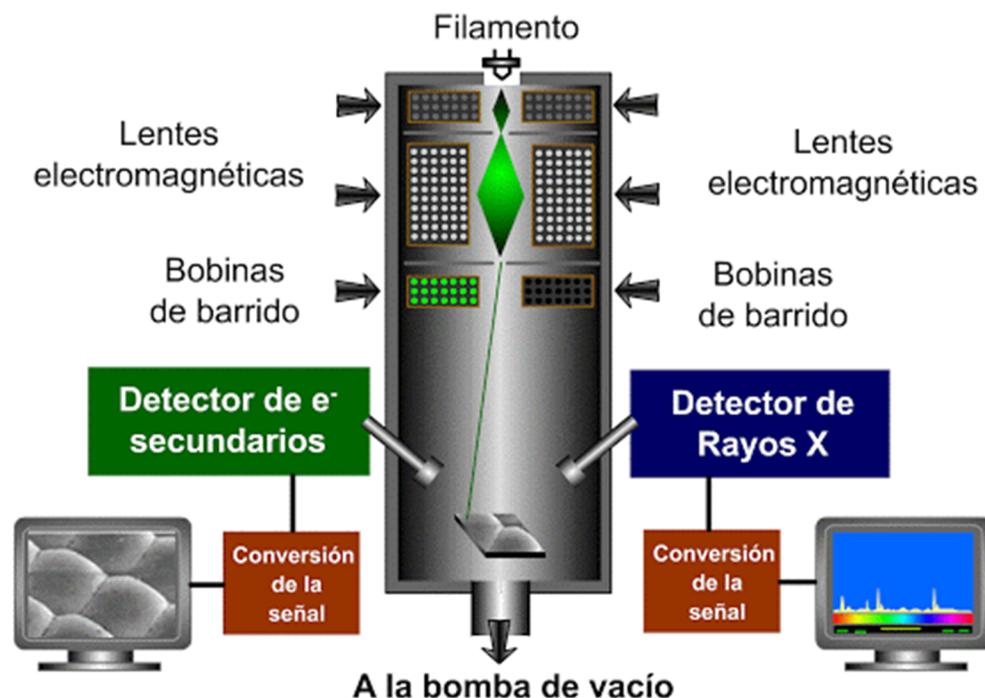


Figura 3.6. Esquema de microscopio electrónico de barrido donde se muestra los componentes principales del equipo.

Las lentes en SEM no son parte del sistema de formación de la imagen, sino que se usan para ampliar y enfocar el haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Estas son, precisamente las dos grandes ventajas del microscopio de barrido: el rango de ampliación y la profundidad de campo de la imagen. La profundidad de campo es la propiedad por la cual las imágenes de SEM pueden enfocar a la vez superficies que se encuentran a diferentes alturas. La profundidad de campo depende de la divergencia del haz de electrones, el cual viene definido por el diámetro de la apertura del lente objetivo y la distancia entre la muestra y dicha apertura.

La señal procedente del detector de electrones secundarios (o retrodispersados) se usa para modular la intensidad de haz de electrones del monitor, el cual a su vez es barrido sobre la pantalla del monitor de manera sincronizada con el barrido del haz de electrones sobre la

muestra, formándose así la imagen. No existen lentes proyectoras y en realidad el lente objetivo no es más que una lente condensadora. El voltaje de aceleración generalmente se encuentra entre 20 y 40 kV, y su resolución entre 50 y 20 Å. Aunque hoy en día se llega a 15 Å gracias al empleo de fuentes de electrones de emisión de campo (FEG). La mayor ampliación es función del sistema de barrido más que de las lentes, es decir, cuanto menor sea el área barrida mayor es la ampliación, y por tanto una superficie en foco puede ser ampliada entre 3x y 150,000x.

Dentro de los fenómenos que tienen lugar en la muestra bajo el impacto de los electrones, el más importante en SEM es la emisión de electrones secundarios con energías de unas cuantas decenas de eV, seguido de la emisión de electrones retrodispersados con mayores energías. Hay detectores adecuados que discriminan los electrones en función de su energía, permitiendo por tanto formar imágenes tanto con electrones secundarios como retrodispersados. Los electrones secundarios son emitidos por la muestra en procesos inelásticos de ionización debido a la colisión con el haz incidente, altamente energético. Estos electrones, al ser de baja energía (hasta 50 eV) vuelven a ser absorbidos por átomos adyacentes pudiendo escapar del espécimen tan solo los electrones secundarios generados cerca de la superficie. Debido a esto las imágenes formadas por electrones secundarios representan las características de la superficie de la muestra. Una fracción de los electrones del haz incidente pueden abandonar el material como electrones retrodispersados (BSE) con su energía reducida por interacciones inelásticas con el espécimen. Por convenio se consideran BSE aquellos electrones con energía entre 50 eV y la energía del haz incidente. La intensidad de los electrones retrodispersados depende del número atómico promedio de la muestra pues elementos más pesados producirán más electrones retrodispersados. Hoy en día se puede hacer uso combinado de ambos tipos de electrones gracias los grandes avances que se han producido en los detectores de retrodispersados que permiten obtener buenas imágenes con gran número de cuentas [15].

3.2.6 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

En este caso, siguiendo el esquema de la formación de imágenes en microscopia óptica, el esquema que corresponde es un sistema óptico de transmisión en el que el objeto se ilumina

por la parte posterior; se obtiene así una primera imagen invertida en el plano focal que posteriormente se recombina gracias a las lentes proyectoras para formar la imagen final aumentada.

En un microscopio electrónico de transmisión la muestra es iluminada por un haz de electrones producidos en el canon situado en la parte superior del microscopio (Figura 3.7). Este canon puede ser termoiónico (W o LaB6) o de emisión de campo. Cuando los electrones son emitidos desde el filamento pasan a través de una gran diferencia de potencial (voltaje de aceleración) y adquieren una energía cinética.

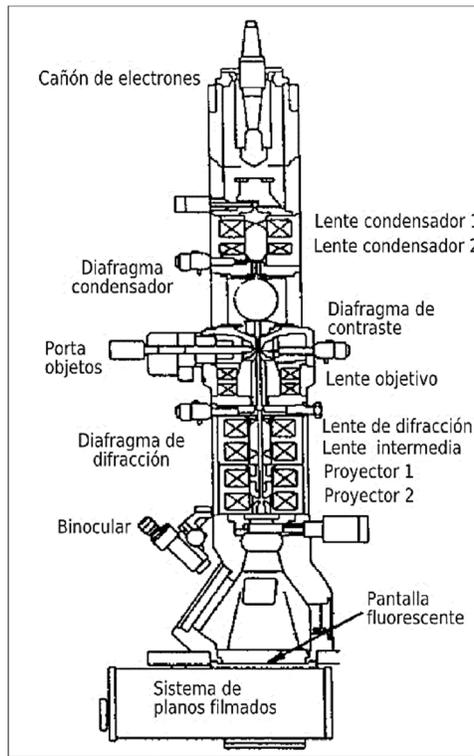


Figura 3.7. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión (TEM).

Antes de alcanzar la muestra el haz de electrones es modificado por las lentes condensadoras y la apertura de condensadora para mejorar la coherencia del haz [16]. Cuando el haz interactúa con la muestra tienen lugar varios procesos: procesos elásticos en que los electrones incidentes son dispersados sin pérdida de energía y procesos inelásticos en que los electrones incidentes ceden parte de su energía a los electrones internos del material. El lente objetivo, situada debajo y alrededor de la muestra focaliza los haces dispersados y forma la

primera imagen intermedia. El hecho de que los electrones estén cargados permite que tras un fenómeno de difracción equivalente al que ocurre con los rayos X, los electrones dispersados puedan ser focalizados para formar una imagen. Esta lente objetiva tiene una importancia crítica, por tanto, en el proceso de formación de la imagen.

La imagen producida por la lente objetiva estará afectada por una serie de aberraciones entre las que cabe destacar las aberraciones esférica y cromática, así como el astigmatismo. La aberración esférica consiste en la reducción de la distancia focal de los electrones que pasan por las zonas exteriores de la lente objetiva con respecto a los electrones que pasan por el centro de esta. Variaciones de la energía del electrón y de la corriente del lente objetivo causan variaciones de la longitud focal de los electrones. Debido a esto, la aberración cromática puede ser causada por fluctuaciones del voltaje de aceleración, por el rango de variación de energía del haz emitido, por pérdidas de energía debidas a la interacción del haz con el espécimen y por fluctuaciones de la lente objetiva. El efecto de la aberración cromática se minimiza para espesores pequeños de cristal. El astigmatismo se produce si el campo del lente objetivo no tiene exactamente simetría rotacional. Para corregir este efecto todos los microscopios disponen de cuatro bobinas deflectoras colocadas justo después de la lente objetiva para poder corregir la falta de simetría axial de esta.

La primera imagen intermedia es luego aumentada por una serie de lentes proyectoras para llegar a hacerse visible en la pantalla fluorescente, que puede ser elevada para permitir que los electrones sean recogidos sobre una película fotográfica o a través de una cámara digital. El principio fundamental, a la hora de obtener imágenes en TEM, pasa por ver el diagrama de difracción de electrones, puesto que es este el que nos da información sobre como dispersa una muestra. Dada la relación entre la imagen y la difracción, a partir del patrón de difracción se puede elegir el mecanismo de contraste que se desea emplear en función de la muestra a estudiar. Hasta ahora nos hemos centrado en la técnica habitual, denominada de campo claro, en la que el diafragma (apertura) del lente objetivo se centra sobre dos o más haces difractados además del haz central para formar una imagen de campo claro, una imagen que contendrá los espaciados de los planos de red que dieron lugar a dichos haces [17].

En la mayoría de los casos no es posible asociar de forma directa la imagen obtenida en el microscopio con la estructura del objeto. En ello influye la rápida variación del contraste observado en la imagen con el grosor del cristal, el foco y con los parámetros instrumentales del microscopio. Ahora bien, con ayuda de otras técnicas y sobre todo con el conocimiento de la simulación de imágenes se puede hacer una correcta interpretación de las micrografías.

3.2.7 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

Introducción

Ernst Ruska, Gerd Binnig y Heinrich Rohrer compartieron en 1986 el premio Nobel de Física otorgado por su contribución al desarrollo del microscopio electrónico y el microscopio de efecto túnel. A Ruska se le reconocieron los muchos años de esfuerzo necesarios para perfeccionar el primer microscopio electrónico construido en 1933. En el año 1986, cuando el comité Nobel reconoció el impacto de la creación del microscopio electrónico, este constituía ya una herramienta indispensable para la investigación en química, física y biología. Sin embargo, el premio compartido por Binnig y Rohrer por el microscopio de efecto túnel se refería al desarrollo de un instrumento todavía en su infancia, con escasos cinco años de andadura. En marzo de 1981, en el laboratorio de Investigación de IBM en Zurich, se obtuvieron las primeras imágenes con resolución atómica de una superficie utilizando este tipo de microscopio. El premio reconoció tempranamente el interés de una herramienta aun en pleno desarrollo. Se identificó desde el principio la importancia de superar las dificultades técnicas para construir un instrumento con la precisión y estabilidad necesarias para observar, en condiciones ambientales, los átomos de una superficie. Y las expectativas no se han visto defraudadas. El microscopio de efecto túnel, que permitía la caracterización de superficies conductoras, dio paso a los pocos años al desarrollo del microscopio de fuerza atómica, que permite también caracterizar a escala nanométrica superficies no conductoras. Calvin F. Quate y Christoph Gerber desarrollaron este instrumento en 1986, y desde 1989 los equipos son asequibles comercialmente. La lista de instrumentos similares basados en otro tipo de interacciones punta muestra se ha seguido ampliando, constituyendo una batería de herramientas, denominadas métodos de sondas de barrido, que permiten caracterizar distintas propiedades superficiales con resolución

nanométrica. Este conjunto de sondas de superficies son herramientas indispensables para el desarrollo de la investigación en el campo de las nanociencias.

Todas estas denominadas sondas de barrido comparten un principio común: constan de una «sonda» local que detecta algún tipo de interacción con una superficie. Dicha interacción se registra en distintas posiciones y con ese conjunto de datos se construye una «imagen» de la distribución superficial de dicha característica sobre la superficie analizada. Todos estos métodos comparten también desarrollos instrumentales: formas de posicionamiento preciso de la sonda sobre la muestra utilizando materiales piezoeléctricos y métodos de detección y retroalimentación de señales.

Estas técnicas se llaman microscopias porque permiten observar cosas pequeñas, tal como indica la etimología de la palabra. Sin embargo, no utilizan luz ni ondas electromagnéticas reflejadas ni transmitidas para construir una imagen. La información superficial se obtiene a partir de «tocar» la superficie detectando localmente estados electrónicos, fuerzas electrostáticas, fuerzas repulsivas o atractivas, corrientes electroquímicas, fuerzas magnéticas, etc. Este modo de funcionamiento implica que, dependiendo del modo de operación de los microscopios, la sonda puede pasar de ser un mero objeto pasivo de caracterización a ser una forma activa de interactuar con la superficie que permite manipularla y transformarla a escala nanométrica.

En el microscopio de fuerzas atómicas la fuerza originada por la interacción entre los átomos de la punta y los átomos de la superficie es la señal fuertemente dependiente de la distancia que se registra a lo largo del rastreo de la superficie. Ese es el origen del nombre del instrumento. La fuerza se mide a través del desplazamiento vertical de una micropalanca (cantilever) muy blanda (capaz de deformarse bajo la influencia de las fuerzas atómicas, del orden de unos pocos nanonewtons) que toca literalmente la superficie y mapea en su recorrido su contorno topográfico. La fuerza entre la punta y la muestra es la interacción equiparable a la corriente túnel registrada en el caso del microscopio de efecto túnel, aunque la interacción en este caso esta mucho menos definida y es menos local. La punta interactúa con la superficie a través de fuerzas atractivas y repulsivas de distinta índole, según sean los detalles de la situación. La fuerza resultante puede incluir fuerzas de Van der Waals, fuerzas

capilares, interacciones químicas, fuerzas electrostáticas, fuerzas magnéticas, fuerzas de solvatación, etc.

El aspecto interesante de esta microscopia es que no requiere que la superficie a estudiar sea conductora. La fuerza entre la sonda y la muestra se mide a través de la deformación de la micro palanca. Podemos imaginar que la micropalanca se comporta como un pequeño muelle que se estira o encoje cuando es sometido a una fuerza. De acuerdo con la ley de Hooke, la deformación del muelle es proporcional a la fuerza que se ejerce sobre él y a la constante del muelle, indicador de su dureza. El rango de valores de las fuerzas medibles esta entre nanonewtons y centenas de piconewtons, dependiendo de la constante de fuerza de la punta y del modo de operar el microscopio.

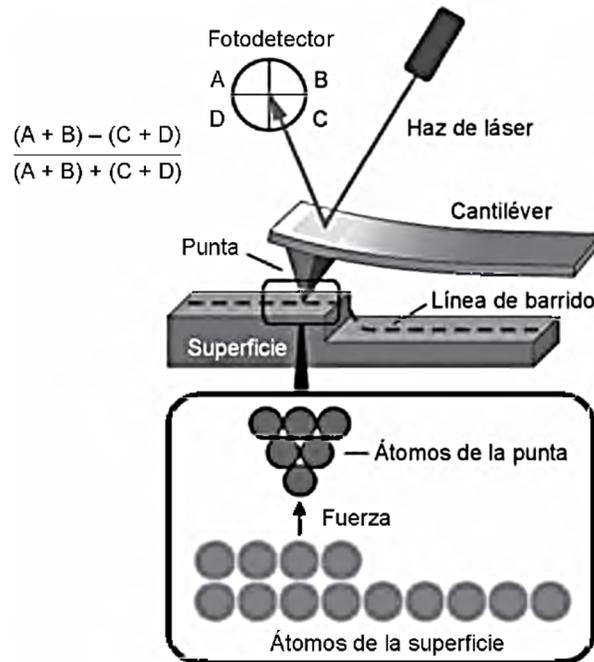


Figura 3.8. Detección óptica del sensor de fuerza. Un fotodiodo de cuatro cuadrantes registra la position del reflejo del láser sobre el cantiléver.

La deformación del cantiléver se mide detectando el desplazamiento en dirección perpendicular a la superficie de la muestra, z, conforme este va deslizándose sobre ella. Su constante de muelle, k, está determinada por el tipo de cantiléver y viene especificada por el fabricante, por lo que midiendo el desplazamiento Z se puede estimar la fuerza entre la punta y la muestra. Si los experimentos lo requieren, la constante de fuerza del cantiléver se puede

estimar con mayor precisión a partir de la medición de sus fluctuaciones térmicas. La forma más habitual de medir el desplazamiento del cantiléver es registrando en un fotodiodo de cuatro cuadrantes el reflejo de un haz laser incidente sobre su superficie. Esta configuración permite detectar con precisión desplazamientos de hasta decimas de nanómetro.

El fotodiodo de cuatro cuadrantes permite separar las señales originadas por el movimiento vertical y el movimiento de torsión del cantiléver al deslizarse sobre la superficie. La información sobre el relieve se manifiesta en el desplazamiento vertical mientras que la información sobre las fuerzas de fricción entre la punta y la muestra, que se opone al deslizamiento de la punta, afecta la torsión del cantiléver.

Representación de datos

La información obtenida se representa habitualmente en forma de imágenes en las que, a cada coordenada X, Y le corresponde un valor Z que representa el valor de la interacción medida en ese punto o la señal correctora aplicada al piezoeléctrico necesaria para mantenerla constante. En este último caso, esta señal corresponde a la topografía de la superficie en ese punto. Es habitual utilizar un código de colores en la representación del valor de Z en el que los valores mayores se representan con una tonalidad más clara. Así, si la representación corresponde a la topografía, las zonas más claras indicaran zonas más elevadas mientras que las más oscuras reflejan zonas más bajas. Recordemos que en otros modos de funcionamiento esta tercera dimensión Z puede representar la intensidad de otro tipo de interacciones (magnéticas, fricción, corriente túnel, fuerzas electrostáticas, etc.), en cuyo caso las zonas más claras reflejaran zonas en las que estos valores son más intensos.

La punta al rastrear la superficie pasa dos veces por la misma zona, una en su recorrido de ida (trace) y otra en su recorrida de vuelta (retrace). Es habitual registrar ambos datos y guardarlos en dos ficheros independientes, construyendo así una imagen con los datos recogidos en la ida y otra con los datos recogidos a la vuelta. Si los parámetros de control y la presión sobre la muestra están correctamente elegidos las dos imágenes deben coincidir, indicando que el seguimiento del perfil es correcto y que la superficie no se altera al pasar la punta sobre ella.

En el caso del AFM, las medidas topográficas son válidas siempre y cuando la punta del AFM no deforme la superficie al contactar con ella. Conforme más dura sea la superficie, más fielmente la puede seguir la punta y más fiable es la información topográfica [2].

3.3 Técnicas de síntesis

3.3.1 Spin Coating

El recubrimiento por rotación se utiliza para la fabricación de películas delgadas para depositar un recubrimiento uniforme de materiales orgánicos en superficies planas. Cabe mencionar que, se han desarrollado recubrimientos transparentes superhidrofóbicos mediante recubrimiento por rotación. El recubrimiento por centrifugación se realiza en cuatro pasos: deposición, centrifugación, centrifugación y evaporación, como se muestra en la figura 3.9. En la primera etapa, el material se deposita en el plato giratorio y luego se produce el centrifugado y el centrifugado en secuencia mientras se produce la etapa de evaporación durante todo el proceso. La solución aplicada en el plato giratorio se distribuye mediante fuerza centrífuga. La alta velocidad de centrifugado da como resultado un adelgazamiento de la capa. A esta etapa le sigue el secado de la capa aplicada. La evaporación uniforme del solvente es posible debido a la rápida rotación. Los componentes altamente volátiles se eliminan del sustrato debido a la evaporación o simplemente al secado y los componentes poco volátiles de la solución permanecen en la superficie del sustrato. El espesor de la capa depositada se controla mediante la viscosidad de la solución de revestimiento y la velocidad de rotación.

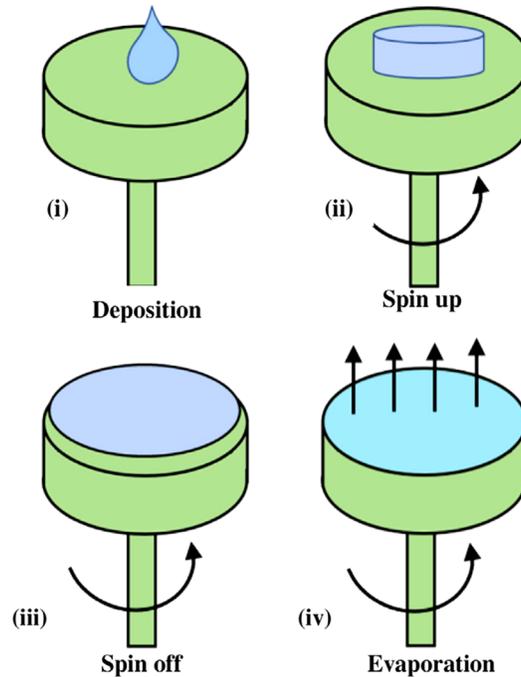


Figura 3.9. Etapas del spin coating sobre el sustrato.

Una de las principales desventajas del revestimiento por rotación es el tamaño del sustrato. A medida que aumenta el tamaño, el hilado a alta velocidad se vuelve difícil, porque el adelgazamiento de la película se vuelve difícil. La eficiencia del material del recubrimiento por rotación es muy baja. En general, el 95% 98% del material se arroja y desecha durante el proceso y solo el 2% 5% del material se dispensa sobre el sustrato [18].

3.3.2 Fitolitografía

La técnica de fotolitografía ha contribuido al desarrollo de dispositivos con base en los semiconductores, en las últimas cuatro décadas han alcanzado un alto nivel de sofisticación, permitiendo el desarrollo de la micro/nano electrónica, MEMs (Sistemas microelectromecánicos) NEMs (Sistemas nanoelectromecánicos), microfluídica, entre otros.

Las primeras técnicas de fabricación de circuitos integrados por la baja complejidad y costo son por contacto y proximidad con radiación UV, obteniéndose resoluciones de 1-10 μm . Pero se reemplazarían debido a las exigencias en la industria de los semiconductores.

Luego surge la técnica por proyección mejorando la resolución de los patrones impresos hasta el orden de los nanómetros, calidad de los micro/nano dispositivos y alta tasa de producción.

Mejoras en las fuentes de radiación, sistemas de lentes y resinas fotosensibles, se han dado por el esfuerzo de la industria, centros de investigación y la academia, con el fin de seguir lo planteado por la ley de Moore, donde el número de transistores en un circuito integrado se duplicará cada dos años. Reducción en el tamaño de unidades lógicas (transistor) en un circuito integrado ha representado desafíos tecnológicos y económicos. A cada reducción se le ha denominado “nodo” y está relacionado con la dimensión crítica (CD), parámetro que mide la calidad de las estructuras fabricadas a partir de su grosor, rugosidad y altura y determina el límite en la resolución de los sistemas de fotolitografía. En los últimos 10 años se han desarrollado nodos que van desde los 45-10nm y se prevé que en el 2020 se alcanzará el nodo de 5nm. De ahí la importancia de controlar todos estos parámetros que son operacionalmente imprescindibles. Por lo tanto, la producción de un nuevo nodo implica cambios en instrumentación, materiales e infraestructura ocasionando un aumento en los costos de producción. La instrumentación de mayor costo en los sistemas de fotolitografía son las fuentes de radiación, sofisticados arreglos de lentes, sistemas electromecánicos para alinear la fotomáscara, equipos de esparcimiento de fotoresina de alta precisión, sistemas de metrología para inspeccionar las etapas de producción y la infraestructura donde se controla la temperatura, humedad, flujo y cantidad de partículas en el aire. Por tal razón, el acceso a sistemas de fotolitografía e infraestructura a pequeños y medianos laboratorios de investigación es limitado debido a su elevado costo, imposibilitando la investigación en las disciplinas de micro/nano fabricación y otras áreas de ingeniería. Para abordar este problema se ha desarrollado instrumentación adaptable a los recursos económicos e infraestructura como son fuentes de radiación basadas en LEDs UV y equipos de esparcimiento de fotoresina. Sin embargo, a la fecha no se han reportado sistemas de fotolitografía que integren esta instrumentación y dado que la industria de los semiconductores y centros de investigación continúan desarrollando nuevas técnicas de fotolitografía, es necesario acceder a instrumentación especializada y así contribuir al avance de la próxima generación de micro/nano dispositivos.

Técnica de fotolitografía

Consiste en transferir un patrón a la superficie de un sustrato o película delgada, a través del proceso: 1) limpieza del sustrato para eliminar compuestos orgánicos y partículas de polvo. 2) Esparcimiento de fotoresina sensible a la radiación UV en la superficie del sustrato. 3) Calentamiento suave, para mejorar la adhesión de la fotoresina en la superficie del sustrato. 4) Irradiar con UV la superficie de la capa de fotoresina sobre el sustrato a través de una fotomáscara con los patrones a imprimir mediante las técnicas: por contacto, donde la fotomáscara se presiona sobre sustrato, proximidad donde la fotomáscara está separada del sustrato o proyección donde se usa un sistema de lentes (Fig. 3.10). 5) Revelado donde se elimina las regiones que fueron irradiadas con UV. 6) Grabado de la superficie del sustrato en las regiones donde el material fotorresistente fue removido con el proceso de revelado, por medio de técnicas húmedas (solución ácida) o secas (plasma). 7) Remoción de fotoresina residual de la superficie del sustrato por técnicas húmedas o secas. 8) Inspección de la calidad de los patrones grabados con alguna técnica de microscopía [19].

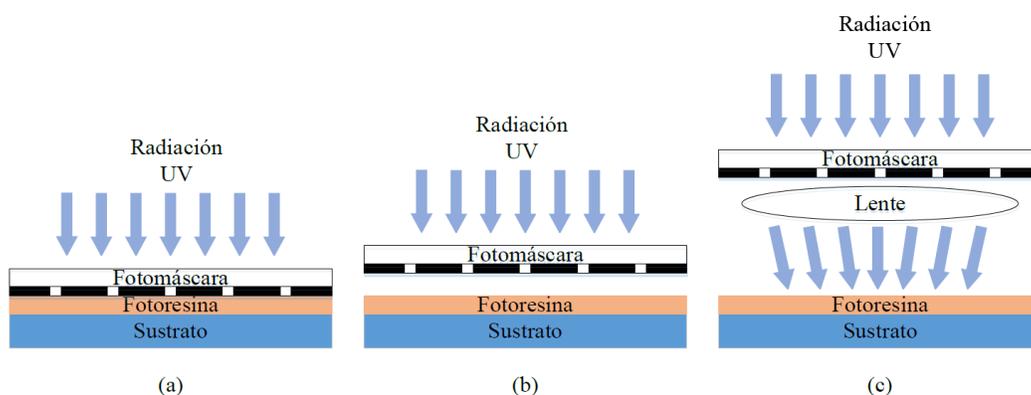


Figura 3.10. Técnicas de exposición UV. a) Contacto. b) proximidad. c) proyección.

3.2 Referencias

- [1] V. Dieter, Nanomaterials, An Introduction to Synthesis, Properties and Applications. 2nd Ed, 2013.
- [2] M. Faraldos, C. Goberna, Técnicas de análisis y caracterización de materiales. 2.a ed.. Consejo superior de investigaciones científicas Madrid, 2011.

- [3] D. C. Harris, Quantitative Chemical Analysis, W. H. Freeman and Company ed., 1991.
- [4] H. H. Jaffe, M. Orchin, Theory and applications of ultraviolet spectroscopy, John Wiley and Sons, Inc., 1962.
- [5] M. Avram, Gh. D. Mateescu, Infrared spectroscopy. Applications in organic chemistry, John Wiley and Sons, New York, 1972.
- [6] J. Coates, A Review of Sampling Methods for Infrared Spectroscopy, en J. Workman, Jr. y A. W. Springsteen (eds.), San Diego, 1998, pp. 49-91.
- [7] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley. Introduction to infrared and Raman spectroscopy, Academic Press, Boston, 1990.
- [8] P. R. Griffiths, J. A. Dehaseth, Fourier transform infrared spectroscopy, en Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications, vol. 83, John Wiley and Sons, New York, 1986.
- [9] K. Nakamoto. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, 5.a ed., John Wiley and Sons, Chichester, 1997.
- [10] C. J. Pouchert. The aldrich library of FT-IR spectra, Aldrich Chemical Company Inc., 1989.
- [11] B. D. Ratner, D. G. Castner, Surface Analysis - The Principal Techniques, 2.a ed, Cap. 3, John C. Vickerman e Ian S. Gilmore (eds.), John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, 2009.
- [12] J. F. Watts, J. Wolstenholme. An introduction to surface analysis by XPS and AES, John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, 2003.
- [13] C. D. Wagner, Practical Surface Analysis, vol. 1., 2.a ed., D. Briggs y M. P. Seah (eds.), John Wiley and Sons, 1990.
- [14] G. Thomas, M. J. Goringe, Transmisión Electron Microscopy of Materials, John Wiley and Sons, 1979.
- [15] R. Gonzalez, R. Pareja, C. Ballesteros. Microscopia Electrónica, Eudema,
- [16] H. J. Gao, L. Gao. Progress in Surface Science, 85(1-4), (2010), pp. 28-91.
- [17] X. N. Xie, et al. Materials Science & Engineering R-Reports, 54(1-2),(2006), pp.1,48.
- [18] Bekir Sami Yilbas, Abdullah Al-Sharafi, Haider Ali. Chapter 3 - Surfaces for Self-Cleaning, Elsevier, 2019, 45-98.
- [19] J. J. Realpe, G. Bolaños-Pantoja, J.F. Florez. Diseño e implementación de un sistema de fotolitografía para fabricar microdispositivos a partir de películas delgadas. DYNA, 85(205), pp. 294-301, June, 2018.

4. Efecto de la oxidación del electrodo inferior de aluminio en dispositivos de memoria orgánicos basados en Al/PEDOT:PSS+f-MWCNTs/Al

En este capítulo, mostraremos la conmutación eléctrica biestable entre estados ON y OFF mediante mediciones corriente-voltaje (I-V) en dispositivos de memoria orgánica resistiva fabricados con Al/AlOx/nanotubos de carbono multicapa inmersos en una capa de PEDOT:PSS/Al. Mostraremos que oxidando la superficie del electrodo inferior de aluminio usando un tratamiento UV ozono mejora el rendimiento y estabilidad del dispositivo de memoria en condiciones ambientales normales. Reportamos que se obtiene un voltaje umbral bien definido, lo que permite el funcionamiento de la memoria orgánica resistiva durante muchos ciclos de escritura-lectura-borrado-lectura cuando los dispositivos son tratados con UV ozono por 1 minuto. La mejora de las características de memoria regrabable se relaciona con el incremento del espesor (y estabilización) de la capa de óxido de aluminio (AlOx) debido al tratamiento con UV ozono, acompañados de un cambio en la hidrofobicidad de la superficie de óxido de aluminio, así como con la creación de trampas en la capa de óxido de aluminio.

4.1 Introducción

En los últimos años, ha habido un gran interés en el desarrollo de nuevas memorias resistivas no volátiles basadas en materiales orgánicos [1-4]. En general, estas memorias consisten de una capa semiconductor o una capa orgánica aislante, que puede contener nanopartículas metálicas o nanoestructuras de carbono, todo esto entre dos electrodos metálicos (dispositivos MIM, metal-insulating-metal). El interés en la fabricación de este tipo de memorias resistivas no volátiles usando materiales orgánicos, también llamadas memorias resistivas de acceso aleatorio, recae en que son fáciles de fabricar, ligeras, flexibles y de bajo costo [1-2]. Además, existe un gran interés en el desarrollo de nuevos tipos de memorias

orgánicas resistivas no volátiles, que pueden llegar a poseer las ventajas de las memorias dinámicas de acceso aleatorio (DRAM), memorias flash y unidades de disco duro [3]. Entre los distintos tipos de memorias resistivas orgánicas no volátiles, uno de los más interesantes es aquel en el que el mecanismo responsable de la biestabilidad en la corriente eléctrica proviene de la formación de filamentos conductivos. En este tipo de memorias se ha reportado que es necesaria la aplicación de un pulso de voltaje a los dispositivos prístinos con el fin de modificar de forma permanente la respuesta eléctrica del dispositivo. Este proceso ha sido llamado formado eléctrico o “electroformado” [5-7]. Después del proceso de formado, la resistencia eléctrica de los dispositivos puede conmutar, mediante la aplicación de pulsos de voltaje, entre un estado de alta resistencia OFF y un estado de baja resistencia ON. El electroformado del dispositivo de memoria está relacionado con el voltaje de ruptura suave de la película dieléctrica, la cual en algunos casos está fabricada con películas de Al_2O_3 [8]. Verbakel et al. [8] encontraron este fenómeno aplicando un pulso de +5V en dispositivos Al/ Al_2O_3 /Au. Por otra parte, ellos encontraron que el voltaje de ruptura suave de la película Al_2O_3 está directamente relacionado con el grosor de la película de óxido. El mecanismo de electroformado ha sido ampliamente estudiado: Chen et al. [9] mostraron la existencia de trampas en la interface metal-orgánico en dispositivos de memoria Al/ Al_2O_3 /polímero/Ba/Al debido al electroformado mediante métodos electro-ópticos. Yang et al. [10] propusieron que el electroformado es debido a la creación de vacancias de oxígeno vía una electro-reducción en la película de TiO_2 en dispositivos de memoria inorgánicos. Hensch et al. [11] propusieron que el proceso de electroformado altera la resistencia de contacto en la barrera de Schottky, y esto lo atribuyen a la migración hacia el electrodo inferior de las vacancias de oxígeno cargadas, lo que reduce la capa aislante en la interface óxido-polímero. En capas aislantes más delgadas, se produce el tunelamiento de electrones, disminuyendo la resistencia de contacto. En contraste, se han usado distintos materiales orgánicos, cuya resistencia eléctrica puede cambiar mediante la aplicación de pulsos de voltaje, como materiales activos en este tipo de dispositivos de memoria [12-15]. En muchas de estas memorias, se ha propuesto que un óxido interfacial es el mecanismo responsable de la conmutación conductiva [6-8] y se han realizado grandes esfuerzos para usar este efecto en una forma controlada [8, 16, 17].

El Poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) es un polímero muy atractivo porque este muestra una alta conductividad y estabilidad [18-20]. Esto ha sido utilizado como material activo en diversos dispositivos de memoria resistivos [21-25], que presentan características de conmutación eléctrica resistiva irreversibles [21-22] o reversibles [23-25]. Además, el PEDOT:PSS se ha utilizado en combinación con nanoestructuras de carbono para la fabricación de memorias orgánicas de una escritura-muchas lecturas (WORM) [26] o regrabables [27]. Por otra parte, la presencia de nanotubos de carbono en una matriz polimérica ha sido crucial para obtener el comportamiento tipo memoria [27-34] donde ha sido propuesto que los nanotubos de carbono actúan como trampas de cargas, portadores de carga [31,33,34] y como caminos conductivos [32] a través del polímero.

En un trabajo de investigación previo realizado por nuestro grupo en memorias del tipo ITO/PEDOT:PSS+nanotubos multicapas funcionalizados (f-MWCNTs)/Al, se mostró que la presencia involuntaria de una película delgada de óxido de aluminio en el electrodo superior de la memoria orgánica conteniendo f-MWCNTs embebidos en una película de PEDOT:PSS y la aplicación de un pulso de electroformado, fueron vitales para obtener dispositivos de memoria regrabables [27]. Se argumentó que el fenómeno de biestabilidad en la corriente eléctrica está ligado a la formación de una pequeña capa de óxido de aluminio y no al electrodo de ITO. Por esta razón, en la presente investigación hemos reemplazado el electrodo inferior de ITO usado en las investigaciones anteriores [27] por un electrodo inferior de aluminio, el cual es un material de bajo costo, y hemos expuesto este electrodo a un tratamiento de UV ozono (UVO) con el fin de provocar la oxidación de su superficie en contacto con la película activa. Algunos estudios [9,35] han propuesto que la creación y el proceso de llenado y vaciado de las vacancias de oxígeno en la capa de aluminio debido a la oxidación, es el mecanismo principal responsable del comportamiento de memoria regrabable. Además, se ha demostrado que las películas expuestas a oxidación mediante ozono, han mejorado su estabilidad en condiciones ambientales [36-37]. La presencia de f-MWCNTs, los cuales actúan como caminos conductivos, además juegan un rol crucial para la obtención del comportamiento de memoria [27]. Los dispositivos de PEDOT:PSS, i.e. sin f-MWCNTs no mostraron comportamiento tipo memoria y solamente mostraron una pequeña histéresis en las curvas I-V debido a atrapamiento de carga en las películas [27]. Los nanotubos de carbono en los compuestos son necesarios para generar campos eléctricos

inhomogeneos, los cuales son un factor clave en el proceso de electroformado de la capa de óxido de aluminio.

En este trabajo, hemos encontrado que se requiere un voltaje de -3V para la ruptura suave de la capa dieléctrica en nuestros dispositivos Al/PEDOT:PSS+f-MWCNTs/Al. Mostramos mediante un análisis de XPS un incremento en el espesor de la capa de óxido de aluminio (AlOx) debido al tratamiento de UVO, lo cual mejora las características de memoria biestable en los dispositivos. Se usaron diferentes tiempos de tratamiento sobre los electrodos para estudiar el efecto del UVO, en las propiedades eléctricas, químicas y morfológicas, sobre la capa de AlOx de los dispositivos de memoria.

4.2 Desarrollo experimental

El Poli(3,4-etilendioxitiofeno):poli(estirenosulfonato) PEDOT:PSS (Clevios P) se adquirió de Heraeus. Los nanotubos de carbono multicapa funcionalizadas fueron sintetizados mediante spray pirolisis, usando una mezcla de 5 wt% de ferroceno en xileno:etanol (1:0.4 en volumen) [38]. El compuesto PEDOT:PSS+f-MWCNTs se preparó usando el siguiente procedimiento: los f-MWCNTs se disolvieron en alcohol isopropílico y la dispersión se sometió a agitación ultrasónica durante 40 min. Después de eso, los f-MWCNTs se mezclaron con la solución acuosa PEDOT:PSS, previamente filtrada (filtro de nylon de tamaño de poro de 1 μm), esta mezcla se sometió a agitación ultrasónica durante 150 min. Los compuestos fueron preparados con 0.02 wt% y 0.05 wt% de f-MWCNTs. Los dispositivos de memoria con la menor concentración de f-MWCNTs mostraron mejor reproducibilidad en su comportamiento de memoria. Por esta razón, en esta investigación, todos los dispositivos de memoria tienen una concentración de 0.02 wt% de f-MWCNTs en la capa activa. Previo a la deposición del electrodo inferior de aluminio, los sustratos de 2.5 cm^2 de vidrio Dow Corning se limpiaron mediante lavado en baño ultrasónico en acetona, metanol y alcohol isopropílico, durante 20 minutos cada uno y luego se secaron durante 40 minutos. Se depositó, entonces, un electrodo inferior aluminio de 70 nm por evaporación térmica a 10^{-6} Torr y se formaron los electrodos usando una mascarilla de evaporación. La

formación de la capa de óxido de aluminio (AlO_x) se llevó a cabo mediante el tratamiento del electrodo inferior por 0, 1, 10, 30 y 60 minutos usando un limpiador Jelight UVO. Después de esto, el compuesto PEDOT:PSS+f-MWCNTs se depositó mediante spin coating a 2500 rpm durante 40 segundos sobre el electrodo inferior de aluminio y luego se introdujo a un horno a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 min. El espesor de la película se midió utilizando un perfilómetro de superficie Tencor Alpha-Step 500 y el espesor de la capa PEDOT:PSS+f-MWCNTs resultó de alrededor de 80 nm. Finalmente, la evaporación térmica del electrodo superior se llevó a cabo sobre la capa de compuesto del material polimérico usando una mascarilla de evaporación para formar el patrón del dispositivo, lo que resulta en un área activa del dispositivo de 6 mm^2 , lo cual corresponde al área de traslape entre el electrodo inferior y el electrodo superior. Las mediciones corriente-voltaje se llevaron a cabo por una fuente de poder programable Keithley 236 bajo condiciones ambientales. En todas las mediciones de corriente-voltaje a los dispositivos de memoria se le aplicó un voltaje positivo al electrodo superior con el electrodo inferior aterrizado. Las mediciones de rugosidad y las imágenes de morfología de las películas se llevaron a cabo utilizando un microscopio de fuerza atómica JEOL JSPM-5200 en modo de no contacto. El análisis superficial mediante XPS se llevó a cabo usando un espectrómetro Physical Electronics Ulvac Phi Versa Probe II empleando una fuente de rayos X $Al\ K\alpha$ operada a 15 kV y 25W con un ángulo de incidencia de 45° y presiones típicas de operación a $\sim 1 \times 10^{-9}$ Torr. Espectroscopia Raman fue realizada usando un equipo Witec Confocal Raman Microscopy System alpha 300R con una línea de excitación laser de 633 nm. La capacitancia se midió como función de la frecuencia desde 100 Hz hasta 1MHz usando un medidor Agilent E4980A Precision LCR. El voltaje para las mediciones de capacitancia se fijó a 100 mV en señal ac.

4.3 Resultados

El comportamiento de la memoria no volátil de los nanotubos de carbono embebidos en una matriz polimérica se ha reportado previamente [27-34]. En un trabajo pionero, los MWCNT se utilizaron como una región de almacenamiento de carga en una matriz de poli-4-vinil-fenol (PVP); las mediciones de capacitancia-voltaje mostraron que los MWCNT

capturan cargas cuando se aplica voltaje en un dispositivo p-Si / MWCNTs + PVP / Al [31]. Diversos trabajos en los que la presencia de nanotubos de carbono es fundamental para obtener memorias del tipo WORM (write-only-read-many) han sido publicados [29,32]. Un trabajo muy interesante fue realizado por G. Liu et al., demostraron que la concentración de MWCNT en la matriz polimérica modula la respuesta de la memoria [30], es decir, la misma configuración de dispositivo puede presentar un comportamiento WORM o reescribible, dependiendo de la concentración de MWCNT embebidos en la matriz polimérica. Argumentaron que las distintas respuestas de memoria están asociadas con la captura/eliminación de trampas de carga y que los portadores de carga que saltan entre los CNT dependen de la distancia promedio entre ellos. S. Chandrakishore et al. presentaron resultados similares mostrando que las altas concentraciones de CNT en la matriz polimérica aumentan las vías de transporte de carga en todo el compuesto a medida que aumenta la corriente en estado ON [34]. En todos estos reportes, para obtener un comportamiento de memoria WORM o regrabable, fue necesario introducir $\geq 1\%$ en peso de CNT en la matriz del polímero. Además, en estos trabajos se ha demostrado que el comportamiento de la memoria está principalmente relacionado con la matriz polimérica y los nanotubos de carbono, más que con la una delgada capa de óxido de Al, ya que se reemplazó el electrodo de Al por un electrodo de Ag, cuya función de trabajo es similar al Al pero donde la formación de un óxido metálico es más difícil, los resultados que obtuvieron fueron básicamente los mismos. En nuestro trabajo anterior utilizando la configuración ITO/PEDOT:PSS+f-MWCNTs/Al [27], encontramos que aunque la introducción de nanotubos de carbono es importante para el comportamiento de la memoria regrabable, esto se relaciona principalmente con la presencia de una capa de óxido de Al natural y su suave ruptura dieléctrica, porque al reemplazar el electrodo de Al superior por un electrodo de In o Ag, que tienen funciones de trabajo similares al Al, se pierde la propiedad de la memoria regrabable. La ruptura dieléctrica suave de la capa de AlOx puede entenderse de la siguiente manera: como los MWCNTs almacenan portadores de carga, se logran campos eléctricos elevados en las vecindades de los nanotubos, que son sitios privilegiados para la ruptura suave de la fina capa de óxido. Por esta razón, en este trabajo hemos reemplazado el electrodo inferior de ITO utilizado en nuestro trabajo anterior por un electrodo de Al principalmente debido a: (a) ITO es un material caro debido a la escasez de indio en la naturaleza, (b) la

delgada capa de óxido de Al presente en el electrodo inferior de Al es mucho más fácil de modificar usando técnicas simples como UVO, (c) para estudiar el efecto del reemplazo de ITO (con una función de trabajo de 4.8 eV) por un electrodo de Al (función de trabajo 4.3 eV) en la eficiencia del dispositivo.

Es bien sabido que cuando se deposita un electrodo de Al mediante evaporación térmica, la capa de AlO_x nativa tiene una estructura amorfa (no cristalina) y contiene defectos, principalmente vacancias de oxígeno que actúan como trampas de electrones. Además, está bien establecido en la literatura que el electroformado en óxido metálico aumenta la cantidad de vacancias de oxígeno [10,16], un parámetro clave para la conmutación eléctrica resistiva. Para aumentar el espesor de la capa de óxido nativo, es decir, el número de trampas de electrones, se realizó una oxidación del electrodo inferior mediante irradiación con UVO. Los dispositivos de memoria orgánicos $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{PEDO}:\text{PSS}+\text{f-MWCNTs}/\text{Al}$ con diferentes tiempos de irradiación UVO sobre el electrodo inferior de aluminio se caracterizaron eléctricamente, usando curvas I-V para estudiar el efecto del UV-ozono sobre la capa AlO_x , y por lo tanto sobre las propiedades eléctricas de los dispositivos de memoria. Hemos observado que son cruciales tiempos de irradiación cortos UVO entre 30 s y 1 min, para obtener una memoria regrabable con una buena cantidad de ciclos de escritura-lectura-borrado-lectura (WRER). La Figura 4.1 muestra curvas I-V del dispositivo $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{PEDO}:\text{PSS}+\text{f-MWCNTs}/\text{Al}$, en el cual se llevó a cabo un tratamiento UVO, sobre el electrodo inferior de aluminio, por 1 min. Para obtener un comportamiento de memoria regrabable en el dispositivo, es necesario llevar a cabo un barrido de voltaje desde 0 a 4, 4 a -4 y -4 a 0 V, como parte del proceso de electroformado, el cual ocurre alrededor de -2V cuando el dispositivo cambia de un estado de alta resistividad (OFF) a un estado de baja resistividad (ON) (Figura 4.1a). En los barridos subsecuentes (Figura 4.1b), el dispositivo inicia en el estado ON debido al barrido previo y se requiere un voltaje alrededor de 4V para cambiar del estado ON al OFF, lo cual corresponde al proceso de borrado; mientras que el proceso de escritura se alcanza cuando se aplica un voltaje de aproximadamente -3V, cambiando el dispositivo del estado OFF al ON.

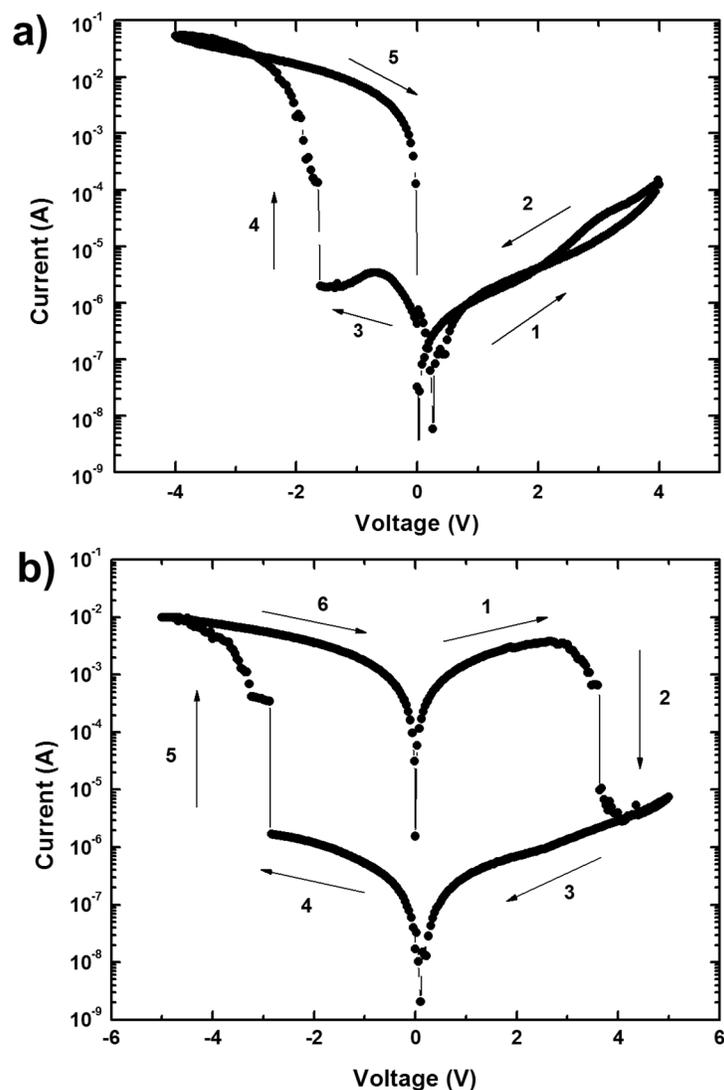


Figura 4.1. Características corriente-voltaje de los dispositivos Al/PEDOT:PSS+f-MWCNTs/Al para a) el primer barrido de voltaje y b) después del primero barrido de voltaje. Las mediciones siguen la secuencia numérica.

La figura 4.2 muestra los ciclos WRER del dispositivo sin (figura 4.2a) y con (figura 4.2b) el tratamiento UVO sobre el electrodo inferior de aluminio por 1 min. Estos dispositivos fueron leídos a 1V; el proceso de borrado fue realizado por el suministro de un pulso de 4V para ambos dispositivos, conmutandolos a el estado de alta resistencia eléctrica, mientras que el proceso de escritura fue realizado con un pulso de -4V para el dispositivo con una irradiación de 1 min de UVO y -3V para el dispositivo sin irradiación, conmutandolos al estado de baja resistencia eléctrica. Para obtener una eficiencia optima y

causar un daño mínimo al dispositivo, hemos usado distintos voltajes de escritura. Cuando un voltaje de -4 V fue utilizado para escribir el dispositivo sin irradiación UVO, este mostró a lo más 3 ciclos WRER y su cociente ON/OFF fue de aproximadamente un orden de magnitud, lo cual muestra la importancia de los cambios fisicoquímicos de la capa de AlOx en función del tiempo de tratamiento UVO. Los dispositivos mostraron una resistencia de 27.3 k Ω en el estado ON y una de 3.3 M Ω en el estado OFF. De la figura 4.2 podemos observar claramente la diferencia entre la corriente eléctrica del estado OFF (5×10^{-7} A) y el estado ON (5×10^{-4} A) para los dispositivos sin tratamiento UVO (figura 4.2a), lo que hace a estos dispositivos funcionales para aplicaciones de memoria regrabable. Las mismas características son apreciables para los dispositivos con un tratamiento de 1 min de UVO (figura 4.2b), 5×10^{-6} A para el estado OFF y 5×10^{-3} A para el estado ON. Sin embargo, los dispositivos sin el tratamiento UVO solo muestran a lo más cuatro ciclos (figura 4.2a). En contraste, los dispositivos con un tratamiento UVO de 1 min presentan 30 ciclos WRER estables (Figura 4.2b).

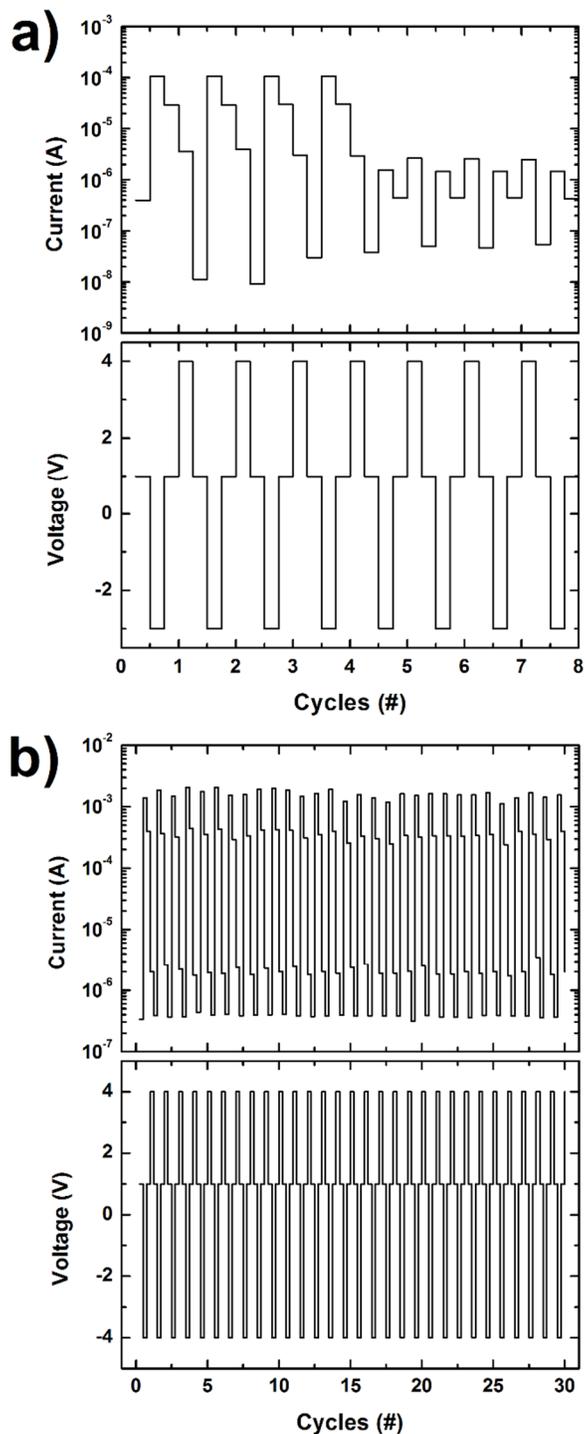


Figura 4.2. Los ciclos WRER con periodos de 0.4 segundos de los dispositivos a) sin tratamiento UVO y b) con 1 minuto de tratamiento UVO. El proceso de escritura se da a -4V por 0.1 segundos, el proceso de lectura a 1V por 0.1 segundos y el proceso de borrado a 4V por 0.1 segundos.

Además, los dispositivos con el electrodo inferior de aluminio tratado con UVO, exhiben tiempos de retención mayores a 10^3 segundos (figura 4.3). Estos resultados muestran que, aunque existe una capa de óxido de aluminio nativa sobre el electrodo de aluminio de los dispositivos, probablemente sea necesario aumentar su espesor para mejorar su estabilidad eléctrica. Por otro lado, en un trabajo previo donde se utilizó ITO como electrodo inferior [27], hemos reportado hasta 578 ciclos WRER sin que el dispositivo de memoria sufra daño aparente, luego del daño inicial inducido durante el electroformado. Estas diferencias en el rendimiento entre estos dispositivos de memoria están relacionadas con (a) diferentes funciones de trabajo del electrodo inferior, el Al se usa generalmente como capa de inyección de electrones mientras que ITO como capa de inyección de agujeros y cuya función de trabajo es muy similar a PEDOT:PSS (5.1 eV) (b) diferencias en los voltajes operativos necesarios para realizar ciclos WRER, en los dispositivos de memoria ITO/PEDOT:PSS+f-MWCNTs/Al todos los voltajes operativos del dispositivo son $<1V$, lo que evita la rápida degradación del dispositivo polimérico [39].

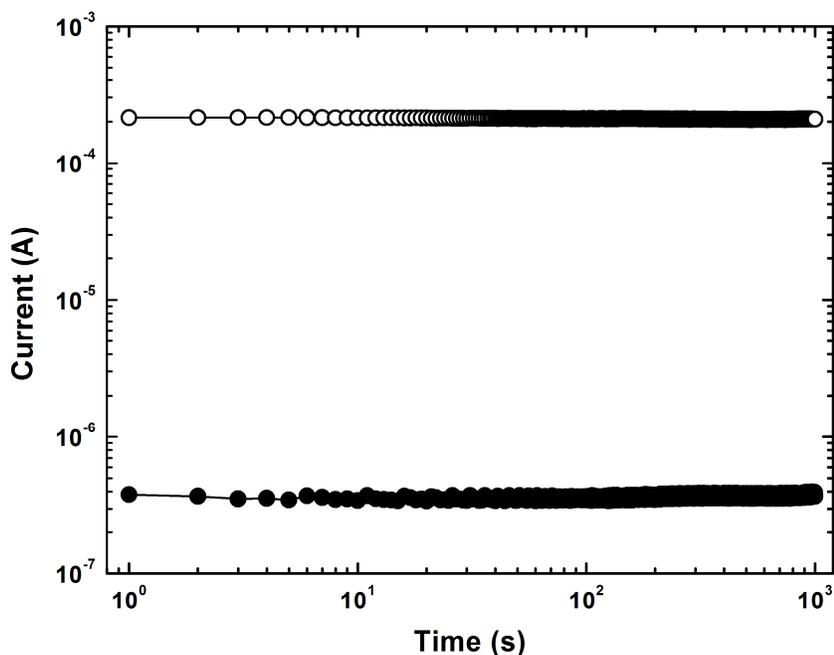


Figura 4.3. Características de estabilidad de los dispositivos Al/PEDOT:PSS+f-MWCNTs/Al con 1 minuto de tratamiento UVO, en ambos estados ON y OFF la lectura se realizó a un voltaje constante de 1V.

Con el fin de aclarar el efecto en la biestabilidad eléctrica del tiempo de tratamiento UVO sobre el electrodo inferior, se fabricaron dispositivos de memoria con tiempos de tratamiento UVO de 0, 1, 3, 5, 10, 20, 30, y 60 minutos. La figura 4.4 muestra el efecto del tiempo de tratamiento UVO al electrodo inferior en el voltaje de ruptura de los dispositivos Al/AlO_x/PEDO:PSS+f-MWCNTs/Al (con 0.02 wt% de concentración de f-MWCNTs). El voltaje umbral que se requiere para cambiar del estado ON al estado OFF se modifica desde -2.45V a -3.87V a medida que se aumenta el tiempo de tratamiento UVO desde 0 hasta 60 minutos. Estos resultados concuerdan con investigaciones previas reportadas por Verbakel et al. [8] para distintos dispositivos metal/Al₂O₃/polímero/metal para diferentes grosores controlados de la película de Al₂O₃ depositadas por sputtering. A partir de esto, podemos suponer que el tiempo de tratamiento UVO en electrodo inferior de aluminio incrementa el espesor de la capa de AlO_x. El recuadro en la figura 4.4 muestra el número de ciclos WRER a diferentes tiempos de tratamiento UVO. La memoria presenta solo cuatro ciclos WRER sin exposición a UVO y la cantidad de ciclos se incrementa a 30 con 1 minuto de tratamiento UVO. A partir de este punto, el número de ciclos WRER decrece al aumentar el tiempo de tratamiento UVO, presentando solo 3 ciclos WRER para 60 minutos de tratamiento UVO, probablemente debido a que se requiere un voltaje mayor para escribir en el dispositivo, lo cual puede dañar irreversiblemente la capa de óxido de aluminio, en la cual se debe presentarse un rompimiento dieléctrico débil para obtener biestabilidad en la corriente eléctrica. Nuestros resultados muestran un desempeño óptimo del dispositivo de memoria con 1 minutos de tratamiento UVO, el cual presenta la mayor cantidad de ciclo WRER en comparación con los dispositivos sin tratamiento UVO tanto como con los dispositivos con tiempos de tratamiento UVO más largos. Estos resultados sugieren que a pesar de que incrementar la capa de óxido de aluminio es importante para mejorar la biestabilidad en la corriente eléctrica, existen otros parámetros involucrados en este comportamiento. Se ha reportado que la oxidación del aluminio mediante ozono produce una capa de aluminio que presenta características diferentes comparadas con aquellas del óxido nativo, tales como mayor impedancia en mediciones electroquímicas y propiedades superiores de resistencia a la corrosión [37]. Estas diferencias han sido principalmente relacionadas con diferencias en el tamaño de poro de las películas y en la densidad de vacancias de oxígeno, donde la oxidación basada en ozono produce estructuras de óxido con mayor coordinación. Por lo

tanto, una posible diferencia entre las morfologías superficiales de la capa de óxido de aluminio provocada por los diferentes tiempos de tratamiento UVO, puede ser la responsable de la gran diferencia en los ciclos WRER cuando el electrodo inferior de aluminio es sometido al tratamiento UVO en tiempos menores a 10 minutos comparados con el óxido nativo en el electrodo inferior de aluminio (Figura 4.4).

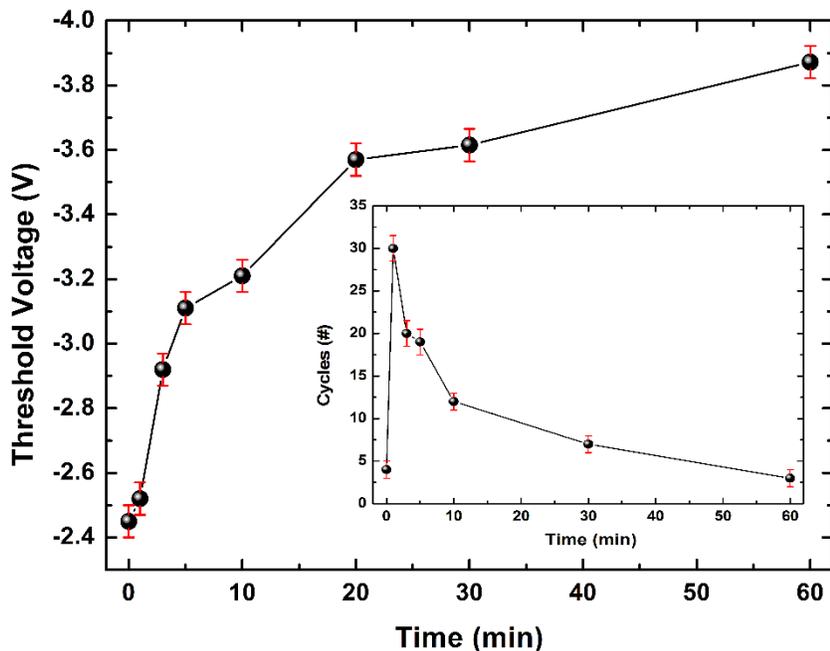


Figura 4.4. Voltajes de formado en función del tiempo de tratamiento UVO para los dispositivos Al/PEDOT:PSS+f-MWCNTs/Al. El recuadro muestra el número de ciclos WRER a diferentes tiempos de tratamiento UVO.

Sin embargo, se observó que el tiempo de tratamiento UVO no tiene un efecto significativo en la morfología superficial y rugosidad de la superficie del electrodo inferior de aluminio. La figura 4.5 muestra una imagen de SEM, y el recuadro contiene la medición de rugosidad de la superficie del electrodo inferior de aluminio después de 1 minuto de tratamiento UVO. Para 60 minutos de tratamiento UVO hubo un incremento de solo el 10% del valor de la rugosidad superficial comparada con la muestra no tratada.

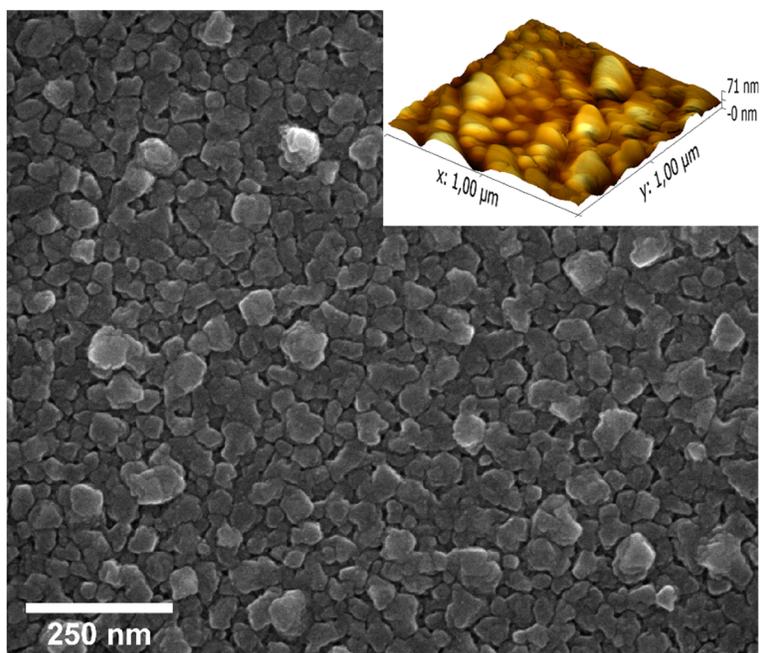


Figura 4.5. Imágenes SEM y 3D-AFM (recuadro) del electrodo inferior de aluminio con 1 minuto de tratamiento UVO.

Además, se estudió el efecto del tiempo de tratamiento UVO en la capa de AlO_x del electrodo inferior de aluminio con el fin de aclarar los cambios de espesor y propiedades en función del tiempo de UVO. Se calculó el espesor de la capa de AlO_x (d) del electrodo inferior de aluminio con tratamiento UVO, a partir de la razón de las intensidades de los picos del óxido de aluminio (~ 74.2 eV) y el aluminio metálico (~ 71.2 eV) obtenidos mediante análisis de XPS (figura 4.6a) usando la ecuación de Strohmeier [40] para una fuente de rayos X de aluminio.

$$d(\text{Å}) = 28 \sin \theta \ln(1.4 I_o / I_m + 1)$$

donde θ es el ángulo de incidencia y I_o e I_m son la intensidad (área del pico) del óxido de aluminio y el aluminio metálico, respectivamente. El análisis de XPS se llevó a cabo usando un ángulo de incidencia de $\theta=45^\circ$. El análisis de XPS muestra que el espesor de la capa de óxido nativa sobre la superficie es de 28 Å , lo cual es consistente con estudios previos [41]. Incrementando el tiempo de tratamiento UVO, el espesor de la capa de óxido, se incrementa hasta alcanzar los 40 Å para las muestras tratadas durante 60 minutos. La reacción de corrosión produce una capa de óxido que tiene un espesor significativamente mayor que la

capa de óxido nativa [41]. Si relacionamos estos resultados con las propiedades eléctrica de los dispositivos de memoria fabricados, se encuentra que el incremento del espesor de la capa de AlOx está asociado con el aumento del voltaje umbral. Adicionalmente, incrementando el espesor de la capa de óxido mejoran las características de biestabilidad eléctrica de los dispositivos de memoria, lo cual concuerda con resultados reportados por S.K. Hwang et al. en dispositivos de memoria Al/poliestireno y nanotubos de carbono/Al [42]. Sin embargo, la diferencia en el espesor de la capa de AlOx para la capa de óxido nativa y aquella tratada durante 1 min con UVO es solo de 1.5 Å. Esto implica que además del incremento del espesor de la capa de óxido como función del tiempo de UVO, existen otros factores que contribuyen a la estabilidad de los ciclos WRER en dispositivos tratados con UVO por tiempos cortos.

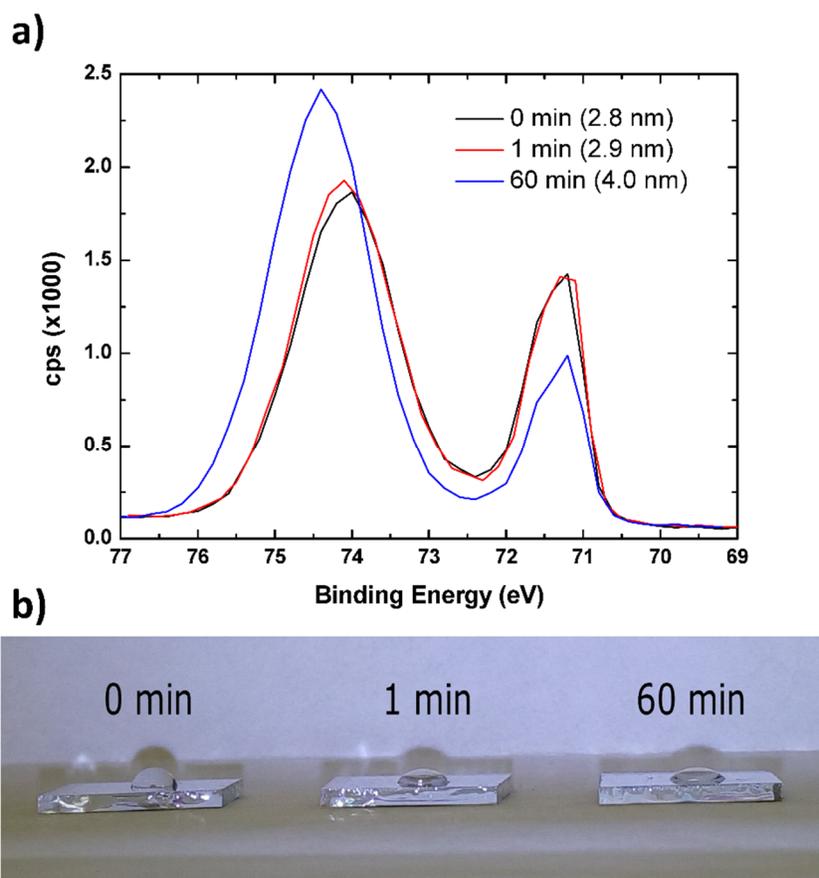


Figura 4.6. a) Espectro XPS Al 2p obtenido de las muestras de aluminio sin, con 1 minuto y con 60 minutos de tratamiento UVO. b) Fotografía de gotas de agua de 5 µL sobre los electrodos de aluminio con tratamiento UVO.

Es sabido que la capa más exterior de una película de aluminio está cubierta con una capa de grupos hidroxilo y que la naturaleza de estos grupos hidroxilo superficiales determina las propiedades fisicoquímicas de estas películas [40,41,43]. La composición química y el espesor de las películas de óxido dependerán de las condiciones de procesado y manufactura. Adicionalmente, la composición química y el espesor de la capa de óxido afectan muchas propiedades del metal, tales como la humectabilidad y el comportamiento de adhesión de los polímeros [43]. La naturaleza de estos grupos hidroxilo superficiales es de gran importancia para determinar las propiedades físicas y químicas de la película de óxido de aluminio. Entre los hidróxidos de aluminio más importantes reportados sobre la superficie del aluminio están la pseudo-boehmita $\text{AlO}(\text{OH})$ y bayerita $\text{Al}(\text{OH})_3$ [40]. Una propiedad importante de estos grupos hidroxilos presentes en la superficie de los óxidos metálicos, es la propiedad ácido-base, ya que esta determina la carga superficial de la película de óxido en soluciones acuosas. Si el pH de la solución acuosa es mayor que el punto isoeléctrico del material, la superficie adquirirá una carga negativa debido a la disociación del grupo hidroxilo superficial mientras que si el pH es menor que el punto isoeléctrico, la superficie del óxido metálico adquiere una carga positiva [41]. El punto isoeléctrico de la boehmita ha sido reportado en la literatura en 9.2 [44] y el de la bayerita en 7.5 [45], mientras que el pH de la solución acuosa de PEDOT:PSS es alrededor de 2.5, lo cual implica que la superficie del óxido metálico adquiere una carga positiva cuando la solución de PEDOT:PSS+f-MWCNTs se coloca sobre la superficie del electrodo inferior de aluminio durante la fabricación del dispositivo de memoria y esta superficie cargada positivamente interactúa principalmente con las cadenas aislantes de PSS cargadas negativamente. En base a esto observamos que la presencia y densidad de estos grupos hidroxilo superficiales es muy importante para definir las propiedades eléctricas de las interfaces entre los electrodos de Al y las películas de PEDOT:PSS+f-MWCNTs, ya que esto define el tipo de contacto entre los electrodos y la película polimérica. La figura 4.6a muestra también una comparación del corrimiento de la energía de enlace para los componentes oxídicos del Al del espectro de XPS para los diferentes tiempos de tratamiento UVO. La figura muestra que a medida que el tiempo de tratamiento UVO aumenta, la energía de enlace se mueve a valores mayores, lo cual significa que la razón del hidróxido de aluminio con respecto al óxido de Al se modifica por los tiempos de tratamiento UVO. Adicionalmente, se llevaron a cabo estudios de humectabilidad

de la capa de AlOx en función del tiempo de UVO (Figura 4.6b). La figura muestra que el electrodo inferior de aluminio que se sometió al tratamiento UVO es más hidrofílico que aquel con el óxido nativo, lo cual indica que aun con tiempos cortos de irradiación UVO, es posible modificar las propiedades químicas de la superficie de óxido de aluminio. Se realizó una confirmación adicional de los cambios de las propiedades fisicoquímicas de la película de AlOx cuando se expone a la irradiación con UVO. El electrodo inferior de aluminio se evaporó sobre sustratos de vidrio previamente limpios, luego se realizaron tres tiempos de irradiación UVO: 0, 1 y 30 minutos. Después de eso, depositamos la dispersión acuosa de PSSH al 1% en peso (concentración similar de PSSH en la solución de PEDOT:PSS) dejando caer la solución sobre la capa de aluminio y, después de 5 minutos, se eliminó el exceso de solución. Finalmente, se obtuvieron espectros Raman para estas muestras (Figura 4.7). Para 1 y 30 minutos de irradiación UVO sobre el electrodo inferior de aluminio, se observó un pico a 1600 cm^{-1} , correspondiente a un modo de estiramiento $\text{C}=\text{C}$ y un pico de 1125 cm^{-1} asociado al modo de estiramiento CH , concluimos que esos picos provienen de las películas de PSSH [46]. Estos picos no se observan para el electrodo inferior no irradiado con UVO, lo que significa que el PSSH tiene una adhesión más pobre sobre la capa nativa de AlOx en comparación con las muestras irradiadas con UVO.

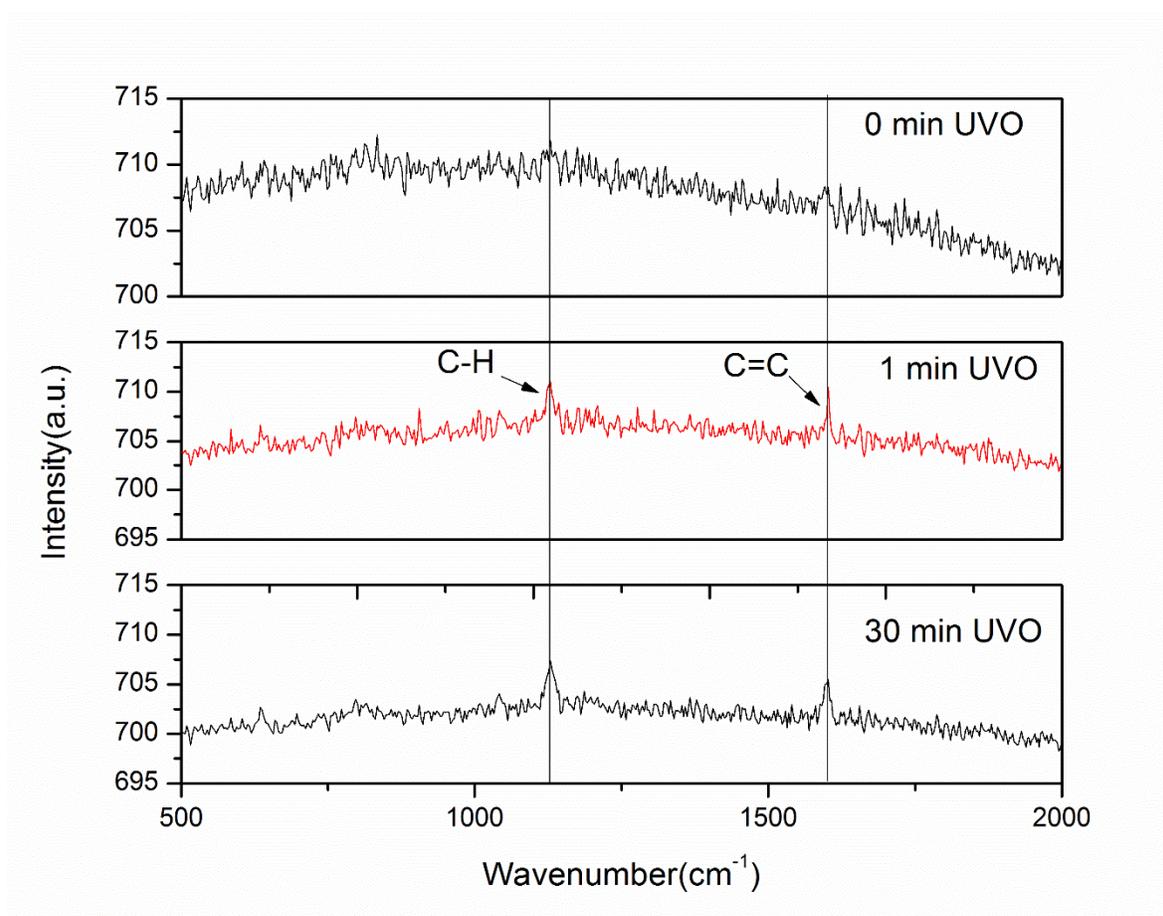


Figura 4.7 Espectros Raman de películas de PSSH depositada sobre el electrodo inferior de aluminio tratados con diferentes tiempos de irradiación UVO.

A partir de esto podemos concluir que la razón hidróxido/óxido es un parámetro importante para determinar las características eléctricas de los dispositivos de memoria orgánica cuando se usa Al metálico como electrodo, lo cual no había sido considerado a fondo en distintos reportes en la literatura. Esto indica que la contribución del tratamiento UVO incrementa el espesor de la capa de óxido y modifica la razón hidróxido/óxido de aluminio en la superficie del electrodo inferior, lo cual modifica las características corriente-voltaje de los dispositivos de memoria orgánicos.

Se llevaron a cabo mediciones de capacitancia vs frecuencia en los dispositivos de memoria prístinos, i.e. sin electroformado. La figura 4.8 muestra un incremento de la capacitancia a bajas frecuencias desde 12 nF/cm^2 hasta 875 nF/cm^2 a medida que incrementa el tiempo de tratamiento UVO desde 0 hasta 60 minutos. Esto muestra que a pesar de que la

capa de óxido de aluminio crece en función del tiempo de tratamiento UVO, la capacitancia del dispositivo se incrementa. Esto podría parecer un resultado contradictorio si consideramos que la capacitancia del dispositivo proviene principalmente de la capa de óxido de aluminio, donde el óxido de aluminio es un dieléctrico ($\epsilon=9.2$ para Al_2O_3 ; $\epsilon=20.5$ para $\text{AlO}(\text{OH})$) mientras que el PEDOT:PSS es un compuesto conductor y los f-MWCNTs son altamente conductores. Además, el espesor de la capa de óxido del electrodo inferior de aluminio tratado con UVO por 60 minutos, es alrededor de 1.4 veces más grueso comparado con la no tratada, mientras que su capacitancia es aproximadamente 73 veces mayor. Una posible explicación del comportamiento de la capacitancia puede estar relacionado a la capa de óxido de aluminio, la cual está formada por granos de óxido (ver figura 4.5), entonces el polímero y/o los f-MWCNTs pueden penetrar estos granos de óxido cambiando la constante dieléctrica de la mezcla.

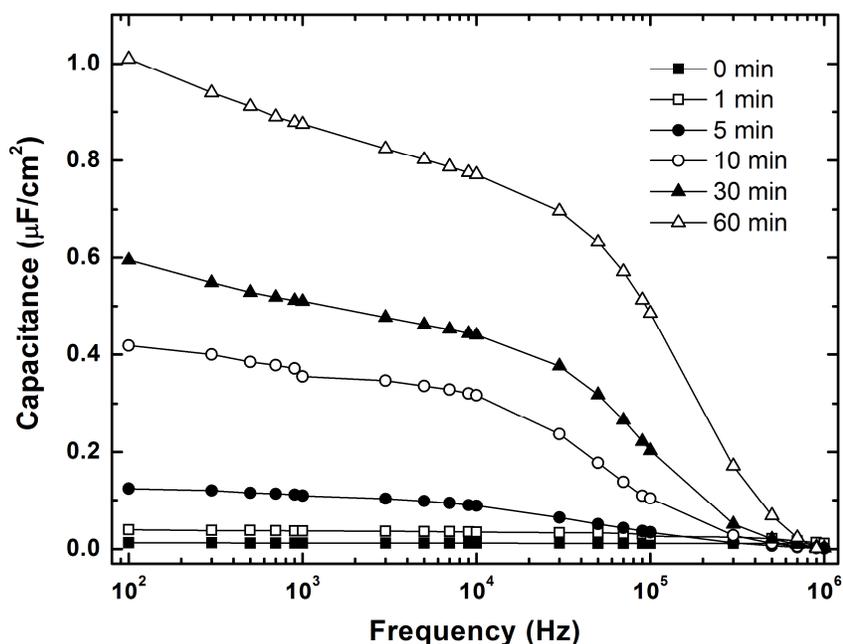


Figura 4.8. Mediciones de capacitancia para los dispositivos Al/PEDOT:PSS+f-MWCNTs/Al para diferentes tiempos de tratamiento UVO.

Por otra parte, se ha demostrado para dispositivos de memoria prístinos Al/ AlO_x /polímero/Al [16], i.e., sin electroformado, que estos capacitores actúan como placas paralelas prácticamente independientes de la frecuencia y es necesario someter al dispositivo

a una rampa de voltaje (0.1 V/s) en el rango de $\pm 5V$ para inducir un incremento considerable en la capacitancia a bajas frecuencias y la aparición de un proceso de relajado con una frecuencia de corte a 200 kHz. Este incremento en la capacitancia ha sido asociado con la creación de trampas en el óxido o en la interfaz polímero/óxido. En nuestros dispositivos de memoria prístinos, los dispositivos de memoria con tratamiento UVO de 0, 1 y 5 minutos en el electrodo inferior de aluminio, muestran capacitancia casi independiente de la frecuencia mientras que aquellos con tiempos de tratamiento UVO mayores a 10 minutos, muestran un considerable incremento de la capacitancia y presentan un proceso de relajación alrededor de 100 kHz. Este comportamiento en la capacitancia de nuestro dispositivo de memoria prístino puede estar relacionado con la razón hidróxido/óxido sobre la superficie de la capa de AlOx debido a los tiempos de tratamiento UVO. Esta razón determina la interacción de la superficie con el compuesto PEDOT:PSS+f-MWCNTs y la posterior creación de trampas en la interface óxido/polímero.

4.4 Conclusiones

En resumen, se fabricaron dispositivos de memoria regrabables Al/AlOx/PEDOT:PSS+f-MWCNTs/Al. Se mostró que una oxidación UV ozono (UVO) intencional del electrodo inferior de aluminio mejora el desempeño y la estabilidad de las memorias Al/AlOx/PEDOT:PSS+f-MWCNTs/Al en condiciones ambientales normales. El tiempo de tratamiento UVO sobre el electrodo inferior de aluminio es crucial en las propiedades físicas, químicas y eléctricas de los dispositivos de memoria. La caracterización por XPS muestra un incremento de la capa de AlOx en función del tiempo de tratamiento UVO, así como cambios en sus propiedades químicas sobre la superficie del electrodo inferior de aluminio. El electrodo inferior de aluminio sin tratamiento UVO presenta una capa de óxido de aluminio con un espesor de 27.5 Å, mientras que aquellos electrodos que fueron irradiados por 60 minutos presentan una capa de óxido de aluminio con un espesor de 40 Å. Esta diferencia en el espesor de la capa de óxido de aluminio es responsable de la diferencia en el voltaje de ruptura que se requiere para cambiar desde el estado OFF al estado ON durante el electroformado, el cual cambia desde 2.45 V (0 minutos tiempo UVO) a 3.87 V (60 minutos

tiempo UVO). Además, un pequeño incremento en la capa de óxido mejora el desempeño biestable de las memorias; los dispositivos de memoria con 1 minuto de tratamiento UVO ($\text{AlOx} \sim 29 \text{ \AA}$) muestran alrededor de 30 ciclos WRER mientras que aquellos sin el tratamiento UVO presentan a lo más 4 ciclos WRER. Esto implica que además del espesor de la capa de óxido existen otros factores que contribuyen al incremento de la biestabilidad de la memoria, tales como el cambio en la razón hidróxido/óxido, así como en la hidrofobicidad de la capa de AlOx en los dispositivos con tratamiento UVO.

4.5 Referencias

- [1] J. Ouyang, C. W. Chu, C. R. Szmanda, L. Ma and Y. Yang, *Nature*, 3, 918 (2004).
- [2] P. Heremans, G. H. Gelinck, R. Muller, K.-J Baeg, D.-Y Kim and Y.-Y Noh, *Chem. Mater.* 23, 341 (2011).
- [3] F. Pan, S. Gao, C. Chen, C. Song, F. Zeng, *Mater. Sci. Eng. R* 83 (2014) 1.
- [4] Z. Ma, C. Wu, D.U. Lee, F. Li, T. W. Kim, *Organ. Electron.* 28 (2016) 20.
- [5] G. Simmons and R. R. Verderber. *Proc. Roy. Soc.* 301, 77-102 (1967).
- [6] S. Karthaus, B. Lussem, M. Weides, M. Alba, A. Besmehn, R. Oligschlaeger, R. Waser, *J. Appl. Phys.* 100 094504 (2006).
- [7] M. Cölle, M. Büchel, D. M. de Leeuw. *Organic Electronics* 7, 305-312(2006).
- [8] F. Verbakel, S.C.J. Meskers, R.A.J. Janssen, *App. Phys. Lett.* 91, 192103 (2007).
- [9] Q. Chen, B. F. Bory, A. Kiazadeh, P. R. F. Rocha, H. L. Gomes, F. Verbakel, D. M. de Leeuw, S. C. J. Mesker, *Appl. Phys. Lett.* 99, 083305 (2011).
- [10] J. J. Yang, F. Miao, M. D, Pickett, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart, C. N. Lau, R. S. Williams. *Nanotechnology* 20 (2009) 215201.
- [11] Henisch HK, Smith WR. *Appl. Phys. Lett.* 1974;24: 589–91.
- [12] H. Carchano, R. Lacoste, Y. Segui, *Appl Phys Lett* 1971; 19: 414–5.
- [13] LF Pender, RJ Fleming. *J Appl Phys* (1975); 46: 3426–31.
- [14] J. Gazso. *Thin Solid Films* 21 (1974) 43.

- [15] J. A. Avila-Nino, A. O. Sustaita, M. Reyes-Reyes, R. Lopez-Sandoval. *J. Nanotechnol.*, 2011, 702464 (2011).
- [16] H. L. Gomes, A. R. Benvenho, D. M. de Leeuw, M. Colle, P. Stallinga, F. Verbakel and D. M. Taylor, *Org. Electron.* 9, 119 (2008).
- [17] B. F. Bory, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen, H. L. Gomes, D. M. de Leeuw, *Applied Physics Letters*, (2010), 97, 222106
- [18] B. L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynold, *Adv. Mater.* 12, 481–494 (2000).
- [19] S. Kirchmeyer and K. Reuter, *J. Mater. Chem.* 15, 2077 (2005).
- [20] I. Cruz-Cruz, M. Reyes-Reyes and R. Lopez-Sandoval. *Thin Solid Films* 531 (2013) 385.
- [21] S. Moller, C. Perlow, W. Jackson, C. Taussing, S. R. Forrest, *Nature* **428**, 166, (2003).
- [22] S. Moller, S. R. Forrest C. Perlow, W. Jackson, C. Taussing, *J. Appl. Phys.* 94, 7811 (2003).
- [23] H. Ha, O. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 93, 033309 (2008).
- [24] X. Liu, Z. Ji, D. Tu, L. Shang, J. Liu, M. Liu, C. Xie, *Organic Electronics* 10 (2009)
- [25] Z. S. Wang, F. Zeng, J. Yang, C. Chen, Y. C. Chang and F. Pan, *Applied Physics Letters* 97, 253301 (2010).
- [26] J. A. Ávila-Niño, E. Segura-Cárdenas, A. O. Sustaita, I. Cruz-Cruz, R. López Sandoval, M. Reyes-Reyes, *Materials Science and Engineering B* 176, 462-466 (2011)
- [27] J. A. Ávila-Niño, W. S. Machado, A. O. Sustaita, E. Segura-Cardenas, M. Reyes-Reyes, R. López-Sandoval, I. A. Hümmelgen, *Organic Electronics* 13, 2582-2588 (2012).
- [28] B. Pradhan, S. K. Batabyal, A. J. Pal, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8274.
- [29] G. Liu, Q. D. Ling, E. T. Kang, K. G. Neoh, D. J. Liaw, F. C. Chang, C. X. Zhu, S. H. Chan, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 024502.
- [30] G. Liu, Q.D. Ling, E.Y.H. Teo, C.X. Zhu, D.S.H. Chan, K.G. Neoh, E.T. Kang, *ACS Nano* 3 (2009) 1929.
- [31] W. T. Kim, J. H. Jung, T. W. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 022104.
- [32] Y. Sun, L. Li, D. Wen, X. Bai, G. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 17150.
- [33] Y. Sun, J. Lu, C. Ai, D. Wen, X. Bai, *Org. Electron.* 32 (2016) 7.

- [34] S. ChandraKishore, A. Pandurangan, RSC Adv. 4 (2014) 9905.
- [35] H.Y. Jeong, J.Y. Lee, S.Y. Choi, J.W. Kim, Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 162108.
- [36] B. Cho, S. Song, Y. Ji, T. Lee, Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 063305.
- [37] A. Kuznetsova, I. Popova, V. Zhukov, J. T. Yates Jr., G. Zhou, J. C. Yang, X. Chen, J. Vac. Sci. Technol. A 19(4) (2001) 1971
- [38] E. Segura-Cardenas, M. Reyes-Reyes, R. López-Sandoval. The Journal of Physical Chemistry C 116, 9783-9792 (2012).
- [39] W. L. Kwan, B. Lei, Y. Shao, Curr. Appl. Phys. 10 (2010) e50.
- [40] B. R. Strohmeier, Surf. Interface Anal. 15 (1990) 51.
- [41] E. McCafferty, J. P. Wightman, Surf. Interface Anal. 26 (1998) 549.
- [42] S.K. Hwang, J.M. Lee, S. Kim, J.S. Park, H.I. Park, C.W. Ahn, K.J. Lee, T. Lee, S.O. Kim, Nano Lett. 12 (2012) 2217.
- [43] M. R. Alexander, S. Payan and T. M. Duc, Surf. Interface Anal. 26,(1998), 961.
- [44] T. He, L. Xiang, S. Zhu, CrystEngComm 11 (2009) 1338.
- [45] X. Du, Y. Wang, X. Su, J. Li, Powder Technol. 192 (2009) 40.
- [46] L. Dennany, P. C. Innis, S. T. McGovern, G. G. Wallace, Robert J. Forster, Phys. Chem. Chem. Phys. 13, (2011), 3303.

5. Dispositivos de memoria regrabables flexibles basados en compuestos CNTs dopados con nitrógeno/PEDOT:PSS

Se fabricaron dispositivos de memoria orgánica regrabable no volátil, sobre sustratos de vidrio y PET, basados en poli(3,4-etilen dioxitiofeno):poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) y nanocompuestos de nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno (NCNT).

Se obtuvieron dispositivos de memoria orgánica con conmutación resistiva biestable utilizando una concentración de NCTN muy baja ($\sim 0,002\%$ en peso) en la matriz polimérica. Los dispositivos de memoria exhibieron una buena razón ON/OFF de aproximadamente tres órdenes de magnitud, un buen tiempo de retención de 10^4 s bajo voltajes de operación $\leq |4V|$ y algunos cientos de ciclos de escritura, lectura, borrado y lectura. La conmutación resistiva biestable se atribuye principalmente a la creación de vacancias de oxígeno. Estos defectos se introducen en la capa delgada de óxido de aluminio nativo (AlOx) en el electrodo inferior durante el primer barrido de voltaje. Los NCNT, bien dispersos embebidos en PEDOT:PSS, juegan un papel clave como canales conductores para el transporte electrónico, impidiendo la captura de electrones en la interfaz AlOx-polímero e induciendo una ruptura dieléctrica suave de la capa de AlOx. Estos dispositivos de memoria PEDOT:PSS+NCNTs son fáciles de aplicar en tecnología flexible de bajo costo y brindan la posibilidad de integración a gran escala.

5.1 Introducción

Actualmente, la electrónica flexible se ha vuelto muy atractiva para la próxima generación de dispositivos electrónicos, particularmente para las aplicaciones portátiles y plegables debido a sus propiedades flexibles [1]. Dispositivos de memoria no volátil [2-7], transistores de efecto de campo [8,9], diodos emisores de luz [10,11], circuitos lógicos [12], memorias estáticas de acceso aleatorio [13] y otros dispositivos que utilizan materiales orgánicos se han fabricado sobre sustratos flexibles, permitiendo su aplicación en la

electrónica de gran superficie [14] y en la Internet de las cosas [15]. En particular, el tereftalato de polietileno (PET) se ha utilizado como sustrato en diversas aplicaciones electrónicas debido a su bajo costo, buena estabilidad térmica, excelente transparencia en el rango visible y buena flexibilidad mecánica [2,3,5,7-9,16].

Entre los diversos dispositivos electrónicos orgánicos, uno de los más estudiados es la memoria resistiva [15,17,18]. Las memorias resistivas regrabables orgánicas consisten en una capa de polímero o un compuesto polimérico intercalado entre dos electrodos metálicos, que pueden conmutar eléctricamente varias veces entre dos estados conductores diferentes utilizando pulsos o barridos de voltaje [19,20]. Estos dispositivos resistivos orgánicos se están convirtiendo en una alternativa a la tecnología de memoria convencional debido a la posibilidad de miniaturización del dispositivo utilizando una arquitectura de matriz de barras cruzadas escalable, buena velocidad de operación y bajo consumo de energía [15,17,18]. Además, la fabricación de memorias orgánicas es fácil y económica, y la flexibilidad de los materiales orgánicos permite su deposición sobre sustratos poliméricos u otros sustratos no convencionales [2, 5, 7]. Se han utilizado una variedad de materiales orgánicos para la fabricación de memorias orgánicas resistivas [15,17,18], de las cuales las más interesantes son las nanoestructuras de carbono [3,21-27]. En algunos casos, estas nanoestructuras de carbono, como el óxido de grafeno, el óxido de grafeno reducido y el grafeno crecido por CVD, se utilizan como capa de conmutación resistiva [3,21,22]. En otros casos, estas nanoestructuras están inmersas en matrices poliméricas [23-27]. En algunos de estos trabajos, la presencia de una capa de óxido de Al nativo (AlOx) es crucial para la conmutación resistiva [18,20,22,27]. Los nanocompuestos de nanoestructuras de carbono en una matriz polimérica intercalada entre dos electrodos metálicos han mostrado comportamientos de memoria de una escritura, muchas lecturas (WORM) [23-25] y regrabable [26,27]. En particular, los nanocompuestos del polímero semiconductor orgánico PEDOT:PSS y los nanotubos de carbono (CNT) se han utilizado como capa activa en dispositivos de memoria orgánica resistiva [24, 25, 27].

Una de las principales desventajas que presentan las nanoestructuras de carbono, como los CNT, es la escasa compatibilidad con las matrices poliméricas y, por tanto, es difícil obtener una distribución homogénea de las nanoestructuras de carbono en el polímero

[26,28]. Para mejorar la dispersión de las nanoestructuras de carbono en la matriz polimérica, es necesaria la modificación de su superficie mediante el anclaje de grupos funcionales usando tratamiento ácido [26]. Sin embargo, esta modificación de las superficies de las nanoestructuras puede provocar cambios no deseados y el deterioro de las propiedades de las nanoestructuras [29]. Se han implementado diversos métodos para restaurar sus propiedades gráficas, ya sea parcial o totalmente, y para eliminar los diversos defectos y los grupos funcionales de oxígeno [11, 28, 29]. Para la reducción química de las nanoestructuras de carbono, algunos de estos métodos utilizan un tratamiento térmico a alta temperatura en una mezcla de gases, y algunos de estos gases contienen nitrógeno [11,28]. Se ha demostrado que el uso de agentes reductores que contienen nitrógeno, además de restaurar las propiedades gráficas, conduce al dopado con nitrógeno de las nanoestructuras de carbono [11,21,28]. Esto da como resultado un cambio en las propiedades de las nanoestructuras de carbono, como un aumento de su conductividad debido al exceso de electrones [28,30] y la modificación de su función de trabajo; ambas propiedades pueden controlarse en función de la concentración de dopaje de nitrógeno para su uso en dispositivos orgánicos. Se han publicado diversos artículos que utilizan CNT dopados con nitrógeno (NCNT) incrustados en una matriz polimérica para aplicaciones de memoria: Hwang et al. reportaron una memoria regrabable de Al/poliestireno y NCNT/Al [28], y Mamo et al. publico una memoria WORM de Al/poli (vinil fenol) y NCNT/Al [30].

En el presente trabajo, se fabricaron dispositivos de memoria regrabables Al/nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno incrustados en una matriz PEDOT:PSS/Al. El PEDOT:PSS como matriz polimérica presenta diversas ventajas en comparación con otros polímeros, como una alta conductividad y buena procesabilidad. Además, el proveedor proporciona el PEDOT:PSS como una dispersión acuosa y no es necesario el uso de un solvente tóxico, como cloroformo o tolueno, para su deposición. Se sintetizaron dos tipos de CNT dopados con Nitrógeno usando la misma configuración experimental y se usaron en dispositivos de memoria orgánica: (a) NCNT sintetizados usando bencilamina (B-NCNT), como fuente de carbono y nitrógeno y ferroceno como catalizador y (b) NCNT sintetizados utilizando etanol, como fuente de carbono, mezclado con bencilamina, como fuente de carbono y nitrógeno (EB-NCNT) y ferroceno como catalizador. El uso de una mezcla de reacción etanol-bencilamina permite el anclaje de los grupos funcionales de oxígeno en la

superficie de los EB-NCNTs sin utilizar un tratamiento ácido, mejorando su solubilidad en la matriz PEDOT:PSS sin causar grandes daños en sus capas de grafeno. De esta manera, el objetivo principal de este trabajo fue estudiar la importancia de obtener una dispersión homogénea de los NCNT en la matriz PEDOT:PSS y el papel de la capa de óxido de aluminio nativa en el electrodo inferior en una conmutación resistiva confiable de los dispositivos de memoria Al/PEDOT:PSS+NCNTs/Al.

5.2 Desarrollo experimental

El poli(3,4-etilendioxitiofeno):poli(estirenosulfonato), PEDOT:PSS (Clevios P), se adquirió de Heraeus. Se sintetizaron nanotubos de carbono multicapa dopados con nitrógeno mediante el método de spray pirólisis: (a) utilizando solo bencilamina como fuente de carbono y nitrógeno [31] y (b) utilizando una mezcla de etanol y bencilamina (9: 1 v / v) [32-34] como fuente de carbono, nitrógeno y oxígeno; en ambos tipos de muestras sintetizadas, el ferroceno se utiliza como catalizador. Antes de la deposición del electrodo inferior de aluminio, los sustratos de 1 in² de vidrio Dow Corning de o PET (Dupont Teijin Films) se limpiaron lavándolos en baños ultrasónicos de acetona, metanol e isopropanol durante 20 min y luego se secaron durante 40 min. Después de eso, se depositó un electrodo inferior de Al de 70 nm por evaporación térmica a 10⁻⁶ Torr y se modeló utilizando una máscara de sombra o un proceso fotolitográfico convencional sobre los sustratos de vidrio o PET. El proceso de fotolitografía (Fig. S1) se realizó depositando una película delgada de un fotorresistor positivo S1818 mediante spin coating. La película depositada se expuso a radiación UV mediante el uso de una lámpara HYBRALIGN SERIES 200 durante 45 seg a través de una máscara de tinta impresa en papel fotográfico. La película expuesta se sumergió en revelador CD30 y finalmente se eliminó el revelador residual lavando las muestras en agua desionizada. Los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y los compuestos PEDOT:PSS se prepararon utilizando el siguiente procedimiento: los nanotubos de carbono se disolvieron en isopropanol y la dispersión se sometió a ultrasonido durante 40 min a 58 °C. Después de eso, el 0.002% en peso de EB-NCNT (o B-NCNT) se mezcló con la solución acuosa PEDOT:PSS previamente filtrada (filtro de 1 mm de tamaño) durante 150

min mediante ultrasonidos a temperatura ambiente. Este compuesto se depositó mediante spin coating a 2500 rpm durante 40 s sobre el electrodo inferior de Al y luego se secó a 100°C durante 15 min. El espesor de la película PEDOT:PSS + NCNT se midió usando un perfilómetro de superficie Tencor Alpha-Step 500 y su espesor fue de aproximadamente 80 nm. Finalmente, se depositó un electrodo superior evaporado térmicamente sobre la capa de material compuesto polimérico y se modeló usando una mascarilla. El área activa de los dispositivos corresponde al área de superposición entre los electrodos inferior y superior (Figura 5.1), que son de 6 mm² y 0.1 mm² para mascarilla y fotolitografía convencional, respectivamente.

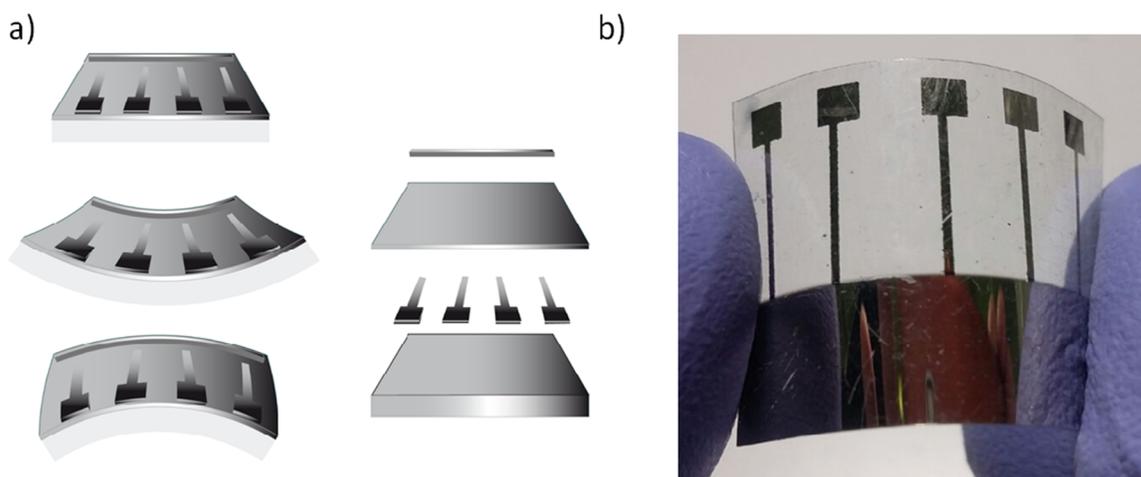


Figura 5.1. a) Diagrama general y b) fotografía del dispositivo de memoria utilizando fotolitografía para el patrón del electrodo inferior.

Las mediciones de corriente-voltaje se realizaron mediante una fuente programable Keithley 236 en condiciones ambientales. En todas las mediciones de corriente-voltaje de los dispositivos de memoria, el voltaje de polarización se aplica al electrodo superior con el electrodo inferior conectado a tierra. Al menos el 90% de los dispositivos de memoria fabricados mostraron una buena reproducibilidad. Las mediciones de rugosidad y las imágenes de morfología de las películas se determinaron utilizando un microscopio de fuerza atómica Nanoscope Versaprobe 5 en modo de contacto. La morfología de los NCNT sintetizados se analizó con microscopía electrónica de transmisión convencional (TEM) utilizando un microscopio de transmisión Philips TECNAI-F30 HRTEM operado a 300 kV. Las películas de NCNT para la medición de ATR-FTIR se prepararon dispersando

NCNT (~ 1 mg) en isopropanol (~ 1 ml) usando un baño de sonicación durante 1 hora y la solución se dejó caer inmediatamente sobre la superficie de un portaobjetos de vidrio limpio y luego se dejó evaporar. Las mediciones de IR se llevaron a cabo en un NICOLET 6700 Thermo Scientific. El análisis químico por XPS se realizó usando un espectrómetro Physical Electronics Ulvac Phi Versa Probe II empleando una fuente de rayos X Al K α operada a 15 kV y 25W con un ángulo de ataque de 45° y presiones de operación típicas de $\sim 1 \times 10^{-9}$ Torr.

5.3 Resultados

La Figura 5.2 muestra (a) una imagen TEM típica y (b) espectros FTIR de CNT sintetizados dopados con nitrógeno. La imagen TEM muestra los dos tipos típicos de morfologías de CNT dopadas con nitrógeno reportadas en la literatura, las paredes similares al bambú y las multicapas. La morfología más predominante en la muestra sintetizada fue la estructura tipo bambú [31]. Los espectros FTIR en la Figura 5.2b muestran picos a 2974 cm^{-1} y 2900 cm^{-1} , asignados a la presencia de modos de vibración de C-H [33,35-38]. Los espectros FTIR también muestran tres bandas IR en $\sim 1515 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1230 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ asociadas con los modos de estiramiento C=N y C-N [39-41]. Las bandas IR a 1515 cm^{-1} (C=N) y 1230 cm^{-1} (C-N) son evidencia de la incorporación de nitrógeno a la red gráfica, mientras que la banda IR a 1050 cm^{-1} proviene de enlaces C-N que no están en la capa de grafeno, i.e., enlaces C-N de tipo amina. Las principales diferencias observadas en los espectros FTIR para ambos tipos de muestras son las siguientes: (a) el espectro IR de la muestra B-NCNT muestra claramente la presencia de enlaces C-H en su superficie, y (b) hay un ligero desplazamiento de las bandas IR para los enlaces C-N y C=N entre ambos tipos de NCNT. Estas diferencias en los espectros de IR están relacionadas con un elevado dopaje con nitrógeno en la superficie B-NCNT, es decir, una gran cantidad de defectos en las capas gráficas. Por otro lado, la presencia de átomos de oxígeno provenientes de la descomposición del etanol durante la síntesis de EB-NCNT da como resultado la incorporación de grupos funcionales de oxígeno en sus superficies.

En la literatura se ha reportado de un estudio de estabilidad de la dispersión de nanotubos de carbono dopados con diferentes porcentajes de nitrógeno en una variedad de disolventes [42]. Se demostró que los nanotubos dopados con átomos de nitrógeno pueden formar dispersiones estables en disolventes con energías superficiales entre 66 mJ/m^2 y 72 mJ/m^2 . Esta alta disolución de NCNT se produce en disolventes con una energía superficial muy cercana a la de los NCNT porque la interacción entre la superficie del nanomaterial y el disolvente es lo suficientemente fuerte como para compensar la solvatación y exfoliación del nanomaterial. Cuando se utilizan disolventes con energía superficial muy diferente a la de los NCNT, la cantidad de NCNT dispersos disminuye abruptamente. Por ejemplo, se demostró que como máximo el 0.5% de la concentración inicial de NCNT se puede diluir en isopropanol, que tiene una energía superficial de 51 mJ/m^2 . Para estudiar el efecto del uso de etanol en la mezcla de reacción sobre la funcionalización superficial de los NCNT, realizamos pruebas de solubilidad de los dos tipos de NCNT sintetizados. Para realizar la prueba de solubilidad, se colocó 1 mg de los dos tipos de nanotubos de carbono sintetizados, EB-NCNT y B-NCNT, en viales que contenían 3 ml de isopropanol. Las muestras se sonicaron durante 30 min utilizando un baño ultrasónico a 42 kHz. El resultado de este proceso se muestra en la Figura 5.2c; Los EB-NCNT permanecen bien dispersos en el medio líquido, incluso después de 24 h, mientras que los B-NCNT se agregan y sedimentan completamente 30 min después de la sonicación. Esto implica que el uso de una mezcla de reacción de etanol-bencilamina modifica la energía superficial de los nanotubos sintetizados, permitiendo la formación de dispersiones estables en isopropanol.

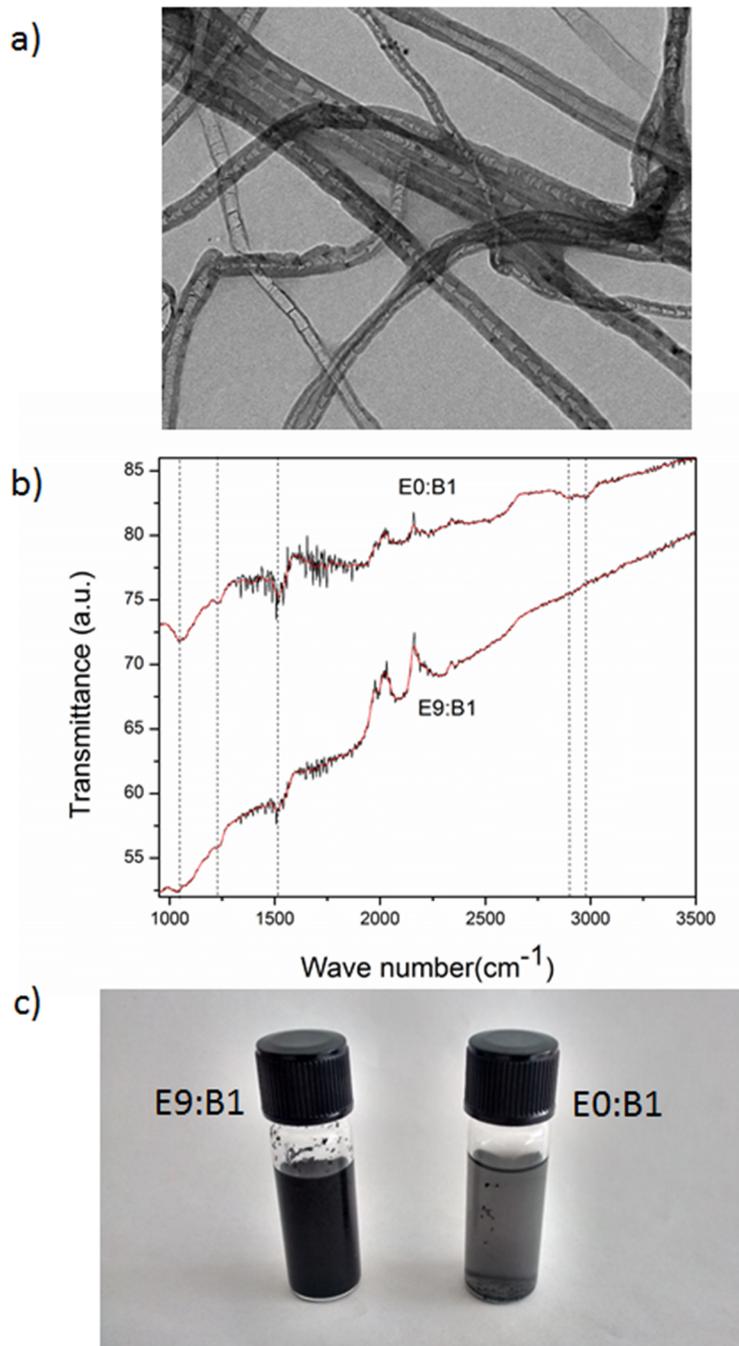


Figura 5.2. a) Imagen TEM, b) Espectros FTIR de CNT dopados con nitrógeno y (c) fotografía de EB-NCNT y B-NCNT mezclados con isopropanol sonicados durante 30 min en un baño de sonicación.

Una buena dispersión homogénea de los CNTs en un medio líquido es esencial para la fabricación de nanocompuestos utilizados como capa activa en varios dispositivos orgánicos

como las memorias resistivas orgánicas. Por otro lado, el PEDOT:PSS es un polímero en dispersión acuosa y se puede mezclar fácilmente en disolventes hidrófilos, permitiendo una mezcla más homogénea de EB-NCNTs con PEDOT:PSS y, por lo tanto, se pueden obtener películas nanocompuestas de buena calidad. La Fig. S2 muestra la caracterización morfológica por microscopía de fuerza atómica topográfica de películas prístinas de PEDOT:PSS (Figura S2a) y PEDOT:PSS+EB-NCNT (Figura S2b); estas películas presentan solo una ligera diferencia en la rugosidad promedio, 0.9 nm y 0.6 nm para las películas PEDOT:PSS y PEDOT:PSS+EB-NCNT, respectivamente. Además, el contenido de nitrógeno en las capas de grafito y su efecto sobre la química de la superficie de los CNT se puede analizar utilizando XPS [43-45]. Las mediciones de XPS de EB-NCNT presentaron una concentración de nitrógeno atómico de aproximadamente el 1%, mientras que los B-NCNT mostraron una concentración de nitrógeno atómico de aproximadamente el 3.5%. La Figura 5.3a muestra los espectros C1s de estos nanotubos con diferentes contenidos de nitrógeno. A partir de esta figura, observamos que la posición del pico principal de C1s a 284.4 eV se desplaza a 284.6 eV en función de la concentración de nitrógeno atómico en los nanotubos. Este desplazamiento del pico se ha relacionado con un aumento del desorden estructural, es decir, una alteración de la grafiticidad de la estructura debido a la incorporación de átomos de nitrógeno en la red grafitica [44, 45]. Además, la deconvolución del espectro XPS de C1s muestra bandas cercanas a 285.1 ± 0.1 y 286.2 ± 0.1 eV (Figuras 5.3a y S3), que se han asignado a diferentes tipos de enlaces N-C y muestran que la intensidad cambia en función de la concentración de nitrógeno atómico en los NCNT [43, 44]. Los espectros de alta resolución de N1s (Figura 5.3b) de ambos tipos de NCNT muestran que mientras que el espectro de B-NCNT presenta cuatro bandas claramente definidas en 398.5 eV, 401 eV, 404 eV y 405 eV, las bandas de EB-NCNT no están bien definidos y son más difíciles de observar. Estas bandas se han asignado a nitrógeno piridínico (398.5 eV), nitrógeno cuaternario (401 eV), moléculas de nitrógeno intercaladas (404 eV) y especies de óxido de nitrógeno (405 eV) [44,45]. Así, las medidas de XPS muestran diferencias en la química superficial de ambas nanoestructuras, que son las responsables de sus distintas solubilidades en isopropanol.

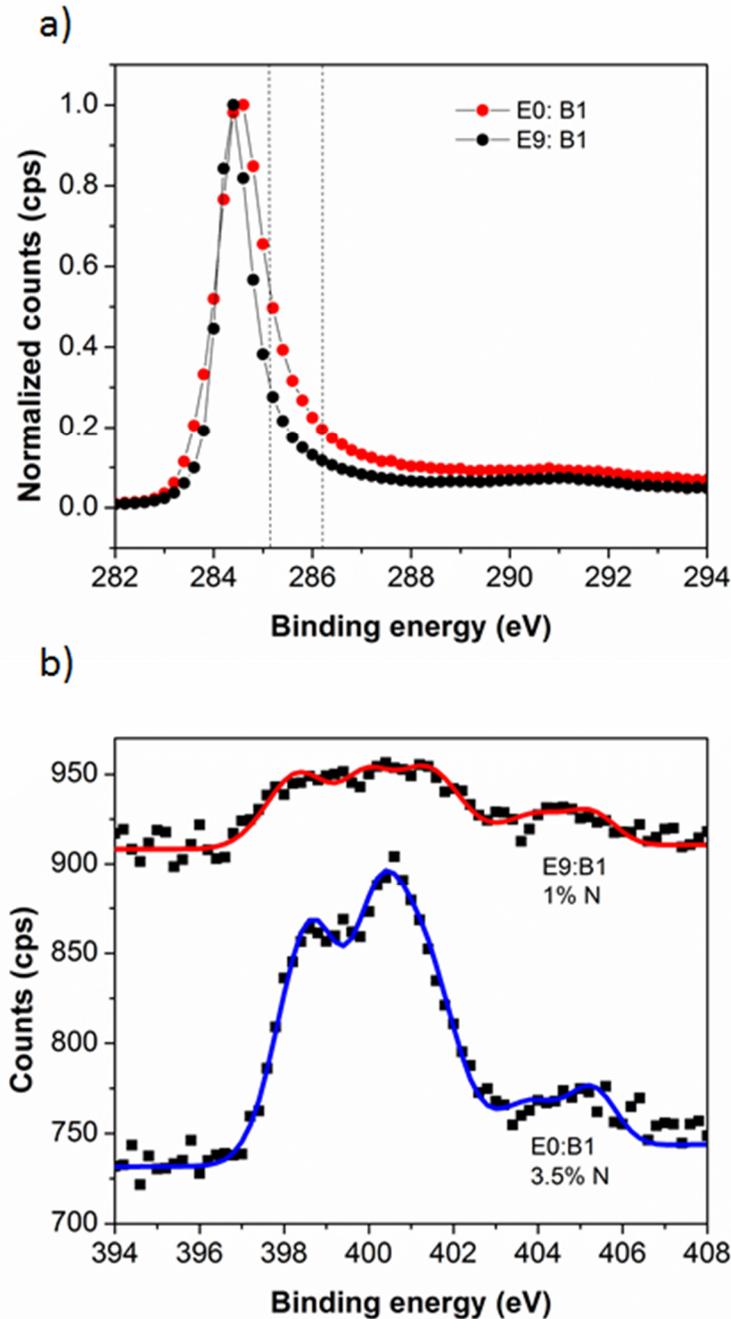


Figura 5.3. Espectros XPS a) C1s y b) N1s de NCNT sintetizados usando una mezcla de etanol:bencilamina 9:1 v/v (EB-NCNT) y solo bencilamina (B-NCNT).

Se fabricaron seis tipos diferentes de dispositivos. Los primeros son usando solo película PEDOT:PSS (dispositivo A) y usando B-NCNT embebidos en película PEDOT:PSS (dispositivo B) como capa activa, ambos dispositivos con electrodo inferiores aluminio

depositados térmicamente sobre sustratos de vidrio y electrodo superior de aluminio depositado térmicamente. Los siguientes dispositivos se fabricaron utilizando PEDOT:PSS + EB-NCNT como capa activa y electrodo inferior de Al depositado térmicamente con la siguiente configuración: vidrio/Al/capa activa/Al (dispositivo C) y PET/Al/capa activa/Al (dispositivo D). En los dos últimos dispositivos, con las configuraciones vidrio/Al/capa activa/Al (dispositivo E) y PET/Al/capa activa/Al (dispositivo F), se realizó un patrón del electrodo inferior mediante un proceso de fotolitografía para reducir aproximadamente sesenta veces el área activa en comparación con las obtenidas con una mascarilla de evaporación. La caracterización eléctrica I-V de estos dispositivos se muestra en la Figura 5.4. En todos los casos, el voltaje se barrió de 0 a 4 V, de 4 a -4 V y de -4 a 0 V sin electroformado previo. Como se muestra en la Figura 5.4, el dispositivo sin nanotubos (dispositivo A) o los fabricados con los B-NCNT inmersos en la matriz PEDOT:PSS (dispositivo B) no muestran un comportamiento de memoria, mientras que todos los dispositivos con EB-NCNT (dispositivos C, D, E y F) integrados en una capa PEDOT:PSS muestran un comportamiento de memoria biestable. El dispositivo A presenta un comportamiento eléctrico similar al discutido en nuestro trabajo anterior [27] y el dispositivo B muestra un ligero aumento del flujo de corriente a través del dispositivo alrededor de 3 V debido a la presencia de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno en la capa activa. Sin embargo, como la dispersión de este tipo de CNT no era confiable en comparación con los fabricados con EB-NCNT (Figura 5.4b), los dispositivos B (Figura 5.4a) presentaban un comportamiento eléctrico errático, es decir, no era reproducible. En el caso de los dispositivos con EB-NCNT (dispositivos C, D, E y F), el proceso de escritura se realiza a aproximadamente a -2 V pasando del estado OFF al estado ON y estos dispositivos se pueden borrar a aproximadamente a 3 V cambiando del estado ON al estado OFF. Estos dispositivos presentaban solo variaciones menores en su comportamiento eléctrico. Los resultados indican que la presencia de CNT conductores embebidos en la matriz polimérica es necesaria para proporcionar transferencia de carga a través de la interfaz CNT/matriz. Además, para obtener la biestabilidad eléctrica en los dispositivos de memoria, los CNTs deben estar muy bien dispersos en las películas PEDOT:PSS, formando vías conductoras que controlen el flujo de carga entre ambos electrodos.

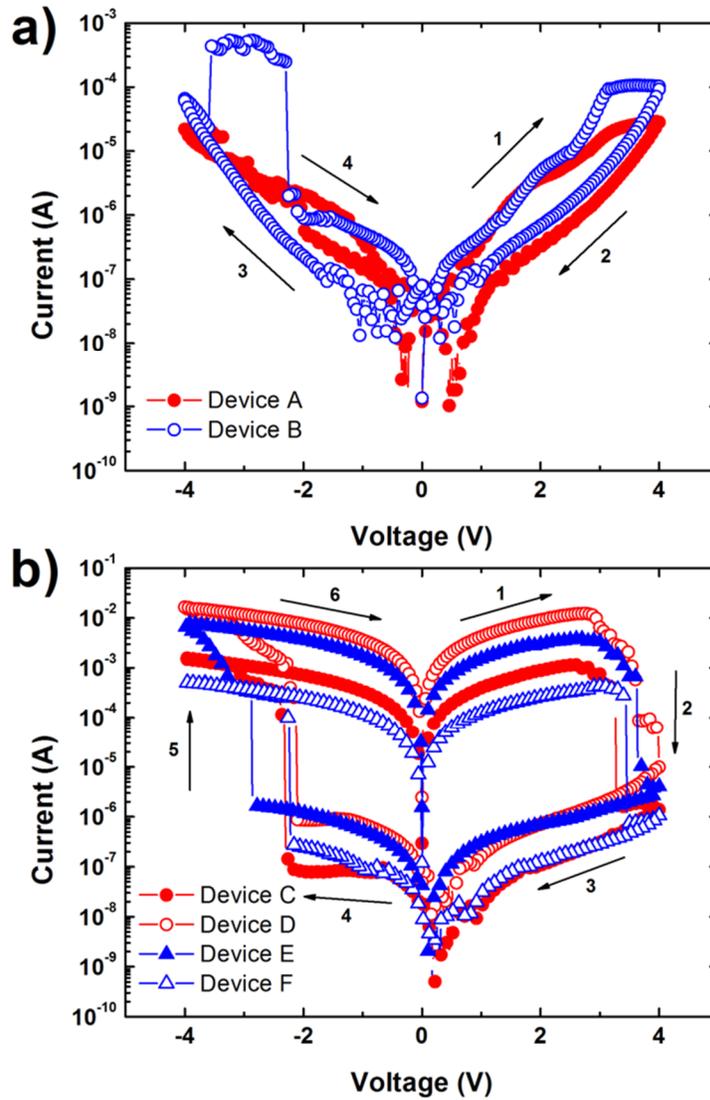


Figura 5.4. Características IV de memorias a) Al/PEDOT:PSS/Al y Al/PEDOT:PSS+BNCNT/Al (dispositivos A y B) y memorias b) Al/PEDOT:PSS+EB-NCNT/Al (Dispositivos C, D, E y F).

Por otro lado, la concentración de EB-NCNT (0.002% en peso) embebida en PEDOT:PSS es muy pequeña, pero estas nanoestructuras de carbono dopadas con nitrógeno cambiaron abruptamente las propiedades eléctricas de los dispositivos de memoria. Se ha demostrado que cuando se incorporan concentraciones muy pequeñas de CNT (<0.2% en peso) en matrices poliméricas aislantes, las propiedades eléctricas de los dispositivos resultantes son las de los huéspedes aislantes [26,46]. Por lo tanto, las diferencias en el comportamiento eléctrico en comparación con nuestros dispositivos podrían estar relacionadas con el hecho

de que el PEDOT:PSS es un polímero semiconductor de tipo p y la presencia de los EB-NCNT ricos en electrones en la matriz PEDOT:PSS mejora el transporte de carga a través del dispositivo. Además, estos trabajos mostraron [26,46] que la concentración de CNT embebida en la matriz polimérica del aislante puede modular la respuesta eléctrica de los dispositivos, es decir, la misma configuración del dispositivo puede mostrar comportamiento WORM ($\sim 1\%$ en peso de CNT), reescribible ($\sim 2\%$ en peso de CNTs) u óhmico ($> 3\%$ en peso de CNT) dependiendo de la concentración de CNT embebida en la matriz polimérica. Además, se ha reportado en la literatura científica sobre el papel de los CNT dopados con N ($\sim 1,5\%$ en peso) en matrices poliméricas regrabables. Estos CNT dopados con nitrógeno, por lo tanto, ricos en electrones, crean trampas de carga poco profundas [28] en comparación con las CNTs prístinos, y esta sintonización de las trampas de carga puede utilizarse para la fabricación de memorias resistivas multinivel. Sin embargo, en todos estos casos, se propone que el mecanismo del comportamiento de la memoria regrabable está relacionado con un proceso de captura/eliminación de trampas de portadores de carga que se produce en la red CNT. Para concentraciones de CNT de aproximadamente 1.5% en peso, las nanoestructuras hacen contacto con ambos electrodos. Las diferencias de energía entre las funciones de trabajo de los CNT (~ 5.1 eV) y los electrodos de las memorias orgánicas, generalmente Al (~ 4.3 eV), evitan que las cargas atrapadas en los CNT se liberen cuando se apaga la fuente de alimentación, lo que resulta en comportamiento de memoria no volátil. Bajo la aplicación de un voltaje de polarización con polaridad inversa y magnitud necesaria, las cargas atrapadas en los CNT serán neutralizadas o extraídas y, por lo tanto, el dispositivo regresará a su estado de baja conductividad. Por lo tanto, este mecanismo no puede describir el comportamiento de conmutación de nuestras memorias, donde las concentraciones de CNT en nuestros dispositivos están casi tres órdenes de magnitud por debajo de las reportadas en la literatura para el mecanismo de un proceso de captura/eliminación de trampas de portadores de carga en redes CNT.

Un posible mecanismo para la biestabilidad eléctrica y la conmutación bipolar en nuestros dispositivos de memoria podría estar relacionado con la presencia de una capa de óxido nativo en la interfaz de nanocompuesto polimérico/Al, como se discutió en nuestro trabajo anterior, donde se necesita el uso de un electrodo de Al para obtener una memoria regrabable [27]. La aplicación de un voltaje de electroformado podría inducir la creación de vacancia de

oxígeno (VO) en la capa de óxido nativo del electrodo de Al [47]. De esta manera, este mecanismo de conmutación podría estar relacionado con los cambios de la barrera electrónica en la interfaz Al/AlOx causados por el movimiento de las vacancias de oxígeno o iones de oxígeno bajo la aplicación de campos eléctricos opuestos. El movimiento de las vacancias hacia la interfaz crea vías conductoras que cambian la barrera electrónica al estado ON; la aplicación de la polaridad opuesta provocará un desplazamiento de las vacancias fuera de la interfaz, cambiando la interfaz al estado OFF [47, 48]. Este mecanismo se utilizó para explicar la conmutación eléctrica en los dispositivos de memoria de Al/TiO₂/Al, donde se demostró, mediante microscopía electrónica de transmisión por filtrado de energía, que la deriva de iones de oxígeno en la interfaz entre el electrodo superior de Al y la región de TiO₂ durante la conmutación ON-OFF es el mecanismo responsable de la conmutación resistiva bipolar [49].

Los dispositivos de película de Al/óxido de grafeno (OG)/Al presentaron un comportamiento de conmutación resistiva bipolar similar, que se atribuyó a la ruptura y formación de filamentos conductores, debido al desplazamiento de iones de oxígeno en la interfaz superior [22]. En los dispositivos de película Al/OG/Al, se demostró que la capa de AlOx nativo tratada con UV ozono en el electrodo inferior protege principalmente los dispositivos de una ruptura dieléctrica irreversible, pero el uso de oro como electrodo inferior genera esta ruptura [22]. Sin embargo, en nuestros dispositivos, consideramos que la capa nativa de AlOx en el electrodo inferior de aluminio causa la conmutación resistiva biestable. Cuando se aplica un voltaje de polarización positivo al electrodo superior, durante el primer barrido de voltaje, la densidad de las vacancias de oxígeno, V_O²⁺ (vacancias de oxígeno sin electrones V_O), creadas y localizadas en la capa de óxido nativo AlOx en el electrodo inferior aumenta debido a la migración de iones de oxígeno (O²⁻) al electrodo superior. Como consecuencia, el dispositivo cambia al estado de alta resistencia, es decir, el dispositivo se electroforma en el estado OFF [47]. Si, en cambio, se aplica un voltaje de polarización negativa al electrodo superior en el primer barrido de voltaje, ocurre un proceso similar en la capa de AlOx del electrodo inferior, y el dispositivo se electroforma en el estado ON; la conmutación resistiva del dispositivo de memoria es básicamente la misma (Figura S4). Adicionalmente, observamos que un proceso previo de formación eléctrica en los dispositivos era innecesario para mostrar un comportamiento de tipo memoria. Esto está

relacionado con la presencia de una capa de óxido de Al nativo en el electrodo inferior, que es extremadamente delgada, entre 2 y 4 nm. Se ha demostrado en dispositivos basados en óxidos metálicos que el proceso de electroformado puede eliminarse utilizando una capa de óxido metálico muy fina de unos pocos nanómetros, sola o en combinación con una capa de óxido conductora [47], lo que corresponde bien con nuestros resultados.

Para corroborar la suposición de que la existencia de AlO_x en el electrodo inferior es responsable del comportamiento de la memoria, utilizamos oro como electrodo, un material difícil de oxidar, en diferentes configuraciones del dispositivo de memoria. Primero, un dispositivo fabricado con una película de Au como electrodo inferior, en la configuración de Au/PEDOT:PSS+EBNCNT/Al, no mostró ningún comportamiento de memoria (Figura 5.5a). Cuando se utilizó una película de Au como electrodo superior, estos dispositivos de Al/ AlO_x /PEDOT:PSS+EB-NCNT/Au mostraron un comportamiento reescribible (Figura 5.5b, Figura S5). Estos últimos resultados fueron casi los mismos que los obtenidos previamente (Figura 5.4b, Figura S4), lo que indica que gran parte de este comportamiento puede estar relacionado con el electrodo inferior. Por otro lado, las curvas I-V de los dispositivos Al/ AlO_x /PEDOT:PSS+EB-NCNT/Al (Figura 5.6a) y Al/ AlO_x /PEDOT:PSS+EB-NCNT/Au (Figura 5.6b) se trazaron utilizando log -log trazados para identificar el mecanismo de transporte a través de los dispositivos. Las pendientes de las curvas log I-log V del estado OFF mostraron un cambio de pendiente de $m = 1$ a 2. Este comportamiento es consistente con trampas poco profundas asociadas con un mecanismo de transporte de corriente limitada de carga espacial (SCLC). El estado ON presentó un comportamiento óhmico con $m \sim 1$, que muestra la formación de filamentos conductores; sin embargo, estos no son filamentos metálicos porque exhibieron una resistencia de algunos cientos de ohmios [50,51]. Tenga en cuenta que en los dispositivos de memoria en los que la conmutación resistiva implica el desplazamiento de las vacancias de oxígeno o los iones de oxígeno, los estados ON no muestran un comportamiento óhmico [22,47-49]. Además, durante el proceso de creación de vacancias de oxígeno, los iones de O^{2-} que se desplazan hacia el ánodo se convierten en gas O_2 y escapan del dispositivo de memoria. Por lo tanto, es poco probable que, al cambiar la polaridad del voltaje, estos iones O^{2-} puedan reintroducirse en la capa de AlO_x y provocar la conmutación resistiva. Contrariamente a lo reportado por Yang et al. [47] en su estudio de los dispositivos de memoria Pt/TiO₂/Pt, las burbujas creadas

en nuestros dispositivos son permanentes y no desaparecen ni se encogen en función de la polaridad del voltaje (Figura S6).

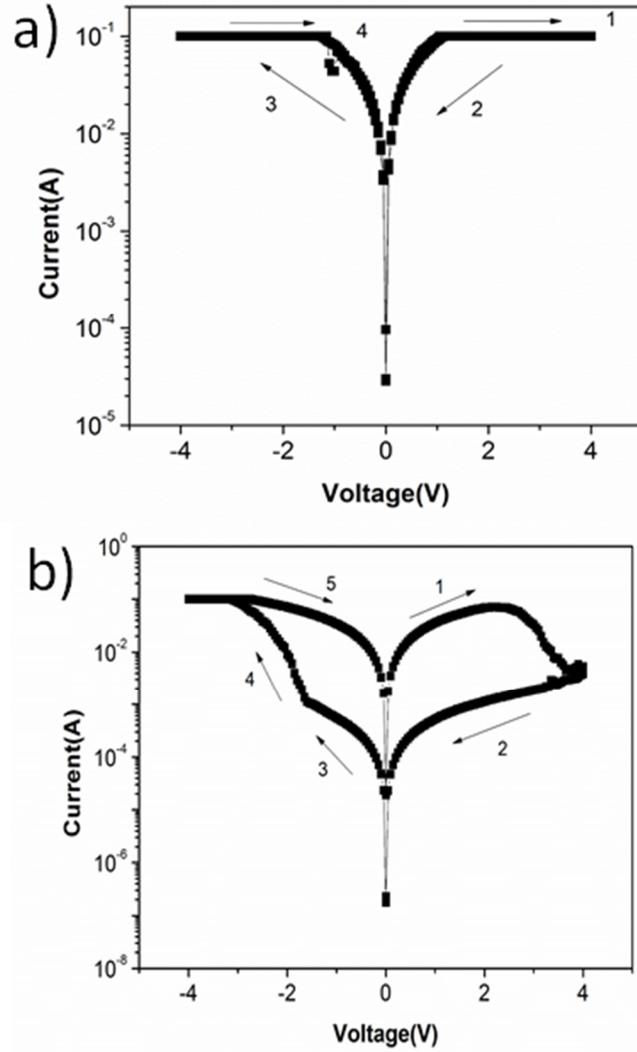


Figura 5.5. Características I-V de los dispositivos a) Au/PEDOT:PSS+EB-NCNT/Al y b) Al/ PEDOT:PSS+EB-NCNT/Au.

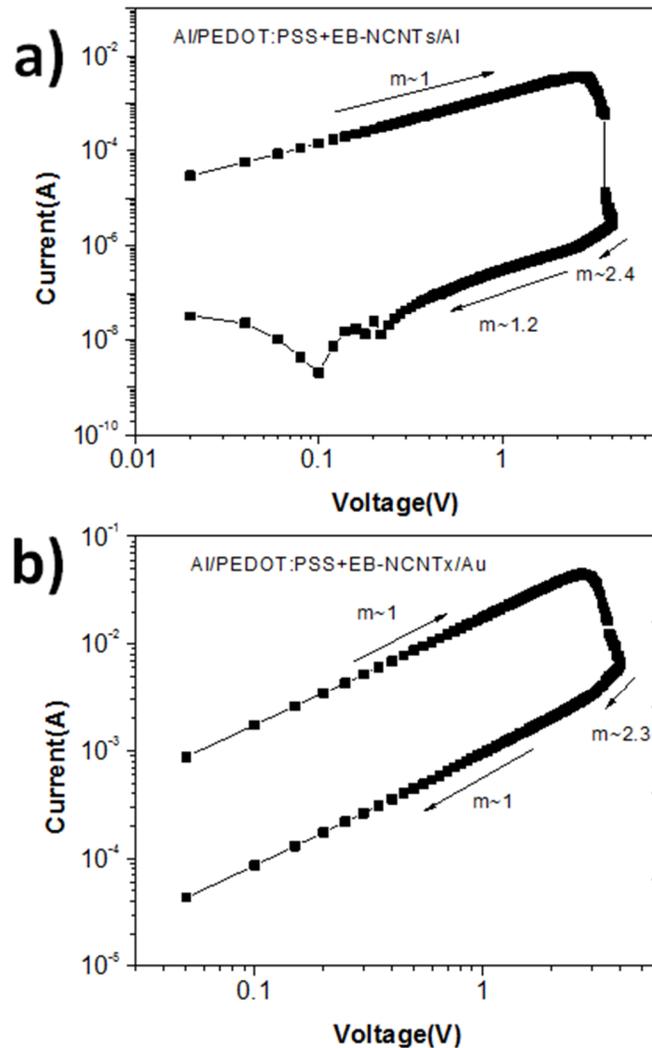


Figura 5.6. Curvas $\log(I)$ vs $\log(V)$ para dispositivos a) Al/PEDOT:PSS+EB-NCNT/Al y b) Al/PEDOT:PSS+EB-NCNTs/Au.

Por otro lado, en algunos dispositivos de memoria resistiva donde se utiliza una capa de AlO_x como capa de conmutación resistiva, el mecanismo responsable de la conmutación resistiva es la creación (destrucción) de una subbanda, una banda en medio del gap, debido al cambio de V_o^{2+} (vacancias de oxígeno sin electrones V_o) a V_o^{1+} (V_o vacancia ocupada con un electrón) mediante una inyección de electrones (remoción) [50,51]. Estos dispositivos de memoria exhiben un estado ON óhmico. Con base en la discusión anterior, proponemos que el origen de la conmutación resistiva biestable en nuestros dispositivos es la creación/destrucción de una subbanda causada por un aumento/disminución del número de

electrones en las vacantes de oxígeno ubicadas en la capa de AlOx del electrodo inferior (Figura 5.7) y no en la creación/destrucción de filamentos conductores debido al movimiento de iones O. Sin embargo, en nuestros dispositivos de memoria, el grosor de la capa de AlOx nativo está entre 2 y 4 nm, mientras que el grosor del nanocompuesto PEDOT:PSS+EBNCNTs es de aproximadamente 80 nm. Por lo tanto, los EB-NCNT embebidos en la matriz polimérica y la formación de subbandas en la capa de AlOx son importantes para la biestabilidad eléctrica y la conmutación resistiva bipolar. Si los EB-NCNT no están embebidos en la matriz polimérica, los dispositivos no muestran un comportamiento similar al de la memoria. Los EB-NCNT son canales conductores para el transporte electrónico que reducen el atrapamiento de electrones en la interfaz de la película de polímero AlOx, lo que induce una suave ruptura dieléctrica en la capa de AlOx. Además, es muy importante que los CNT estén bien dispersos en la matriz del polímero y que las capas de grafito estén dopadas con bajas concentraciones de átomos de N (~ 1% at). El efecto del dopaje con nitrógeno, basado en la ausencia de formación eléctrica en nuestros dispositivos, podría estar relacionado con las interacciones entre los átomos de nitrógeno de las capas grafiticas y la capa nativa de AlOx, donde se ha demostrado que el dopaje con nitrógeno de las capas de AlOx da como resultado dispositivos de memoria resistiva libres de electroformado [52].

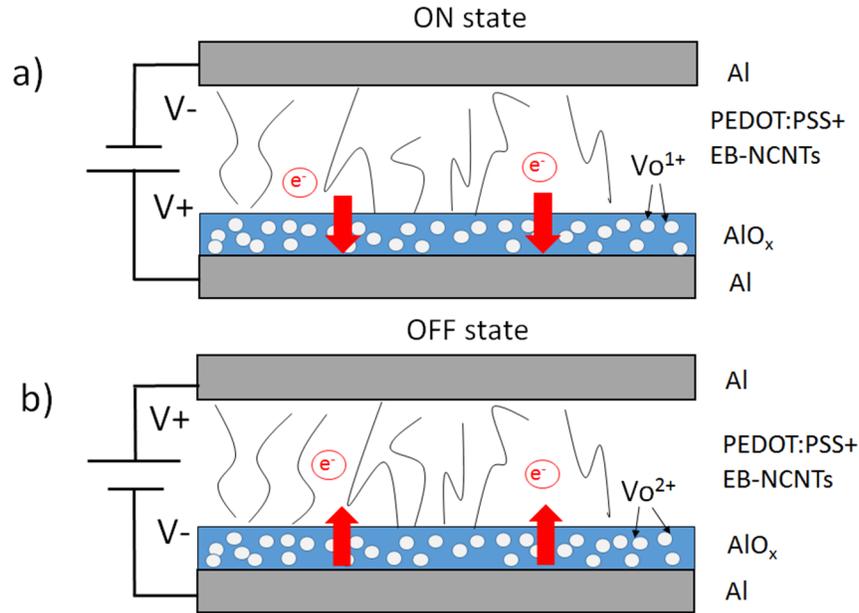


Figura 5.7. Representación esquemática del mecanismo de los dispositivos de memoria. Los diagramas mostraron la presencia de vacantes de oxígeno en la película de óxido de Al nativo. a) Esas trampas se reducen para formar una sub-banda V_{O}^{1+} o un estado conductor debido a la aplicación de un barrido de voltaje negativo al electrodo superior. b) Las trampas se oxidan mediante la aplicación de barridos de voltaje de polaridad opuesta que forman un estado no conductor o un estado OFF.

Las características de retención de los estados conductores también son una característica importante para los dispositivos de memoria. La Figura 5.8 muestra que los estados ON y OFF leídos a 1 V se mantuvieron durante al menos 10^4 s con una relación ON/OFF de tres órdenes de magnitud, lo que indica un comportamiento razonablemente estable en términos de capacidad de almacenamiento de información. Para obtener los ciclos de escritura-lectura-borrado-lectura (WRER), se leyeron los estados ON y OFF aplicando un pulso de 1 V. El proceso de borrado se realizó aplicando un pulso de 4 V, cambiando el dispositivo del estado ON al estado OFF, mientras que el proceso de escritura se realizó aplicando un pulso de 4 V, pasando del estado OFF al estado ON. Los dispositivos con electrodos inferiores de Al evaporado térmicamente mostraron 500 ciclos WRER sobre sustrato de vidrio (dispositivo C) y 250 ciclos WRER sobre el sustrato plástico (dispositivo D). Por otro lado, los dispositivos para los que se utilizó un proceso de fotolitografía para el modelado de electrodos inferiores sobre vidrio (dispositivo E) y PET (dispositivo F) mostraron 200 y 100

ciclos, respectivamente (Figura 5.9). Tenga en cuenta que los dispositivos de memoria en PET (dispositivos D y F) mostraron una buena cantidad de ciclos WRER sin ningún proceso adicional para mejorar la adhesión entre el sustrato plástico y la capa metálica. La diferencia en los rendimientos de memoria de los dispositivos depositados sobre diferentes sustratos utilizando una mascarilla de evaporación, aquellos con un área activa de 6 mm^2 , está relacionada principalmente con el aumento de la rugosidad promedio del electrodo inferior de Al en PET en comparación con el vidrio. A diferencia de los dispositivos depositados sobre diferentes sustratos, cuando el electrodo inferior de Al se deposita mediante fotolitografía convencional, la disminución de los ciclos WRER se debe principalmente al uso de solventes durante el proceso de fotolitografía, que afectan fuertemente al electrodo inferior de Al sobre el sustrato plástico. Como se reporta en la literatura, los sustratos plásticos que contienen oxígeno pueden oxidar el electrodo de fondo metálico durante la deposición del metal y afectar las características eléctricas de la memoria resistiva [2]. El análisis de los electrodos inferiores de Al para las muestras sobre vidrio y PET mostró claras diferencias en la calidad y la rugosidad promedio de los electrodos (Figura S7). Para los electrodos depositados sobre vidrio usando una mascarilla de evaporación, la rugosidad promedio es de $\sim 3.9 \text{ nm}$, mientras que los electrodos modelados mediante fotolitografía convencional sobre sustratos de PET presentan una rugosidad promedio de $\sim 6.7 \text{ nm}$. Además, el recuadro de la Figura S7 muestra micrografías obtenidas por un microscopio óptico, donde se observa que la calidad del electrodo inferior de Al sobre el sustrato de PET es mala. Sin embargo, estos dispositivos exhibieron un comportamiento de memoria regrabable que indica que el tamaño del dispositivo de memoria se puede reducir sin perder sus características de dispositivo de memoria.

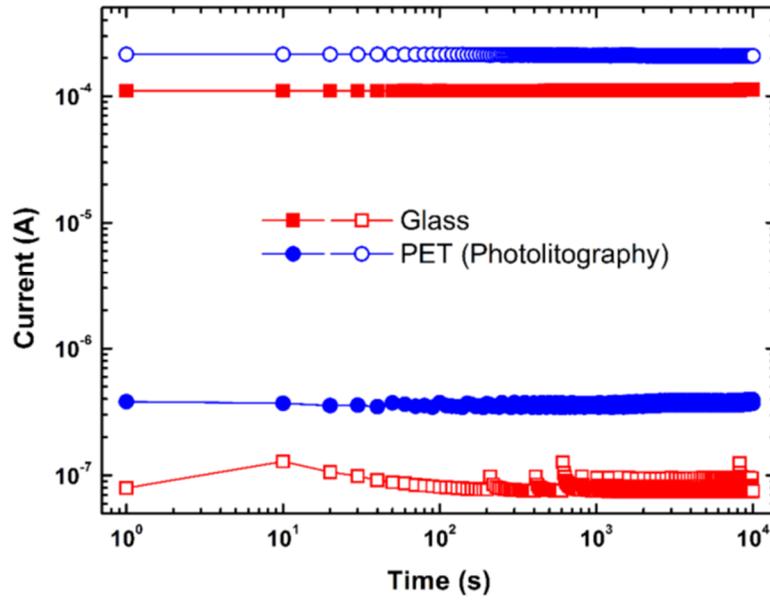


Figura 5.8. Características de retención de dispositivos Al/PEDOT:PSS+EB-NCNTs/Al fabricados sobre sustratos de vidrio y PET.

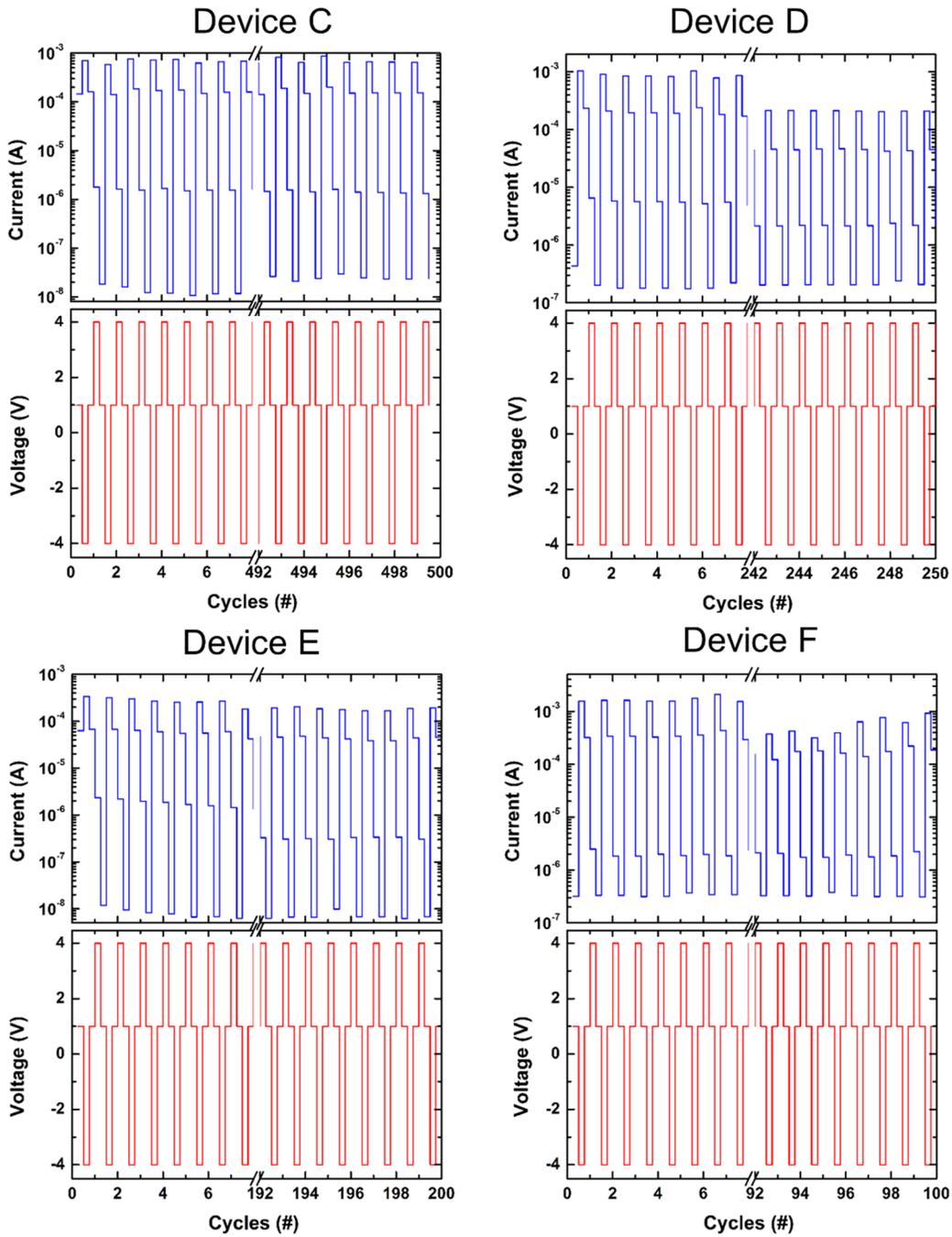


Figura 5.9. Curvas de escritura-lectura-borrado-lectura de dispositivos de memoria Al/PEDOT:PSS+EB-NCNT/Al en el sustrato de vidrio (C y E) y en el sustrato de PET (D y F).

5.4 Conclusiones

En resumen, se utilizaron dos tipos de CNT multicapa dopadas con nitrógeno en la fabricación de dispositivos de memoria orgánica de Al/PEDOT:PSS+NCNT/Al sobre sustratos de vidrio y PET. El primer tipo de CNT dopado con nitrógeno se sintetizó utilizando bencilamina como fuente de carbono y nitrógeno (B-NCNT), mientras que el segundo tipo se sintetizó utilizando una mezcla de etanol:bencilamina (9:1 v/v) (EB-NCNT) como carbono y fuente de nitrógeno. Los dispositivos fabricados con EB-NCNT mostraron un comportamiento de memoria reescribible, mientras que los fabricados con B-NCNT no mostraron ningún comportamiento de memoria. La diferencia en las respuestas eléctricas entre ambos dispositivos de memoria está relacionada con una mejor solubilidad de los EB-NCNT en isopropanol, lo que da como resultado una dispersión más homogénea de estos nanotubos de carbono en la matriz PEDOT:PSS. Además, el comportamiento de conmutación resistiva reversible de los dispositivos fabricados con EB-NCNT está relacionado principalmente con la formación de una película delgada de AlOx nativo (entre 2 y 4 nm) en el electrodo inferior y la creación de vacancias de oxígeno (V_O) en la capa de AlOx durante el primer barrido de voltaje. Además, no se necesita formación eléctrica en estos dispositivos para producir un comportamiento de tipo memoria, que también está relacionado con la capa de AlOx nativa extremadamente delgada en el electrodo inferior. Con base en los ajustes de la curva I-V de los estados ON y OFF, proponemos que el cambio resistivo entre ambos estados se debe principalmente a la creación (destrucción) de una subbanda en la banda prohibida electrónica de la capa AlOx debido a un cambio de V_O^{2+} (V_O^{1+}) a V_O^{1+} (V_O^{2+}) por inyección de electrones (remoción). Además, la presencia de los EB-NCNT en la matriz PEDOT:PSS es necesaria para la biestabilidad eléctrica observada, debido a que los EB-NCNT son canales conductores para el transporte electrónico, lo que dificulta la captura de electrones en la interfaz de la película de polímero AlOx, esto permite una ruptura dieléctrica suave en la capa de AlOx. Finalmente, las características de retención de los dispositivos vidrio/Al/PEDOT:PSS+EB-NCNT/Al y PET/Al/PEDOT:PSS+EB-NCNT /Al, para ambas áreas activas, 6 y 0.1 mm², indicaron un comportamiento razonablemente estable en términos de capacidad de almacenamiento de información.

5.5 Referencias

- [1] R. H. Kim, H. J. Kim, I. Bae, S. K. Hwang, D. B. Velusamy, S. M. Cho, K. Takaishi, T. Muto, D. Hashizume, M. Uchimaya, P. Andre, F. Mathevet, B. Heinrich, T. Aoyama, D.E. Kim, H. Lee, J.C. Ribierre, C. Park, *Nat. Commun.* 5 (2014) 3583.
- [2] Y. Ji, B. Cho, S. Song, T. W. Kim, M. Choe, Y. H. Kahng, T. Lee, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3071-3075.
- [3] D. I. Son, T.W. Kim, J.H. Shim, J.H. Jung, D.U. Lee, J.M. Lee, W.I. Park, W.K. Choi, *Nano. Lett.* 10 (2010) 2441-2447.
- [4] S. Kim, H.Y. Jeong, S.K. Kim, S.Y. Choi, K.J. Lee, *Nano Lett.* 11 (2011) 5438-5442.
- [5] Y. C. Lai, Y.X. Wang, Y. C. Huang, T. Y. Lin, Y. P. Hsieh, Y. J. Yang, Y. F. Chen, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 1430-1438.
- [6] H. J. Yen, H. Tsai, C. Y. Kuo, W. Nie, A. D. Mohite, G. Gupta, J. Wang, J. H. Wu, G. S. Liou, H. L. Wang, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 4374-4378.
- [7] B. H. Lee, H. Bae, H. Seong, D. I. Lee, H. Park, Y. J. Choi, S. G. Im, S. O. Kim, Y. K. Choi, *ACS Nano* 9 (2015) 7306-7313.
- [8] U. Zschieschang, R. Hofmockel, R. Rodel, U. Kraft, M.J. Kang, K. Takimiya, T. Zaki, F. Letzkus, J. Butschke, H. Richter, J.N. Burghartz, H. Klauk, *Org. Electron.* 14 (2013) 1516-1520.
- [9] S. K. Lee, H. Y. Jang, S. Jang, E. Choi, B. H. Hong, J. Lee, S. Park, J. H. Ahn, *Nano Lett.* 12 (2012) 3472-3476.
- [10] M. P. Gaj, A. Wei, C. Fuentes-Hernandez, Y. Zhang, R. Reit, W. Voit, S. R. Marder, B. Kippelen, *Org. Electron.* 25 (2015) 151-155.
- [11] J. O. Hwang, J. S. Park, D. S. Choi, J. Y. Kim, S. H. Lee, K. E. Lee, Y. H. Kim, M. H. Song, S. Yoo, S. O. Kim, *ACS Nano* 6 (2012) 159-167.
- [12] H. Wang, P. Wei, Y. Li, J. Han, H. R. Lee, B. D. Naab, N. Liu, C. Wang, E. Adijanto, B.C.K. Tee, S. Morishita, Q. Li, Y. Gao, Y. Cui, Z. Bao, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 111 (2014) 4776-4781.
- [13] J. A. Avila-Niño, E. R. Patchett, D. M. Taylor, H. E. Assender, S. G. Yeates, Z. Ding, J. J. Morrison, *Org. Electron.* 31 (2016) 77-81.
- [14] D. M. Taylor, *Semicond. Sci. Technol.* 30 (2015) 054002.
- [15] M. T. Ghoneim, M. M. Hussain, *Electronics* 4 (2015) 424-479.
- [16] Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Muller-Meskamp, K. Leo, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 1076-1081.

- [17] J. C. Scott, D. Bozano, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1452- 1463.
- [18] F. Pan, S. Gao, C. Chen, C. Song, F. Zeng, *Mat. Sci. Eng. R.* 83 (2014) 1-59.
- [19] T. Lee, Y. Chen, *MRS Bull.* 37 (2012) 144-149.
- [20] F. Verbakel, S. C. Meskers, R. A. Janssen, H. L. Gomes, M. Colle, M. Buchel, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 192103.
- [21] S. Seo, Y. Yoon, J. Lee, Y. Park, H. Lee, *ACS Nano* 7 (2013) 3607-3615.
- [22] H. Y. Jeong, J. Y. Kim, J. W. Kim, J. O. Hwang, J. E. Kim, J. Y. Lee, T. H. Yoon, B. J. Cho, S. O. Kim, R. S. Ruoff, S. Y. Choi, *Nano Lett.* 10 (2010) 4381-4386.
- [23] I. A. Hummelgen, N. J. Coville, I. Cruz-Cruz, R. Rodrigues, *J. Mater. Chem. C2* (2014) 7708-7714.
- [24] J. A. Ávila-Niño, E. Segura-Cárdenas, A. O. Sustaita, I. Cruz-Cruz, R. Lopez Sandoval, M. Reyes-Reyes, *Mater. Sci. Eng. B* 176 (2011) 462-466.
- [25] Y. Sun, L. Li, D. Wen, X. Bai, G. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17(2015)17150-17158.
- [26] G. Liu, Q.D. Ling, E.Y.H. Teo, C.X. Zhu, D.S.H. Chan, K.G. Neoh, E.T. Kang, *ACS Nano* 3 (2009) 1929-1937.
- [27] J. A. Ávila-Niño, W. S. Machado, A. O. Sustaita, E. Segura-Cárdenas, M. Reyes-Reyes, R. Lopez-Sandoval, I. A. Hummelgen, *Org. Electron.* 13 (2012) 2582-2588.
- [28] S. K. Hwang, J. M. Lee, S. Kim, J. S. Park, H. I. Park, C. W. Ahn, K. J. Lee, T. Lee, S. O. Kim, *Nano Lett.* 12 (2012) 2217-2221.
- [29] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, A. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Rouff, *Carbon* 45 (2007) 1558-1565.
- [30] M. A. Mamo, A. O. Sustaita, Z. N. Tetana, N. J. Coville, I. A. Hummelgen, *Nanotechnology* 24 (2013) 125203.
- [31] M. Reyes-Reyes, N. Grobert, R. Kamalakaran, T. Seeger, D. Golber, M. Ruhle, Y. Bando, H. Terrones, M. Terrones, *Chem. Phys. Lett.* 396 (2004) 167-173.
- [32] A. Antal, A. A. Koos, F. Dillon, R. J. Nicholls, L. Bulusheva, N. Grobert, *Chem. Phys. Lett.* 538 (2012) 108-111.
- [33] E. Segura-Cardenas, M. Reyes-Reyes, R. Lopez-Sandoval, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 9783-9792.
- [34] E. Segura-Cardenas, R. Lopez-Sandoval, D. Hernandez-Arriaga, J. Percino, V.M. Chapela, M. Reyes-Reyes, *Carbon* 76 (2014) 292-300.
- [35] W. Li, Y. Bai, Y. Zhang, M. Sun, R. Cheng, X. Xu, W. Chen, Y. Mo, *Synth. Met.* 155 (2005) 509-515.

- [36] L. Zhang, V.U. Kiny, H. Peng, J. Zhu, R.F.M. Lobo, J.L. Margrave, V.N. Khabashesku, *Chem. Mater.* 16 (11) (2004) 2055-2061.
- [37] R. Verdejo, S. Lamoriniere, B. Cottam, A. Bismarck, M. Shaffer, *Chem. Commun.* 5 (2007) 513-515.
- [38] P. Cañete-Rosales, V. Ortega, A. Alvarez-lueje, S. Bollo, M. Gonzalez, A. Anson, M.T. Martinez, *Electrochim. Acta* 62 (2012) 163-171.
- [39] M. Tabbal, P. Merel, S. Moisa, M. Chaker, E. Gat, A. Ricard, M. Moisan, S. Gujrathi, *Surf. Coat. Technol.* 98 (1998) 1092-1096.
- [40] Y. K. Yap, S. Kida, T. Aoyama, Y. Mori, T. Sasaki, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 915-917.
- [41] S. H. Lai, Y. L. Chen, L. H. Chan, Y. M. Pan, X. W. Liu, H. C. Shih, *Thin Solid Films* 444 (2003) 38-43.
- [42] M. Dutta, V. Nicolosi, A. Obratzova, A. Koos, A. Crossley, N. Grobert, *Mater. Express* 1 (2011) 201-209.
- [43] J. W. Jang, C. E. Lee, S. C. Lyu, T. J. Lee, C. J. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 2877-2879.
- [44] S. Maldonado, S. Morin, K. J. Stevenson, *Carbon* 44 (2006) 1429-1437.
- [45] H. Liu, R. Zhang, R. Li, X. Sun, S. Desilets, H. Abou-Rachid, M. Jaidann, L.S. Lussier, *Carbon* 48 (2010) 1498-1507.
- [46] S. ChandraKishore, A. Pandurangan, *RSC Adv.* 4 (2014) 9905-9911.
- [47] J. J. Yang, F. Miao, M. D. Pickett, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart, C. N. Lau, R. S. Williams, *Nanotechnology* 20 (2009) 215201.
- [48] J. J. Yang, M. D. Pickett, X. Li, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart, R. S. Williams, *Nat. Nanochnol.* 3 (2008) 429-433.
- [49] H. Y. Jeong, J. Y. Lee, S. Y. Choi, J. W. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 162108.
- [50] Y. Liu, L. Li, S. Wang, P. Gao, P. Zhou, J. Li, Z. Weng, L. Pan, J. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 063506.
- [51] S. Nigo, M. Kubota, Y. Harada, T. Hirayama, S. Kato, H. Kitazawa, G. Kido, *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 033711.
- [52] W. Kim, S. I. Park, Z. Zhang, S. Wong, *IEEE Trans. Electron. Dev.* 61 (2014) 2158-2163.

Conclusiones generales

En el presente documento de tesis se desarrolló la síntesis y fabricación de películas poliméricas nanoestructuradas y su aplicación en memorias orgánicas resistivas. Se sintetizaron y depositaron películas delgadas en base al polímero conductor PEDOT:PSS en el cual se mezclaron nanotubos de carbono multicapa funcionalizados, se investigaron los mecanismos que permiten a estos dispositivos funcionar y se caracterizaron cada uno de sus componentes mediante diferentes técnicas avanzadas de caracterización.

En el capítulo 4 logramos identificar uno de los mecanismos vitales para el funcionamiento de los dispositivos Al/PEDOT:PSS+f-MXCNTs/Al, el cual resultó ser la formación de una delgada capa de óxido de aluminio sobre el electrodo inferior posterior a su deposición. Gracias al entendimiento de este mecanismo y que mediante irradiación con una lámpara de UV-Ozono logramos controlar el espesor y morfología de esta capa, fuimos capaces de fabricar dispositivos de memoria con características regrabables y con un control muy preciso de sus voltajes de escritura y lectura. El control de esta delgada capa de óxido contribuyó así también a una mejor adherencia de la capa de polímero conductor, ya que el tratamiento provoca que el electrodo inferior de aluminio sea más hidrofílico.

En el desarrollo del capítulo 5 obtuvimos resultados muy interesantes, ya que logramos fabricar dispositivos de memoria orgánicos Al/PEDOT:PSS+B-MWCNTs/Al sobre sustratos de plástico flexibles. Estos dispositivos presentaron excelentes características de retención de memoria de inclusive años, y cientos de ciclos de escritura-lectura-borrado-lectura. El área de traslape del electrodo inferior y superior se redujo al orden de 0.1 mm^2 , lo cual representa 2 órdenes de magnitud menor a lo que habíamos logrado en dispositivos publicados en investigaciones anteriores, esto gracias al uso de una técnica de fotolitografía para la deposición del electrodo inferior. Debido a la funcionalización con nitrógeno realizada a los nanotubos de carbono, se logró una excelente sinergia de propiedades entre el polímero conductor de la capa activa y los nanotubos de carbono, lo cual se refleja en los resultados de las caracterizaciones eléctricas.

En la presente tesis se alcanzaron muy buenos resultados, algunos de los cuales no se visualizaron al inicio de nuestras investigaciones. Estos resultados han sido avalados por diferentes grupos de investigación a nivel mundial, ya que nuestras publicaciones a la fecha han sido citadas decenas de veces. Esto nos abre la puerta a continuar trabajando en las memorias orgánicas y dentro de lo posible colaborar con otros grupos de investigación.

Apéndice

A continuación, se presentan una serie de imágenes y graficas que refuerzan la información presentada en el capítulo 5, y desde el cual se hace referencia a las mismas.

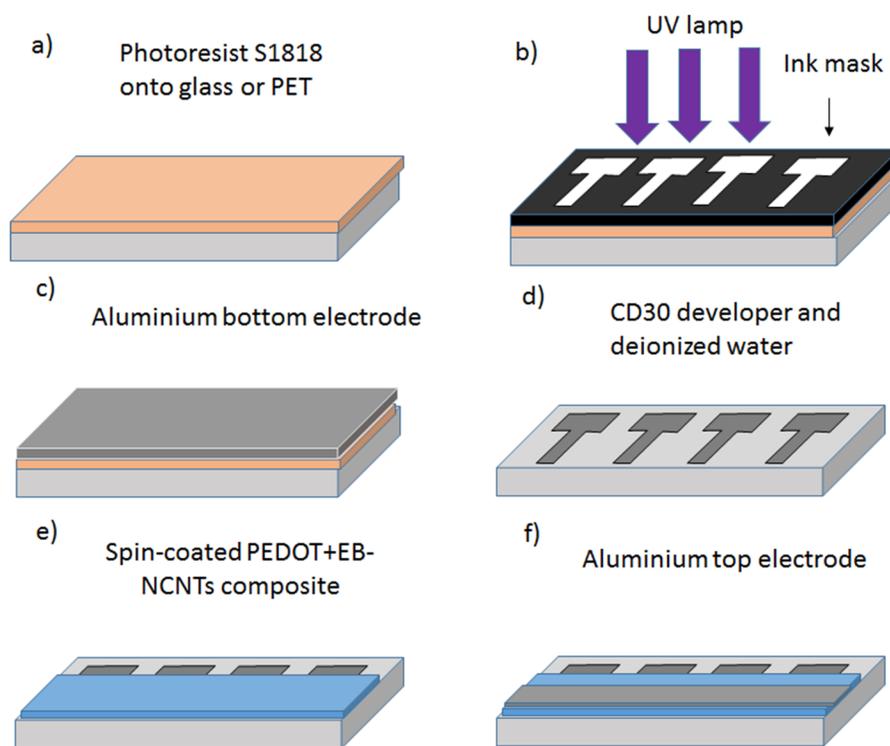


Figura S1. Fabricación de electrodos inferiores mediante un proceso de fotolitografía. a) Deposición del fotorresistor mediante spin coating b) Irradiación UV e impresión usando una máscara de tinta c) Evaporación térmica del electrodo inferior de aluminio d) Revelado y eliminación de desechos con revelador CD30 y agua desionizada, respectivamente e) Deposición del compuesto PEDOT:PSS+EB-NCNTs por spin coating f) evaporación térmica del electrodo de aluminio superior.

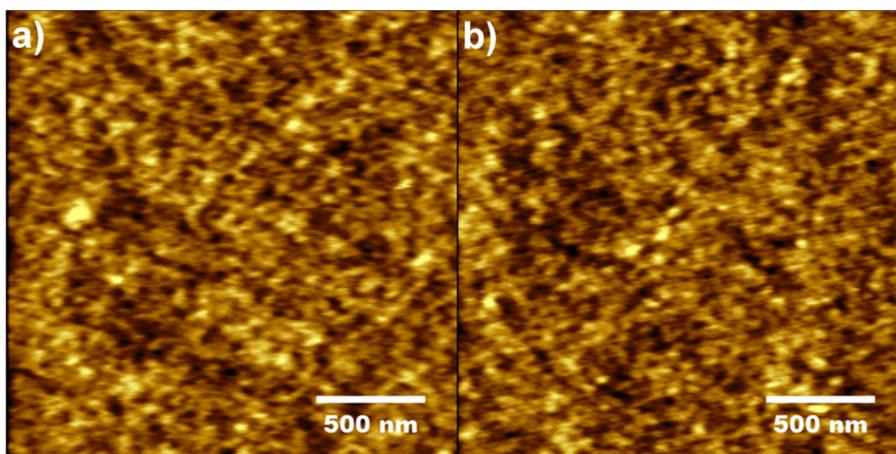


Figura S2. Imágenes de topografía mediante microscopía de fuerza atómica de a) película de PEDOT:PSS y b) película de PEDOT:PSS+EB-NCNTs depositadas sobre sustrato de vidrio.

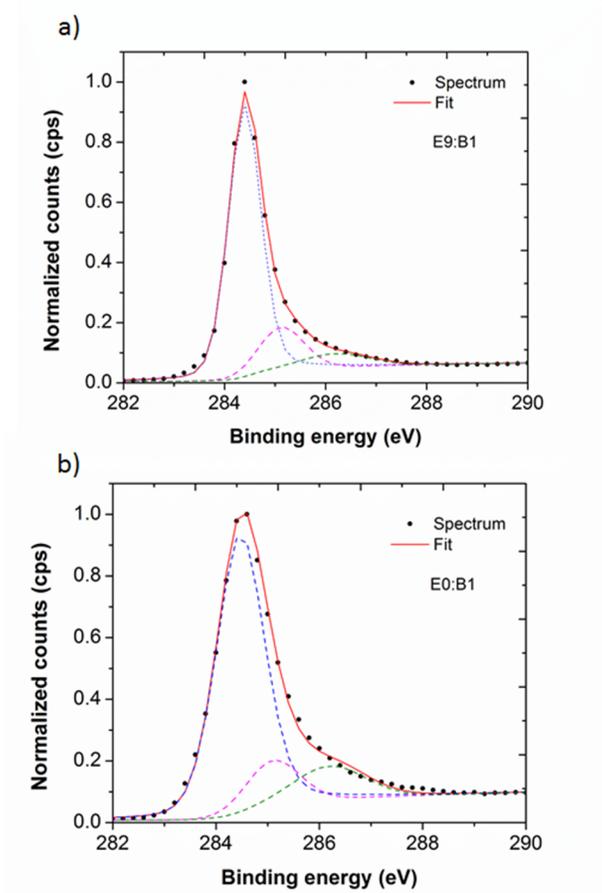


Figure S3. Deconvolución del espectro C1s XPS de a) EB-NCNTs y b) B-NCNTs.

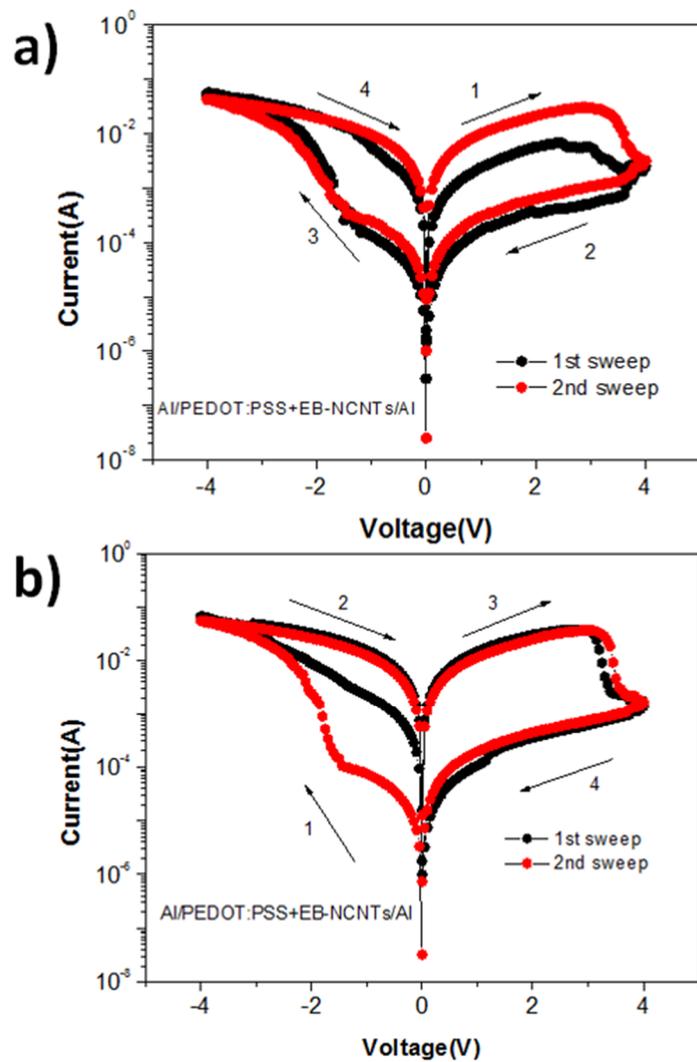


Figura S4. Características I-V de dispositivos Al/PEDOT:PSS+EB-NCNT/Al que comienzan a) con voltajes de polarización positiva y b) con voltajes de polarización negativos durante los barridos de voltaje.

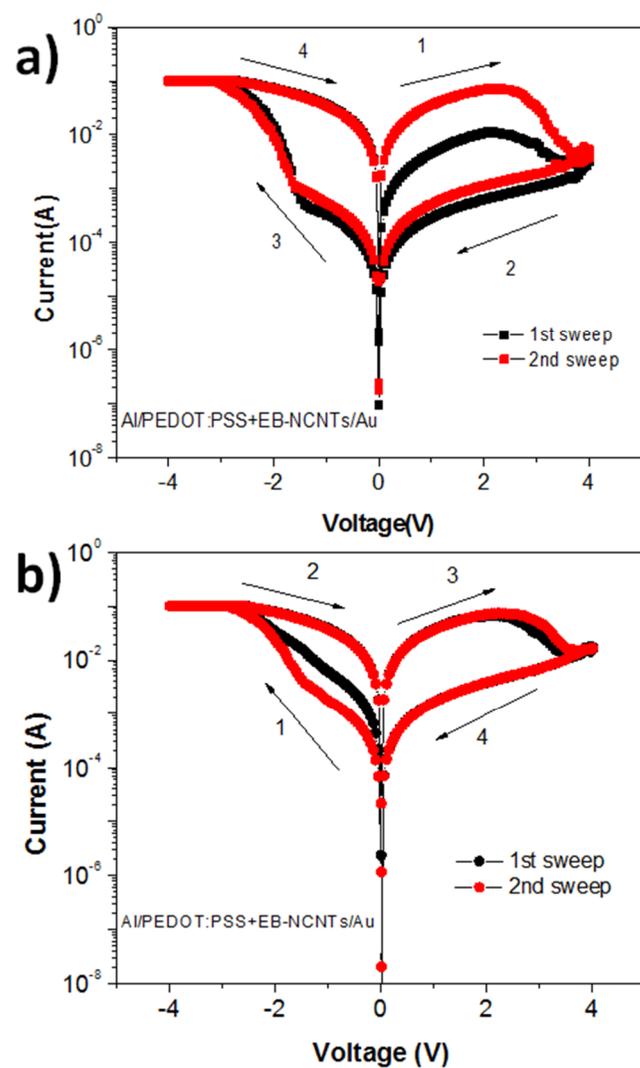


Figura S5. Características I-V de los dispositivos Al/PEDOT:PSS+EB-NCNTs/Au que comienzan a) con voltajes de polarización positiva y b) con voltajes de polarización negativos durante los barridos de voltaje.

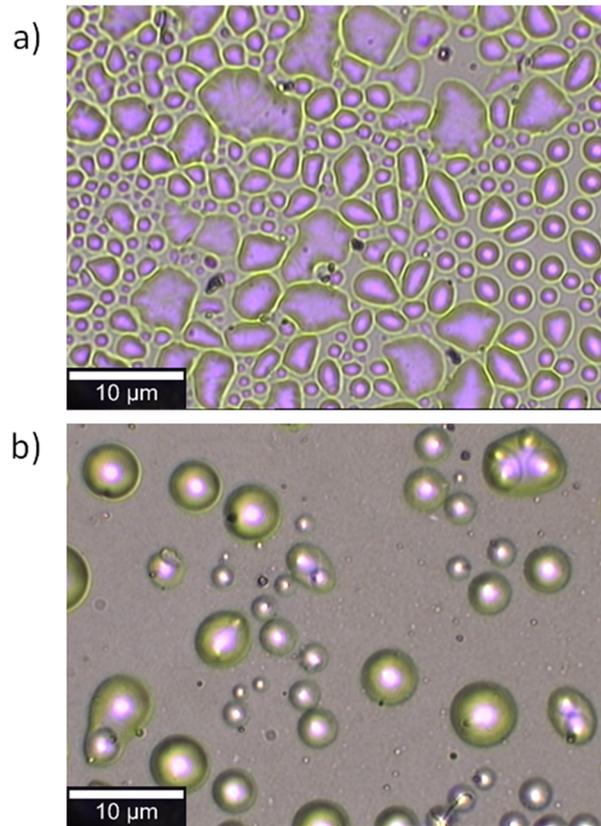


Figura S6. Micrografía óptica de deformaciones físicas observadas en el electrodo superior de aluminio de los dispositivos Al/PEDOT:PSS+EB-NCNTs/Al debido a la aplicación de pulsos de voltaje de a) -5V y b) 5V con el electrodo inferior conectado a tierra.

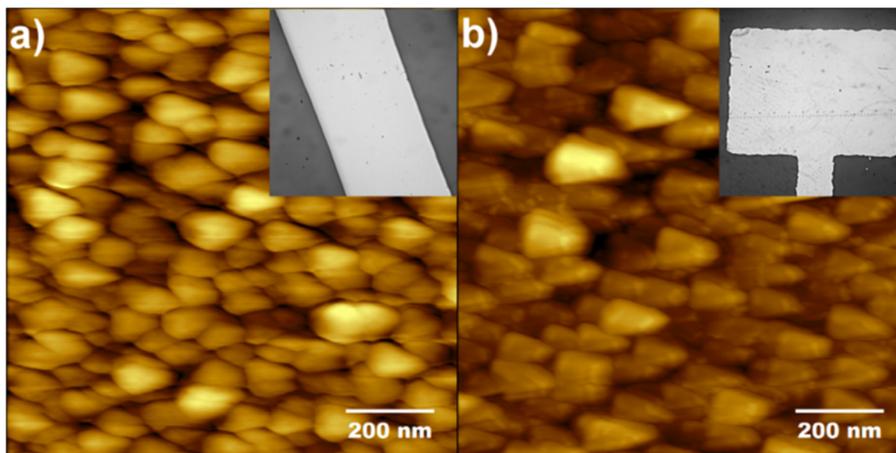


Figura S7. Imágenes AFM de los electrodos inferiores de Al sobre (a) sustrato de vidrio y (b) sustrato de PET. Los recuadros muestran imágenes ópticas de los electrodos.