



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE CIENCIAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN COMUNICACIÓN ÓPTICA

Posgrado en Ciencias Aplicadas (Opción Fotónica)

“Fabricación y caracterización de memorias orgánicas resistivas no volátiles”

TESIS

Para obtener el grado de:
Maestro en Ciencias Aplicadas

Presenta:
José Adán Moreno Torres

Directores de tesis:
Dra. Marisol Reyes Reyes
Dr. Román López Sandoval



“Fabricación y caracterización de memorias orgánicas resistivas no volátiles”

Nombre del estudiante:

José Adán Moreno Torres

Comité que acepta la tesis:

Dra. Marisol Reyes Reyes (asesora)
UASLP

Dr. Román López Sandoval (co-asesor)
IICYT

Dr. José Manuel Flores Camacho (sinodal)
UASLP

Dr. Isaac Campos Cantón (sinodal)
UASLP

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis padres Amparo Torres y Javier Moreno, por su amor, trabajo y esfuerzo en todos estos años, para hacernos personas de bien a mí y a mi hermana. Y por todo el apoyo que me brindan para seguir cumpliendo mis metas y anhelos. A mi hermana Janet por apoyarme, escucharme, y darme ánimos cuando más lo necesito.

Agradezco a mis asesores Dra. Marisol Reyes y Dr. Román López, por sus consejos, explicaciones y por la confianza depositada en mí para llevar a cabo este proyecto de tesis.

A mis sinodales Dr. José Manuel Flores Camacho y Dr. Isaac Campos Cantón, por sus consejos y recomendaciones para el mejoramiento de este trabajo de tesis.

A mis profesores que me impartieron clases durante la licenciatura y maestría. Por sus conocimientos, orientación y contribuir a mi formación académica y profesional.

A mis compañeros de laboratorio, Cristina Rangel, Daniel Hernández, Daniel Sánchez, Eduardo Tovar, Giovanni Cruz, Israel Gallegos, José De la Rosa, Judith García, Luis Rosillo, Manuel Guel, Miriam Torres y Valentín Cabrera, por compartirme sus conocimientos y ayudarme con la realización de los experimentos.

A mis amigos “PONCHILLOS”, “UNIICORNIOS” y “MILFITS”, gracias por brindarme su amistad y por las aventuras que compartimos juntos.

A la M.C Ana Iris Peña Maldonado por el apoyo en la obtención de las imágenes SEM presentadas en este trabajo de tesis. Y al Ing. Francisco Ramírez Jacobo por su ayuda técnica.

Agradezco al Instituto de Investigación en Comunicación Óptica (IICO) de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	III
LISTA DE TABLAS	VI
LISTA DE FIGURAS	VII
RESUMEN	XI
Capítulo 1 : Introducción	1
1.1 Memoria electrónica	2
1.2 Tipos de memoria	2
1.2.1 Memoria de escritura única lectura múltiple (WORM)	3
1.2.2 Memoria de solo lectura programable y borrable (EPROM)	3
1.2.3 Memoria FLASH	4
1.2.4 Memoria ROM programable y borrable eléctricamente (EEPROM)	5
1.2.5 Memoria RAM ferroeléctrica (FeRAM)	5
1.2.6 Memoria estática de acceso aleatorio (SRAM)	6
1.2.7 Memoria dinámica de acceso aleatorio (DRAM)	7
1.3 Estructura de dispositivos de memoria	7
1.3.1 Memorias basadas en transistores	8
1.3.2 Memorias basadas en capacitores	10
1.3.3 Memorias resistivas	11
1.4 Referencias	13
Capítulo 2 : Memorias orgánicas resistivas	16
2.1 Introducción	16
2.2 Características de conmutación de los dispositivos de memoria orgánicos resistivos	18
2.3 Tipos de dispositivos de memoria orgánicos	21
2.3.1 Dispositivos de memoria molecular	22
2.3.2 Dispositivos de memoria poliméricos	23
2.3.3 Dispositivos de memoria híbridos orgánico/inorgánico	25
2.4 Mecanismos de transporte de carga	26
2.4.1 Emisión Schottky	26
2.4.2 Efecto túnel Fowler-Nordheim y túnel directo	26
2.4.3 Efecto Poole-Frenkel	27
2.4.4 Corriente limitada por carga espacial	27
2.4.5 Conducción iónica y óhmica	28
2.5 Mecanismos de conducción en dispositivos de memoria orgánicos resistivos	29
2.5.1 Conducción filamentaria	29
2.5.2 Cargas espaciales y trampas	30
2.5.3 Efectos de transferencia de carga	33
2.5.4 Cambios conformacionales	34

2.6	Electroformado	35
2.7	Aplicaciones de memorias orgánicas resistivas	37
2.7.1	Dispositivos tridimensionales	37
2.7.2	Dispositivos de pequeña escala y alta densidad	38
2.7.3	Dispositivos de memoria flexibles.....	39
2.8	Referencias	41
Capítulo 3 : Materiales y técnicas de deposición y caracterización		45
3.1	Materiales empleados	45
3.1.1	Polímero semiconductor orgánico PEDOT:PSS.....	45
3.1.2	Nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados.	47
3.2	Técnica empleada para la síntesis de nanotubos de carbono.....	51
3.2.1	Spray pirólisis	51
3.3	Técnicas de fabricación del dispositivo empleadas	53
3.3.1	Evaporación térmica al vacío	53
3.3.2	Spin coating.....	54
3.4	Técnicas de caracterización empleadas.....	55
3.4.1	Perfilometría	55
3.4.2	Microscopio óptico confocal	56
3.4.3	Espectroscopia Raman	57
3.4.4	Microscopia de Fuerza Atómica	60
3.4.5	Microscopia Electrónica de Barrido	62
3.4.6	Mediciones eléctricas I-V.....	65
3.5	Referencias	66
Capítulo 4 : Memorias orgánicas resistivas biestables		69
4.1	Introducción	69
4.2	Método experimental	71
4.2.1	Síntesis de los f-MWCNTs	71
4.2.2	Fabricación del dispositivo	72
4.3	Resultados y discusión.....	74
4.3.1	Caracterización de los f-MWCNTs mediante Microscopia Electrónica de Barrido	74
4.3.2	Caracterización de los f-MWCNTs mediante espectroscopia Raman.....	76
4.3.3	Análisis de dispersión de los f-MWCNTs.....	78
4.3.4	Caracterización eléctrica del dispositivo de memoria	80
4.3.5	Caracterización física del dispositivo de memoria	89
4.3.6	Mecanismo de funcionamiento del dispositivo de memoria.....	95
4.4	Referencias	97
Capítulo 5 : Conclusiones y trabajo futuro		101

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1.- Procesos básicos de conducción en aislantes [18].....	28
Tabla 3.1.- Comparación entre nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) y nanotubos de pared múltiple (MWCNTs) [14].....	48
Tabla 3.2.- Ventajas y desventajas de los métodos de funcionalización de CNTs [18].	50
Tabla 4.1.- Posiciones y relaciones de intensidad de las bandas Raman	77
Tabla 4.2.- Concentración en peso de los f-MWCNTs introducidos en la capa polimérica.....	80
Tabla 4.3.- Voltaje de transición y razón ON/OFF de los dispositivos fabricados.	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.- Clasificación de dispositivos de memoria electrónica.....	3
Figura 1.2.- Estructura de la celda de puerta flotante [8].	4
Figura 1.3.- Estructura de celda de una FeRAM [8].	6
Figura 1.4.- Estructura de celda de una a) SRAM y b) DRAM [8].....	7
Figura 1.5.- Ilustración esquemática de una sección transversal de un transistor de puerta flotante basado en Si.....	8
Figura 1.6.- Configuraciones OFET: a) dispositivo de contacto superior y b) dispositivo de contacto inferior con diferentes capas dieléctricas; c) OFET puerta flotante, d) OFET atrapamiento de carga y e) OFET ferroeléctrico, exhibiendo efectos de memoria [3].	9
Figura 1.7.- a) Imagen de un dispositivo 1T1C FeRAM, y b) Esquema del circuito de una celda típica 1T1C FeRAM [22].	11
Figura 1.8.- Diagramas esquemáticos de: a) Configuración básica de una celda de memoria de 5x5, b) matriz de memoria cross-point de 5 (Word Line) x 5 (Bit Line), c) dispositivo de memoria apilada 2 (capa apilada) x 5 (Word Line) x 5 (Bit Line), (d) rutas parásitas en memorias cross-point, y (e) diodo rectificador integrado para evitar corrientes parásitas [3].	13
Figura 2.1.- Estructura típica de una memoria dinámica de acceso aleatorio (DRAM) [1].	17
Figura 2.2.- Diagrama esquemático del proceso de fabricación de un dispositivo de memoria orgánica resistiva [2].	18
Figura 2.3.- Curvas I-V típicas: (a) unipolar y (b) bipolar, en escala semilogarítmica (el voltaje aplicado está en un rango de pocos volts y la corriente de saturación (CC) se establece para evitar la ruptura dieléctrica permanente de los dispositivos) [4].	19
Figura 2.4.- Efecto de memoria orgánica resistiva, en función de un pulso eléctrico se puede acceder a un estado de baja conductividad o de alta conductividad.	20
Figura 2.5.- Ilustración esquemática de tres tipos de curvas I-V de dispositivos de memoria orgánicos. a) Curva I-V tipo O, b) Curva I-V tipo S y c) Curva I-V tipo N. Las líneas punteadas verticales indican la magnitud entre los estados ON y OFF [7].	21
Figura 2.6.- Ilustración esquemática de la estructura de un dispositivo de memoria molecular.....	23
Figura 2.7.- Ilustración esquemática de la estructura de un dispositivo de memoria polimérica.....	24
Figura 2.8.- Ilustración esquemática de la estructura de un dispositivo de memoria híbrida.	25

Figura 2.9.- Ilustración esquemática de la formación de a) filamentos ricos en carbono y b) filamentos metálicos, y los efectos de conmutación relevantes [9]...	29
Figura 2.10.- Representación esquemática de los diagramas de bandas para el mecanismo de transporte de corriente limitada por carga espacial con llenado de trampas [28].	31
Figura 2.11.- a) Curva I-V típica de dispositivos de memoria bipolar. b) Gráfica log-log de la corriente en función del voltaje aplicado para a) [31].	33
Figura 2.12.- Mecanismo de transferencia de carga inducida por la aplicación de un campo eléctrico [3].	34
Figura 2.13.- Mecanismo de cambio conformacional inducido por la aplicación de un campo eléctrico [3].	35
Figura 2.14.- Ilustración esquemática de a) electroformado tradicional y b) electroformado en conmutación resistiva [43].	35
Figura 2.15.- a) Proceso de electroformado con alto voltaje y con una corriente de saturación de 1 mA. b) Curva I-V típica para los dispositivos después del proceso de formado. La corriente se representa en escala semilogarítmica [44].	37
Figura 2.16.- Ilustración esquemática de un conjunto de memoria resistiva orgánica apilada en 3D. Se produjeron un total de 192 celdas de memoria (de color naranja) dentro de tres capas activas intercaladas entre pares de capas de electrodo de Al (cómo se muestra en el recuadro de la imagen TEM). Abajo a la derecha: las estructuras químicas de PI y PCBM utilizadas como material de memoria [45].	38
Figura 2.17.- a) Imagen óptica de dispositivos de memoria orgánica en una estructura crossbar de 8×8 de escala de $2 \mu\text{m}$. b) Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de dispositivos de memoria orgánica a escala de 100 nm en una estructura crossbar de 8×8 . [46].	39
Figura 2.18.- a) Ilustración esquemática de un dispositivo de crossbar flexible basado en GO. b) Curva I-V típica de un dispositivo Al/GO/Al /PES trazada en una escala semilogarítmica. Las flechas indican la dirección de barrido de voltaje. El recuadro de la izquierda es una imagen real de un dispositivo [47].	40
Figura 3.1.- a) Estructura química de PEDOT:PSS y b) Estructura esquemática de PSS dopado con PEDOT [6].	46
Figura 3.2.- Representación esquemática de a) nanotubo de pared simple (SCWNT) y b) nanotubo de pared múltiple (MWCNT).	48
Figura 3.3.- Diagrama esquemático de un paquete de nanotubos, a) vista de sección transversal y b) vista lateral. Posibles sitios de adsorción para moléculas pequeñas: A-ranuras de paquete, B-superficie externa de paredes laterales, C-cavidades intersticiales y D-cavidades de nanotubos [16].	49
Figura 3.4.- Diferentes métodos para funcionalización de CNTs [19].	50
Figura 3.5.- Arreglo experimental de la técnica de spray pirólisis para la síntesis de nanotubos de carbono [22].	52

Figura 3.6.- Diagrama esquemático de una evaporadora.	53
Figura 3.7.- Diagrama esquemático de las etapas del proceso de spin coating. ω es la velocidad de giro.	55
Figura 3.8.- Diagrama esquemático de un perfilómetro de aguja [30].	56
Figura 3.9.- Diagrama esquemático la configuración principal de un microscopio confocal [32].	57
Figura 3.10.- Transiciones de energía para la dispersión Rayleigh y Raman.	58
Figura 3.11.- Diseño típico de un microscopio Raman con una fuente de láser acoplada a fibra y un espectrómetro [34].	59
Figura 3.12.- Diagrama esquemático de un sistema AFM típico [35].	61
Figura 3.13.- Diagrama esquemático de los diferentes modos de contacto de microscopía de fuerza atómica: a) contacto, b) sin contacto y c) intermitente [35]	62
Figura 3.14.- Señales principales emitidas como resultado de la interacción entre el haz de electrones y la muestra.	63
Figura 3.15.- Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido [38].	64
Figura 3.16.- Configuración experimental para la caracterización eléctrica.	65
Figura 4.1.- Arreglo experimental del sistema de pirólisis para la síntesis de nanotubos de carbono.	71
Figura 4.2.- Esquema del proceso de fabricación: a) limpieza de substrato de vidrio; b) evaporación del electrodo inferior de Al; c) deposición de capa activa polimérica y d) evaporación de electrodo superior de Al.	74
Figura 4.3.- Micrografías SEM del material obtenido por pirólisis de una solución al 5% en peso de ferroceno en xileno a 850°C; a) y b) exhiben nanotubos alineados, c), d) y e) se muestran las paredes y las puntas de los nanotubos con algunos defectos y f) se muestra una imagen SEM de electrones retrodispersados, dónde se visualiza claramente la presencia partículas catalíticas de Fe.	75
Figura 4.4.- Ajuste de espectro Raman de los f-MWCNTs a 633 nm.	76
Figura 4.5.- Dispersión de los f-MWCNTs en isopropanol, a) después de haber sonificado, b) después de 24 h y c) después de 72 h.	79
Figura 4.6.- Esquema del desprendimiento y dispersión de paquetes de CNTs unidos en isopropanol por regiones hidrófobas y ultrasonido.	79
Figura 4.7.- Curva I-V del dispositivo A, Al/PEDOT:PSS/Al.	81
Figura 4.8.- Curvas I-V del dispositivo B con una concentración de 0.00048% en peso de f-MWCNTs. a) Primeros barridos de voltaje y b) posteriores barridos de voltaje.	82
Figura 4.9.- Curvas I-V del dispositivo C con una concentración de 0.002% en peso de f-MWCNTs.	83

Figura 4.10.- Curvas I-V del dispositivo D con una concentración de 0.01% en peso de f-MWCNTs.....	84
Figura 4.12.- Curvas I-V del dispositivo Al/PEDOT:PSS-f-MWCNTs/Al a) voltaje de polarización positivo y b) voltaje de polarización negativo.	87
Figura 4.13.- Ciclos WRER del dispositivo Al/PEDOT:PSS-f-MWCNTs/Al a una concentración de: a) 0.01% en peso de f-MWCNTs y b) 0.02% en peso de f-MWCNTs. Proceso de escritura a -4 V durante 0.5 s, proceso de lectura a 1 V durante 0.5 s, proceso de borrado a 4 V durante 0,1 s seguido de proceso de lectura a 1 V durante 0,1 s.	88
Figura 4.14.- Micrografías ópticas del área activa del dispositivo. a) Formación de burbujas por electroformado, b) sin formación de burbujas, c) muestra antes de aplicar voltaje y d) muestra después de haber aplicado voltaje.	89
Figura 4.15.- Espectro Raman de PEDOT:PSS y cúmulo encontrado a 633 nm..	91
Figura 4.16.- Micrografías ópticas del área activa después de aplicar ciclos WRER. a) Burbujas reventadas y b) daño por exceso de calor al área activa.	92
Figura 4.17.- Micrografías por microscopia de fuerza atómica (AFM). a) y b) Morfología del electrodo superior para un barrido de voltaje positivo; c) y d) morfología del electrodo superior para un barrido de voltaje negativo; e) y f) morfología de la capa polimérica con presencia de cráteres en la película polimérica después de haber retirado el electrodo superior.	93
Figura 4.18.- Micrografía SEM. a) Electrodo superior retirado; b) aglomeramiento de nanotubos embebidos en el electrodo superior; c) y d) cráteres circulares cerca de nanotubos de carbono.....	95
Figura 4.19.- Curva Log (I)-Log (V) experimental y ajustada para dispositivo Al/PEDOT:PSS-f-MWCNTs/Al.....	96

RESUMEN

En los últimos años la electrónica orgánica ha atraído un gran interés como alternativa o complemento para la elaboración de dispositivos tradicionales a base de semiconductores inorgánicos. En especial los dispositivos de memoria basados en nanocompuestos orgánicos han surgido como candidatos prometedores para la próxima generación de dispositivos de memoria, debido a que muestran una estructura simple y bajos costos en cuanto a su elaboración, además de poseer propiedades atractivas como alta flexibilidad mecánica y capacidad de reducción de tamaño con técnicas simples y económicas.

En este trabajo de tesis se presenta la fabricación, caracterización eléctrica y morfológica de un dispositivo de memoria orgánica resistiva, basado en nanotubos de carbono funcionalizados (f-MWCNTs) en mezcla con una matriz polimérica de PEDOT:PSS que se empleó como capa activa. Además de que se determinaron los parámetros óptimos, para la obtención de un dispositivo que mostró efecto de memoria no volátil y regrabable, lo cual permite que la información pueda ser grabada, borrada y leída, sin necesidad de utilizar algún otro componente. El material sintetizado para este trabajo de tesis utilizado en el dispositivo jugó un rol importante, los nanotubos poseen muy buenas propiedades de solubilidad, lo cual permitió añadir fácilmente los nanotubos en la matriz polimérica, por lo general los materiales a base de carbono son muy hidrofílicos, lo cual es un obstáculo en la aplicación de estos materiales cuando son inmersos en materiales poliméricos.

Capítulo 1

Introducción

La tecnología de la información (TI) se ha convertido en una parte importante de nuestras vidas. Se puede ver en cualquier momento y en cualquier lugar en la mayoría de los dispositivos electrónicos cotidianos, como de teléfonos móviles, computadoras personales, tabletas, cámaras digitales, reproductores multimedia y otros equipos. A medida que aumenta la complejidad de los dispositivos móviles, la miniaturización y el almacenamiento de datos se convierten en temas importantes. Todos los dispositivos de TI requieren almacenamiento de datos o memorias. Las memorias convencionales se implementan en circuitos integrados basados en semiconductores, como transistores y capacitores. Dado que la demanda de aplicaciones móviles es la principal fuerza impulsora detrás de las tecnologías y dispositivos de memoria, hay una creciente demanda de una mayor capacidad y rendimiento del sistema, menor consumo de energía, un factor de forma más pequeño y más bajo costo del sistema [1], [2]. No obstante, una serie de factores físicos y económicos amenazan la escalabilidad continua de los dispositivos de memoria convencionales actuales basados en semiconductores inorgánicos. Por ello se están abriendo nuevas oportunidades para el desarrollo de nuevas estructuras de memoria y materiales a medida que la industria se esfuerza por mantener la conocida Ley de Moore, la cual Gordon Moore escribió en 1965 en un artículo titulado "Agrupar más componentes en circuitos integrados" en el que señaló que "la complejidad de los costos mínimos de los componentes ha aumentado a una tasa de aproximadamente un factor de dos por año". Específicamente, en 1971 había chips con 2300 transistores, mientras que en 2006 el número aumentó a 300 millones de transistores. Sin embargo, no se ha observado un crecimiento exponencial similar durante los últimos dos años, lo que obliga a los investigadores a examinar enfoques alternativos para abordar los límites de una mayor reducción [3][4].

1.1 Memoria electrónica

El objetivo básico de un dispositivo de memoria es proporcionar un medio para almacenar y acceder a secuencias de datos digitales binarios de "1" y "0", como una de las funciones principales (almacenamiento primario) de las computadoras modernas. Un dispositivo de memoria electrónica es una forma de almacenamiento de semiconductores que es rápido en respuesta y de tamaño compacto, y se puede leer y escribir cuando se combina con una unidad central de procesamiento (CPU, por sus siglas en inglés Central Processing Unit). En la memoria electrónica convencional basada en silicio, los datos se almacenan según la cantidad de carga almacenada en las celdas de la memoria. La memoria electrónica orgánica almacena los datos de una manera completamente diferente, por ejemplo, en función de diferentes estados de conductividad eléctrica (estados ON-OFF) en respuesta a un campo eléctrico aplicado. Es probable que la memoria electrónica orgánica sea una alternativa o al menos una tecnología complementaria a la memoria electrónica de semiconductores convencionales [5].

1.2 Tipos de memoria

De acuerdo con el tipo de almacenamiento del dispositivo, la memoria electrónica se puede dividir en dos categorías principales ([Figura 1.1](#)): memoria volátil y no volátil. La memoria volátil pierde los datos almacenados tan pronto como el sistema se apaga. Requiere una fuente de alimentación constante para retener la información almacenada. La memoria no volátil puede retener la información almacenada incluso cuando la fuente de alimentación eléctrica se ha apagado. La memoria electrónica se puede dividir en subcategorías, como memoria de solo lectura (ROM, por sus siglas en inglés Read Only Memory), memoria híbrida y memoria de acceso aleatorio (RAM, por sus siglas en inglés Random Access Memory). La memoria ROM es programable en fábrica solamente; los datos se codifican físicamente en el circuito y no se puede programar después de la fabricación. La memoria híbrida permite leer y reescribir los datos en cualquier momento. La RAM requiere que la información almacenada se lea y reescriba o actualice periódicamente; de lo contrario, los datos se perderán [5].

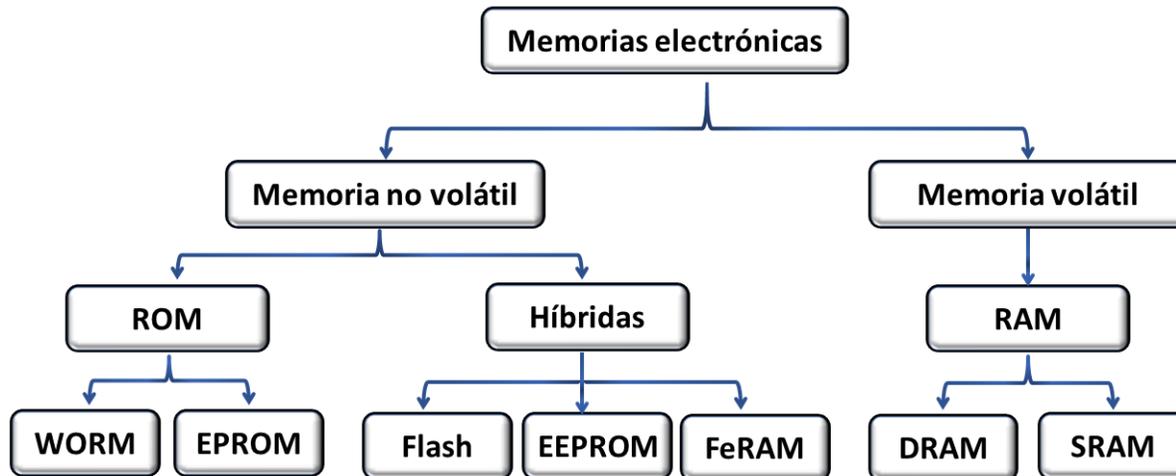


Figura 1.1.- Clasificación de dispositivos de memoria electrónica.

1.2.1 Memoria de escritura única lectura múltiple (WORM)

Una memoria de escritura única lectura múltiple (WORM, de sus siglas en inglés Write Once Read Many), es un dispositivo capaz de almacenar datos permanentemente y leerlos repetidamente. Se puede escribir solo una vez físicamente, y no es posible modificar los datos almacenados. Las memorias WORM se pueden utilizar para almacenar datos de archivos, bases de datos y otros datos masivos donde la información debe mantenerse de manera confiable y estar disponible durante un largo período de tiempo [3].

1.2.2 Memoria de solo lectura programable y borrable (EPROM)

La memoria de solo lectura programable y borrable (EPROM, de sus siglas en inglés Erasable Programmable Read Only Memory) es un chip de memoria no volátil que tiene la capacidad de retener datos cuando se apaga la fuente de alimentación [6]. Es un conjunto de transistores de puerta flotante programados individualmente por un dispositivo electrónico que suministra voltajes más altos que los que se usan normalmente en los circuitos digitales. Una vez programado, una EPROM se puede borrar solo exponiéndola a una fuerte luz ultravioleta (UV). Hay dos clases de chips de memoria no volátiles basados en tecnología EPROM, EPROM con borrado UV y ROM programable por única vez [7].

1.2.3 Memoria FLASH

La memoria flash es otro tipo de memoria electrónica no volátil. A diferencia de la memoria WORM, su estado almacenado se puede reprogramar eléctricamente y tiene la capacidad de escribir, leer, borrar y retener el estado almacenado. Por lo tanto, es mutable o regrabable en la naturaleza. Debido a su no volatilidad, no se necesita energía para mantener la información almacenada en la memoria flash. En la memoria flash, los datos se almacenan como una forma de una matriz de transistores de puerta flotante llamados "celdas". Cada celda tradicionalmente almacena un bit de información, mientras que algunas memorias flash más nuevas, conocidas como dispositivos de celda multinivel (MLC o multi-level cell), pueden almacenar más de un bit por celda. La estructura de celda representada en la [Figura 1.2](#) es similar a la de un MOSFET estándar, excepto que el transistor tiene dos puertas en lugar de una puerta de control (CG). La puerta adicional se conoce como puerta flotante de polisilicio (FG), y está aislada por una capa de óxido dieléctrico. Por lo tanto, cualquier electrón que se coloque en la FG puede permanecer allí en condiciones normales (por ejemplo, sin pulso de borrado aplicado), lo que hace que los dispositivos flash se conviertan en una memoria no volátil en el que los datos se pueden almacenar incluso si la alimentación está apagada. La puerta flotante (FG) está intercalada por una capa de óxido de nitruro de óxido triple y una capa interpoli dieléctrica (IPD) que generalmente consiste en capas de óxido de óxido de nitruro de triple óxido (ONO u oxide nitride oxide). La capa de túnel aísla la puerta flotante (FG) de la región del canal dentro del substrato, mientras que la capa IPD puede prevenir de manera efectiva la posible fuga de electrones entre la puerta de control (CG) y la puerta flotante (FG) [8].

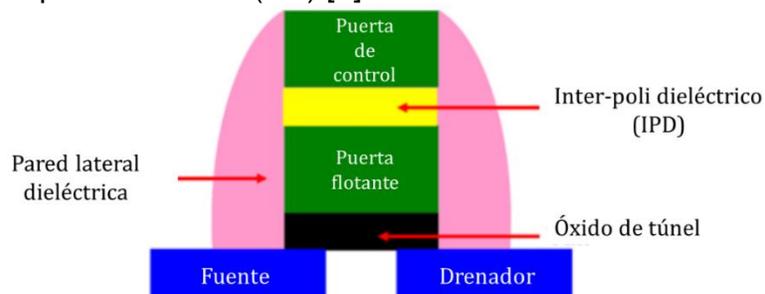


Figura 1.2.- Estructura de la celda de puerta flotante [8].

1.2.4 Memoria ROM programable y borrable eléctricamente (EEPROM)

La memoria ROM programable y borrable eléctricamente (EEPROM, por sus siglas en inglés Electrically Erasable Programmable Read-Only Memory) es un tipo de memoria no volátil que se utiliza en computadoras y otros dispositivos electrónicos para almacenar pequeñas cantidades de datos que deben guardarse cuando se elimina la alimentación, por ejemplo, tablas de calibración o configuración de dispositivos. Las PROM que se pueden borrar eléctricamente tienen la ventaja de poder borrar selectivamente cualquier parte del chip sin la necesidad de borrarlo todo y de quitarlo del circuito. Mientras que el borrado y la reescritura de una ubicación parecen casi instantáneos para el usuario, el proceso de escritura es ligeramente más lento que el proceso de lectura; el chip se puede leer a todas las velocidades del sistema. El número limitado de veces que se puede reescribir una sola ubicación suele estar en el rango 10000-100000; la capacidad de una EEPROM también tiende a ser menor que la de otras memorias no volátiles [7].

1.2.5 Memoria RAM ferroeléctrica (FeRAM)

La memoria RAM ferroeléctrica (FeRAM, por sus siglas en inglés Ferroelectric RAM) es un tipo de memoria no volátil que tiene una estructura similar a la DRAM, pero que utiliza una capa ferroeléctrica en lugar de una capa dieléctrica. La unidad de celda de una FeRAM comprende un capacitor y un transistor, representando la arquitectura 1T1C, como se ilustra en la [Figura 1.3](#). La función de almacenamiento de una FeRAM se realiza mediante el material ferroeléctrico en el capacitor de la celda, que muestra una relación no lineal entre el campo eléctrico aplicado y las cargas almacenadas. El dipolo formado en el material ferroeléctrico cuando se somete a un campo eléctrico externo está alineado con la dirección del campo atribuido a los pequeños cambios en la posición de los átomos, así como a los cambios en las distribuciones de carga electrónica en la estructura cristalina, mientras que el dipolo regresará a su estado de polarización original cuando se elimina el campo eléctrico. Por ejemplo, el binario "0" y "1" se almacenan en términos de polarización negativa y polarización positiva, respectivamente. En una FeRAM, la escritura se logra aplicando un campo externo para cargar el capacitor,

forzando a los dipolos en la orientación hacia arriba o hacia abajo (dependiendo de la polaridad de la carga), almacenando así un "1" o "0". Para realizar el proceso de lectura, el estado "0" se mantiene en la celda. En otras palabras, si la celda se mantiene originalmente en el estado "0", no habrá señal de salida. Si el estado de la celda se establece en "1", se producirá una reorientación de la polarización y esto generará un impulso de corriente que se considera como la señal de lectura. Es obvio que el proceso de lectura requiere que la celda se sobrescriba y, por lo tanto, los datos se deben reescribir en la celda después de leerlos. Esto se conoce como una "lectura destructiva" [8].

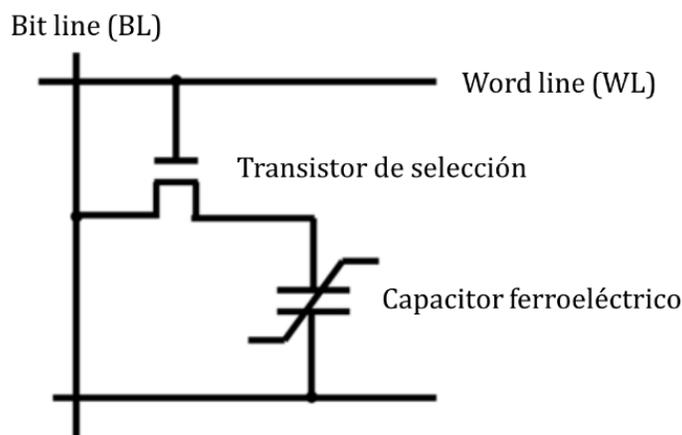


Figura 1.3.- Estructura de celda de una FeRAM [8].

1.2.6 Memoria estática de acceso aleatorio (SRAM)

La memoria estática de acceso aleatorio (SRAM, por sus siglas en inglés Static Random Access Memory) es otro tipo de memoria volátil. Una celda SRAM (Figura 1.4.- a) típica consta de seis transistores, de los cuales cuatro se utilizan para almacenar el bit binario y los otros dos son responsables de controlar el acceso a la celda durante las operaciones de escritura y lectura. Aunque esta arquitectura 6T aumenta el tamaño de la celda, lo que reduce el margen de operación para la mejora de la densidad de área, el exclusivo mecanismo de flip-flop del transistor ha permitido a la SRAM tener una velocidad más rápida y un menor consumo de energía que cualquier otra memoria de estado sólido [9]. El término "estático" lo diferencia de la RAM "dinámica" (DRAM) que debe actualizarse periódicamente. Una SRAM muestra la permanencia de datos, pero aún es volátil y los datos almacenados se pierden cuando la memoria permanece en el estado de apagado.

La SRAM es más rápida y más confiable que una DRAM común. Debido a su alto costo, la SRAM se usa a menudo solo como caché de memoria.

1.2.7 Memoria dinámica de acceso aleatorio (DRAM)

La memoria dinámica de acceso aleatorio (DRAM, por sus siglas en inglés Dynamic Random Access Memory) es un tipo de memoria de acceso aleatorio volátil que almacena cada bit de datos en un capacitor separado dentro de un circuito integrado. En comparación con la memoria SRAM, la memoria DRAM exhibe una estructura de celda relativamente simple (Figura 1.4.- b) que comprende un capacitor y un transistor, lo que da lugar a una mayor densidad de área que la SRAM [8]. Dado que los capacitores del mundo real tienen tendencias de pérdida de carga, los datos almacenados finalmente se desvanecen a menos que el dispositivo se actualice periódicamente. Debido a este requisito de actualización periódica, es una memoria volátil y dinámica. La volatilidad, el tiempo de acceso a los datos ultrarrápido y la simplicidad estructural son muy prometedores para el rendimiento de alta densidad y respuesta rápida, haciendo de la memoria DRAM la memoria principal para la mayoría de las computadoras [5].

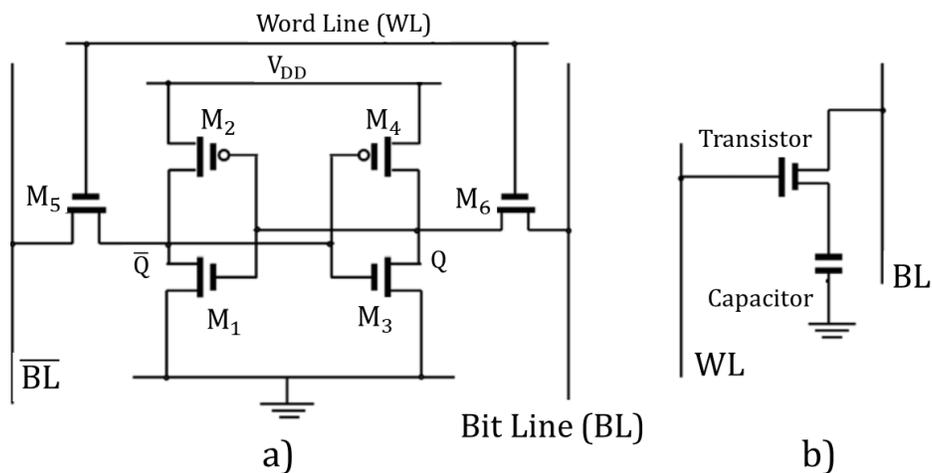


Figura 1.4.- Estructura de celda de una a) SRAM y b) DRAM [8].

1.3 Estructura de dispositivos de memoria

De acuerdo a la estructura del dispositivo, las memorias electrónicas se pueden clasificar en tres categorías principales: las basadas en transistores, las memorias basadas en capacitores y las memorias resistivas; con su capacidad

respectiva de amplificar señales electrónicas, almacenar cargas y producir corrientes eléctricas proporcionales. El presente trabajo de tesis se enfoca en la elaboración de memorias resistivas.

1.3.1 Memorias basadas en transistores

Los transistores inorgánicos se usan ampliamente en las memorias de semiconductores convencionales. En los dispositivos de transistor basados en Si convencionales, los efectos de memoria se pueden lograr insertando una puerta flotante (dopada con Si tipo p) dentro del dieléctrico de la puerta (Figura 1.5). La puerta flotante está aislada por una capa de óxido. Las cargas atrapadas en la puerta flotante crean un campo eléctrico adicional que protege el campo de la puerta aplicada y cambia el voltaje de umbral, lo que resulta en un cambio de respuesta, por lo que los datos se pueden almacenar mediante la codificación de "0" y "1" (detección de estado binario) sobre la base de diferentes respuestas eléctricas a un voltaje específico.

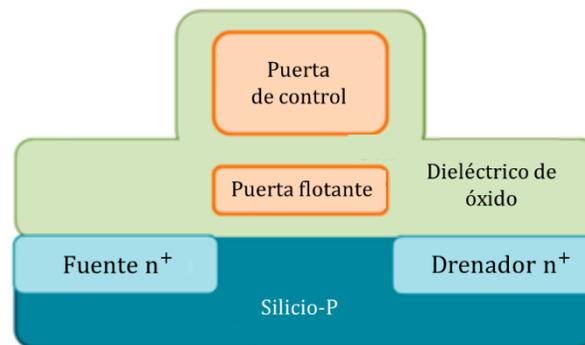


Figura 1.5.- Ilustración esquemática de una sección transversal de un transistor de puerta flotante basado en Si.

Los transistores orgánicos (incluyendo polímeros) también tienen un gran potencial para las aplicaciones de memoria [10], [11]. Los dispositivos de memoria de tipo transistor de efecto de campo orgánico (OFET, por sus siglas en inglés Organic Field-Effect Transistor) han atraído un considerable interés de investigación debido a su estructura fácilmente integrada y la lectura no destructiva de un solo transistor [12], [13]. Asimismo, la flexibilidad mecánica de los materiales orgánicos los hace compatibles con sustratos plásticos para el diseño de dispositivos livianos y flexibles. El transistor orgánico hereda sus características de diseño de los

transistores de efecto de campo metal-óxido semiconductor (MOSFET, por sus siglas Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor) inorgánicos [14]. Están compuesto por tres componentes principales: electrodos de fuente, drenaje y compuerta, una capa aislante dieléctrica y una capa semiconductor activa, como se ilustra en la [Figura 1.6.-a](#). Los electrodos pueden ser de Si tipo p o n, ITO, PEDOT: PSS, TaN, Au, Pt, Al, Cu, Cr u otros metales. Entre estos, los electrodos de Au se usan a menudo para los OFET debido a que 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 en su capa aislante dieléctrica o en una capa de semiconductor activa o en ambas. El dispositivo generalmente está apoyado en un vidrio, oblea o sustrato plástico. Dentro del diseño básico de MOSFET, hay dos tipos de configuración de dispositivo: contacto superior y contacto inferior ([Figura 1.6.- a, b](#)). En el primero, los electrodos de fuente y drenaje se fabrican en una capa semiconductor preformada, mientras que el último se construye depositando los materiales orgánicos sobre los contactos [15].

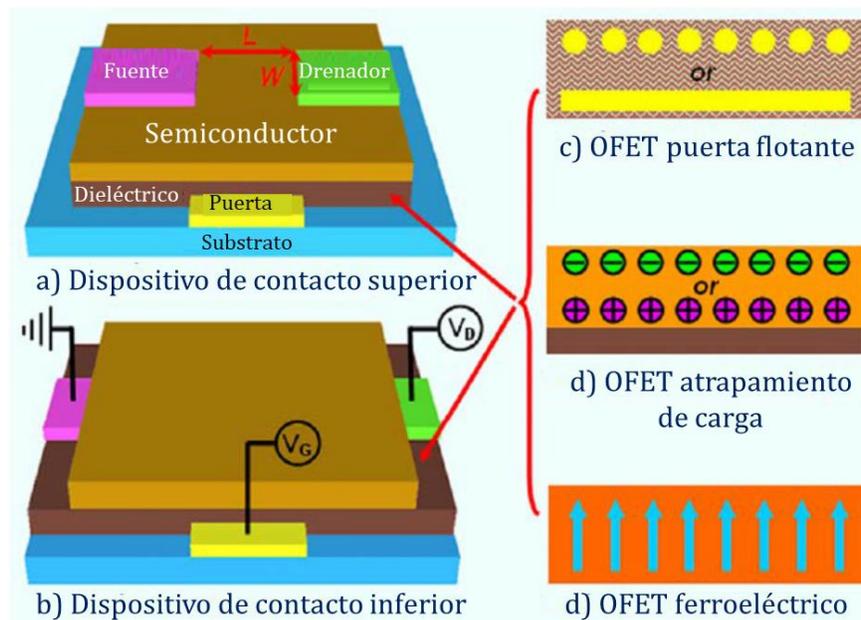


Figura 1.6.- Configuraciones OFET: a) dispositivo de contacto superior y b) dispositivo de contacto inferior con diferentes capas dieléctricas; c) OFET puerta flotante, d) OFET atrapamiento de carga y e) OFET ferroeléctrico, exhibiendo efectos de memoria [3].

1.3.2 Memorias basadas en capacitores

Los capacitores pueden almacenar cargas en dos electrodos de placas paralelas bajo un campo eléctrico aplicado. En función de la cantidad de carga almacenada en la celda, el nivel de bit (ya sea "0" o "1") se puede codificar en consecuencia. Cuando el medio entre los electrodos es simplemente un dieléctrico, la carga almacenada se perderá eventualmente [16]. Por lo tanto, la DRAM que usa un capacitor dieléctrico es una memoria volátil, y la información almacenada en la DRAM finalmente se desvanece a menos que la carga del capacitor se actualice periódicamente. Por otro lado, si el medio es de naturaleza ferroeléctrica, la polarización eléctrica permanente se puede mantener y puede lograr un tiempo de retención más largo. Un material ferroeléctrico puede mantener una polarización eléctrica permanente que se puede cambiar repetidamente entre dos estados estables mediante un campo eléctrico externo. Por lo tanto, la memoria basada en capacitores ferroeléctricos (FeRAM) es una memoria no volátil [17]. La FeRAM no necesita una actualización periódica y aún conserva sus datos en caso de un fallo de alimentación. Los materiales ferroeléctricos orgánicos y poliméricos también se pueden utilizar en aplicaciones DRAM y FeRAM [18]–[21].

Se han desarrollado varias estructuras FeRAM, incluyendo 1T1C (T-transistor, C-capacitor), 2T2C, 1T2C entre otros. Las celdas de una DRAM y FeRAM más simples tienen estructuras similares, ambas utilizan 1T1C como componentes de construcción. La [Figura 1.7.-a](#) muestra una imagen de un dispositivo 1T1C FeRAM, mientras que en la [Figura 1.7.-b](#) se muestra un diagrama esquemático del circuito de la celda. La línea de placa (PL o Plate Line) de un dispositivo FeRAM tiene un nivel de voltaje variable para permitir la conmutación de la polarización del capacitor ferroeléctrico. El electrodo superior del capacitor está hecho de Pt, Ir o Ru, y el electrodo inferior es Pt/Ti. La interconexión local entre el transistor de acceso y el nodo de almacenamiento del capacitor es TiN. Estos materiales son refractivos y pueden formar óxidos conductores, como IrO_x o RuO_x .

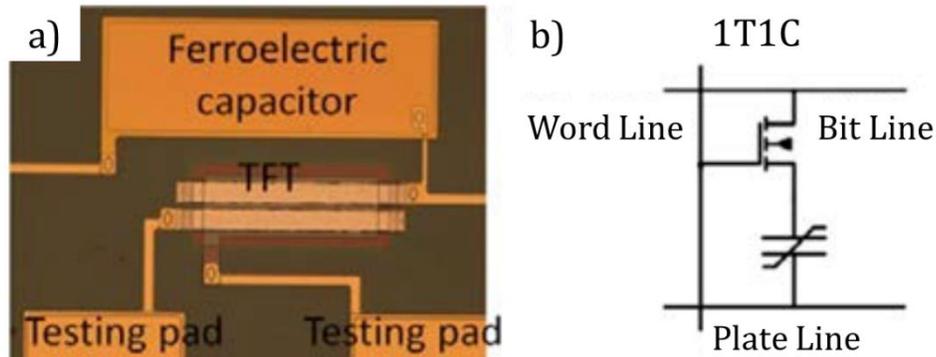


Figura 1.7.- a) Imagen de un dispositivo 1T1C FeRAM, y b) Esquema del circuito de una celda típica 1T1C FeRAM [22].

1.3.3 Memorias resistivas

Los dispositivos que incorporan materiales resistivos conmutables se clasifican genéricamente como memoria de tipo resistor o memoria de acceso aleatorio resistivo (RRAM, por sus siglas en inglés Resistive Random-Access Memory). A diferencia de los dispositivos de memoria de transistores y capacitores, la memoria tipo resistor no requiere una estructura de celda específica, por ejemplo, un transistor de efecto de campo (FET, por sus siglas en inglés Field-Effect Transistor), o estar integrada con la tecnología de semiconductor complementario de óxido metálico (CMOS, por sus siglas en inglés Complementary Metal-Oxide-Semiconductor). Los dispositivos de memoria tipo resistor almacenan datos en una forma completamente diferente, por ejemplo, en función de diferentes estados de conductividad eléctrica (estados de ON-OFF) [3].

La memoria electrónica resistiva usualmente tiene una estructura simple con una película delgada orgánica intercalada entre dos electrodos (MIM, metal-insulator-metal) en un sustrato de soporte (vidrio, oblea de silicio, plástico o lámina metálica), cómo se muestra en la [Figura 1.8.-a](#). La configuración de los electrodos superior e inferior puede ser simétrica o asimétrica, con el aluminio, oro, cobre, silicio dopado tipo p o n, y ITO siendo los materiales de electrodo más utilizados. Las estructuras generalmente consisten en recubrimiento de una película delgada de material orgánico depositada por la técnica de spin coating en el electrodo inferior; con los electrodos superiores depositados a través de una máscara de sombra a través de evaporación térmica en una cámara de vacío. El área cubierta

por el electrodo superior forma el área activa del dispositivo, dónde se almacena el bit de información [23]. En la [Figura 1.8.-b](#) se muestra un diagrama esquemático de un dispositivo de memoria de barra cruzada (o cross-bar) de 5 (Word Line) \times 5 (Bit Line). Cada celda de memoria se identifica de manera unívoca por sus coordenadas x e y . La selección realizada se utiliza tanto para la programación como para leer la celda deseada. Las matrices de memoria de punto de cruce (o cross-point) son dos dispositivos terminales. Las matrices se pueden apilar para formar dispositivos de almacenamiento de datos 3D. En la [Figura 1.8.-c](#) se muestra un diagrama esquemático de un dispositivo de memoria apilada 2 (Capa apilada) \times 5 (Word Line) \times 5 (Bit Line). Dentro de cada capa de memoria, las celdas se organizan en matrices bidimensionales. Las memorias de múltiples capas apiladas ofrecen una alta densidad de almacenamiento de datos y simplicidad en la fabricación del dispositivo, para superar las limitaciones del proceso litográfico convencional.

En la matriz cross-point y los dispositivos de memoria apilados en 3D, pueden existir rutas parásitas en paralelo al nodo seleccionado, a través de todos los nodos vecinos, si los materiales carecen de las propiedades de rectificación actuales. Estas rutas pueden afectar el proceso de lectura, introduciendo corrientes de fugas parásitas y dificultando la programación. Por ejemplo, si se leyera una señal de "1" en los puntos A, B y C en la [Figura 1.8.-d](#), los materiales entre A-A', B-B' y C-C' se habrían transformado en el estado de alta conductividad. Aunque el material entre D-D' podría permanecer en un estado de baja conductividad ("0"), el punto D parecería tener una alta conductividad, porque la corriente podría fluir a través de la ruta de $D' \rightarrow C' \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow B' \rightarrow A' \rightarrow A \rightarrow D$. Por lo tanto, la señal "0" en el punto D podría haberse interpretado erróneamente como una señal "1" en este caso [24]. En los puntos A, B y C, las direcciones de la corriente que fluyen a través de A-A' y C-C' son hacia arriba, mientras que B-B' es hacia abajo. Para evitar el fenómeno de lectura errónea, un diodo rectificador, como un diodo de contacto de Si n-i-p (cuando el electrodo inferior actúa como ánodo) o un diodo de Si p-i-n (cuando el electrodo inferior actúa como un cátodo), se puede integrar en serie con la celda ([Figura 1.8.-e](#)) para cortar la trayectoria actual a través de B-B' [25][26][27].

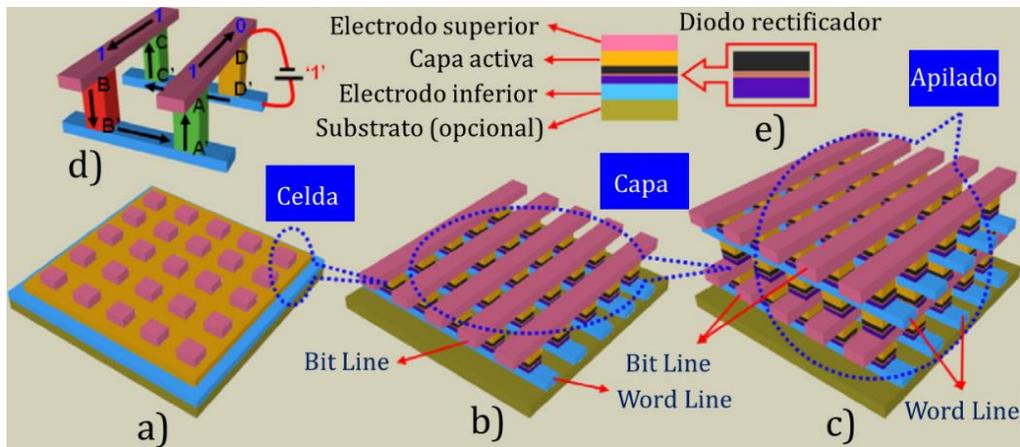


Figura 1.8.- Diagramas esquemáticos de: a) Configuración básica de una celda de memoria de 5×5, b) matriz de memoria cross-point de 5 (Word Line) × 5 (Bit Line), c) dispositivo de memoria apilada 2 (capa apilada) × 5 (Word Line) × 5 (Bit Line), (d) rutas parásitas en memorias cross-point, y (e) diodo rectificador integrado para evitar corrientes parásitas [3].

1.4 Referencias

- [1] C.-U. Pinnow and T. Mikolajick, "Material aspects in emerging nonvolatile memories," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 6, p. K13, 2004.
- [2] G. Marsh, "Data storage gets to the point," *Mater. Today*, vol. 6, no. 2, pp. 38–43, 2003.
- [3] Q. D. Ling, D. J. Liaw, C. Zhu, D. S. H. Chan, E. T. Kang, and K. G. Neoh, "Polymer electronic memories: materials, devices and mechanisms," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, no. 10, pp. 917–978, 2008.
- [4] K. Saranti and S. Paul, "Charge-Trap-Non-volatile Memory and Focus on Flexible Flash Memory Devices," in *Charge-Trapping Non-Volatile Memories*, Springer, Cham, 2017, pp. 55–89.
- [5] W.-C. Chen, *Electrical memory materials and devices*, no. 18. Taipei, Taiwan: The Royal Society of Chemistry, 2014.
- [6] Z. Alhalafi, "Bistability and electrical characterisation of two terminal non-volatile polymer memory devices," Ph.D. dissertation, De Montfort University, Leicester, UK, 2018.
- [7] D. Kumar, "A study about non-volatile memories," *Imp. J. Interdiscip. Res.*, vol. 2, no. 10, pp. 136–146, 2016.
- [8] L. Wang, C. H. Yang, and J. Wen, "Physical principles and current status of emerging non-volatile solid state memories," *Electron. Mater. Lett.*, vol. 11, no. 4, pp. 505–543, 2015.
- [9] V. P. H. Hu, M. L. Fan, P. Su, and C. Te Chuang, "Stability analysis for UTB GeOI 6T SRAM cells considering NBTI and PBTI," *Int. Symp. VLSI Technol. Syst. Appl. Proc.*,

p. 32.4.1-4, 2011.

- [10] H. Jiang, H. Zhao, K. K. Zhang, X. Chen, C. Kloc, and W. Hu, "High-performance organic single-crystal field-effect transistors of indolo[3,2-b]carbazole and their potential applications in gas controlled organic memory devices," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 43, pp. 5075–5080, 2011.
- [11] Y. H. Chou, Y. C. Chiu, and W. C. Chen, "High-k polymer-graphene oxide dielectrics for low-voltage flexible nonvolatile transistor memory devices," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 24, pp. 3217–3219, 2014.
- [12] H. C. Chang, C. L. Liu, and W. C. Chen, "Nonvolatile organic thin film transistor memory devices based on hybrid nanocomposites of semiconducting polymers: Gold nanoparticles," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 24, pp. 13180–13187, 2013.
- [13] A. D. Yu, W. Y. Tung, Y. C. Chiu, C. C. Chueh, G. S. Liou, and W. C. Chen, "Multilevel nonvolatile flexible organic field-effect transistor memories employing polyimide electrets with different charge-transfer effects," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 35, no. 11, pp. 1039–1045, 2014.
- [14] 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, "Patterning organic single-crystal transistor arrays," *Nature*, vol. 444, no. 7121, pp. 913–917, 2006.
- [15] Y. Sun, Y. Liu, and D. Zhu, "Advances in organic field-effect transistors," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 1, pp. 53–65, 2005.
- [16] J. C. Scott and L. D. Bozano, "Nonvolatile memory elements based on organic materials," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 11, pp. 1452–1463, 2007.
- [17] N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng, G. Fox, S. Gevorgian, S. Hong, A. Kingon, H. Kohlstedt, N. Y. Park, G. B. Stephenson, I. Stolitchnov, A. K. TagansteV, D. V. Taylor, T. Yamada, and S. Streiffer, "Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 5, 2006.
- [18] K. Asadi, D. M. De Leeuw, B. De Boer, and P. W. M. Blom, "Organic non-volatile memories from ferroelectric phase-separated blends," *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 7, pp. 547–550, 2008.
- [19] Z. Hu, M. Tian, B. Nysten, and A. M. Jonas, "Regular arrays of highly ordered ferroelectric polymer nanostructures for non-volatile low-voltage memories," *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 1, pp. 62–67, 2009.
- [20] 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, "Multilevel information storage in ferroelectric polymer memories," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 36, pp. 4146–4151, 2011.
- [21] M. A. Khan, U. S. Bhansali, and H. N. Alshareef, "High-performance non-volatile organic ferroelectric memory on banknotes," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 16, pp. 2165–2170, 2012.
- [22] D. Mao, I. Mejia, A. L. Salas-Villasenor, M. Singh, H. Stiegler, B. E. Gnade, and M. A.

- Quevedo-Lopez, "Ferroelectric random access memory based on one-transistor-one-capacitor structure for flexible electronics," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 14, no. 2, pp. 505–510, 2013.
- [23] B. Zhang, Y. Chen, K.-G. Neoh, E.-T. Kang, and W.-C. Chen, "Organic electronic memory devices," in *Electrical Memory Materials and Devices*, W.-C. Chen, Ed. Taipei, Taiwan: The Royal Society of Chemistry, 2016, pp. 1–53.
- [24] Z. Y. Hua and G. Chen, "A new material for optical, electrical and electronic thin film memories," *Vacuum*, vol. 43, no. 11, pp. 1019–23, 1992.
- [25] S. Möller, C. Periov, W. Jackson, C. Taussig, and S. R. Forrest, "A polymer/semiconductor write-once read-many-times memory," *Nature*, vol. 426, no. 6963, pp. 166–169, 2003.
- [26] F. Verbakel, S. C. J. Meskers, and R. A. J. Janssen, "Electronic memory effects in a sexithiophene-poly(ethylene oxide) block copolymer doped with NaCl. Combined diode and resistive switching behavior," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 11, pp. 2707–2712, 2006.
- [27] Y. P. Tan, Q. D. Ling, Y. H. Teo Eric, Y. Song, S. L. Lim, G. Q. Lo Patrick, E. T. Kang, C. Zhu, and D. S. H. Chan, "A WORM-type memory device with rectifying effect based on a conjugated copolymer of PF6Eu on Si substrate," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 937, pp. 114–119, 2006.

Capítulo 2

Memorias orgánicas resistivas

2.1 Introducción

Para almacenar datos en un dispositivo de memoria, se requieren dos (o más) estados electrónicos distintos, que se asignan como "0" y "1" u "OFF" y "ON", respectivamente. La [Figura 2.1](#) describe la estructura interna típica de un dispositivo de memoria de acceso aleatorio dinámico (DRAM) actual. Dentro del dispositivo de memoria, el elemento de memoria está ubicado en cada intersección de cables eléctricos en forma de rejilla que se conocen como líneas de columnas (WL o Word Lines) y líneas de filas (BL o Bit Lines). Dado que este elemento de memoria puede crear dos estados electrónicos distintos, el dispositivo de memoria puede almacenar datos al reconocer los patrones de "0s" y "1s". Además, el elemento de memoria está compuesto por un circuito electrónico fino, que incluye un transistor semiconductor complementario de óxido metálico (CMOS, por sus siglas en inglés Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) y un capacitor (C). En este circuito electrónico, "0" y "1" corresponden a los estados "descargado" y "cargado" del C, respectivamente. Se puede acceder a una variedad de estos dispositivos de memoria semiconductores adaptando el circuito electrónico [1].

En las últimas décadas, la capacidad de los dispositivos de memoria semiconductores ha aumentado drásticamente, mientras que su tamaño ha disminuido radicalmente. La combinación de mayor capacidad y un menor tamaño se ha logrado al reducir el tamaño del circuito electrónico del elemento de memoria utilizando tecnologías de litografía convencionales. Sin embargo, si bien el notable crecimiento en la sociedad de la información nos ha permitido manejar enormes cantidades de datos, estas técnicas enfrentan varios problemas, como las limitaciones físicas en la resolución de los patrones de litografía, los altos costos de procesamiento, etc., que deberán abordarse con el fin de cumplir con los requisitos

para el almacenamiento de datos de gran tamaño. Por lo tanto, los estudios de alternativas para estos dispositivos actuales son un tema importante [1].

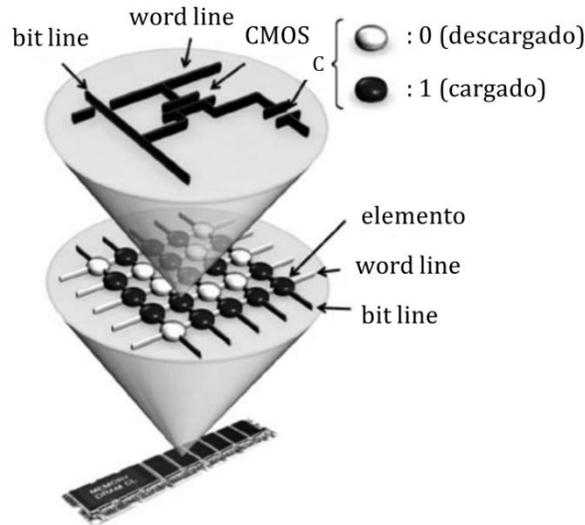


Figura 2.1.- Estructura típica de una memoria dinámica de acceso aleatorio (DRAM) [1].

En comparación con los dispositivos de memoria semiconductores actuales, un dispositivo de memoria orgánica resistiva almacena los datos de una manera completamente diferente. Mientras que los dispositivos de memoria actuales almacenan datos según la presencia de carga, un dispositivo de memoria de resistencia orgánica asigna el "0" y "1" u "OFF" y "ON" al "estado de baja conductividad" y "estado de alta conductividad", respectivamente. Esto lleva al hecho de que el material orgánico en sí mismo puede ser el elemento de memoria, que en los dispositivos de memoria semiconductores actuales generalmente consiste en un circuito eléctrico minucioso y complicado. Por lo tanto, la estructura del dispositivo se puede simplificar y el dispositivo se puede fabricar en varios pasos simples. La [Figura 2.2](#) muestra el proceso de fabricación básico para un dispositivo de memoria orgánica resistiva en tres pasos. Primero, el electrodo inferior se coloca sobre el sustrato. En segundo lugar, se deposita la capa orgánica activa. Y finalmente, el electrodo superior se coloca en la capa activa [1].

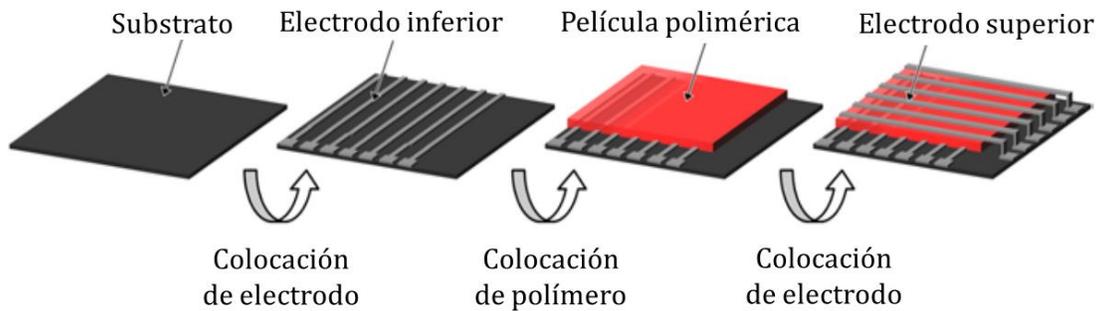


Figura 2.2.- Diagrama esquemático del proceso de fabricación de un dispositivo de memoria orgánica resistiva [2].

Debido a las ventajas de una buena escalabilidad, flexibilidad, bajo costo, facilidad de procesamiento, capacidad de apilamiento 3D y gran capacidad de almacenamiento de datos, las memorias orgánicas resistivas han sido una alternativa prometedora o dispositivos complementarios a la tecnología de memoria convencional basada en semiconductores inorgánicos. Se han llevado a cabo amplios estudios sobre nuevos materiales poliméricos y estructuras de dispositivos para mostrar buenos rendimientos de memoria, como una gran relación de corriente ON/OFF, bajos voltajes de operación, tiempos de retención relativamente largos y una buena estabilidad de lectura/escritura, lo que les brinda opciones prometedoras para el almacenamiento de datos [3].

2.2 Características de conmutación de los dispositivos de memoria orgánicos resistivos

En memorias resistivas, los comportamientos de conmutación resistiva pueden dividirse simplemente en dos tipos: unipolar y bipolar, que manifiestan diferentes aspectos de corriente contra voltaje (I-V), como se muestra en la [Figura 2.3](#). En una memoria unipolar, la dirección de conmutación no depende de la polaridad del voltaje aplicado. La [Figura 2.3.-a](#) representa la curva típica I-V de la conmutación resistiva unipolar en escala semilogarítmica. De esta figura se observa que, el dispositivo cambia de un estado de baja conductividad o alta resistencia (HRS, por sus siglas en inglés High Resistent State) a un estado de alta conductividad o baja resistencia (LRS, por sus siglas en inglés Low Resistent State) a un alto voltaje de transición o umbral de inicio (V_{SET}). Posteriormente, el sistema regresa a un estado de alta resistencia a un voltaje de transición de reinicio (V_{RESET})

inferior a V_{SET} . En el proceso de inicio (SET), una corriente de saturación (CC o Current Compliance) a menudo se utiliza para evitar una ruptura permanente, mientras que no es necesario aplicar una corriente de saturación en el proceso de reinicio (RESET). En contraste, la dirección de conmutación de una memoria bipolar depende de la polaridad del voltaje aplicado, como se muestra en la [Figura 2.3.-b.](#) La polaridad del voltaje de transición de reinicio (V_{RESET}) es opuesto al de inicio (V_{SET}), y los estados de baja resistividad (alta resistividad) no se ven afectados por la señal eléctrica cuya polaridad es idéntica al voltaje de inicio (voltaje de reinicio) [4].

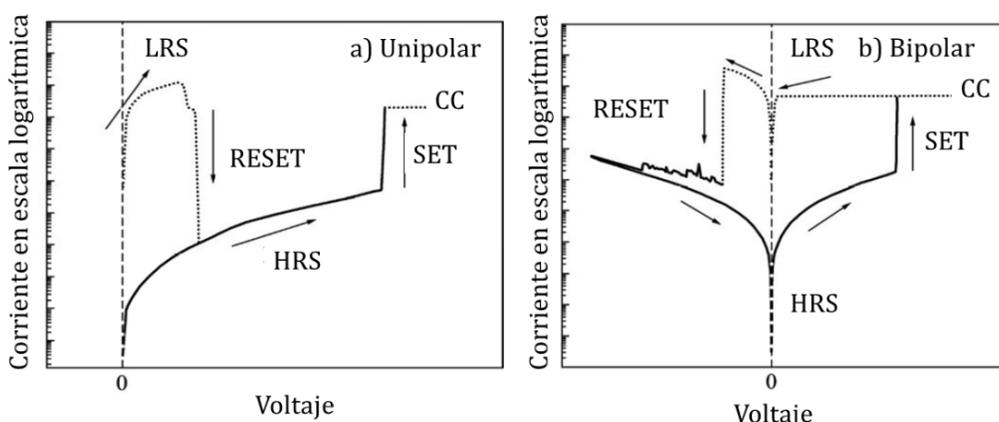


Figura 2.3.- Curvas I-V típicas: (a) unipolar y (b) bipolar, en escala semilogarítmica (el voltaje aplicado está en un rango de pocos volts y la corriente de saturación (CC) se establece para evitar la ruptura dieléctrica permanente de los dispositivos) [4].

La mayoría de dispositivos de memoria orgánicos reportados en la literatura, presentan una propiedad llamada “biestabilidad eléctrica”, donde el material orgánico biestable eléctrico exhibe dos tipos de estado de conducción estables diferentes, mediante la aplicación de voltajes apropiados ([Figura 2.4](#)). Los materiales se pueden conmutar de un estado de baja conductividad (estado OFF) a un estado de alta conductividad (estado ON) mediante la aplicación de un voltaje de activación, a este proceso se le denomina "escritura". El estado de alta conductividad se mantiene estable, y se puede leer a un voltaje más bajo. El proceso inverso se realiza mediante la aplicación de una polarización inversa, cuando el estado conductivo cambia de ON a OFF, lo que se denomina "borrado" [5].

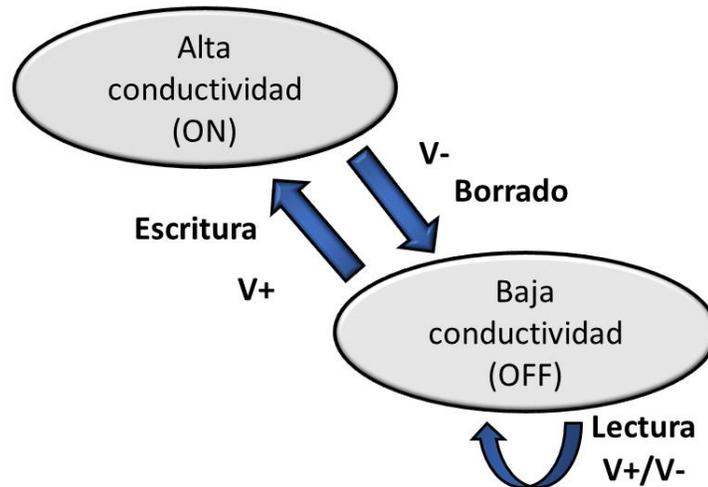


Figura 2.4.- Efecto de memoria orgánica resistiva, en función de un pulso eléctrico se puede acceder a un estado de baja conductividad o de alta conductividad.

De igual manera que las memorias de materiales inorgánicos convencionales, las memorias orgánicas pueden ser clasificadas en base a su volatilidad; en memorias orgánicas volátiles y no volátiles. Las del tipo volátil a su vez se subdividen en memorias DRAM y SRAM; mientras que las no volátiles estarían conformadas por memorias biestables no regrabables, también llamadas memorias WORM y por memorias regrabables o flash.

En la mayoría de los dispositivos de memoria orgánicos, la biestabilidad se demuestra investigando las características de corriente contra voltaje (I-V) cuando el dispositivo es sometido a una diferencia de potencial conocida, lo que muestra que para un voltaje de lectura dado existen dos estados de conductividad diferentes y, por lo tanto, dos respuestas de corriente diferentes. Las respuestas eléctricas de estos dispositivos también pueden clasificarse debido a su forma en tres categorías: de tipo N, de tipo S y de tipo O [6], [7].

Las curvas I-V de tipo N son las que cambian de un estado OFF a un estado ON en un cierto voltaje de transición o umbral (V_{th}), donde ocurre un cambio drástico en la corriente de varios órdenes de magnitud y que consiste en el cambio del dispositivo del estado OFF al estado ON (Figura 2.5.-c). Una vez alcanzado el dispositivo su voltaje umbral, se presenta una zona en donde la corriente disminuye al aumentar un voltaje llamada zona de resistencia diferencial negativa (NDR, de

sus siglas en inglés Negative Differential Resistance) lográndose observar para esta zona NDR un máximo local de corriente ($V_{\text{máx}}$) y un mínimo local de corriente ($V_{\text{mín}}$) (Figura 2.5.-c). Las curvas I-V de tipo S tienen las mismas características que las de tipo N excepto que no presentan NDR (Figura 2.5.-b). Las curvas de histéresis I-V en forma de S y en forma de N también se clasifican por los nombres de conmutación resistiva bipolar y unipolar, respectivamente. Por último, las curvas I-V de tipo O no muestran ningún cambio abrupto en la corriente, por lo tanto, no tienen un voltaje umbral bien definido, pero la curva presenta una histéresis tal, que aún es posible distinguir entre dos estados distintos de conducción (Figura 2.5.-a).

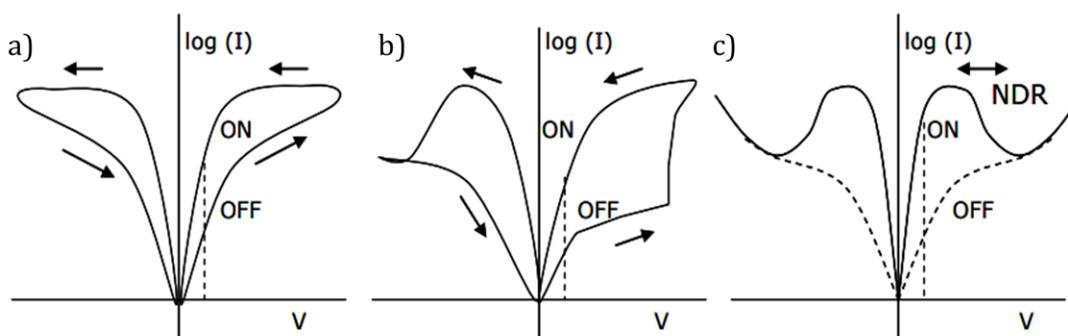


Figura 2.5.- Ilustración esquemática de tres tipos de curvas I-V de dispositivos de memoria orgánicos. a) Curva I-V tipo O, b) curva I-V tipo S y c) curva I-V tipo N. Las líneas punteadas verticales indican la magnitud entre los estados ON y OFF [7].

2.3 Tipos de dispositivos de memoria orgánicos

Un dispositivo de memoria orgánica resistiva almacena datos utilizando la respuesta de conductividad, y el material orgánico en sí mismo funciona como elemento de memoria, el principio de diseño general para los materiales empleados es generar distintos estados electrónicos en presencia de un campo eléctrico. Es difícil generalizar el concepto de diseño que proporcionará dicha propiedad, ya que se ha informado de una gran cantidad de materiales con diversos mecanismos [2], [3], [8], [9]. A pesar de ello, hay varias características comunes con respecto a la estructura de estos materiales. El primer punto común importante es que casi todos los materiales consisten en un transporte de huecos y/o electrones. En otras palabras, están compuestos por una unidad donadora de electrones y una unidad aceptora de electrones. El segundo punto es que casi la mitad de estos materiales

muestran propiedades semiconductoras en cierta medida. El tercer punto en común es que muchos materiales tienen sitios de aislamiento o atrapamiento, que es opuesto al segundo punto. Por lo tanto, comprender la relación entre la estructura química y las propiedades de la memoria es un tema de suma importancia en el desarrollo de los materiales para dispositivos de memoria.

Los dispositivos de memoria orgánicos que han aparecido hasta ahora en publicaciones y literatura se pueden caracterizar en una de estas tres categorías: dispositivos de memoria molecular, dispositivos de memoria poliméricos y dispositivos híbridos de memoria orgánico/inorgánico. A pesar de ello, debe entenderse que estas categorías no son de ninguna manera exclusivas entre sí, con grandes áreas grises entre ellas donde algunos dispositivos demostrados pueden caer en dos (o posiblemente incluso las tres) categorías [10].

2.3.1 Dispositivos de memoria molecular

En los dispositivos de memoria molecular ([Figura 2.6](#)), una monocapa de moléculas se intercala entre un conjunto de puntos cruzados (cross-point) de electrodos superior e inferior. Las moléculas se empaquetan de manera altamente ordenada, con un extremo de la molécula conectado eléctricamente al electrodo inferior y el extremo opuesto de la molécula conectado al electrodo superior. Al aplicar el voltaje a los electrodos, se altera la conductividad de las moléculas, lo que permite a los datos ser almacenados de una manera no volátil. El proceso se puede revertir y los datos se borran aplicando un voltaje de polaridad opuesta a la celda de memoria [10].

Los primeros dispositivos que aparecieron en publicaciones, los cuales se afirmaron que funcionaban a través de la conmutación eléctrica en monocapas de moléculas orientadas entre dos electrodos metálicos, fueron reportados por Chen *et al.* [11] en 1999. En esta publicación se menciona que una molécula basada en benceno que contiene grupos amina y nitro podría exhibir biestabilidad con curva I-V de tipo N, concluyendo que el cambio en la conductividad fue debido a un proceso de reducción de dos etapas en la molécula. La primera reducción suministra un

exceso de electrones, proporcionando un portador de carga para el flujo de electrones y, por lo tanto, una alta conductividad. Si se aumenta el voltaje, se lleva a cabo un segundo paso de reducción, y esto conduce a una baja conductividad debido al bloque de corriente en el sistema.

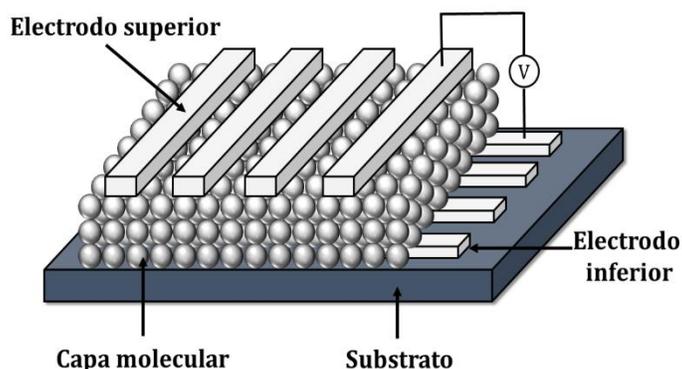


Figura 2.6.- Ilustración esquemática de la estructura de un dispositivo de memoria molecular.

2.3.2 Dispositivos de memoria poliméricos

A lo largo de los últimos años, los polímeros han atraído un gran interés como resultado del surgimiento de una nueva clase de memorias no volátiles. En una memoria polimérica, una capa compuesta de moléculas y/o nanopartículas en una matriz polimérica orgánica, se intercala entre una serie de electrodos superiores e inferiores, como se ilustra en la [Figura 2.7](#). Por otra parte, la memoria polimérica posee varias ventajas importantes en términos de fabricación y estabilidad del dispositivo, debido a su excelente capacidad de formación de película y estabilidad mecánica y térmica [12]. Una memoria a base de silicio no es posible construirla en menos espacio, pero es posible para la memoria a base de polímeros. Ling *et al.*[13] mencionan que los materiales poliméricos tienen una estructura simple, capacidad de lectura y escritura libre, mejor escalabilidad, capacidad de apilamiento 3D, potencial de bajo costo y gran capacidad de almacenamiento de datos. Adicionalmente, revelaron que una memoria de polímero almacena información de una manera totalmente diferente a la de los dispositivos de memoria basados en silicio. En lugar de codificar "0" y "1" a partir del número de cargas almacenadas en una celda, una memoria de polímero almacena los datos en función de una alta y baja conductividad mientras responde a un voltaje aplicado.

Entre la gran cantidad de tecnologías de memoria emergentes, la memoria de polímeros es la tecnología líder. Esto se debe principalmente a su capacidad de expansión en el espacio 3D [14], ya que la mayoría de los polímeros son materiales orgánicos que consisten en largas cadenas de moléculas individuales. La conductividad de la capa orgánica se cambia aplicando un voltaje a través de la celda de memoria, lo que permite que se almacenen bits de datos en la celda de la memoria polimérica. Cuando la celda de la memoria polimérica se vuelve eléctricamente conductora, los electrones se pueden inyectar y transferir al realizar mediciones I-V. Incluso el polímero se considera un material "inteligente" debido a que el propio material posee capacidad de conmutación y almacenamiento de carga. Esto abrirá tremendas oportunidades en el mundo de la electrónica, donde los materiales de memoria hechos a medida representan un territorio desconocido. La no volatilidad y otras características se integran a nivel molecular y ofrecen ventajas muy altas en términos de costo. Pero convertir las memorias poliméricas en un producto comercial no sería fácil. Las tecnologías de memoria compiten no solo por la capacidad de almacenamiento sino también por la velocidad, el consumo de energía y la confiabilidad.

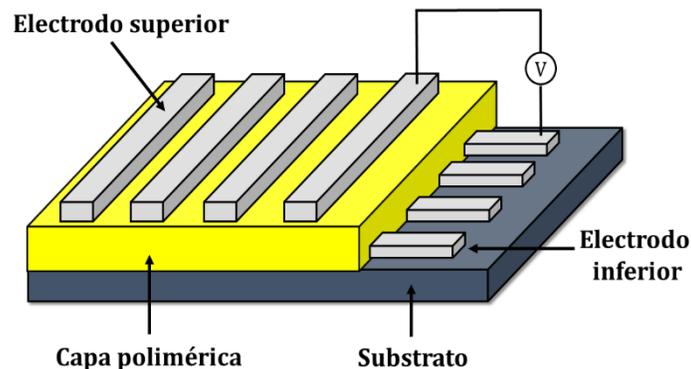


Figura 2.7.- Ilustración esquemática de la estructura de un dispositivo de memoria polimérica.

2.3.3 Dispositivos de memoria híbridos orgánico/inorgánico

Los nanocompuestos híbridos orgánicos/inorgánicos funcionales proporcionan una frontera para funciones únicas con aplicaciones prometedoras en dispositivos de memoria no volátil. La ventaja de los materiales híbridos es que estos muestran propiedades mecánicas similares a los materiales orgánicos regulares y poseen una excelente funcionalidad proveniente de la contraparte inorgánica [1]. Una estructura típica para un dispositivo de memoria híbrido no volátil orgánico/inorgánico consiste en moléculas orgánicas compuestas: capa de nanopartículas de metal/semiconductor intercalada entre dos electrodos metálicos (Figura 2.8). El área del dispositivo se define por la superposición entre los electrodos superior e inferior; por lo tanto, se puede lograr fácilmente una densidad de memoria muy alta mediante el uso de conjuntos de barras cruzadas (crossbar). Se han reportado fabricaciones de memorias no volátiles estructuradas de una sola capa basadas en varios nanocompuestos híbridos orgánicos/inorgánicos. Los materiales inorgánicos utilizados en estas memorias incluyen nanopartículas semiconductoras (ZnO, CdSe, Si, CuO, etc.) y nanopartículas metálicas (Au, Ag, FeNi, etc.) [15]. Una de las principales ventajas de un dispositivo de memoria no volátil basado en nanocompuestos híbridos es la posibilidad de realizar memorias flexibles a un costo de fabricación extremadamente bajo. Estos dispositivos híbridos pueden procesarse a bajas temperaturas y, por lo tanto, se consideran uno de los tipos más importantes de componentes de almacenamiento de información para futuras aplicaciones de dispositivos electrónicos flexibles/portátiles [16].

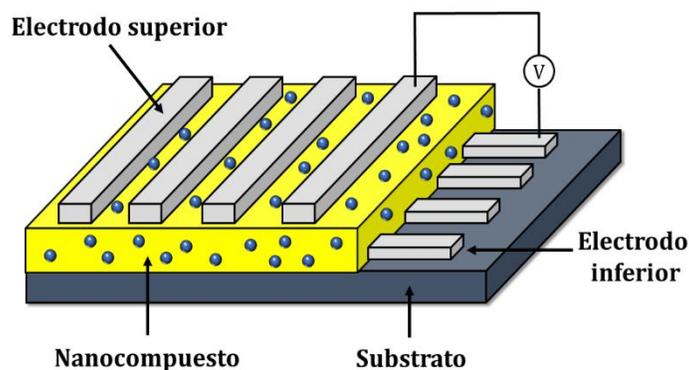


Figura 2.8.- Ilustración esquemática de la estructura de un dispositivo de memoria híbrida.

2.4 Mecanismos de transporte de carga

Los dispositivos de memoria resistivos se basan en los cambios de conductividad en un material activo que se produce al aplicar un voltaje. Dado que la conductividad es esencialmente un producto de la concentración del portador y la movilidad de la carga, tal respuesta puede ser inducida por un cambio en la concentración del portador y/o un cambio en la movilidad de la carga [17]. La conducción en los polímeros se explica normalmente por la generación del portador de carga intrínseca y la inyección del portador de carga de los contactos en un alto campo eléctrico. En la memoria resistiva, se piensa que la inyección de carga de los electrodos a los polímeros es más común. Se han utilizado mecanismos de conducción bien establecidos (Tabla 2.1) [18], los cuales se explican a continuación.

2.4.1 Emisión Schottky

La emisión Schottky o emisión termiónica, que tiene lugar cuando los electrones se excitan térmicamente y pueden cruzar la barrera de energía entre el electrodo y el material aislante, por lo tanto, los electrones pasan a la banda de conducción de la capa aislante [19]. Por lo tanto, la emisión Schottky es un mecanismo de conducción que está limitado por el contacto, por lo que la corriente está limitada por la emisión termiónica sobre la barrera entre el electrodo y el material aislante [12].

2.4.2 Efecto túnel Fowler-Nordheim y túnel directo

La tunelización de electrones en el mecanismo de tunelización de Fowler-Nordheim implica la tunelización de ondas de un electrón a través de una barrera triangular redondeada o exacta [12]. Hay dos estados en este mecanismo que son, en primer lugar, cuando el electrón en la condición localizada donde no se está aplicando voltaje y, por lo tanto, hay niveles de energía planos y, en segundo lugar, cuando el electrón no está muy localizado y es una onda viajera como resultado de la aplicación de voltaje que provoca un cambio en los niveles de energía. En referencia a este último, los electrones se emiten desde el electrodo de metal a la banda de conducción. Cuando se aplica un alto campo eléctrico, la naturaleza de la

banda de conducción es triangular y se realizan túneles de Fowler-Nordheim. Es importante tener en cuenta que, en este mecanismo, cuanto mayor sea el voltaje aplicado, mayor será la probabilidad de que se realicen túneles y se reduzca el ancho de la barrera de energía. Con la tunelización directa, donde también se realiza la tunelización a través del material, el mecanismo es a través de una barrera cuadrada. Además, es más probable que la tunelización directa sea el mecanismo de conducción donde el material es inferior a 3 nm [20], a diferencia de la tunelización de Fowler-Nordheim que tendría lugar con un material más grueso.

2.4.3 Efecto Poole-Frenkel

El efecto Poole-Frenkel es la forma en que un aislante conduce la electricidad. Los electrones se moverán lentamente a través de un material aislante porque quedarán atrapados en sitios de trampa. Cuando el electrón tiene suficiente energía térmica, como resultado de la aplicación de un campo eléctrico, se liberará del estado atrapado localizado, o banda de valencia y se moverá a la banda de conducción permitiendo que la conducción tenga lugar. El efecto Poole-Frenkel describe cómo el electrón no requiere mucha energía térmica para entrar en la banda de conducción debido a que parte de la energía que se requiere proviene del efecto de atracción del campo eléctrico, por lo tanto, no requieren una gran fluctuación térmica [18].

2.4.4 Corriente limitada por carga espacial

Dentro del mecanismo de conducción limitado por carga espacial, la corriente se produce a través de portadores de carga inyectados desde el electrodo, donde no se puede encontrar carga compensadora en el aislante. La evidencia de este tipo de mecanismo de conducción es una característica cuadrática de la curva de histéresis de corriente-voltaje (I-V). Específicamente, para el mecanismo de corriente limitada por carga espacial (SCLC, por sus siglas en inglés Space Charge Limited Current) controlado atrapado hay tres partes que son la región óhmica ($I \propto V$), la región de ley cuadrada de Child ($I \propto V^2$) y, por último, el aumento pronunciado en la región de campo alto [18]. Es posible identificar el mecanismo de SCLC donde se observa una conducción óhmica en un campo bajo, después de lo cual se

observa una dependencia de la ley de potencia en un campo alto, y en este régimen de campo bajo, el mecanismo de conducción es el resultado de electrones libres que han sido generados térmicamente [19]. Cuando el campo se vuelve más alto que el voltaje de la ley cuadrada, la cantidad de electrones inyectados desde el electrodo excede la concentración de equilibrio y, por lo tanto, dominará la conducción [19].

2.4.5 Conducción iónica y óhmica

La conducción iónica implica el movimiento de iones como resultado del campo eléctrico aplicado, específicamente, las impurezas iónicas se mueven a través del material activo donde se aplica un campo eléctrico alto. La conducción óhmica se atribuye a los electrones móviles que son el resultado de la excitación térmica a altas temperaturas [21].

Tabla 2.1.- Procesos básicos de conducción en aislantes [18].

Mecanismos de conducción	Expresión de densidad de corriente	Dependencia de voltaje
Emisión Schottky	$J \propto T^2 \exp \left[\frac{-q \left(\varphi - \sqrt{\frac{qV}{4d\pi\epsilon}} \right)}{kT} \right]$	$\ln(J) \sim 2\beta V^{\frac{1}{2}}$
Efecto Túnel Fowler-Nordheim	$J \propto V^2 \exp \left[\frac{-4d\sqrt{2m}(\varphi)^{\frac{3}{2}}}{3qhV} \right]$	$\ln \left(\frac{J}{V^2} \right) \sim \frac{\alpha}{V}$
Túnel directo	$J \propto \frac{V}{d} \exp \left[\frac{-2d\sqrt{2m\varphi}}{h} \right]$	$J \sim V$
Efecto Poole-Frenkel	$J \propto V \exp \left[\frac{-q \left(\varphi - \sqrt{\frac{qV}{4d\pi\epsilon}} \right)}{kT} \right]$	$\ln(J) \sim \ln(V)\beta$
Corriente limitada por carga espacial	$J \propto \frac{9\epsilon_i\mu V^2}{8d^3}$	$J \sim V^2$
Conducción iónica	$J \propto \frac{V}{T} \exp \left(\frac{-\Delta E_{ai}}{kT} \right)$	$J \sim V$
Conducción óhmica	$J \propto V \exp \left(\frac{-\Delta E_{ae}}{kT} \right)$	$J \sim V$

φ = altura de la barrera, V = campo eléctrico, T = temperatura, ϵ = permitividad del aislante, m = masa efectiva, ΔE_{ae} = energía de activación de electrones, ΔE_{ai} = energía de activación de iones, d = espesor del aislante, q = carga y μ = movilidad del portador.

2.5 Mecanismos de conducción en dispositivos de memoria orgánicos resistivos

Se ha dedicado una gran cantidad de investigación a la comprensión de los fenómenos de conmutación asociados con estos dispositivos. Aunque el tema sigue siendo controvertido, los investigadores han propuesto varios mecanismos de cambio basados en simulaciones teóricas, resultados experimentales y técnicas analíticas avanzadas para explicar la transición de la conductividad. En este apartado, se resumen los mecanismos de conmutación más utilizados en los dispositivos de memoria orgánicos resistivos, los cuales son: conducción filamentaria, cargas espaciales y trampas, efectos de transferencia de carga y cambios conformacionales.

2.5.1 Conducción filamentaria

La conmutación eléctrica en polímeros aislantes se debe principalmente a la formación de vías de conducción de filamentos. Como definición general, se denomina fenómeno de conducción “filamentaria” en el momento en el que la corriente del estado de alta conductividad está altamente localizada en un área pequeña de la celda de memoria. Si se forma un filamento en el material, la corriente inyectada será insensible al área de la celda de memoria. Esto se debe al hecho de que la dimensión del filamento es mucho menor en comparación con el área del dispositivo [1].

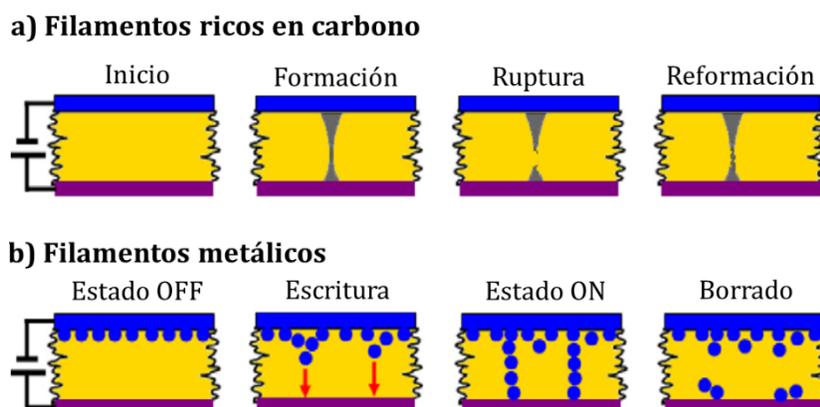


Figura 2.9.- Ilustración esquemática de la formación de a) filamentos ricos en carbono y b) filamentos metálicos, y los efectos de conmutación relevantes [9].

Dos tipos de conducción filamentaria han sido ampliamente reportados hasta ahora (Figura 2.9). Uno de ellos es la formación de filamentos ricos en carbono causado por la degradación local de la película de polímero [22]–[25]. Esto se observa comúnmente en los polímeros aislantes. Los filamentos pueden formarse mediante un proceso de dos etapas como sigue. La ruptura inicial de la película por el campo eléctrico externo produce un área rica en carbono que rodea un vacío central. En el segundo paso, una ruptura adicional produce filamentos de carbono estrechos y altamente conductores que unen los dos electrodos. Por lo tanto, el cambio es una consecuencia de la formación, ruptura, y reformación de estos filamentos. A medida que el potencial supera el rango de voltajes de umbral, la corriente aumenta gradualmente a medida que más y más filamentos se reforman, o puede ocurrir un proceso de activación de inter-filamento, lo que produce un aumento repentino de la corriente. Se puede decir que el voltaje de umbral para un filamento dado dependerá de la longitud de su sección rota. Esto significa que, si un filamento se destruye completamente, entonces el voltaje de umbral requerido para reformar el filamento será una función del espesor de la película. Por otro lado, si solo se rompe una pequeña sección en un punto débil dentro de un filamento, el voltaje de umbral dependerá de la longitud de esta sección y, por lo tanto, será independiente del espesor de la película [23].

El otro mecanismo es la formación de filamentos metálicos por difusión local, migración o pulverización (sputtering) de electrodos a través de películas de polímero [25], [26]. El evento básico que ocurre durante el proceso de conmutación es la formación, ruptura y reformación de estos filamentos, que son los mismos eventos que ocurren en la formación de filamentos de carbono.

2.5.2 Cargas espaciales y trampas

La conductividad eléctrica intrínseca de los materiales orgánicos y polímeros es mucho más baja que la de los metales. Cuando el contacto del electrodo con la película es óhmico, los portadores de carga se inyectarán fácilmente desde el electrodo a la película delgada orgánica y se acumularán cerca de la interfaz para formar una acumulación de carga espacial. La repulsión mutua entre cargas

individuales impide que las cargas totales se inyecten en la capa activa orgánica, y la corriente resultante se denomina corriente limitada por carga espacial (SCLC) [27]. Todos los contactos óhmicos no siempre forman la corriente limitada por carga espacial. La razón de la aparición de esta, es la diferencia en la movilidad del electrodo a la capa orgánica activa. En la [Figura 2.10](#), se presenta como ejemplo un dispositivo de Al/poliestireno (PS)+AuNPs/Al, que mostró efecto de memoria resistiva, dónde se muestra una representación esquemática para explicar el mecanismo de conducción. En (i) a bajos voltajes, la corriente se debe a los portadores libres generados térmicamente y muestra una dependencia de voltaje lineal. En (ii) al tener un campo eléctrico de mayor aplicación, los portadores inyectados en el dieléctrico provienen de un proceso termiónico a través de la barrera [28], que muestra una dependencia de V^2 . En (iii) con un aumento adicional del voltaje aplicado, además de la emisión termiónica, también puede ocurrir la tunelización de Fowler-Nordheim. El número de portadores inyectados, aumenta rápidamente y las trampas están casi llenas. Por lo tanto, la corriente tiene una dependencia exponencial del voltaje en lugar de dependencia de V^2 [28]. En (iv), la última etapa con el voltaje aplicado más alto, las trampas están completamente llenas y las características I-V siguen un modelo de corriente limitada por carga espacial lleno de trampas.

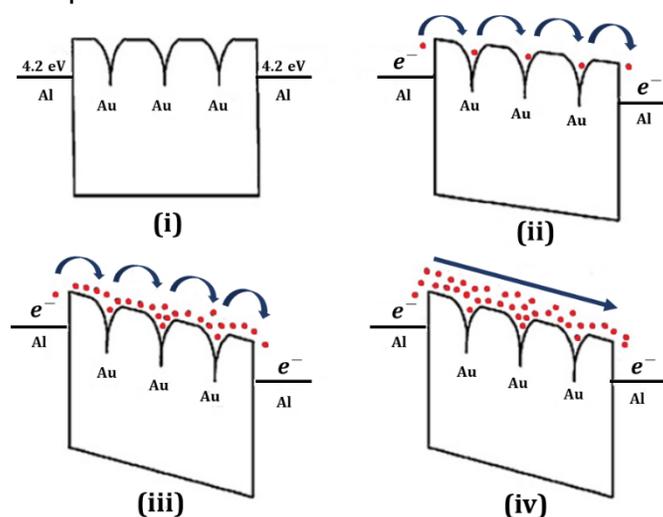


Figura 2.10.- Representación esquemática de los diagramas de bandas para el mecanismo de transporte de corriente limitada por carga espacial con llenado de trampas [28].

En la [Figura 2.11](#) se muestra una curva bipolar I-V obtenida experimentalmente y su gráfica logarítmica, para investigar el transporte de carga y el posible mecanismo de conmutación en dispositivos de memoria. En la región a) de bajo voltaje, la pendiente de la gráfica logarítmica de la curva I-V ([ver Figura 2.11.-b](#)) es aproximadamente 1 en todos los dispositivos de memoria orgánica. Esto se ajusta al comportamiento óhmico típico inducido por portadores libres generados térmicamente. En la siguiente región b), se encuentra que la corriente limitada por carga espacial de captura limitada se ajusta bien a la curva I-V de todos los dispositivos de memoria. En el modelo de conducción de corriente limitada por carga espacial, la densidad de corriente J se puede describir como: $J \propto d \left(\frac{V}{d^2}\right)^m$, donde V , d y m son el voltaje aplicado, el espesor de la muestra y el parámetro de ajuste, respectivamente. Si el aislante es ideal, lo que significa que no hay portadores libres en equilibrio ni trampas en bulto, m es igual a 2. Por otra parte, en materiales extrínsecos que contienen trampas, se han informado valores de 2 a 11. En la región c) el número de portadores inyectados en la capa activa es significativamente mayor en este rango de voltaje, y los datos I-V, por consiguiente, siguen una corriente limitada de carga espacial (SCLC) típica con un modelo de trampa, que se conoce como el mecanismo de corriente limitada de carga atrapada. Después de la transición a un estado ON, en la región d), la curva I-V puede ajustarse bien usando el modelo de corriente óhmica. Esta región a su vez consistiría en un régimen de corriente limitada por carga espacial libre de trampas en el que el flujo de corriente no se interrumpe desde los sitios de trampa en la capa activa, ya que todas las trampas ya se han llenado en las regiones b) y c). Por lo tanto, la corriente en el estado ON puede fluir a través de una ruta de conducción local, como un filamento metálico que actúa como una resistencia con una baja resistividad [29], [30].

Cuando un material de memoria no tiene movilidad o es pobre, numerosos factores pueden contribuir al fenómeno de corriente limitada por carga espacial: inyección de electrones u huecos desde el electrodo, presencia de dopantes ionizados en las regiones de agotamiento interfacial y acumulación de iones móviles en la interfaz electrodo/material orgánico [29], [31].

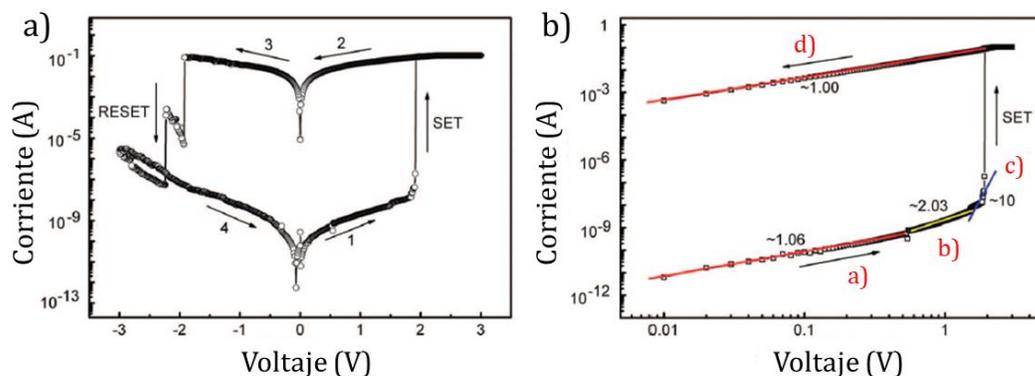


Figura 2.11.- a) Curva I-V típica de dispositivos de memoria bipolar. b) Gráfica log-log de la corriente en función del voltaje aplicado para a) [31].

2.5.3 Efectos de transferencia de carga

La transferencia de carga se puede explicar como un proceso de transferencia parcial de carga electrónica desde el donante (D) a la fracción aceptora (A) en el sistema de electrones D-A aplicando un voltaje adecuado, que puede dar lugar a un fuerte aumento en la conductividad [33]. Con el fin de obtener una mejor comprensión de los mecanismos de conmutación, varios métodos de estudio, como los cálculos de la teoría del funcional de la densidad (o DFT, por sus siglas en inglés, Density Functional Theory), los espectros de absorción ultravioleta-visible (UV/Vis), los espectros de fluorescencia in situ y las técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM), se pueden utilizar para investigar y explicar el fenómeno de transferencia de carga [34]–[37]. Se anticipa que la transferencia de carga se produzca con mayor frecuencia en polímeros D-A [38], [39]. Los comportamientos de memoria basados en los polímeros D-A pueden ajustarse adecuadamente mediante la modificación de las estructuras del polímero. Al ajustar la capacidad de donar o aceptar electrones de los polímeros D-A, se pueden lograr diferentes comportamientos de memoria [40]. El fuerte momento dipolar en un polímero también es beneficioso para mantener el estado de la transferencia de carga conductora, lo que generalmente conduce a un comportamiento de memoria no volátil (Figura 2.12). De lo contrario, el estado de la transferencia de carga conductora no es estable después de eliminar el campo eléctrico y se observará una característica de memoria volátil si el momento dipolar no es lo suficientemente fuerte.

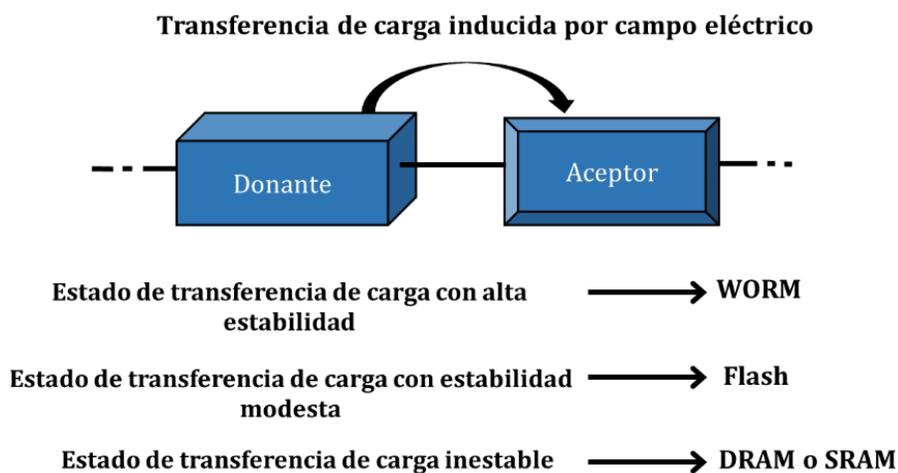


Figura 2.12.- Mecanismo de transferencia de carga inducida por la aplicación de un campo eléctrico [3].

2.5.4 Cambios conformacionales

La conformación espacial de un material puede afectar significativamente a la distribución de la densidad de electrones dentro de la macromolécula y/o la conjugación π del sistema, controlando así eficazmente la conductividad eléctrica del material. La biestabilidad eléctrica que surge de los cambios conformacionales inducidos por un campo eléctrico se ha informado en materiales orgánicos y poliméricos [41], [42]. Algunos polímeros no conjugados que contienen grupos carbazol en la cadena lateral, como los derivados de poli (N-vinylcarbazole) (PVK), pueden presentar cambios conformacionales inducidos eléctricamente entre una estructura regiorandom (describe una macromolécula de algún polímero la cual se encuentra desordenada) y una estructura regioregular (describe un polímero en el que cada unidad de repetición se deriva del mismo isómero del monómero) (Figura 2.13), lo que resulta en la variación del estado de conductividad. A través de la modificación racional de las estructuras de polímeros y el ajuste de los cambios conformacionales, se pueden realizar excelentes rendimientos de memoria resistiva [3].



Figura 2.13.- Mecanismo de cambio conformacional inducido por la aplicación de un campo eléctrico [3] .

2.6 Electroformado

En la conmutación resistiva, es necesario un proceso de tratamiento previo para activar la conmutación en un material resistivo. Este proceso se denomina "electroformado" o simplemente "formado". Se cree que la electroformación en la conmutación resistiva conduce a la creación de filamentos conductores en la matriz aislante. Este electroformado puede tener algunos aspectos similares al significado tradicional de electroformado (Figura 2.14). Por ejemplo, ambos procesos de electroformado crean objetos eléctricamente conductores. Además, ambos procesos implican la transferencia de electrones a través de iones, es decir, reacciones redox. Lo que más distingue fundamentalmente al electroformado en el cambio resistivo del tradicional, es que la reversibilidad entre la formación y la ruptura es crítica en el electroformado para el cambio resistivo, mientras que el electroformado tradicional sólo se refiere a la formación de estructuras metálicas [43].

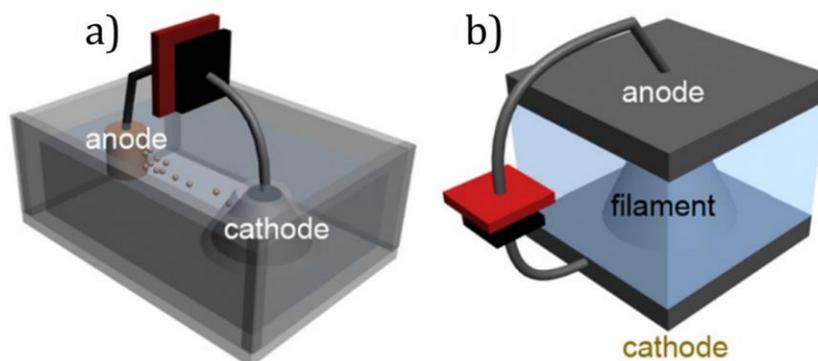


Figura 2.14.- Ilustración esquemática de a) electroformado tradicional y b) electroformado en conmutación resistiva [43].

Para electroformar un dispositivo prístino, se debe aplicar un alto voltaje eléctrico a la celda. Esto se puede hacer simplemente aplicando un voltaje o una corriente a la celda. El alto voltaje eléctrico conduce a la formación de filamentos conductores y la consiguiente disminución de la resistencia de la celda en varias órdenes de magnitud. Considerando que se realiza la electroformación en una celda de conmutación prístina utilizando una fuente de voltaje, por ejemplo, un voltaje constante y un barrido de voltaje. Una gran disminución en la resistencia de la celda a un cierto voltaje (voltaje de electroformación) lleva a un gran aumento en la disipación de energía, y la disipación de energía fácilmente se sale de control. En consecuencia, esto puede resultar en la destrucción de la celda (ruptura dieléctrica). Por fortuna, la mayoría de las fuentes de voltaje comerciales brindan una función de corriente de saturación (CC o Current Compliance) que puede controlar la corriente máxima de saturación permitida a través de la celda. Por lo tanto, se puede evitar la ruptura dieléctrica programando una corriente de saturación adecuada. La ruptura dieléctrica difiere del proceso de electroformado en el sentido de que conduce a una disminución permanente de la resistencia, por lo que es imposible volver a un estado de alta resistencia [43].

Para ejemplificar este proceso en dispositivos de memoria orgánico resistivos, Wang *et al.* [44] reportó la fabricación de un dispositivo de memoria con estructura Si/Al/PEDOT:PSS/Cu, requiriendo un proceso de electroformado con alto voltaje (> 3 V) para activar el comportamiento de conmutación, cómo se muestra en la [Figura 2.15.-a](#). Durante el proceso de electroformado, requirió una corriente de saturación de 1 mA para evitar la ruptura de los dispositivos de memoria. En la [Figura 2.15.-b](#) se muestra la curva de histéresis I-V después del proceso de electroformado, mostrando comportamiento de conmutación eléctrica bipolar.

De la [Figura 2.15.-b](#) en el paso 1, el voltaje es escaneado de 0 a 2 V produciendo un aumento abrupto de la corriente a un voltaje de 0.94 V, que se denomina proceso de inicio (SET), que puede funcionar como un proceso de escritura. Durante el proceso de inicio, también requirieron una corriente de saturación de 1 mA. En el paso 2, el voltaje es escaneado nuevamente desde 2 a

0 V durante el cual el dispositivo permaneció en un estado de baja resistencia. En el paso 3, mientras se barre el voltaje a -0.6 V, se observa un proceso de reinicio (RESET) opuesto, que puede funcionar como un proceso de borrado para el dispositivo. En el paso 4, los dispositivos de memoria permanecen en un estado de alta resistencia cuando el voltaje se vuelve a escanear de -1.5 a 0 V.

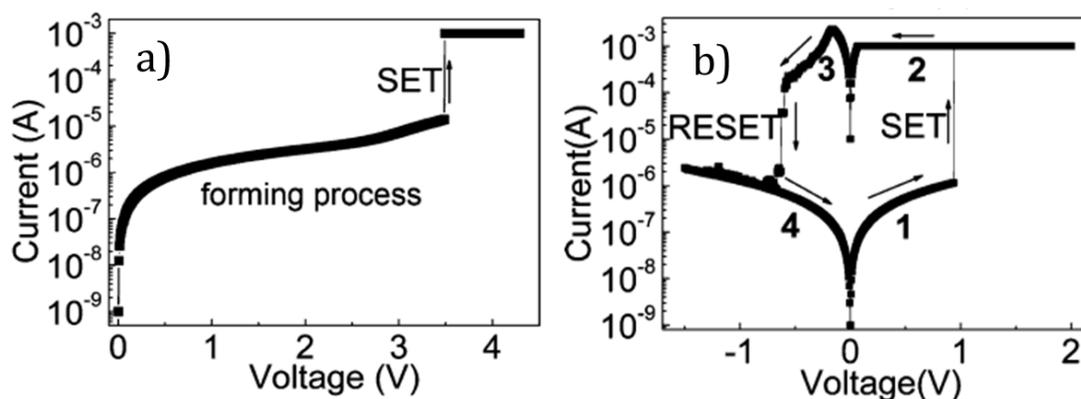


Figura 2.15.- a) Proceso de electroformado con alto voltaje y con una corriente de saturación de 1 mA. b) Curva I-V típica para los dispositivos después del proceso de formado. La corriente se representa en escala semilogarítmica [44].

2.7 Aplicaciones de memorias orgánicas resistivas

Con el desarrollo de materiales de memoria de alto rendimiento, el desarrollo de dispositivos de memoria para aplicaciones reales se vuelve importante. Estos desarrollos de dispositivos incluyen aumentar la capacidad de almacenamiento de datos, brindar funcionalidad mecánica y mejorar el proceso de fabricación del dispositivo. En esta sección, aprovechando las ventajas de los materiales orgánicos, como la capacidad de procesamiento y la flexibilidad de la solución, se presentará el desarrollo reciente de los procesos de dispositivos de memoria para uso práctico.

2.7.1 Dispositivos tridimensionales

En 2010, Lee *et al.* [45] reportó la fabricación de un dispositivo de memoria resistiva de tres capas de 8×8 de barra transversal (crossbar) apilada tridimensional con cada celda de memoria que se puede controlar de forma independiente (Figura 2.16). Utilizaron un compuesto de poliimida (PI) y PCBM como elemento de memoria y un proceso simple de recubrimiento por spin-coating para depositar la capa activa. Este dispositivo mostró exitosamente el

funcionamiento del 83% de las celdas de memoria de las tres capas sin ningún mal funcionamiento, que podría mejorarse aún más mediante un proceso de fabricación más cuidadoso. El estudio mostró la posibilidad de un dispositivo de memoria orgánica altamente integrado con una densidad de celdas significativamente aumentadas desde un punto de vista arquitectónico. Si bien existen varios problemas al considerar el uso práctico de tales dispositivos de memoria altamente integrados, como el tamaño de la celda, problemas de corriente de fuga, etc., se están realizando simultáneamente numerosos estudios para superar estos problemas.

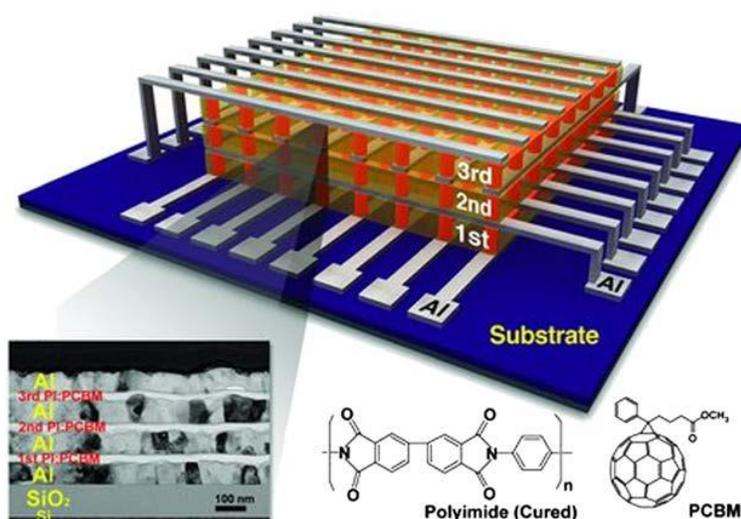


Figura 2.16.- Ilustración esquemática de un conjunto de memoria resistiva orgánica apilada en 3D. Se produjeron un total de 192 celdas de memoria (de color naranja) dentro de tres capas activas intercaladas entre pares de capas de electrodo de Al (como se muestra en el recuadro de la imagen TEM). Abajo a la derecha: las estructuras químicas de PI y PCBM utilizadas como material de memoria [45].

2.7.2 Dispositivos de pequeña escala y alta densidad

En 2011, Lee y colaboradores informaron sobre una unión de dispositivos de memoria de tamaño de $2\ \mu\text{m}$ y $100\ \text{nm}$ [46]. El material activo utilizado en estos dispositivos era la misma combinación de poliimida y PCBM que el utilizado en el dispositivo tridimensional (Figura 2.16). Para evitar daños a la capa activa orgánica subyacente en un tamaño de dispositivo tan pequeño por los procesos de solución requeridos en la litografía óptica convencional, se utilizó un método de transferencia de metal directo no acuoso para modelar el electrodo superior. El dispositivo con un

tamaño de unión de $2\ \mu\text{m}$ (Figura 2.17.- a) mostró características de conmutación estable con un alto rendimiento de celdas de memoria operativas (50 celdas de 64). Por otro lado, el dispositivo con escala de $100\ \text{nm}$ (Figura 2.17.-b) mostró una reducción notable en el nivel de corriente ON con un rendimiento pobre de la celda operativa. Esto se atribuye a la disminución en el área de unión del dispositivo y la alta sensibilidad a la suavidad de la superficie de cada componente (substrato, electrodo inferior, material activo y electrodo superior). Se cree que este problema puede resolverse mediante la incorporación de una capa de planarización (superficie lisa).

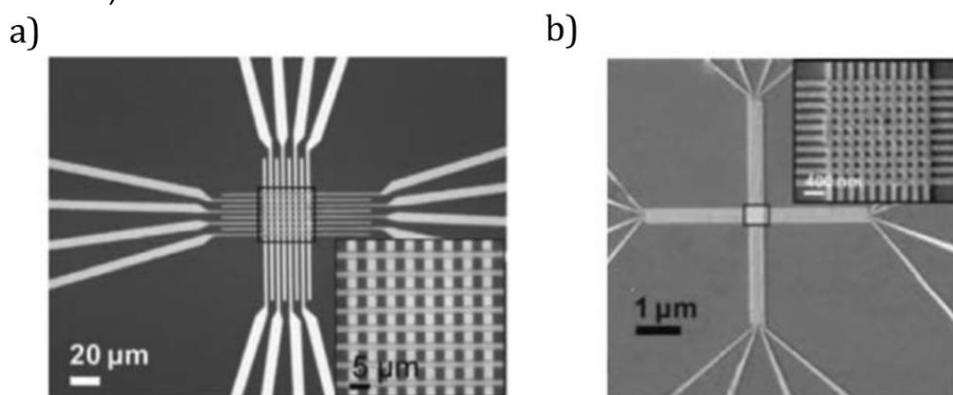


Figura 2.17.- a) Imagen óptica de dispositivos de memoria orgánica en una estructura crossbar de 8×8 de escala de $2\ \mu\text{m}$. b) Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de dispositivos de memoria orgánica a escala de $100\ \text{nm}$ en una estructura crossbar de 8×8 . [46].

2.7.3 Dispositivos de memoria flexibles

Se requiere flexibilidad para futuras aplicaciones electrónicas, como la electrónica plegable y estirable. Se ha concebido y aplicado una variedad de tecnologías para lograr flexibilidad en la electrónica orgánica e inorgánica, y se están desarrollando nuevos conceptos. En particular, la evolución de las aplicaciones electrónicas flexibles que requieren componentes de almacenamiento de información ha avanzado en la investigación de dispositivos de memoria flexibles. De hecho, el uso de memorias flexibles basadas en materiales orgánicos es importante debido a su simplicidad, bajos costos de fabricación y flexibilidad.

Como una prometedora tecnología de memoria no volátil, Jeong *et al.* [47] desarrolló un dispositivo de memoria basado en óxido de grafeno (GO, por sus

siglas en inglés Graphene Oxide) utilizando un método simple de recubrimiento por spin coating en un sustrato flexible. Este dispositivo mostró un rendimiento de memoria confiable. En la [Figura 2.18.-a](#) se muestra una estructura de memoria de barra cruzada de 5x5 con películas de GO intercaladas entre electrodos de Al sobre un sustrato de polietersulfona flexible (PES). El dispositivo flexible Al/GO/Al/PES mostró comportamientos de conmutación resistiva bipolar ([Figura 2.18.-b](#)). Los autores propusieron que la conmutación bipolar en dichos dispositivos Al/GO/Al podría estar asociada con la formación y ruptura de filamentos conductores en la barrera aislante en la interfaz superior y no en toda la película de GO [32], [48].

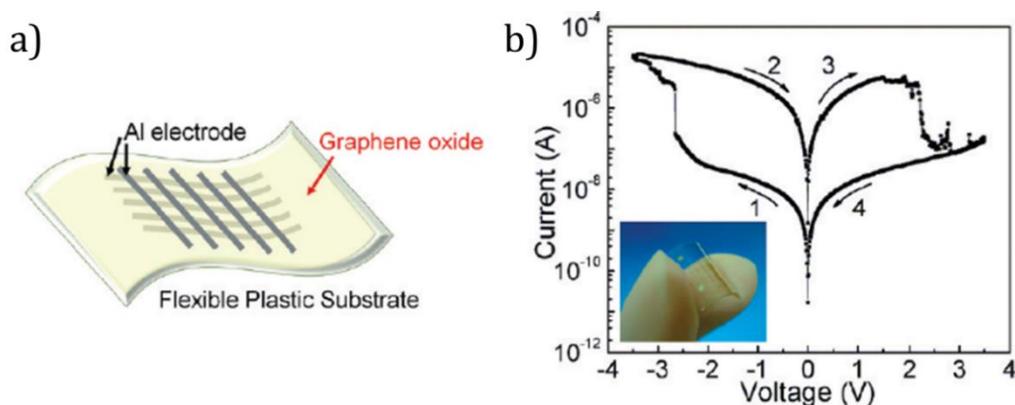


Figura 2.18.- a) Ilustración esquemática de un dispositivo de crossbar flexible basado en GO. b) Curva I-V típica de un dispositivo Al/GO/Al/PES trazada en una escala semilogarítmica. Las flechas indican la dirección de barrido de voltaje. El recuadro de la izquierda es una imagen real de un dispositivo [47].

2.8 Referencias

- [1] T. Kurosawa, T. Higashihara, and M. Ueda, "Organic resistor memory devices," in *Electrical Memory Materials and Devices*, W.-C. Chen, Ed. Taipei, Taiwan: The Royal Society of Chemistry, 2016, pp. 54–100.
- [2] T. Kurosawa, T. Higashihara, and M. Ueda, "Polyimide memory: a pithy guideline for future applications," *Polym. Chem.*, vol. 4, no. 1, pp. 16–30, 2013.
- [3] W. P. Lin, S. J. Liu, T. Gong, Q. Zhao, and W. Huang, "Polymer-based resistive memory materials and devices," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 4, pp. 570–606, 2014.
- [4] F. Pan, C. Chen, Z. Wang, Y. Yang, J. Yang, and F. Zeng, "Nonvolatile resistive switching memories-characteristics, mechanisms and challenges," *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 20, pp. 1–15, 2010.
- [5] Q. Chen, H. Bai, and G. Shi, "Memory devices based on organic electric bistable materials," *Chinese Sci. Bull.*, vol. 52, no. 15, pp. 2017–2023, 2007.
- [6] D. Prime and S. Paul, "Overview of organic memory devices," *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 367, no. 1905, pp. 4141–4157, 2009.
- [7] F. Verbakel, "Resistive switching in polymer-metal oxide diodes for electronic memory applications," Ph.D. dissertation, Eindhoven University of Technology, Holland, 2008.
- [8] Q. D. Ling, D. J. Liaw, E. Y. H. Teo, C. Zhu, D. S. H. Chan, E. T. Kang, and K. G. Neoh, "Polymer memories: bistable electrical switching and device performance," *Polymer (Guildf.)*, vol. 48, no. 18, pp. 5182–5201, 2007.
- [9] Q. D. Ling, D. J. Liaw, C. Zhu, D. S. H. Chan, E. T. Kang, and K. G. Neoh, "Polymer electronic memories: materials, devices and mechanisms," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, no. 10, pp. 917–978, 2008.
- [10] A. Kiazadeh and H. Gomes, "Molecular, polymer and hybrid organic memory devices (OMDs)," in *Advances in Non-Volatile Memory and Storage Technology*, 1s Edition., Y. Nishi, Ed. Woodhead Publishing Limited, 2014, pp. 401–414.
- [11] J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, and J. M. Tour, "Large on-off ratios and negative differential resistance in a molecular electronic device," vol. 286, no. 5444, pp. 1550–1552, 1999.
- [12] A. Prakash, J. Ouyang, J. L. Lin, and Y. Yang, "Polymer memory device based on conjugated polymer and gold nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 5, 2006.
- [13] Q. D. Ling, S. L. Lim, Y. Song, C. X. Zhu, D. S. H. Chan, E. T. Kang, and K. G. Neoh, "Nonvolatile polymer memory device based on bistable electrical switching in a thin film of poly(N-vinylcarbazole) with covalently bonded C60," *Langmuir*, vol. 23, no. 1, pp. 312–319, 2007.
- [14] S. Möller, C. Periov, W. Jackson, C. Taussig, and S. R. Forrest, "A polymer/semiconductor write-once read-many-times memory," *Nature*, vol. 426, no. 6963, pp. 166–169, 2003.

- [15] S. H. Mir, L. A. Nagahara, T. Thundat, P. Mokarian-Tabari, H. Furukawa, and A. Khosla, "Review—organic-inorganic hybrid functional materials: an integrated platform for applied technologies," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 8, pp. B3137–B3156, 2018.
- [16] T. W. Kim, Y. Yang, F. Li, and W. L. Kwan, "Electrical memory devices based on inorganic/organic nanocomposites," *NPG Asia Mater.*, vol. 4, no. 6, pp. e18-12, 2012.
- [17] B. Cho, S. Song, Y. Ji, T. W. Kim, and T. Lee, "Organic resistive memory devices: performance enhancement, integration, and advanced architectures," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 15, pp. 2806–2829, 2011.
- [18] E. Lim and R. Ismail, "Conduction mechanism of valence change resistive switching memory: a survey," *Electronics*, vol. 4, no. 3, pp. 586–613, 2015.
- [19] O. Mitrofanov and M. Manfra, "Poole-Frenkel electron emission from the traps in AlGaIn/GaN transistors," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 11, pp. 6414–6419, 2004.
- [20] S. Wang, C. Huang, D. Lee, T. Tseng, T. Chang, S. Wang, C. Huang, D. Lee, and T. Tseng, "Multilevel resistive switching in Ti/CuxO/Pt memory devices," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, 2010.
- [21] Z. Alhalafi, "Bistability and electrical characterisation of two terminal non-volatile polymer memory devices," Ph.D. dissertation, De Montfort University, Leicester, UK, 2018.
- [22] H. K. Henisch, J. A. Meyers, R. C. Callarotti, and P. E. Schmidt, "Switching in organic polymer films," *Thin Solid Films*, vol. 51, no. 3, pp. 265–274, 1974.
- [23] L. F. Pender and R. J. Fleming, "Memory switching in glow discharge polymerized thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 8, pp. 3426–3431, 1975.
- [24] Y. Segui, B. Ai, and H. Carchano, "Switching in polystyrene films: Transition from on to off state," *J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 1, pp. 140–143, 1976.
- [25] P. O. Sliva, G. Dir, and C. Griffiths, "Bistable switching and memory devices," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 2, no. C, pp. 316–333, 1970.
- [26] H. Carchano, R. Lacoste, and Y. Segui, "Bistable electrical switching in polymer thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 19, no. 10, pp. 414–415, 1971.
- [27] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, and D. G. Lidzey, "Space-charge limited conduction with traps in poly(phenylene vinylene) light emitting diodes," *J. Appl. Phys.*, vol. 82, no. 12, pp. 6326–6342, 1997.
- [28] H. Lin, Z. Pei, Y. Chan, and S. Member, "Carrier transport mechanism in a nanoparticle-incorporated organic bistable memory device," vol. 28, no. 7, pp. 569–571, 2007.
- [29] S. H. Lee, S. H. Oh, Y. Ji, J. Kim, R. Kang, D. Khim, S. Lee, J. S. Yeo, N. Lu, M. J. Kim, H. C. Ko, T. W. Kim, Y. Y. Noh, and D. Y. Kim, "Side chains contributions to characteristics of resistive memory based on water-soluble polyfluorenes: Effects of structure and length of side pendant group," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 15, no. 6, pp. 1290–1298, 2014.

- [30] D. I. Son, T. W. Kim, J. H. Shim, J. H. Jung, D. U. Lee, J. M. Lee, W. Il Park, and W. K. Choi, "Flexible organic bistable devices based on graphene embedded in an insulating poly(methyl methacrylate) polymer layer," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 7, pp. 2441–2447, 2010.
- [31] D. I. Son, T. W. Kim, J. H. Shim, J. H. Jung, D. U. Lee, J. M. Lee, W. Il Park, and W. K. Choi, "Flexible organic bistable devices based on graphene embedded in an insulating poly(methyl methacrylate) polymer layer," *Nano Lett.*, 2010.
- [32] Y. C. Yang, F. Pan, Q. Liu, M. Liu, and F. Zeng, "Fully room-temperature-fabricated nonvolatile resistive memory for ultrafast and high-density memory application," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 4, pp. 1636–1643, 2009.
- [33] C. W. Chu, J. Ouyang, J. H. Tseng, and Y. Yang, "Organic donor-acceptor system exhibiting electrical bistability for use in memory devices," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 11, pp. 1440–1443, 2005.
- [34] Q. D. Ling, F. C. Chang, Y. Song, C. X. Zhu, D. J. Liaw, D. S. H. Chan, E. T. Kang, and K. G. Neoh, "Synthesis and dynamic random access memory behavior of a functional polyimide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 27, pp. 8732–8733, 2006.
- [35] Y. C. Lai, K. Ohshimizu, W. Y. Lee, J. C. Hsu, T. Higashihara, M. Ueda, and W. C. Chen, "Electrically bistable memory devices based on all-conjugated block copolythiophenes and their PCBM composite films," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 38, pp. 14502–14508, 2011.
- [36] Y. Q. Li, R. C. Fang, A. M. Zheng, Y. Y. Chu, X. Tao, H. H. Xu, S. J. Ding, and Y. Z. Shen, "Nonvolatile memory devices based on polyimides bearing noncoplanar twisted biphenyl units containing carbazole and triphenylamine side-chain groups," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 39, pp. 15643–15654, 2011.
- [37] B. Zhang, Y. L. Liu, Y. Chen, K. G. Neoh, Y. X. Li, C. X. Zhu, E. S. Tok, and E. T. Kang, "Nonvolatile rewritable memory effects in graphene oxide functionalized by conjugated polymer containing fluorene and carbazole units," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 17, no. 37, pp. 10304–10311, 2011.
- [38] C. J. Chen, H. J. Yen, W. C. Chen, and G. S. Liou, "Resistive switching non-volatile and volatile memory behavior of aromatic polyimides with various electron-withdrawing moieties," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 28, pp. 14085–14093, 2012.
- [39] B. Zhang, G. Liu, Y. Chen, C. Wang, K. G. Neoh, T. Bai, and E. T. Kang, "Electrical bistability and WORM memory effects in donor-acceptor polymers based on poly(N-vinylcarbazole)," *Chempluschem*, vol. 77, no. 1, pp. 74–81, 2012.
- [40] C. L. Liu and W. C. Chen, "Donor-acceptor polymers for advanced memory device applications," *Polym. Chem.*, vol. 2, no. 10, pp. 2169–2174, 2011.
- [41] D. He, H. Zhuang, H. Liu, H. Li, and J. Lu, "Adjustment of conformation change and charge trapping in ion-doped polymers to achieve ternary memory performance," *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 47, pp. 7883–7889, 2013.
- [42] D. Ala, M. Aguiar, J. A. Freire, and I. A. Hümmelgen, "Organic reversible switching devices for memory applications," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 14, pp. 1063–1066, 2000.

- [43] D. S. Jeong, R. Thomas, R. S. Katiyar, J. F. Scott, H. Kohlstedt, A. Petraru, and C. S. Hwang, "Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status," *Reports Prog. Phys.*, vol. 75, no. 7, 2012.
- [44] Z. Wang, F. Zeng, J. Yang, C. Chen, and F. Pan, "Resistive switching induced by metallic filaments formation through poly(3,4-ethylene-dioxythiophene):poly(styrenesulfonate)," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 1, pp. 447–453, 2012.
- [45] S. Song, B. Cho, T. W. Kim, Y. Ji, M. Jo, G. Wang, M. Choe, Y. H. Kahng, H. Hwang, and T. Lee, "Three-dimensional integration of organic resistive memory devices," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 44, pp. 5048–5052, 2010.
- [46] J. J. Kim, B. Cho, K. S. Kim, T. Lee, and G. Y. Jung, "Electrical characterization of unipolar organic resistive memory devices scaled down by a direct metal-transfer method," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 18, pp. 2104–2107, 2014.
- [47] 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, and S. Y. Choi, "Graphene oxide thin films for flexible nonvolatile memory applications," *Nano Lett.*, 2010.
- [48] M. Lee, S. Han, S. H. Jeon, B. H. Park, B. S. Kang, S. Ahn, K. H. Kim, C. B. Lee, C. J. Kim, I. Yoo, D. H. Seo, X. Li, J. Park, J. Lee, and Y. Park, "Electrical manipulation of nanofilaments in transition-metal oxides for resistance-based memory," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 4, pp. 1476–1481, 2009.

Capítulo 3

Materiales y técnicas de deposición y caracterización

3.1 Materiales empleados

3.1.1 Polímero semiconductor orgánico PEDOT:PSS

Los polímeros conductores son materiales prometedores para su uso en electrodos transparentes, así como capas conductoras debido a sus propiedades ópticas únicas, alta conductividad eléctrica, peso ligero, bajo costo, flexibilidad y excelente procesabilidad en la fabricación industrial. Entre los polímeros conductores, el poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS) es el material más prometedor debido a su facilidad de procesabilidad, su disponibilidad comercial, su alta transparencia óptica en luz visible, su baja rugosidad superficial, su buena resistencia mecánica, su excelente estabilidad térmica así como su excelente estabilidad atmosférica [1].

PEDOT es un polímero conductor que es insoluble en agua, por lo que posee un importante inconveniente para el procesamiento en soluciones [2]. El problema de la solubilidad de PEDOT se supera mediante la introducción de un polielectrolito soluble en agua, el poli (sulfonato de estireno) (PSS), que sirve como un contra agente compensador de carga y ayuda a dispersar las cadenas de PEDOT en agua durante la polimerización. La dispersión resultante de poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS) posee estabilidad coloidal superior. El PEDOT:PSS es una dispersión acuosa azul oscuro muy estable y fácil de procesar en la que los dos polímeros están unidos electrostáticamente [3]–[5]. La [Figura 3.1](#) muestra la estructura molecular de PEDOT:PSS y la representación esquemática de PEDOT dopado con PSS.

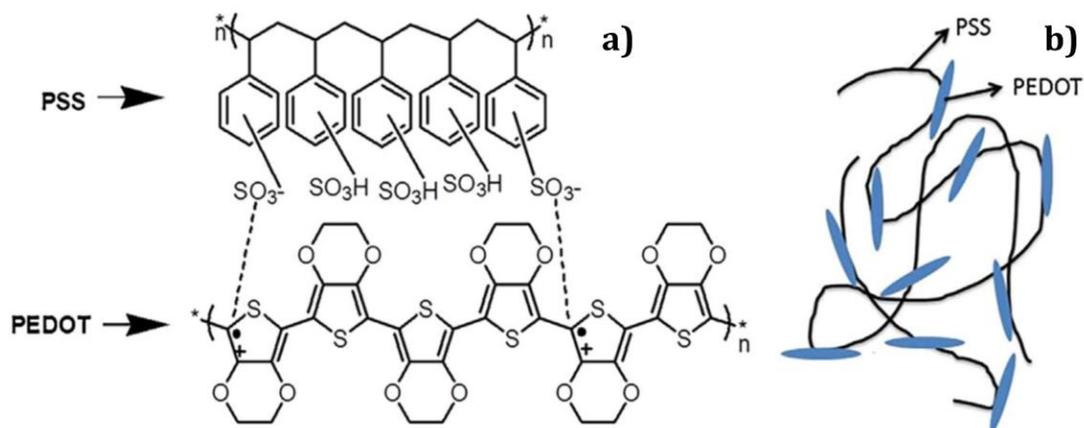


Figura 3.1.- a) Estructura química de PEDOT:PSS y b) Estructura esquemática de PSS dopado con PEDOT [6].

El PEDOT:PSS es el polímero conductor más exitoso en términos de aplicaciones prácticas. Su dispersión acuosa se comercializó por primera vez bajo el nombre comercial de Baytron® por Bayer AG, luego por H.C. Starck, y actualmente por Heraeus bajo el nombre comercial de Clevios™. Forma fácilmente una película delgada continua sobre sustratos rígidos o flexibles mediante diversas técnicas de procesamiento de soluciones que incluyen spin coating, doctor blade, recubrimiento por matriz de ranuras (slot die coating), deposición por pulverización, impresión por inyección de tinta, serigrafía, etc [7]. La deposición de PEDOT:PSS mediante spin coating ha demostrado ser una técnica de fácil acceso para obtener películas uniformes en un rango de espesor de 0 a 300 nm.

Este polímero generalmente se usa como recubrimiento antiestático y como capa de inyección de huecos en dispositivos orgánicos debido a su alta función de trabajo, su alta afinidad de huecos y por su buena transparencia [4]. Sin embargo, el PEDOT:PSS prístino, tal como es suministrado por el proveedor, tiene una baja conductividad (generalmente por debajo de 10 S/cm), la cual se atribuye a la naturaleza discontinua de la estructura polimérica que tiene granos de PEDOT pobremente interconectados [8]. Debido a todo esto, recientemente los esfuerzos sobre este polímero se han centrado en la mejora de la conductividad eléctrica de las películas hechas de PEDOT:PSS. La conductividad eléctrica de PEDOT:PSS se puede mejorar agregando una pequeña cantidad de disolventes tales como

dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), tetrahidrofurano (THF), glicerol y sorbitol a la solución acuosa de PEDOT:PSS [9], [10].

Otra forma de mejorar la conductividad del polímero, es agregar cargas conductoras a este sistema. Los nanotubos de carbono tienen muchas ventajas, sobre todo excelentes propiedades eléctricas y mecánicas y una flexibilidad excepcional [11]. La adición de nanotubos de carbono en la matriz polimérica ha traído un gran interés ya que se pueden obtener películas de PEDOT:PSS altamente conductoras.

3.1.2 Nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados.

Los nanotubos de carbono (CNTs) son uno de los alótropos del carbono, como el diamante, el grafito, grafeno, fullereno, y carbono amorfo. En 1991 el físico japonés Sumio Iijima del laboratorio NEC en Tsukuba, Japón, reportó por primera vez la existencia de nanotubos de carbono de paredes múltiples al observar por microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés High-Resolution Transmission Electron Microscope) hollín producido al generar un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito. Investigaciones posteriores determinaron que estos tubos eran macromoléculas formadas por átomos de carbono puro de alrededor de un micrómetro de largo y entre 1 y 100 nanómetros de diámetro, que poseían semiestructuras de fullerenos en sus extremos, las cuales fueron llamadas nanotubos de carbono (CNTs) [12].

Los CNTs se pueden sintetizar en dos formas básicas, nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs, por sus siglas en inglés Single Walled Carbon Nanotubes) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs, por sus siglas en inglés Multi Walled Carbon Nanotubes). Los SWCNTs constan de una lámina de grafeno enrollado en forma tubular ([Figura 3.2 a](#)), mientras que los MWCNTs se componen de varios tubos concéntricos de grafeno metidos uno dentro del otro con diámetros diferentes ([Figura 3.2 b](#)). El diámetro de un CNT varía de unos pocos nanómetros en el caso de SWCNTs a varias decenas de nanómetros en el caso de MWCNTs. Las longitudes de los CNT generalmente están en el rango de

micrómetros [13]. En la [Tabla 3.1](#) se presenta una comparación entre estos dos tipos de nanotubos.

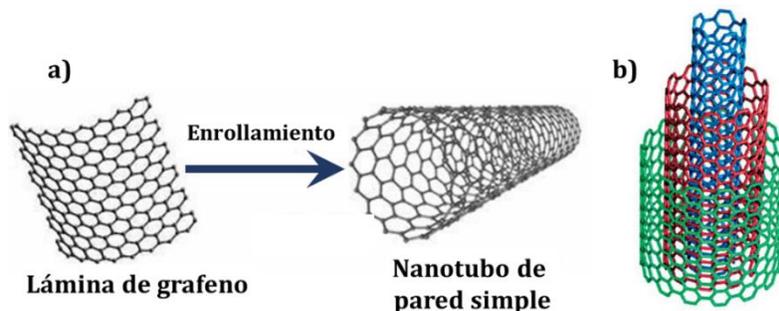


Figura 3.2.- Representación esquemática de a) nanotubo de pared simple (SCWNT) y b) nanotubo de pared múltiple (MWCNT).

Tabla 3.1.- Comparación entre nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) y nanotubos de pared múltiple (MWCNTs) [14].

Nanotubos de pared simple (SWCNTs)	Nanotubos de pared múltiple (MWCNTs)
<ol style="list-style-type: none"> 1. Una sola capa de grafeno. 2. Se requiere catalizador para la síntesis. 3. La síntesis masiva es difícil ya que requiere un control adecuado sobre el crecimiento y la condición atmosférica. 4. No se dispersa completamente y se forma una estructura agrupada. 5. Resistividad usualmente en el rango de 10^{-4} - 10^{-3} Ω m. 6. La pureza es pobre. El rendimiento típico de muestras de SWCNT preparadas por el método de CVD es de aproximadamente 30-50 % en peso. Sin embargo, se ha informado una alta pureza de hasta el 80% mediante el método de síntesis de descarga de arco. 7. Existe más posibilidad de defecto durante la funcionalización. 8. La caracterización y evaluación es fácil. 9. Se puede torcer fácilmente y es más flexible. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Múltiples capas de grafeno. 2. Puede ser producido sin catalizador. 3. La síntesis masiva es fácil. 4. Se dispersa homogéneamente sin formación agrupada aparente. 5. Resistividad usualmente en el rango de 1.8×10^{-5} - 6.1×10^{-5} Ω m. 6. La pureza es alta. El rendimiento típico de muestras de MWCNT preparadas por el método de CVD es de aproximadamente 30-90 % en peso. 7. La posibilidad de defecto es menor especialmente cuando se sintetiza mediante el método de descarga de arco. 8. Tiene una estructura muy compleja. 9. No se puede torcer fácilmente.

Los nanotubos de carbono han atraído mucho la atención debido a que poseen propiedades extraordinarias como alta resistencia mecánica e impresionante conductividad eléctrica y térmica, lo cual los hace atractivos candidatos para diversas aplicaciones. Sin embargo, los CNTs en todas sus formas son difíciles de dispersar y disolver en agua, en disolventes orgánicos y polímeros; además son extremadamente resistentes a la humedad lo que limita su posible uso. Las dificultades de la dispersión de esta nanoestructura en diversos disolventes y matrices poliméricas, se atribuyen a la estructura peculiar de los CNTs y a la fuerte interacción de Van der Waals entre nanotubos individuales [15]. Para mejorar la solubilidad y reducir la tendencia de aglomeración, los nanotubos de carbono a menudo se funcionalizan, esto es, se añaden grupos químicos a la pared de los nanotubos, los cuales interrumpen el amontonamiento de paquetes de CNTs (Figura 3.3), lo que ayuda a poder dispersar los nanotubos funcionalizados más fácilmente y así poder combinar las propiedades únicas de los CNTs con las de otros tipos de materiales [16].

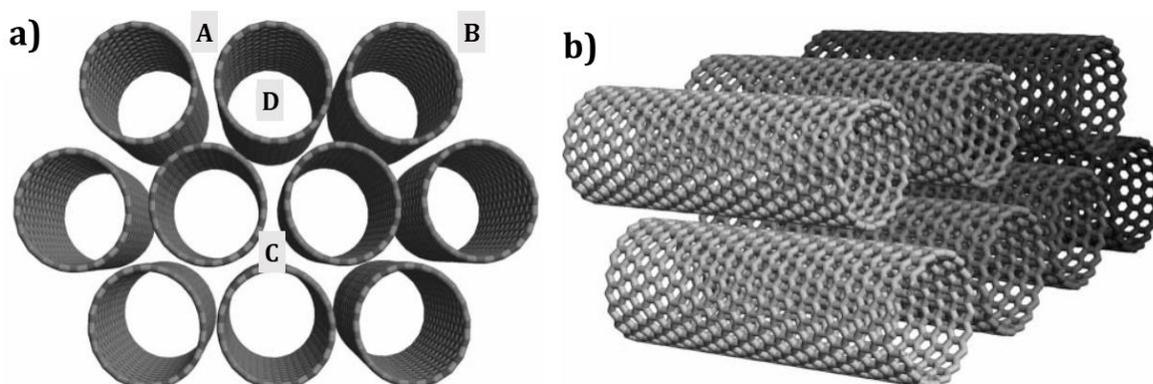


Figura 3.3.- Diagrama esquemático de un paquete de nanotubos, a) vista de sección transversal y b) vista lateral. Posibles sitios de adsorción para moléculas pequeñas: A-ranuras de paquete, B-superficie externa de paredes laterales, C-cavidades intersticiales y D-cavidades de nanotubos [16].

Hasta ahora, se han sugerido dos enfoques principales para dispersar CNTs como tubos individuales, las cuales son: funcionalización covalente y no covalente (Figura 3.4). En la funcionalización covalente se introducen grupos funcionales en la cadena principal conjugada π de los CNTs, lo que puede alterar sus valiosas propiedades mecánicas y eléctricas ya que daña la superficie de los nanotubos al

3.2 Técnica empleada para la síntesis de nanotubos de carbono

Para la producción de nanotubos de carbono existen distintos métodos de síntesis; entre las técnicas más utilizadas se encuentran la descarga por arco eléctrico, la ablación láser y la deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés Chemical Vapor Deposition). La técnica de descarga de arco consiste en un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito, uno de los cuales contiene un catalizador como polvo de metal (Fe, Ni, Co) en una atmósfera inerte (Ar, He). La técnica de ablación con láser utiliza un láser para evaporar un objetivo de grafito que contiene el polvo metálico del catalizador. En el método de deposición de vapor químico (CVD), el catalizador de metal se utiliza en forma de nanopartículas que reaccionan con gas (o vapor) de hidrocarburo a temperaturas de 500 - 900 °C [13]. Sin embargo, existen otras alternativas como la técnica de spray pirólisis, la cual se utilizó en este trabajo de tesis para el crecimiento de nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados y de la que se hablará enseguida.

3.2.1 Spray pirólisis

Pirólisis es un caso especial de termólisis. Este proceso implica la descomposición química de materiales orgánicos por calentamiento y en ausencia de oxígeno. La técnica de spray pirólisis es un tipo de método de CVD, en el que la fuente de carbono, en forma de hidrocarburos líquidos, actúan como disolvente para el catalizador el cual se rocía dentro de un horno, que se es previamente calentado a una temperatura de 800-1000 °C [20]. En la [Figura 3.5](#), se muestra un esquema del arreglo experimental del sistema. Los factores que afectan el crecimiento de nanotubos de carbono en este sistema incluyen la concentración del precursor del catalizador, tasa de inyección y la duración, la velocidad de flujo del gas portador, la superficie del substrato, temperatura de crecimiento, y la composición de gases en el interior del reactor tubular de cuarzo [13].

La principal ventaja de esta técnica de síntesis sobre otros métodos de CVD es que el precursor del catalizador y el hidrocarburo líquido pueden introducirse continuamente en la zona de reacción, lo que hace posible la síntesis barata y semicontinua de MWCNTs [21]. Además, proporciona una manera fácil de inserción controlada de aditivos líquidos en el interior del reactor.

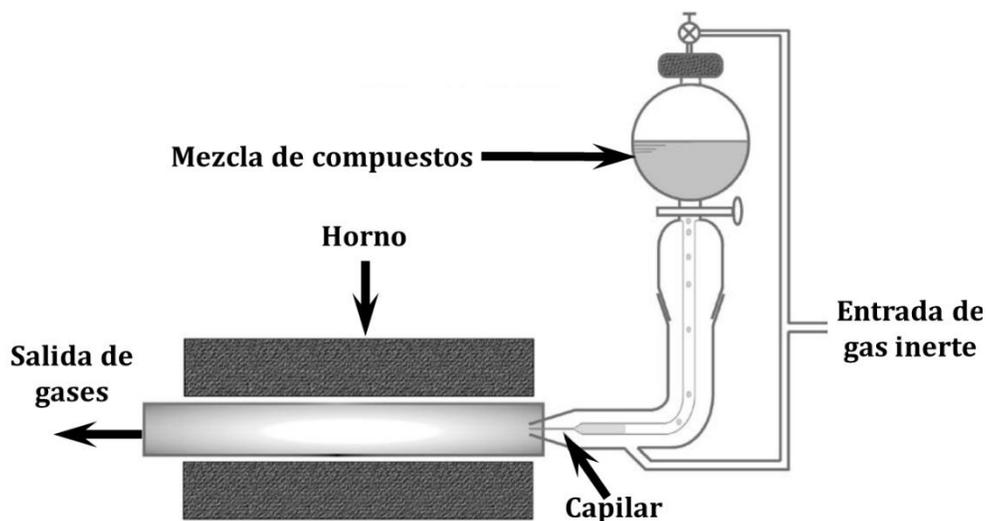


Figura 3.5.- Arreglo experimental de la técnica de spray pirólisis para la síntesis de nanotubos de carbono [22].

Adicionalmente, se ha demostrado que es posible incorporar grupos funcionales en MWCNTs durante el proceso de síntesis [23], [24]. Este procedimiento para la funcionalización de MWCNTs (f-MWCNTs) es de gran importancia, porque en los típicos métodos de funcionalización de CNTs se lleva a cabo un proceso de purificación para eliminar las impurezas antes de funcionalizarlos, lo cual implica ahorrarse estos pasos después del proceso de síntesis.

E. Segura-Cardenas *et al.* [25] estudiaron el efecto de añadir alcohol, tales como metanol (CH_3OH), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) y octanol ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$), en la producción de MWCNTs sintetizados por la técnica de spray pirólisis, utilizando 5 % en peso de ferroceno ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) en una solución de xileno ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$), termolizada en presencia de argón (Ar) a 850°C . Demostrando que el uso de alcohol en la mezcla de reacción introduce grupos funcionales en las paredes de los MWCNTs, lo que aumenta su reactividad química.

3.3 Técnicas de fabricación del dispositivo empleadas

3.3.1 Evaporación térmica al vacío

La evaporación térmica al vacío (Figura 3.6) es una técnica simple y económica de deposición física de vapor que se utiliza para depositar películas delgadas metálicas en un sustrato. La técnica es adecuada para una variedad de materiales que incluyen metales y óxidos metálicos para electrodos y ciertos materiales orgánicos, como compuestos orgánicos de moléculas pequeñas [26]. Las películas, generalmente están en el rango de espesor de angstroms a micras y pueden ser un solo material, o pueden ser materiales múltiples en una estructura en capas.

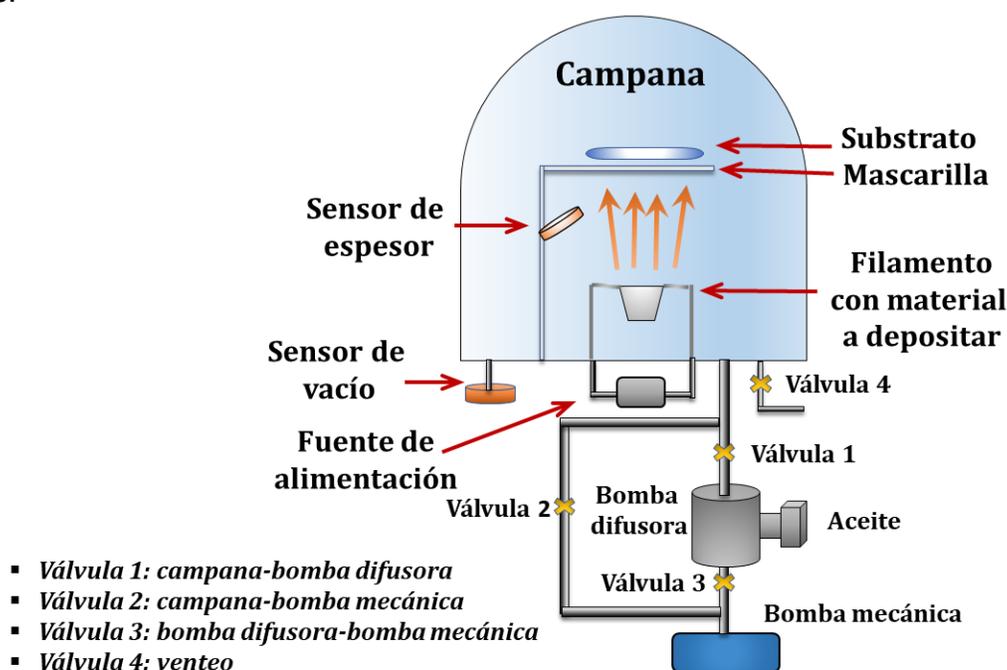


Figura 3.6.- Diagrama esquemático de una evaporadora.

El material a depositar se coloca en un filamento conductor (el cual está elaborado de un material con alto punto de fusión, por ejemplo, tungsteno, molibdeno o tantalio) que se encuentra conectado entre dos electrodos. Aquí se suministra energía eléctrica para calentarlo por efecto Joule y así comenzar a fundir o sublimar el material convirtiéndolo en una fase gaseosa. Las partículas de vapor alcanzarán entonces una cierta velocidad en la campana e intentarán condensarse en el sustrato para formar una película delgada del material deseado. Los

substratos están ubicados cerca del material fuente. La condición de alto vacío (alrededor de 1×10^{-5} o 1×10^{-6} Torr) en la campana actuará para maximizar la trayectoria libre media de las partículas del vapor, evitar que las partículas se dispersen y reducir al mínimo las impurezas del gas residual [27]. Cabe señalar que un sustrato limpio es esencial para lograr una buena adhesión de la película.

3.3.2 Spin coating

El método de spin coating es actualmente la técnica predominante empleada para producir películas delgadas uniformes de materiales orgánicos con un grosor del orden de micrómetros y decenas de nanómetros. El fenómeno físico que se encuentra detrás de la producción de películas delgadas a través de esta técnica, es la fuerza centrífuga que actúa sobre el fluido, cuando este se encuentra rotando. La fuerza centrífuga a la que se ve sometida la muestra durante el proceso, es la causante de la homogeneidad de la superficie de las películas, así como de su espesor. Cuanta mayor sea la velocidad de giro, mayor será la fuerza centrífuga y, por consiguiente, menor será el espesor de las películas [28].

Un proceso típico de spin coating consta de cuatro etapas básicas [29], como se muestra en la [Figura 3.7](#):

- a. Deposición: la solución se esparce sobre el sustrato. La cantidad de líquido aplicado depende de la viscosidad del líquido y del tamaño del sustrato a depositar.
- b. Aceleración: en esta etapa, el líquido se extiende a través del sustrato mediante la fuerza centrífuga. La velocidad de giro se establece en un valor específico según el grosor de película requerido.
- c. Moldeado: en esta etapa se ha alcanzado la velocidad de giro deseado, aquí el sustrato se encuentra rotando de forma constante. En este punto las fuerzas debidas a la viscosidad del líquido son dominantes, y por ello, las responsables del grosor que toma la película.

- d. Evaporación: también conocido como "secado", es debido a la pérdida por evaporación del solvente. Esto se traduce en una nueva reducción del espesor de la película producida por esa evaporación.

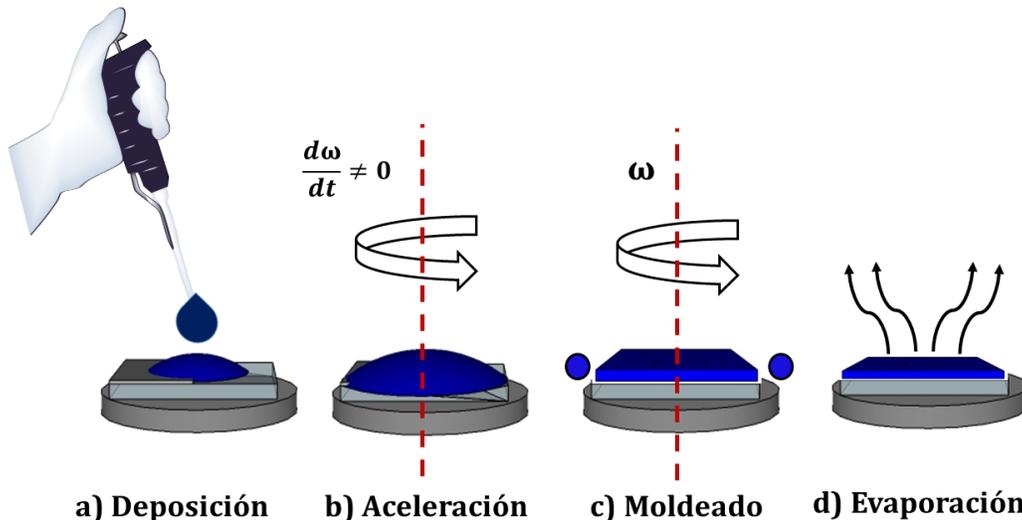


Figura 3.7.- Diagrama esquemático de las etapas del proceso de spin coating. ω es la velocidad de giro.

3.4 Técnicas de caracterización empleadas

3.4.1 Perfilometría

Esta es una técnica de las más comunes para análisis superficial, que permite determinar el perfil de rugosidad, textura, ondulación, así como el grosor de una película delgada depositada, mediante el contacto y escaneo de una punta de aguja (típicamente un diamante cónico y tiene una forma redondeada finita) con una fuerza de medición muy pequeña inferior a mN [30].

El escaneo de línea de la punta sobre alguna zona de interés sobre un sustrato, puede cambiar la altura de la punta para que sea detectada por un sensor de desplazamiento, como se muestra en la [Figura 3.8](#). Una gran desventaja de este método de análisis puede ser el que la aguja debido a su forma y tamaño, no pueda penetrar algunas regiones en la superficie, lo que traería como consecuencia, la aparición de regiones de aspecto plano en el perfil de la superficie estudiada, además de que puede llegar a dañar muestras suaves.

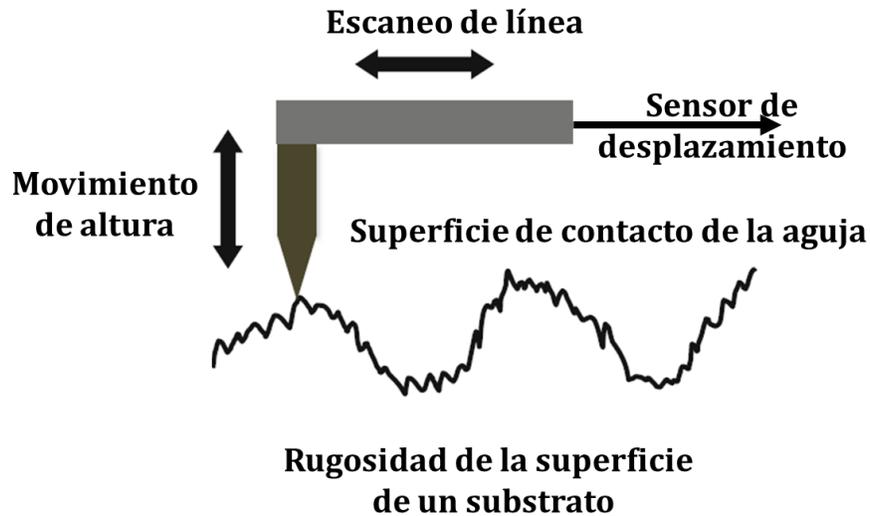


Figura 3.8.- Diagrama esquemático de un perfilómetro de aguja [30].

3.4.2 Microscopio óptico confocal

El microscopio confocal es un tipo especial de microscopio óptico de barrido, que permite al usuario obtener información tridimensional de alguna muestra de interés. Este instrumento de caracterización, utiliza una fuente de luz puntual la cual es enfocada con una lente o un objetivo en una muestra. La extensión espacial del punto de enfoque en la muestra está determinada por la longitud de onda (λ) y la calidad de la formación de la imagen. El punto de la imagen luego se enfoca a través de la misma (o una segunda) lente en una ranura en frente de un detector. Esto garantiza que solo la luz del plano focal de la imagen pueda llegar al detector. El tamaño de la ranura se elige de modo que solo la parte central del foco pueda pasar a través de ella y llegar al detector [31].

En la imagen de la [Figura 3.9](#) se observa que los rayos que no provienen del plano focal no podrán pasar a través del orificio. A partir de esta representación geométrica simple, ya se pueden ver dos ventajas del microscopio confocal. Primero, a través del escaneo de la muestra con respecto al objetivo, se puede obtener una imagen 3D de la muestra (esto no es posible en microscopía convencional). En segundo lugar, solo la luz del plano focal golpeará el detector. Por lo tanto, el contraste de la imagen aumenta enormemente y con la selección adecuada del tamaño de ranura, aumenta ligeramente la resolución.

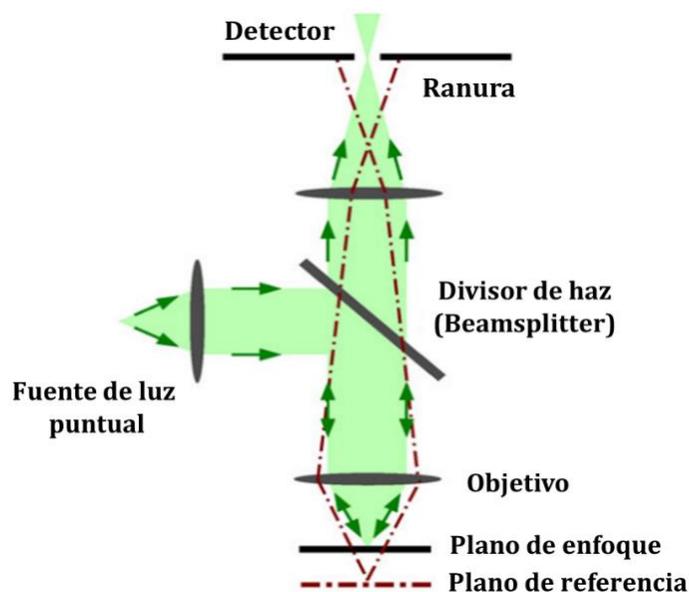


Figura 3.9.- Diagrama esquemático la configuración principal de un microscopio confocal [32].

3.4.3 Espectroscopia Raman

Cuando luz de una cierta longitud de onda interactúa con una molécula, la mayoría de los fotones se dispersan elásticamente y, por lo tanto, tienen la misma energía que los fotones incidentes. Sin embargo, una fracción muy pequeña (aproximadamente 1 en 10^6 - 10^7 fotones) se dispersa en forma inelástica, lo que significa que la energía del fotón dispersada es diferente de la energía del fotón incidente. Esto se conoce como el “efecto Raman”, y fue descubierta por Sir Chandrasekhara Raman en 1928. La teoría detrás del efecto Raman fue derivada cinco años antes por Smekal (1923) [32].

Las dispersiones elásticas e inelásticas son dos procesos de dispersión importantes que siempre ocurren cuando una luz monocromática incide en una molécula. La dispersión elástica ocurre sin cambios en la energía del fotón; mientras que la dispersión inelástica ocurre con el cambio en la energía del fotón. Por lo tanto, se pueden presentar los siguientes fenómenos de dispersión (Figura 3.10):

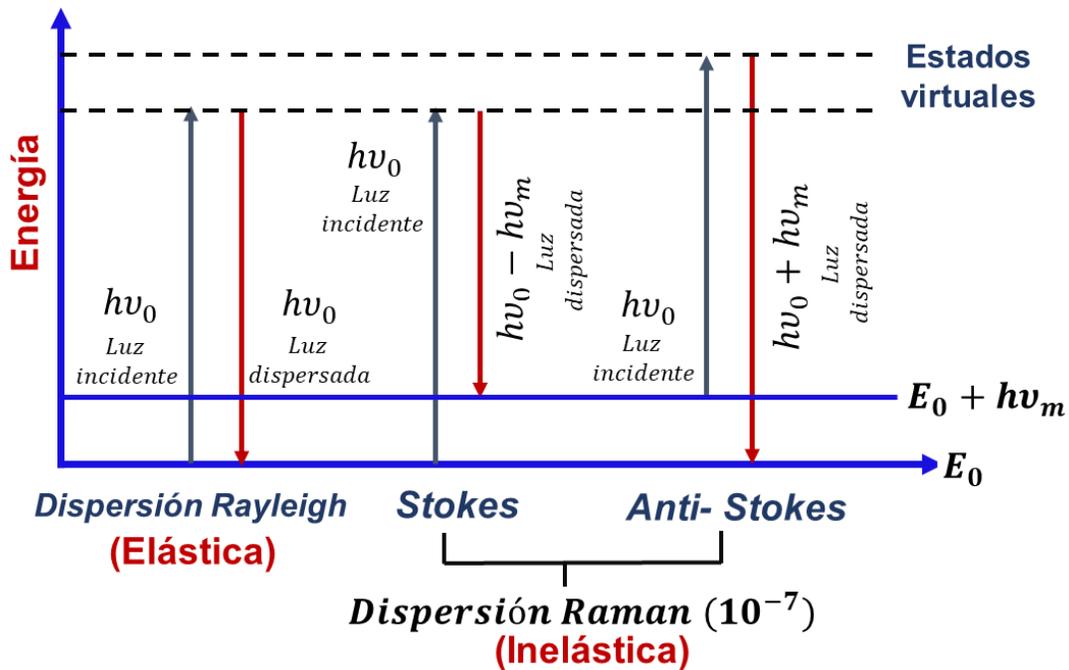


Figura 3.10.- Transiciones de energía para la dispersión Rayleigh y Raman.

1. Dispersión Rayleigh: este fenómeno se presenta cuando la luz que se dispersa tiene la misma longitud de onda y frecuencia que el fotón incidente, este proceso es de naturaleza elástica ya que la pérdida de energía es insignificante.
2. Dispersión Raman: en este fenómeno una pequeña fracción de fotones se dispersa inelásticamente debido a un cambio en la frecuencia y, por lo tanto, en la energía, a partir de la frecuencia de los fotones incidentes por la cantidad de energía vibratoria que la molécula pierde o gana, este proceso a su vez se divide en dos tipos de dispersión, los cuales son:
 - 2.1. Stokes Raman: si la molécula gana energía vibratoria de los fotones incidentes, la dispersión se llama dispersión Stokes Raman y la energía de los fotones dispersos será menor que los fotones incidentes.
 - 2.2. Anti-Stokes Raman: si la molécula pierde energía vibratoria, la es transferida a los fotones incidentes, la dispersión se denomina dispersión anti-Stokes Raman y la energía de los fotones dispersos será más alta que los fotones incidentes.

La dispersión de Stokes Raman tiene una mayor probabilidad de ocurrencia que la dispersión de Raman anti-Stokes y, por lo tanto, se usa con mayor frecuencia en los estudios de vibración molecular.

La dispersión Raman es un componente fundamental de las técnicas espectroscópicas de Raman y se utiliza para obtener información útil sobre la estructura y las propiedades de las moléculas a partir de sus frecuencias vibratorias. Como es bien sabido, la dispersión Raman es un evento de dos fotones y el proceso involucrado es el cambio en la polarizabilidad de una molécula con respecto a su movimiento vibratorio. La interacción de los fotones del láser incidente y la polarizabilidad en las moléculas crea momentos dipolares inducidos y la luz dispersada de tales moléculas proporciona información única sobre la frecuencia y la vibración de la molécula o compuesto molecular del material. Esto hace que la espectroscopía Raman sea una poderosa herramienta experimental para el estudio analítico en el diagnóstico de los estados vibratorios de las moléculas de una muestra [33].

En este trabajo de tesis, se utilizó microscopía Raman confocal (en la [Figura 3.11](#) se muestra un diagrama de un sistema típico de microscopía Raman), el cual combina un espectrómetro Raman con un microscopio óptico confocal permitiendo así obtener información molecular en un área de muestra definida.

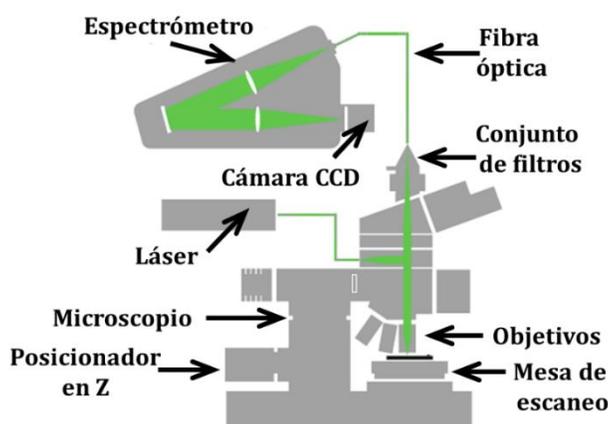


Figura 3.11.- Diseño típico de un microscopio Raman con una fuente de láser acoplada a fibra y un espectrómetro [34].

El equipo cuenta con un láser de 633 nm, como fuente de excitación, donde la luz que genera es guiada a un microscopio por medio de una fibra óptica, y enfocada en la muestra utilizando un divisor de haz (dichroic beam-splitter). Este divisor refleja la luz láser incidente, pero es completamente transparente para la luz Raman modificada en frecuencia. El movimiento de escaneo de la muestra se realiza con una mesa de exploración piezoeléctrica que es muy rápida y extremadamente precisa cuando está equipada con sensores de posición.

La luz dispersada Raman se recoge con el mismo objetivo y se enfoca en el núcleo de otra fibra óptica que está conectada a un espectrómetro con una cámara CCD. Solo el núcleo de la fibra guía la luz y, por lo tanto, actúa como un orificio para la microscopía confocal. El núcleo de la fibra también funciona como una rendija de entrada para el espectrómetro, por lo que no son necesarios componentes ópticos adicionales entre el microscopio y el espectrómetro. La luz se dispersa dentro del espectrómetro y los espectros se adquieren con una cámara CCD. En cada píxel de la imagen se adquiere un espectro Raman [34].

3.4.4 Microscopia de Fuerza Atómica

La microscopia de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés Atomic Force Microscopy) es utilizada para medir fuerzas repulsivas o atractivas, entre una punta y la superficie de una muestra, así como para obtener imágenes de superficies a escala atómica. Fue desarrollado en 1986 por Binnig, Quate y Gerber, y desde entonces ha tenido un gran impacto en la ciencia y la tecnología.

La idea básica de AFM [35] (Figura 3.12), es utilizar una punta afilada (generalmente fabricada de silicio o nitruro de silicio (Si_3N_4)) que barre sobre la superficie de una muestra mientras se detecta la interacción entre los átomos de la punta y la muestra. La punta con un cantiléver flexible o la muestra, está montada en un escáner piezoeléctrico que se puede mover con precisión en tres dimensiones. Durante la prueba, un láser emite un rayo en la parte posterior del cantiléver sobre la punta. A medida que el cantiléver se desvía bajo la carga del

láser, la desviación angular del haz de láser reflejado se detecta con un fotodiodo sensible a la posición de 4 segmentos, que se divide en segmentos para mediciones de deflexiones normales y laterales del cantiléver. La magnitud de la desviación del haz cambia en respuesta a la fuerza de interacción entre la punta y la muestra. El sistema AFM detecta estos cambios en su posición y puede mapear la topografía de la superficie o monitorear la fuerza de interacción entre la punta y la muestra.

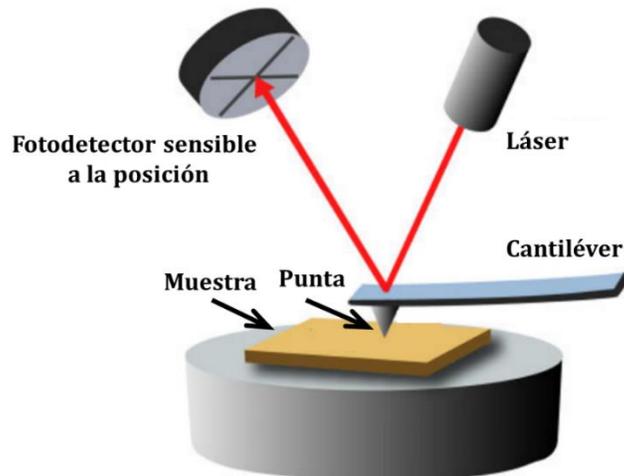


Figura 3.12.- Diagrama esquemático de un sistema AFM típico [35].

En la [Figura 3.13](#) se muestran los diferentes modos de contacto de microscopía de fuerza atómica. Para sondear las fuerzas eléctricas, magnéticas y/o atómicas de una muestra seleccionada, el modo sin contacto se utiliza moviendo el cantiléver ligeramente lejos de la superficie de la muestra y oscilando el cantiléver en o cerca de su frecuencia de resonancia natural. Al montar el cantiléver en un elemento piezoeléctrico y medir el cambio de su frecuencia de resonancia natural debido a las interacciones atractivas de la muestra, la información topográfica de la muestra se puede extraer. Alternativamente, el modo de contacto adquiere atributos de la muestra al monitorear las fuerzas de interacción mientras la punta en el cantiléver permanece en contacto con la muestra. El modo de operación de tapping combina cualidades de los modos de contacto y no contacto recogiendo datos de muestra y oscilando la punta en el cantiléver, en o cerca de su frecuencia de resonancia natural mientras permite que la punta en el cantiléver impacte en la muestra durante una cantidad mínima de tiempo [36].

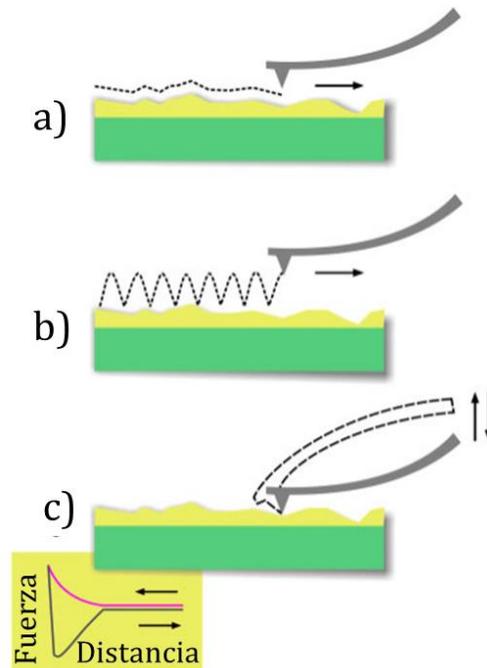


Figura 3.13.- Diagrama esquemático de los diferentes modos de contacto de microscopía de fuerza atómica: a) contacto, b) sin contacto y c) intermitente [35].

3.4.5 Microscopia Electrónica de Barrido

La microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy) es probablemente una de las herramientas más versátiles para el análisis de micro y nanoestructuras con una amplia gama de aplicaciones. Este es un instrumento que puede crear imágenes y analizar muestras utilizando un haz de electrones enfocado. Cuando el haz de electrones enfocado irradia una muestra, se generan varias señales como consecuencia de la interacción del electrón incidente con los átomos de la muestra (Figura 3.14). Dicha interacción puede ser inelástica si parte de la energía del haz se pierde, si no se pierde energía, se tiene una interacción elástica.

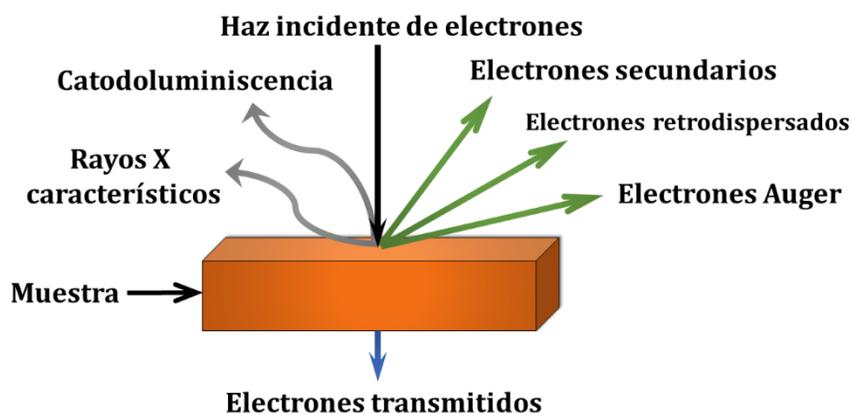


Figura 3.14.- Señales principales emitidas como resultado de la interacción entre el haz de electrones y la muestra.

Los electrones secundarios son el resultado de la dispersión inelástica del haz de electrones con electrones débilmente unidos de las capas externas de átomos en todo el volumen de interacción. Poseen una energía baja de 3-50 eV. Por lo tanto, solo electrones secundarios de un volumen cercano a la superficie escapan del material y pueden ser recogidos y amplificados por medio de detectores apropiados. Los electrones secundarios generalmente se explotan para obtener imágenes de la topografía de la superficie de una muestra. El rendimiento de los electrones secundarios depende en gran medida del ángulo de incidencia del haz de electrones en la superficie de la muestra, por lo tanto, es adecuado para la observación de la forma de la muestra [37].

Los electrones retrodispersados se generan por la dispersión elástica del electrón incidente cuando interactúan con los átomos de la muestra. Debido a una energía mucho más alta que el electrón secundario (60% - 80% de la energía del haz incidente de electrones), pueden escapar de las regiones más profundas del volumen de interacción. La señal que normalmente es detectada por un dispositivo semiconductor depende en gran medida del número atómico (Z) promedio de los átomos que interactúan. Estos electrones son adecuados para la observación de la composición de la muestra. Además, también es posible identificar la composición y cantidad de abundancia de elementos en una muestra mediante la detección de rayos X característicos [37].

La parte principal de un microscopio electrónico de barrido [38] (Figura 3.15) es la denominada columna de electrones la cual lleva alojados en su interior los siguientes elementos:

- a Un cañón de electrones con un filamento que sirve para generar electrones.
- b Un sistema de lentes electromagnéticas que incluye: lentes condensadores que reducen a un diámetro muy pequeño el haz de electrones, lentes objetivos que enfocan el haz de electrones y bobinas deflectoras que sirven para rastrear el haz a través de la superficie de la muestra.
- c Una cámara y una plataforma para mover la muestra en vacío.
- d Uno o varios detectores para captar la señal de electrones generados a partir de la interacción del haz incidente con la muestra, y transformarlo en una señal eléctrica.
- e Una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente.
- f Un sistema de control de imagen para visualizar la señal detectada.

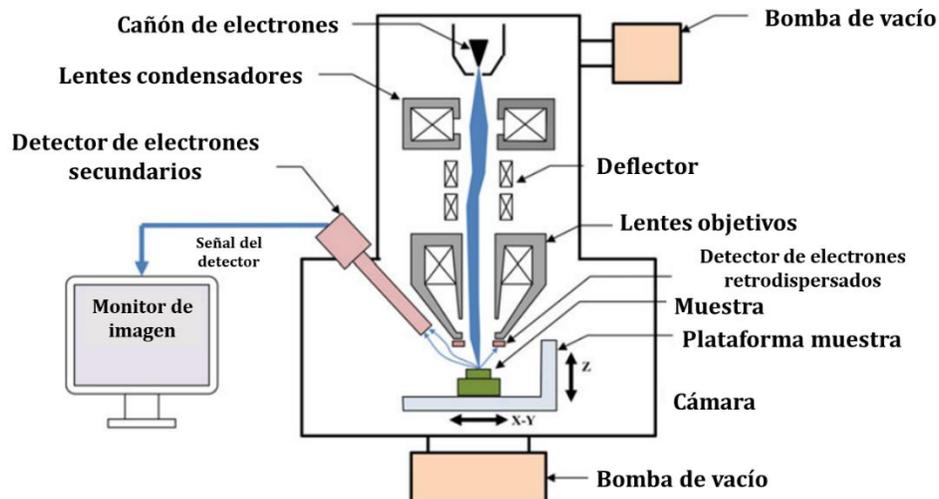


Figura 3.15.- Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido [38].

Todas las investigaciones que utilizan el microscopio electrónico de barrido estándar (es decir, alto vacío en la cámara del microscopio) requieren una muestra conductora. Para muestras no conductoras, tales como polímeros, cerámicos, etc., es obligatorio un recubrimiento conductor para evitar que los electrones absorbidos

por la muestra se acumulen y generen una imagen distorsionada. Los revestimientos típicos consisten en capas de carbono de 5-20 nm, oro, platino o cromo y se pueden producir mediante un recubridor de pulverización catódica (sputter coater Au) o mediante evaporación al vacío de C, Pt, Cr u Au [37].

3.4.6 Mediciones eléctricas I-V

La caracterización eléctrica de los dispositivos (Figura 3.16) fue realizada mediante una fuente y unidad de medición Keithley 236, el cual es un equipo que está integrado por cuatro instrumentos: fuente de voltaje, medidor de voltaje, fuente de corriente y medidor de corriente. Este equipo se controló de forma remota (debido a su característica de ser un instrumento completamente programable) por medio de un programa realizado en LabVIEW.

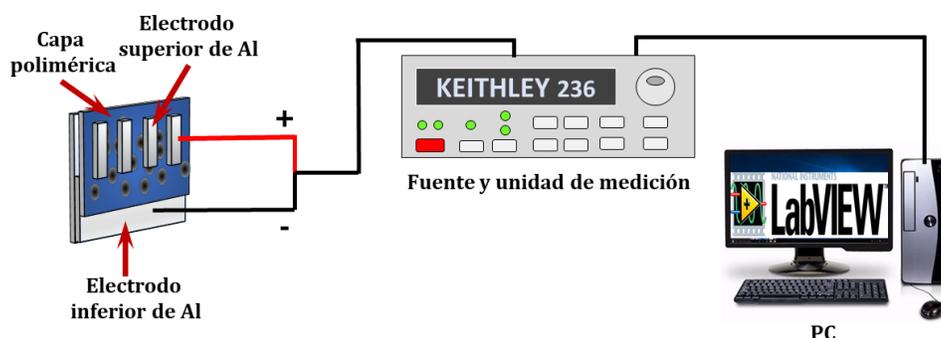


Figura 3.16.- Configuración experimental para la caracterización eléctrica.

El dispositivo de memoria hace contacto entre los electrodos y el equipo Keithley, por medio de electrodos con puntas de Au (que tienen una resistencia muy baja comparada con la resultante del dispositivo entre los dos electrodos metálicos), dónde se aplica un voltaje positivo a uno de los electrodos superiores y un voltaje negativo al electrodo inferior. Las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente y sin ningún tipo de encapsulamiento de los dispositivos. Las curvas características de corriente contra voltaje (I-V) se obtuvieron al pasar de un voltaje negativo a uno positivo y viceversa, teniendo una corriente de saturación en general de 100 mA. En base a la curva característica obtenida de la medición, se puede determinar si el dispositivo se comporta como una memoria tipo biestable o WORM.

3.5 Referencias

- [1] D. Yoo, J. Kim, and J. H. Kim, "Direct synthesis of highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)/graphene composites and their applications in energy harvesting systems," *Nano Res.*, vol. 7, no. 5, pp. 717–730, 2014.
- [2] J. Park, A. Lee, Y. Yim, and E. Han, "Electrical and thermal properties of PEDOT:PSS films doped with carbon nanotubes," *Synth. Met.*, vol. 161, no. 5–6, pp. 523–527, 2011.
- [3] R. Yue and J. Xu, "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as promising organic thermoelectric materials: A mini-review," *Synth. Met.*, vol. 162, no. 11–12, pp. 912–917, 2012.
- [4] Y. Wen and J. Xu, "Scientific importance of water-processable PEDOT–PSS and preparation, challenge and new application in sensors of ilit film electrode: a Review," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 55, no. 7, pp. 1121–1150, 2017.
- [5] H. Shi, C. Liu, Q. Jiang, and J. Xu, "Effective approaches to improve the electrical conductivity of PEDOT:PSS: a review," *Adv. Electron. Mater.*, vol. 1, no. 4, pp. 1–16, 2015.
- [6] J. Mannayil, S. Methattel Raman, J. Sankaran, R. Raman, and J. Madambi Kunjukutan Ezhuthachan, "Solution processable PEDOT:PSS/multiwalled carbon nanotube composite films for flexible electrode applications," *Phys. Status Solidi*, vol. 1701003, p. 1701003, 2018.
- [7] K. Sun, S. Zhang, P. Li, Y. Xia, X. Zhang, D. Du, F. H. Isikgor, and J. Ouyang, "Review on application of PEDOTs and PEDOT:PSS in energy conversion and storage devices," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no. 7, pp. 4438–4462, 2015.
- [8] J. T. Illakkiya, P. U. Rajalakshmi, and R. Oommen, "Synthesis and characterization of transparent conducting SWCNT / PEDOT : PSS composite films by spin coating technique," *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 157, pp. 435–440, 2018.
- [9] J. Ouyang, Q. Xu, C. W. Chu, Y. Yang, G. Li, and J. Shinar, "On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4- ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment," *Polymer (Guildf.)*, vol. 45, no. 25, pp. 8443–8450, 2004.
- [10] O. P. Dimitriev, D. A. Grinko, Y. V. Noskov, N. A. Ogurtsov, and A. A. Pud, "PEDOT:PSS films-effect of organic solvent additives and annealing on the film conductivity," *Synth. Met.*, vol. 159, no. 21–22, pp. 2237–2239, 2009.
- [11] A. Araźna, K. Janeczek, K. Futera, and A. Kozioł, "Modification of conductive polymer PEDOT:PSS layer by SWCNT," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2016, vol. 104, no. 1.
- [12] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, 1991.

- [13] A. Annu, B. Bhattacharya, P. K. Singh, P. K. Shukla, and H. W. Rhee, "Carbon nanotube using spray pyrolysis: recent scenario," *J. Alloys Compd.*, vol. 691, pp. 970–982, 2017.
- [14] R. Hirlekar, M. Yamagar, H. Garse, and M. Vij, "Carbon Nanotubes and Its Applications: a Review," *Asian J. Pharm. Clin. Res.*, vol. 2, no. 4, pp. 17–27, 2009.
- [15] T. V. Plisko and A. V. Bilyukevich, "Debundling of multiwalled carbon nanotubes in N, N-dimethylacetamide by polymers," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 292, no. 10, pp. 2571–2580, 2014.
- [16] D. A. Britz and A. N. Khlobystov, "Noncovalent interactions of molecules with single walled carbon nanotubes," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, no. 7, pp. 637–659, 2006.
- [17] S. Zhang, F. Lu, and L. Zheng, "Dispersion of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) by ionic liquid-based Gemini pyrrolidinium surfactants in aqueous solution," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 289, no. 17–18, pp. 1815–1819, 2011.
- [18] T. Fujigaya and N. Nakashima, "Non-covalent polymer wrapping of carbon nanotubes and the role of wrapped polymers as functional dispersants," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 16, no. 2, 2015.
- [19] M. Karimi, N. Solati, M. Amiri, H. Mirshekari, E. Mohamed, M. Taheri, M. Hashemkhani, A. Saeidi, M. A. Estiar, P. Kiani, A. Ghasemi, S. M. M. Basri, A. R. Aref, and M. R. Hamblin, "Carbon nanotubes part I: preparation of a novel and versatile drug-delivery vehicle," *Expert Opin. Drug Deliv.*, vol. 12, no. 7, pp. 1071–1087, 2015.
- [20] A. Darabont, P. Nemes-Incze, K. Kertesz, L. Tapasztó, A. A. Koos, Z. Osvath, Z. Sarkozy, Z. Vertesy, Z. E. Horvath, and L. P. Biro, "Synthesis of carbon nanotubes by spray pyrolysis and their investigation by electron microscopy," *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 7, no. 2, pp. 631–636, 2005.
- [21] W. Wasel, K. Kuwana, P. T. A. Reilly, and K. Saito, "Experimental characterization of the role of hydrogen in CVD synthesis of MWCNTs," *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 4, pp. 833–838, 2007.
- [22] R. Kamalakaran, M. Terrones, T. Seeger, P. Kohler-Redlich, M. Rühle, Y. A. Kim, T. Hayashi, and M. Endo, "Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 21, pp. 3385–3387, 2000.
- [23] A. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado, A. Morelos-Gómez, J. M. Romo-Herrera, Á. G. Rodríguez, H. Navarro, M. A. Vidal, H. Terrones, and M. Terrones, "Controlling the dimensions, reactivity and crystallinity of multiwalled carbon nanotubes using low ethanol concentrations," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 453, no. 1–3, pp. 55–61, 2008.
- [24] L. M. Cele and N. J. Coville, "The negative effects of alcohols on carbon nanotube synthesis in a nebulised spray pyrolysis process," *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 7, pp. 1824–1832, 2009.
- [25] E. Segura-Cardenas, M. Reyes-Reyes, and R. López-Sandoval, "Effects of varying the content of alcohol in the reaction mixture on the graphitization of MWCNTs and

- their surface functionalization,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 17, pp. 9783–9792, 2012.
- [26] Z. Alhalafi, “Bistability and electrical characterisation of two terminal non-volatile polymer memory devices,” Ph.D. dissertation, De Montfort University, Leicester, UK, 2018.
- [27] S. Ahmadi, N. Asim, M. A. Alghoul, F. Y. Hammadi, K. Saeedfar, N. A. Ludin, S. H. Zaidi, and K. Sopian, “The role of physical techniques on the preparation of photoanodes for dye sensitized solar cells,” *Int. J. Photoenergy*, 2014.
- [28] R. Lopez Tapia, “Development of a spin coating system based on Arduino technology,” trabajo de fin de grado, Universidad de Cantabria, España, 2017.
- [29] N. Sahu, B. Parija, and S. Panigrahi, “Fundamental understanding and modeling of spin coating process: a review,” *Indian J. Phys.*, vol. 83, no. 4, pp. 493–502, 2009.
- [30] M. Tosa, “Surface profilometer,” in *Compendium of Surface and Interface Analysis*, The Surface Science Society of Japan, Ed. Tokyo, Japan: Springer, 2018, pp. 679–682.
- [31] O. Hollricher and W. Ibach, “High-Resolution Optical and Confocal Microscopy,” in *Confocal Raman Spectroscopy*, Vol 158., T. Dieing, O. Hollricher, and J. Toporski, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Series in Optical Sciences, 2010, pp. 1–20.
- [32] J. Toporski, T. Dieing, and C. Heim, “Raman microscopy (confocal),” in *Encyclopedia of Geobiology. Encyclopedia of Earth Sciences Series*, no. 9781402092114, J. Reitner and V. Thiel, Eds. Dordrecht: Springer, 2011, pp. 754–761.
- [33] R. Krishna, T. J. Unsworth, and R. Edge, “Raman Spectroscopy and Microscopy,” *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.*, pp. 1–15, 2016.
- [34] Witec GmbH, “Whitepaper Chemical Characterization of Diverse Pharmaceutical Samples by Confocal Raman Microscopy,” pp. 1–7.
- [35] S. Liu and Y. Wang, “Application of AFM in microbiology: A review,” *Scanning*, vol. 32, no. 2, pp. 61–73, 2010.
- [36] N. Jalili and K. Laxminarayana, “A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences,” *Mechatronics*, vol. 14, no. 8, pp. 907–945, 2004.
- [37] S. Henning and R. Adhikari, “Scanning Electron Microscopy, ESEM, and X-ray Microanalysis,” in *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*, 1st ed., S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, and R. K. Mishra, Eds. Elsevier Inc., 2017, pp. 1–30.
- [38] Y. Okano, “Scanning Electron Microscopy,” in *Compendium of Surface and Interface Analysis*, 1st ed., The Surface Science Society of Japan, Ed. Tokyo, Japan: Springer, 2018, pp. 563–569.

Capítulo 4

Memorias orgánicas resistivas biestables

4.1 Introducción

Como una de las tecnologías de memoria emergentes, el dispositivo de memoria orgánica resistiva (biestable eléctrica), con una configuración típica de materiales activos orgánicos intercalados entre dos electrodos metálicos, ha atraído un interés creciente debido a su papel en la electrónica orgánica que comprende una estructura simple, de bajo costo, con grande capacidad de almacenamiento de datos, etc. Dos componentes importantes de los dispositivos de memoria son los materiales activos orgánicos y los electrodos conductores [1]. Recientemente, muchos tipos de materiales orgánicos han sido usados como la capa activa, incluyendo moléculas pequeñas [2], [3], polímeros [4], complejos metálicos redox [5] y nanocompuestos híbridos orgánicos/inorgánicos [6]–[10]. Como los electrodos más ampliamente utilizados para dispositivos de memoria se han empleado Al, Cu, óxido de indio y estaño (ITO) y Si tipo p o tipo n.

Entre las memorias resistivas orgánicas no volátiles, una de las más interesantes es aquella en la que el mecanismo responsable de la biestabilidad eléctrica proviene de la formación de filamentos conductivos. En este tipo de memorias se ha reportado que es necesario la aplicación de un pulso de voltaje a los dispositivos prístinos para modificar de forma permanentemente la respuesta eléctrica del dispositivo. Este proceso se ha llamado formación eléctrica o “electroformado” [11]–[13]. Después del proceso de formado, la resistencia de los dispositivos se puede conmutar entre un estado de alta resistencia eléctrica (estado OFF) y un estado de baja resistencia eléctrica (estado ON) por una fuente de alimentación de pulso de voltaje.

Una gran variedad de materiales orgánicos se ha utilizado para la fabricación de memorias orgánicas resistivas [14]–[16], de las cuales las más interesantes son

las nanoestructuras de carbono [6], [17]–[23]. En algunos casos, estas nanoestructuras de carbono, tales como óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido y grafeno sintetizados por CVD, se utilizan como la capa de conmutación resistiva [17]–[19]. En otros casos, estas nanoestructuras están integradas en matrices poliméricas [6], [20]–[23]. Los nanocompuestos de nanoestructuras de carbono en una matriz polimérica intercaladas entre dos electrodos metálicos han mostrado comportamientos de memoria de escritura única lectura múltiple (WORM o Write Once Read Many) [20]–[22] y regrabables [6], [23]. En particular, los nanocompuestos del polímero semiconductor orgánico PEDOT:PSS y nanotubos de carbono (CNTs) se han utilizado como la capa activa en dispositivos de memoria orgánicos resistivos [21]–[23].

En este capítulo se presenta un dispositivo de memoria con una configuración Al/PEDOT:PSS-f-MWCNTs/Al depositados sobre un substrato de vidrio que presenta comportamiento de memoria biestable regrabable. En esta configuración de memoria, el PEDOT:PSS ha resultado ser un polímero muy atractivo como material para la elaboración de memorias orgánicas en comparación con otros polímeros, ya que muestra propiedades interesantes como alta conductividad y estabilidad a condiciones ambientales, además de que el proveedor proporciona PEDOT:PSS como una dispersión acuosa facilitando su deposición y evitando también el utilizar algún disolvente tóxico, como es el caso de cloroformo o tolueno. El añadir nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados (f-MWCNTs) ha sido de vital importancia en la fabricación de este tipo de memoria orgánica resistiva, ya que se logró una buena dispersión homogénea de los nanotubos en un medio acuoso, lo cual posibilitó su introducción en la matriz de PEDOT:PSS. Esto trae como consecuencia que se obtenga una buena calidad de la película fabricada y un material compuesto en el cual se puede inducir una conmutación resistiva. Igualmente, se comprueba como la variación de la concentración de f-MWCNTs en la memoria repercute en la obtención de memorias biestables. Estos dispositivos realizados muestran una razón ON-OFF de varias órdenes de magnitud y un alto tiempo de retención de la conductividad en el estado ON.

4.2 Método experimental

4.2.1 Síntesis de los f-MWCNTs

Para la síntesis de los nanotubos de carbono multicapa funcionalizados (f-MWCNTs) se utilizó el método de spray-pirólisis, el cual produce un aerosol a partir de soluciones que son termolizadas en presencia de un ambiente de argón. El argón cumple con dos funciones: (a) reemplazar al oxígeno de tal forma que la síntesis es realizada en una atmósfera inerte y (b) funciona como gas transportador de la mezcla disolvente catalizador. El arreglo experimental utilizado es mostrado en la [Figura 4.1](#), el cual se compone de un horno, dónde se introduce un tubo de cuarzo que está conectado de un extremo a la boquilla de un atomizador y este a su vez se conecta al depósito donde se almacena la solución, el otro extremo del tubo, está conectado a una trampa fría que se compone de un refrigerante y un burbujeador, dicha trampa sirve para la expulsión de los gases que se generan durante la reacción

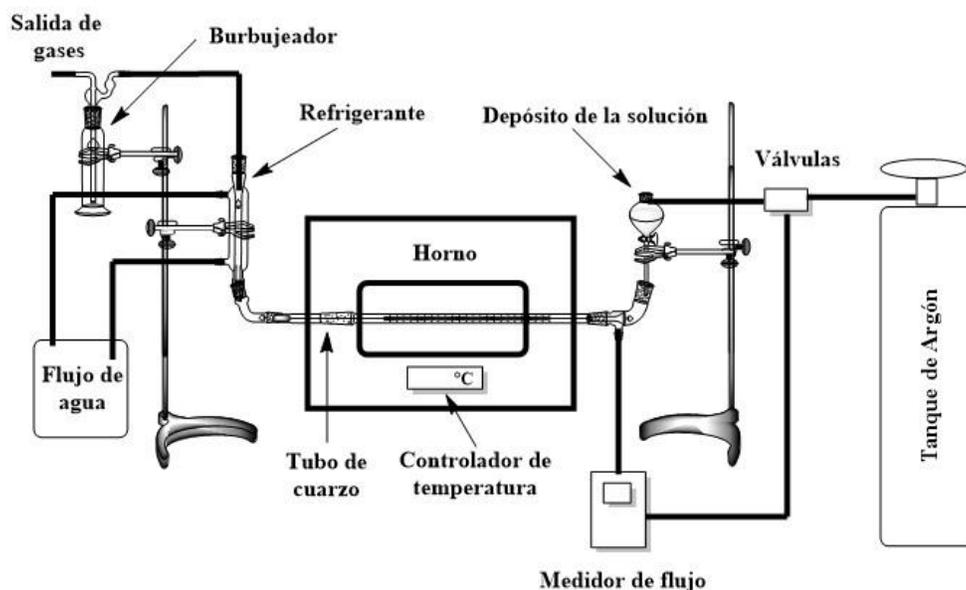


Figura 4.1.- Arreglo experimental del sistema de pirólisis para la síntesis de nanotubos de carbono.

Los pasos que se siguieron para el crecimiento de esta nanoestructura, fueron los siguientes: se preparó una solución de xileno ($C_6H_7(CH_3)_2$) y etanol, como fuentes de carbono, más ferroceno ($Fe(C_5H_5)_2$) al 5% como catalizador, la cual fue mezclada en baño ultrasónico a temperatura ambiente durante 15 minutos. Esta

solución se vació dentro del depósito de vidrio del arreglo experimental y se purgó con argón para eliminar el oxígeno que ahí pudiera encontrarse. Enseguida se conduce el flujo de argón a través de la boquilla del atomizador, este flujo ayuda para ejercer presión sobre la solución líquida generando el rocío a ser pirolizado y permite regular la velocidad del fluido. Posteriormente se procede a encender el horno y se programa una temperatura de 850 °C, cuando alcanza la temperatura se regula el flujo de argón a una razón de 0.14 lit./min para bajar la solución a través del interior del tubo de cuarzo. La síntesis de las nanoestructuras dura aproximadamente 20 minutos, tiempo que toma para que la mezcla se haya evaporado y crezca la nanoestructura. Una vez terminada la reacción se apaga el horno dejando el flujo de argón, al llegar a temperatura ambiente se desmonta el tubo de cuarzo y se raspa el interior del tubo obteniendo como material un polvo de color negro. A este polvo de color negro se le dio un tratamiento térmico a 300 °C durante 30 minutos para eliminar cualquier resto de carbón amorfo que pudiera llegar a tener.

Con respecto a la caracterización del material por espectroscopia Raman, sólo se colocó un poco de polvo en un substrato de vidrio de igual forma por microscopia electrónica de barrido (SEM) se colocó un poco de este polvo en un porta-muestras de aluminio con cinta de carbono, en las dos preparaciones se aplanó el material para que no saliera polvo volando y evitar contaminar los equipos.

4.2.2 Fabricación del dispositivo

Para la producción del dispositivo se emplearon portaobjetos de vidrio "LAUKA" como substratos, los cuales fueron cortados con un área de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$. Estos substratos de vidrio fueron sumergidos en un baño ultrasónico para eliminar polvo y algún otro tipo de suciedad. Primeramente, se sumergieron en acetona, luego en metanol y al final en isopropanol, para cada uno de estos disolventes se dejó un tiempo de 20 minutos de sonicado. Enseguida se secaron en un horno de vacío, a una temperatura de 70 °C durante 15 minutos, ver [Figura 4.2.-a](#). Una vez realizado el proceso de limpieza y secado de vidrio, los substratos fueron expuestos a un tratamiento superficial con ultravioleta-ozono (UVO) por 25 minutos, esto con

el fin de remover posibles impurezas orgánicas. Inmediatamente después de este proceso de limpieza, se procedió a realizar la deposición del electrodo inferior de Al por evaporación térmica (Figura 4.2.-b) a una presión de 10^{-6} Torr, empleando filamentos de tungsteno, consiguiendo una capa de Al con un espesor alrededor de 80 nm.

Se preparó un nanocompuesto de matriz polimérica que consistió del polímero semiconductor PEDOT:PSS de la marca Clevios P® y la adición de los f-MWCNTs previamente sintetizados. Antes de comenzar a utilizar el PEDOT:PSS, el cual se encuentra en dispersión acuosa, se extrae la cantidad que se va a emplear y se procede a filtrar con una membrana de nylon de 1 μ m. Los f-MWCNTs son pesados y dispersados en algún disolvente (en nuestro caso isopropanol), éstos son introducidos en un vial y posteriormente se colocan en baño ultrasónico por 40 minutos a temperatura ambiente, a esta solución obtenida se le denomina “muestra madre”.

Teniendo preparados los materiales, se hace una mezcla del PEDOT:PSS filtrado y la muestra madre de f-MWCNTs la cual se coloca en baño ultrasónico por 150 minutos (2 h 30 min) a temperatura ambiente, con el objetivo de asegurar una dispersión homogénea de los compuestos, para depositar posteriormente. La deposición de la capa polimérica (Figura 4.2.-c) se realizó con la técnica de spin coating a temperatura ambiente, a una velocidad de 2500 rpm durante 40 segundos para después secar la película en un horno a 100 °C durante 15 minutos, obteniendo una película en promedio de 45 nm de espesor. Los espesores de las películas depositadas de PEDOT:PSS-f-MWCNTs así como el electrodo de Al fueron medidas utilizando un perfilómetro de superficie Tencor Alpha-Step 500. Finalmente se realizó la deposición del electrodo superior de Al por evaporación térmica (Figura 4.2.-d) a una presión de 10^{-6} Torr logrando un espesor de 80 nm, teniendo así una intersección vertical entre los dos electrodos de Al y la capa polimérica, esta intersección da lugar al área activa del dispositivo teniendo un tamaño de 6 mm².

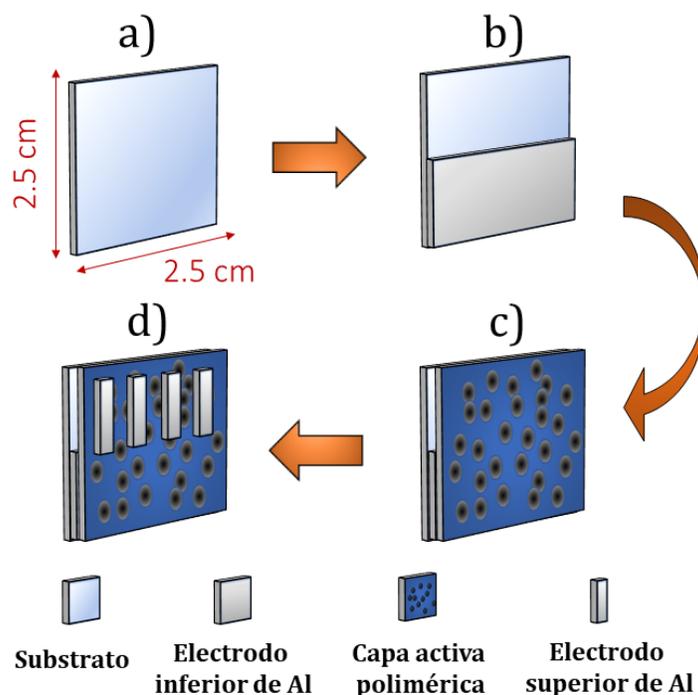


Figura 4.2.- Esquema del proceso de fabricación: a) limpieza de sustrato de vidrio; b) evaporación del electrodo inferior de Al; c) deposición de capa activa polimérica y d) evaporación de electrodo superior de Al.

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Caracterización de los f-MWCNTs mediante Microscopía Electrónica de Barrido

La morfología del material obtenido se examinó mediante un microscopio electrónico de barrido FEI-FIB Dual Beam Helios Nanolab 600, obteniéndose micrografías que fueron tomadas por electrones secundarios y retrodispersados, a varias magnificaciones. Primeramente, se tomaron imágenes a una escala de 100 μm y 50 μm , donde se pudieron visualizar tapetes de nanotubos de pared múltiple alineados con una longitud promedio de 53 μm (Figura 4.3.- a, b). Para investigar mejor el efecto de la funcionalización sobre la nanoestructura, se realizó un acercamiento en las paredes y puntas de los tubos a una escala de 3 μm , 1 μm y 500 nm (Figura 4.3.- c, d, e), donde se aprecia una cantidad muy baja de carbono amorfo, aunque se muestra una superficie rugosa de la nanoestructura.

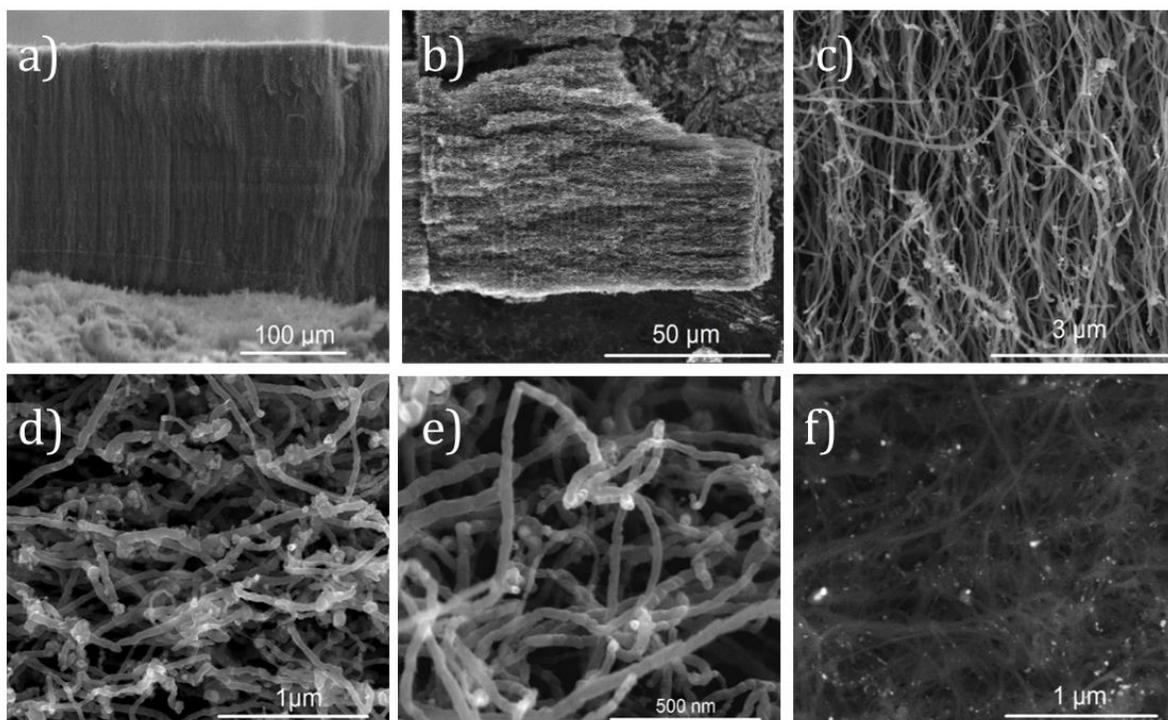


Figura 4.3.- Micrografías SEM del material obtenido por pirólisis de una solución al 5% en peso de ferroceno en xileno a 850°C; a) y b) exhiben nanotubos alineados, c), d) y e) se muestran las paredes y las puntas de los nanotubos con algunos defectos y f) se muestra una imagen SEM de electrones retrodispersados, dónde se visualiza claramente la presencia partículas catalíticas de Fe.

La disminución de la capa de carbono amorfo y el aumento de la rugosidad de las superficies y en las puntas de los f-MWCNT se ha relacionado con un efecto del ataque químico de los átomos de oxígeno procedentes de la descomposición del alcohol durante el proceso de síntesis, que atacan a los átomos de carbono con enlaces colgantes (existencia de electrones sin formar un enlace) y eliminan el carbono amorfo de la partícula catalítica y de la parte superior de los tubos [24]. Igualmente, se tomaron micrografías mediante la técnica de electrones retrodispersados (Figura 4.3.- f). Con esta técnica es posible detectar elementos con mayor número atómico. De la figura observamos la existencia de pequeñas nanopartículas metálicas en las puntas de los nanotubos, las cuales son de hierro (Fe), que provienen de haber utilizado como precursor de partícula catalítica al ferroceno ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$).

4.3.2 Caracterización de los f-MWCNTs mediante espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman también es una herramienta poderosa para investigar la calidad de MWCNTs y el efecto de la funcionalización, ya que esta técnica de caracterización es no destructiva, además de ser sensible a los defectos intrínsecos de la red gráfica, así como al dopaje químico [25]. Con el objetivo de realizar este estudio se empleó un equipo de la marca WiTec Raman confocal Alpha-300s con una longitud de onda láser de 633 nm, tomando varios espectros en diferentes zonas de la muestra a una potencia incidente de alrededor de 1.5 mW, para evitar el daño en las nanoestructuras sintetizadas. Para el análisis de resultados, se normalizaron y se promediaron todos los espectros obtenidos para obtener uno solo, este se muestra en la [Figura 4.4](#), en el cual son visibles las resonancias D (1326 cm^{-1}), G (1572 cm^{-1}) y 2D (2645 cm^{-1}) bien definidas. El hecho de obtener espectros Raman continuos muestran la homogeneidad de las nanoestructuras sintetizadas.

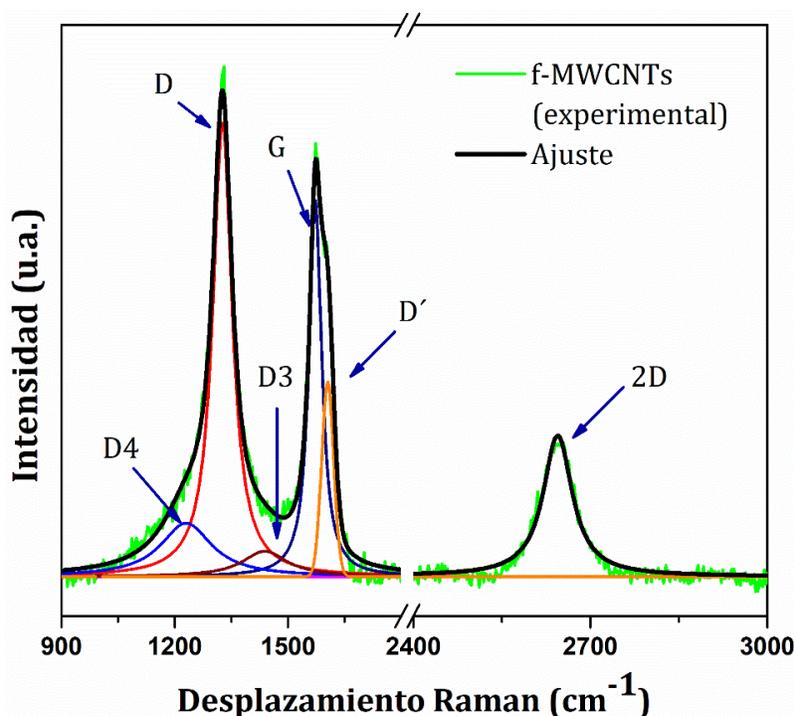


Figura 4.4.- Ajuste de espectro Raman de los f-MWCNTs a 633 nm.

La presencia de la banda G indica la existencia de material gráfitico, enlaces de carbono sp^2 relacionado con redes gráficas, en los MWCNTs, mientras que las bandas D y D' son características Raman inducidas por defectos en las nanoestructuras sintetizadas, tales como enlaces de carbono sp^3 en ellas. Por lo tanto, estas bandas, D y D', se pueden observar que los nanotubos de carbono no son para un material gráfitico altamente cristalino. Todos los tipos de materiales gráfiticos exhiben una fuerte banda Raman que aparece en el rango de 2500–2800 cm^{-1} , esta propiedad corresponde al armónico de la banda D. Dado que esta banda tiene simetría y aparece en los espectros Raman de segundo orden del grafito cristalino (sin ningún tipo de desorden), originalmente se llamó la banda G'. Otros autores prefieren llamarlo banda 2D o D*, ya que corresponde al armónico de la banda D [26].

Asimismo, se proporciona un análisis más detallado de la estructura gráfitica de los f-MWCNT, incluida una deconvolución completa de todas las bandas activas Raman (Figura 4.4). Se utilizaron formas de líneas Lorentzianas para todos los picos, excepto para el hombro que aparece en la banda G, designado como la banda D' vinculada a materiales defectuosos de grafito, en cuyo caso se empleó una forma de línea Gaussiana para encontrar su contribución en el proceso de dispersión Raman. Se ha demostrado que las formas de líneas Lorentzianas proporcionan buenos ajustes para las diversas bandas de Raman, particularmente para materiales gráfiticos desordenados [27]. Durante el proceso de deconvolución se identificaron los picos D3 y D4, que están vinculados a carbón amorfo y redes de carbono sp^3 o impurezas, respectivamente [25]. Los resultados del procedimiento de ajuste se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1.- Posiciones y relaciones de intensidad de las bandas Raman

Posición D (cm^{-1})	Posición G (cm^{-1})	Posición D' (cm^{-1})	Posición D4 (cm^{-1})	Posición D3 (cm^{-1})	Posición 2D (cm^{-1})	I_D/I_G
1326	1572	1606	1230	1439	2645	1.21

En el espectro de la [Figura 4.4](#) se aprecia que la intensidad de la banda D es mayor que la intensidad de la banda G, lo cual confirma la funcionalización de los MWCNTs, dado que estos sitios de defectos mejoran la cantidad de grupos funcionales que contienen oxígeno injertados en la superficie de los MWCNTs. Además, se estimó la relación I_D/I_G , la cual es la proporción de defectos generados en la pared de los nanotubos a causa de la funcionalización y a la formación de otros tipos de defectos. La relación entre las intensidades de estas dos bandas es mayor que uno debido a la formación de defectos superficiales en los CNTs como consecuencia de la inserción de grupos químicos y la rotura de enlaces [28].

4.3.3 Análisis de dispersión de los f-MWCNTs

El análisis de la estabilidad de la dispersión de los nanotubos de carbono en medios acuosos y orgánicos es un método común para evaluar cualitativamente la presencia de grupos funcionales. En la [Figura 4.5](#) se muestran fotografías de la dispersión de los f-MWCNTs en isopropanol enseguida de haber mezclado por baño ultrasónico la disolución, y observados después de 24 h y 72 h, lo cual prueba que los nanotubos utilizados para este trabajo de tesis tienen un buen grado de funcionalización. Además, los defectos presentes en las nanoestructuras de carbono permiten una dispersión homogénea en el disolvente incluso después de tres días de haberse mezclado.

Inicialmente se realizaron pruebas de solubilidad con varios disolventes, principalmente alcoholes, como etanol, metanol e isopropanol, ya que estos no son tóxicos, son altamente volátiles y se pueden remover fácilmente. Eligiendo al isopropanol como el disolvente adecuado, ya que se observó una disolución mucho más homogénea y estable en comparación a los otros disolventes probados, además de que el isopropanol es muy miscible en agua, lo cual es de gran utilidad ya que se requiere mezclar con PEDOT:PSS, el cual es una disolución acuosa.

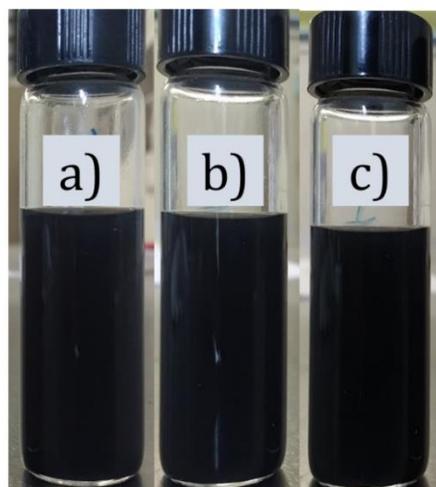


Figura 4.5.- Dispersión de los f-MWCNTs en isopropanol, a) después de haber sonificado, b) después de 24 h y c) después de 72 h.

J. H. Kim *et.al.* [29] explica que el isopropanol tiene una estructura anfifílica (moléculas que poseen un extremo hidrofílico, es decir, que es soluble en agua, y otro que es hidrófobo, lo cual significa que rechaza el agua) que comprende tres unidades de hidrocarburos y un grupo hidroxilo. La parte hidrófoba se adhiere fácilmente a las superficies de los nanotubos, las cuales son altamente hidrófobas, formando nanotubos recubiertos con isopropanol con grupos hidroxilos ubicados en la capa exterior de los compuestos de nanotubos de carbono (compuestos CNT/isopropanol). Los compuestos pueden interactuar entre sí y con las moléculas del isopropanol a través de los grupos hidroxilo hidrófilos (Figura 4.6.- a).

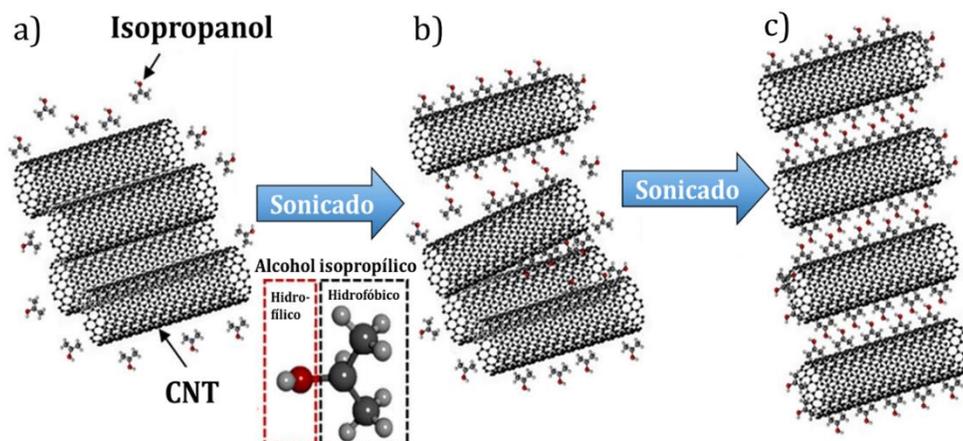


Figura 4.6.- Esquema del desprendimiento y dispersión de paquetes de CNTs unidos en isopropanol por regiones hidrófobas y ultrasonido.

Cuando los nanotubos y el isopropanol se mezclan y sonicados, los tapetes de nanotubos fuertemente unidos se separan temporalmente por la fuerza física ejercida por la fuente de ultrasonido. Las partes separadas de los nanotubos y los huecos entre ellos se revisten y rellenan con isopropanol. Los huecos se amplían con sonicación adicional que causa la separación completa de los compuestos (CNT / isopropanol) individuales y su estabilización en el disolvente (Figura 4.6.- b, c). En general, se utiliza una fuerte sonicación para que la dispersión del CNT supere las fuerzas de Van der Waals entre los tubos adheridos dentro de los compuestos de CNTs. Sin embargo, una fuerte sonicación puede dañar mecánicamente los nanotubos al exponerlos a un estrés y calor excesivos, acortando así la longitud y disminuyendo significativamente la conductividad eléctrica de los tubos. En este trabajo de tesis, la sonicación se realizó a una frecuencia alta de 42 kHz y una potencia relativamente baja de aproximadamente 100 W durante menos de 40 min para preservar la integridad de los f-MWCNTs.

4.3.4 Caracterización eléctrica del dispositivo de memoria

Se fabricaron distintos tipos de dispositivos probando con diferentes concentraciones de f-MWCNTs en la matriz de PEDOT:PSS observando así también si había algún cambio en el espesor de la película (Tabla 4.2), con el propósito de obtener un dispositivo de memoria biestable regrabable. Para estudiar los efectos de memoria de los dispositivos Al/PEDOT:PSS-f-MWCNTs/Al, se realizaron mediciones de corriente contra voltaje (I-V), aplicando un voltaje de polarización al electrodo superior y aterrizando el electrodo inferior. El voltaje de barrido que se aplicó a todos los dispositivos fue de 0 a 4, de 4 a -4 y de -4 a 0 V.

Tabla 4.2.- Concentración en peso de los f-MWCNTs introducidos en la capa polimérica.

Dispositivo	% en peso de f-MWCNTs	Espesor (nm)
A	0.0	46
B	0.00048	43
C	0.002	42
D	0.01	44
E	0.02	46

El dispositivo A no contenía f-MWCNTs en la capa activa, éste se fabricó con la finalidad de observar primeramente si existía efecto de memoria sin la necesidad de la incorporación de la nanoestructura. En la [Figura 4.7](#) se muestra la curva de histéresis I-V de este dispositivo dónde se percibe que no mostró fenómeno tipo memoria, ya que no se puede identificar fácilmente entre los dos estados de conductividad (ON-OFF) debido a que no se presenta un voltaje de transición (V_{th}) que permita pasar de un estado conductivo a otro. Incluso se realizaron barridos de voltaje posteriores para observar si había algún cambio en el dispositivo, mostrando curvas I-V que se encontraban restringidas a valores bajos de corriente. Este resultado sugirió que había retención de carga en la capa polimérica; teniendo esto como referencia se procedió a agregar los f-MWCNTs en la capa activa y así poder entender mejor el papel que juegan los nanotubos en nuestro dispositivo de memoria.

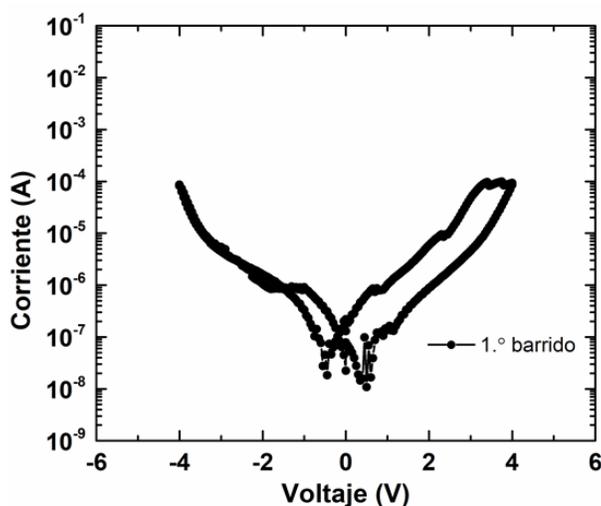


Figura 4.7.- Curva I-V del dispositivo A, Al/PEDOT:PSS/Al.

En un inicio, cómo se buscaba lograr una dispersión de los nanotubos de carbono lo mejor posible en la capa polimérica, se probaron concentraciones muy bajas en la muestra madre (f-MWCNTs/isopropanol). Por esta razón se propuso añadir muy poca de esta mezcla a la solución acuosa de PEDOT:PSS, resultando en una concentración de 0.00048% en peso de f-MWCNTs (dispositivo B). La respuesta eléctrica de este dispositivo se presenta en escala semilogarítmica en la [Figura 4.8](#). En la [Figura 4.8.-a](#) se observa un comportamiento de biestabilidad eléctrica para los primeros tres barridos de voltaje aplicados al dispositivo, ya que

se pueden distinguir dos estados de conductividad, así como valores de voltaje de transición al cambiar de un estado conductivo al otro. En este primer dispositivo dónde se agregó una muy pequeña cantidad de f-MWCNTs se empieza a notar el efecto que tienen en nuestro dispositivo, cambiando las propiedades de la capa activa notablemente.

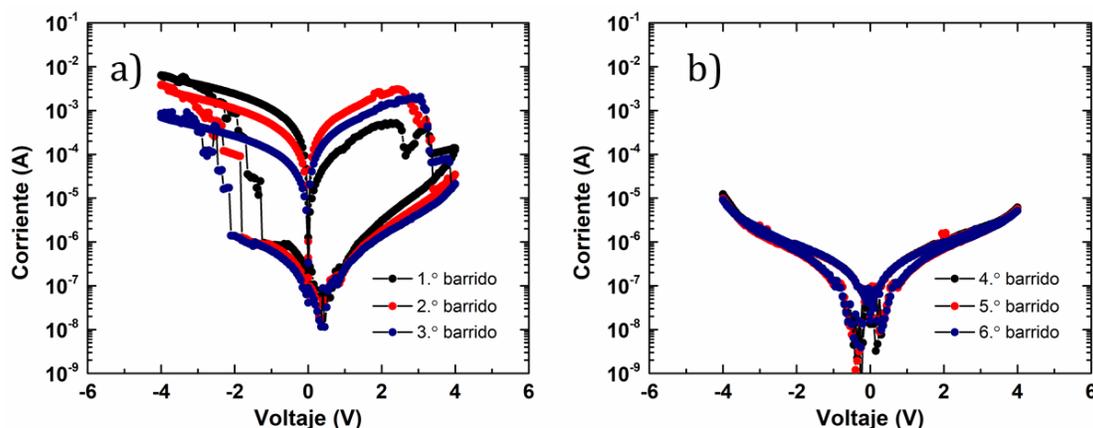


Figura 4.8.- Curvas I-V del dispositivo B con una concentración de 0.00048% en peso de f-MWCNTs. a) Primeros barridos de voltaje y b) posteriores barridos de voltaje.

Con el fin de obtener el comportamiento de memoria regrabable en el dispositivo, fue necesario realizar primero un barrido de voltaje, como parte del proceso de electroformado, que ocurre a alrededor de -1.3 V cuando el dispositivo cambió de un estado de baja conductividad (OFF) a un estado de alta conductividad (ON). En un barrido posterior, el dispositivo se inicia en el estado ON debido a los barridos anteriores y se requiere un voltaje de alrededor de 4 V para cambiar del estado ON al estado OFF correspondiente al proceso de borrado; mientras que el proceso de escritura se logra cuando se aplica una tensión de -2 V, el dispositivo cambia del estado OFF al estado ON, en la [Tabla 4.3](#) se presentan las características eléctricas de este dispositivo. En la [Figura 4.8.-b](#), se muestran los siguientes tres barridos que se aplicó al dispositivo, dónde se muestra cómo a partir del cuarto barrido los estados ON y OFF comienzan a decrecer, hasta que en los barridos posteriores ya no se observa un efecto de cambio resistivo notable y reproducible, dando como resultado una curva de histéresis muy pequeña comparada con los primeros tres barridos, que se encuentra restringida a valores bajos de corriente del orden de los de la corriente del estado OFF. Esta histéresis

sugiere que al igual que el dispositivo A, hay algo de retención de carga en la capa polimérica durante los barridos de voltaje posteriores. Esto es probablemente debido a la poca presencia de nanotubos de carbono en la capa polimérica. Este tipo de respuesta es observada en la aplicación de polaridades positivas, así como polaridades negativas.

En relación a los resultados del dispositivo B se decidió utilizar una concentración empleada en trabajos previos [30], [31], la cual había mostrado buenos resultado para la obtención de comportamiento biestable en memorias orgánicas resistivas con la incorporación de nanotubos de carbono. La concentración de 0.002% en peso (dispositivo C) en nuestro dispositivo mostró curvas de histéresis con comportamiento biestable (ver [Figura 4.9](#)) para los dos primeros barridos de voltaje. En barridos de voltajes posteriores la razón ON/OFF del dispositivo decrecía considerablemente. Esta disminución de la razón ON/OFF es evidencia de que la capa activa polimérica comienza a presentar una mayor resistividad, esto probablemente debido a la insuficiencia de caminos conductores formados dentro de la capa polimérica o la ruptura de ellos, que imposibilita la transferencia de carga entre los electrodos. En la [Tabla 4.3](#) se muestran las características eléctricas del dispositivo.

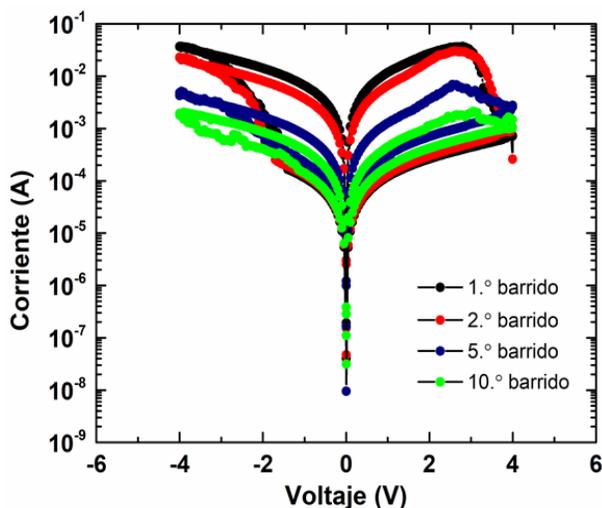


Figura 4.9.- Curvas I-V del dispositivo C con una concentración de 0.002% en peso de f-MWCNTs.

Ya que en los dispositivos B y C se tenía poca reproducibilidad de las curvas de histéresis I-V, se decidió aumentar considerablemente la concentración de f-MWCNTs a 0.01% en peso (dispositivo D) en la capa polimérica, resultando en un buen resultado ya que se obtuvieron curvas I-V (ver [Figura 4.10.-a](#)) que después de aplicar 15 barridos de voltaje no decrecía la razón ON/OFF (ver [Tabla 4.3](#)) tan repentinamente como en los dispositivos anteriores. Sin embargo, al llegar a 30 barridos (ver [Figura 4.10.-b](#)) el comportamiento de memoria biestable regrabable se perdía casi completamente, a tal grado de que el dispositivo tiende a un estado de baja conductividad (OFF), mostrándose una vez más la influencia de f-MWCNTs en la matriz polimérica, ya que cambia bruscamente las propiedades eléctricas del dispositivo.

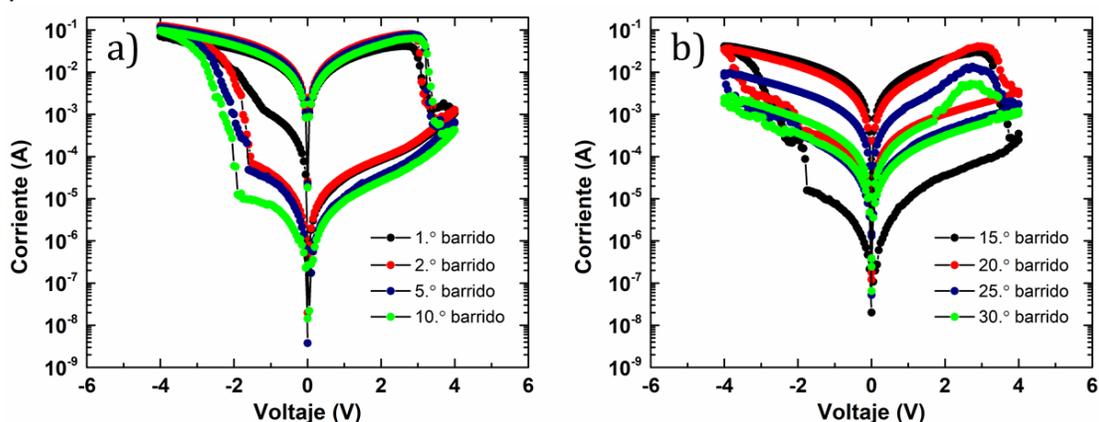


Figura 4.10.- Curvas I-V del dispositivo D con una concentración de 0.01% en peso de f-MWCNTs.

Al haber encontrado una concentración la cual resulto en una mejora notable en el dispositivo de memoria biestable, se duplicó la concentración a 0.02% en peso (dispositivo E) en la matriz polimérica, trayendo consigo una mejor respuesta en el efecto de biestabilidad, ya que se lograron curvas I-V por más de 10 barridos de voltaje que presentaban una buena estabilidad y repetibilidad en el dispositivo. Además, se aplicaron voltajes de polarización positivos (ver [Figura 4.11.-a-b](#)) y negativos (ver [Figura 4.11.-c-d](#)), para ver si había algún efecto en las curvas de histéresis del dispositivo, comprobando que, siempre y cuando el dispositivo sea electroformado, la resistencia del material activo puede cambiarse entre un estado de alta resistencia eléctrica (OFF) y un estado de baja resistencia eléctrica (ON). En la [Tabla 4.3](#) se muestran las características eléctricas del dispositivo.

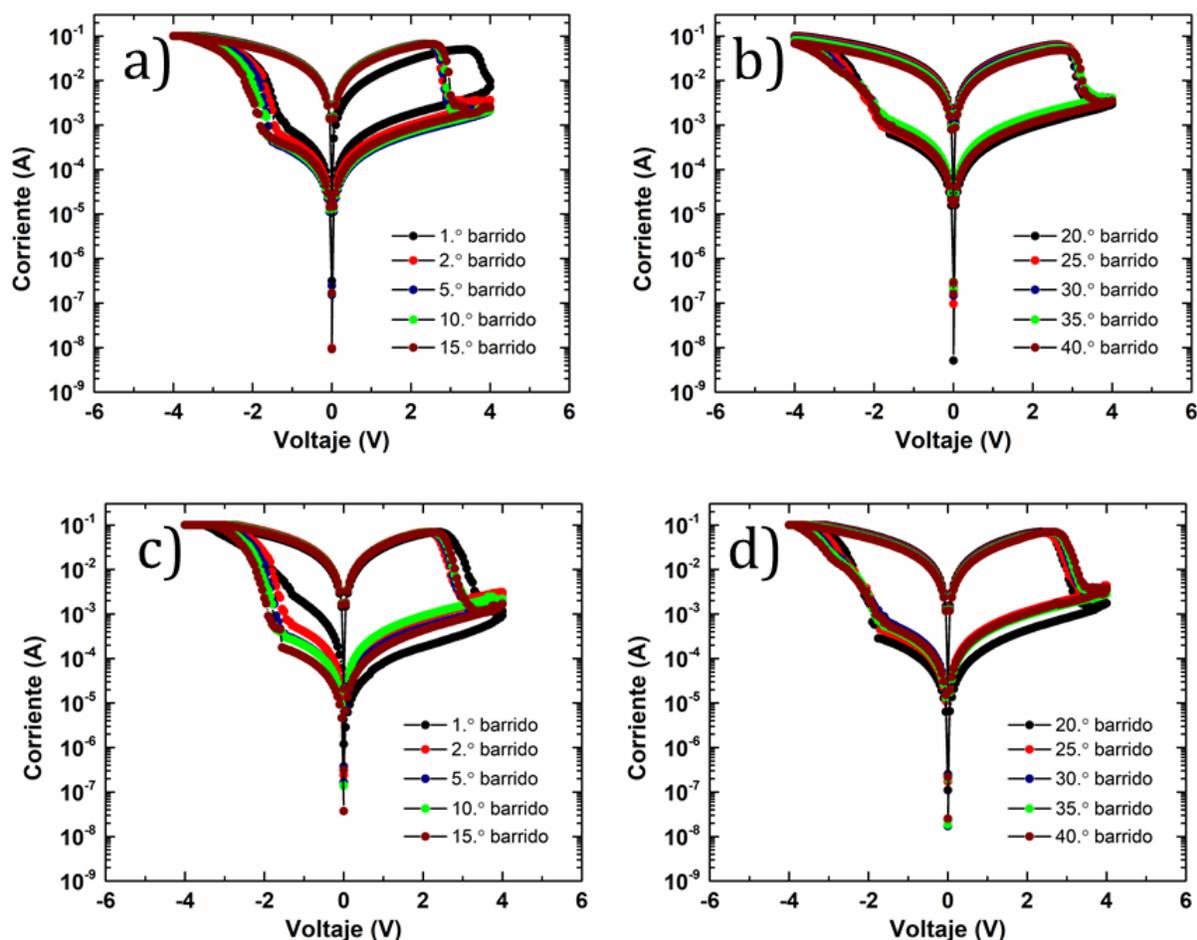


Figura 4.11.- Curvas I-V del dispositivo E con una concentración de 0.02% en peso de f-MWCNTs. a)-b) barrido de voltaje con polarización positiva y c)-d) barrido de voltaje con polarización negativa.

Tabla 4.3.- Voltaje de transición y razón ON/OFF de los dispositivos fabricados.

Dispositivo	Voltaje de transición (V_{th}) 0 a -5 V	Voltaje de transición (V_{th}) 0 a 5 V	I_{on}/I_{off}
A	No presenta	No presenta	----
B	-1.3 V	4 V	10^{+3}
C	-1.4 V	4 V	10^{+3}
D	-1.5 V	4 V	10^{+3}
E	-1.4 V	4 V	10^{+3}

Respecto a estos resultados se puede inferir que al ir aumentando el contenido de f-MWCNTs, la distancia entre nanotubos que se encuentran aislados se va disminuyendo considerablemente, a tal punto de que es adecuada para que haya un salto de carga entre nanotubos individuales, posibilitando la creación de vías conductoras en nuestro sistema. Gracias a esto se puede transferir una mayor cantidad de electrones mediante las vías ya formadas, ayudando a que haya menor cantidad de portadores de carga atrapados antes de la conmutación. De igual manera, el mayor contenido de f-MWCNTs en la matriz polimérica proporciona un mayor número de vías de electrones en toda la película compuesta. Como se mostró en las gráficas de los dispositivos B, C y D, la cantidad de vías conductoras fue insuficiente, puesto que la cantidad de cargas que se inyectaban ya no podían fluir a través de los caminos conductores lo que produce un exceso de calor. El calor que se genera, origina la ruptura de los canales de conducción formados en el proceso de apagado. Considerando que el rompimiento es debido a un calentamiento Joule, esto imposibilita la reformación de estas vías o que el número de formación de filamentos sea ampliamente menor que su ruptura [32]. Como resultado, el calentamiento de Joule y las rupturas de los canales de conducción causados por la corriente que pasa a través de las vías de conducción cambian el dispositivo de manera irreversible a un estado de baja conductividad eléctrica (OFF) [22].

Cabe señalar que en los dispositivos de memoria que se exponen en este trabajo de tesis, no requirieron un proceso previo de formación eléctrica para exhibir un comportamiento de tipo memoria. El proceso de electroformado en el dispositivo se llevó a cabo al realizar el primer barrido de voltaje a una memoria prístina alrededor de -1.5 V , cuando el dispositivo cambiaba de un estado de alta resistencia (OFF) a un estado de baja resistencia (ON).

En la [Figura 4.12.-a](#) se muestra la gráfica donde el dispositivo se electroforma en el estado OFF al haber aplicado un voltaje de polarización positivo al electrodo superior en el primer barrido de voltaje y en la [Figura 4.12.-b](#) se muestra la gráfica donde el dispositivo se electroforma en el estado ON al haber aplicado un voltaje de

polarización negativo al electrodo superior en el primer barrido de voltaje. Después del electroformado, los barridos de voltaje subsiguientes son idénticos sin importar la polaridad de voltaje con la que se haya comenzado, cómo ya se demostró en la [Figura 4.11](#).

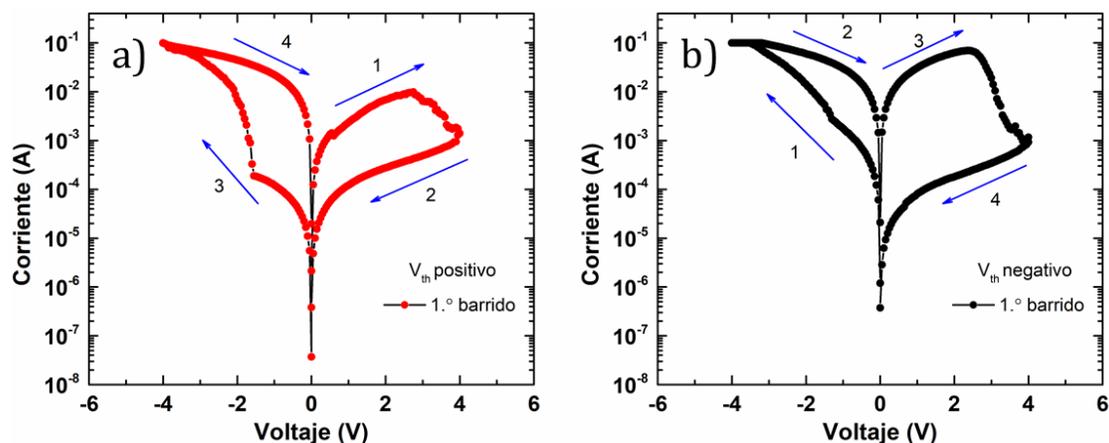


Figura 4.12.- Curvas I-V del dispositivo Al/PEDOT:PSS-f-MWCNTs/Al a) voltaje de polarización positivo y b) voltaje de polarización negativo.

De igual modo, es necesario aplicar pulsos de escritura – lectura – borrado – lectura (WRER, por sus siglas en inglés, Write – Read – Erase – Read) para conocer la estabilidad del dispositivo. Los voltajes de escritura, lectura, borrado y lectura se establecieron como -4 V, 1 V, 4 V, 1 V, respectivamente. En la [Figura 4.13.-a](#) se muestra la respuesta del dispositivo D que no presenta una muy buena estabilidad y reproducibilidad de conmutación al efectuar los ciclos WRER, debido a que se observa una degradación en el estado ON y OFF, mientras que en la [Figura 4.13.-b](#) se exhibieron 40 ciclos WRER con mejor estabilidad en el dispositivo E, lo que indica una alta reproducibilidad de conmutación. Por lo general, en la electrónica orgánica y polimérica, los procesos de oxidación y reducción durante el funcionamiento a largo plazo provocan cambios o, lo que es peor, destruyen las propiedades de memoria originales de los materiales activos [33].

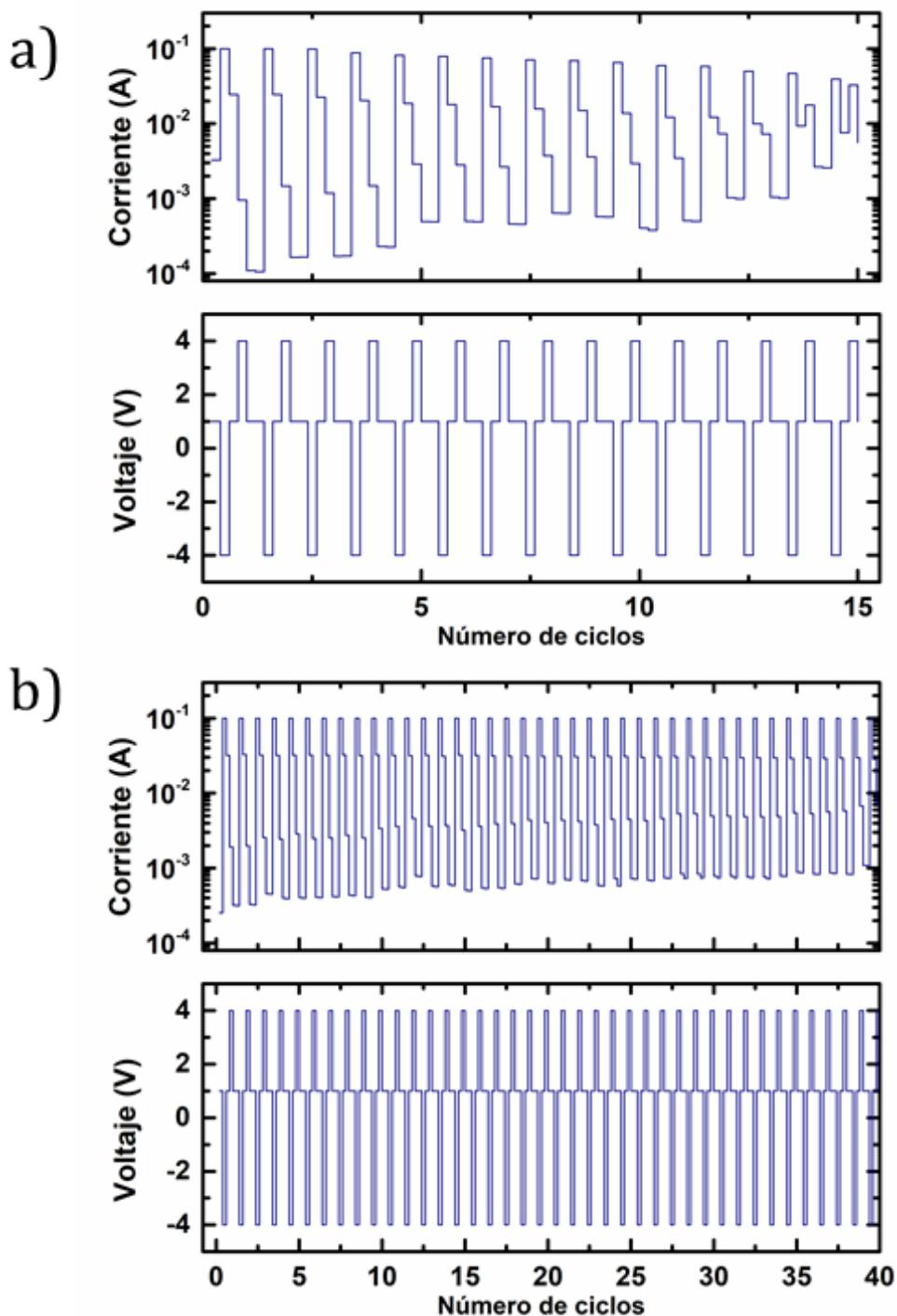


Figura 4.13.- Ciclos WRER del dispositivo Al/PEDOT:PSS-f-MWCNTs/Al a una concentración de: a) 0.01% en peso de f-MWCNTs y b) 0.02% en peso de f-MWCNTs. Proceso de escritura a -4 V durante 0.5 s, proceso de lectura a 1 V durante 0.5 s, proceso de borrado a 4 V durante 0,1 s seguido de proceso de lectura a 1 V durante 0,1 s.

4.3.5 Caracterización física del dispositivo de memoria

A fin de estudiar en detalle el efecto de memoria en nuestro dispositivo, se procedió a analizar el área activa (intersección vertical de la película orgánica y los dos electrodos de Al), dado que en esta parte se encontraron cambios muy evidentes en comparación con una muestra prístina. En la [Figura 4.14](#) se muestran micrografías ópticas del área activa que fueron tomadas con ayuda del microscopio confocal que trae integrado el equipo de espectroscopia Raman utilizado en este trabajo de tesis.

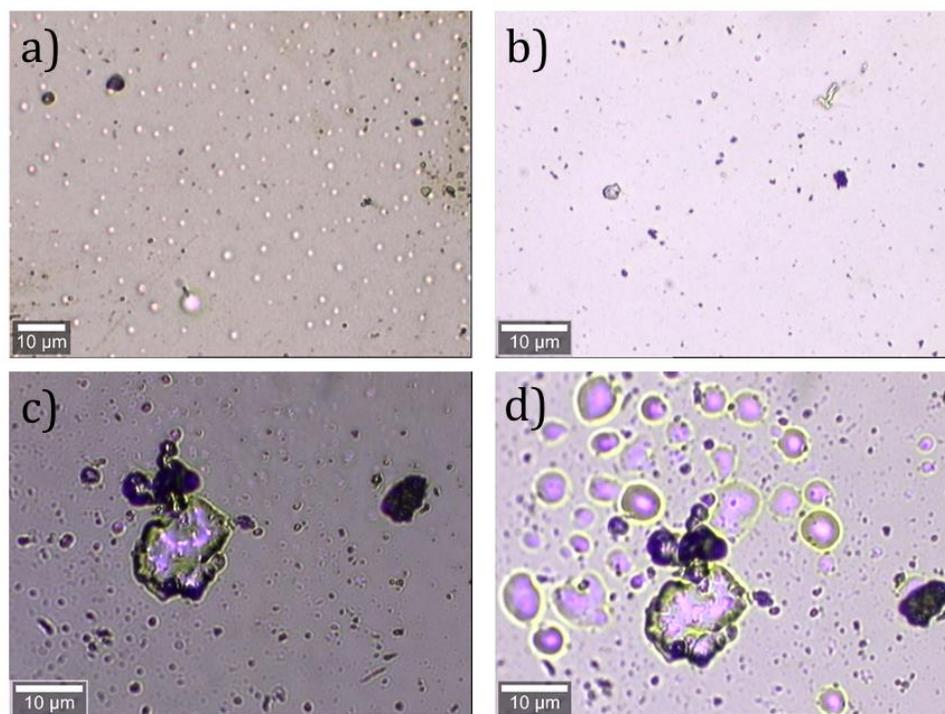


Figura 4.14.- Micrografías ópticas del área activa del dispositivo. a) Formación de burbujas por electroformado, b) sin formación de burbujas, c) muestra antes de aplicar voltaje y d) muestra después de haber aplicado voltaje.

La [Figura 4.14.-a](#), corresponde al área activa de uno de los dispositivos que mostró comportamiento de memoria biestable regrabable, después de haber aplicado un barrido de voltaje; en la imagen se pueden apreciar deformaciones en forma de burbujas en el electrodo superior. Cabe señalar que la presencia de estas burbujas se da solamente en toda la zona correspondiente al área activa. En la [Figura 4.14.-b](#) se presenta el área activa de una memoria la cual no mostró comportamiento biestable después de haber aplicado un barrido de voltaje, lo cual

es una consecuencia del proceso de electroformado en nuestro dispositivo. Se ha informado que la creación de vacancias de oxígeno durante el proceso de electroformado en dispositivos de memoria se acompaña de una deformación física en el electrodo superior [34]–[36], por lo que en nuestro dispositivo las burbujas detectadas están relacionadas a la creación de estas vacancias de oxígeno.

Para tener una mayor certeza de esta hipótesis, se observó una memoria prístina ([Figura 4.14.-c](#)), tomando como referencia un cúmulo, el cual fue analizado por espectroscopia Raman con el propósito de esclarecer su naturaleza. En la [Figura 4.15](#) se muestra el espectro obtenido de este cúmulo que quedó durante la deposición de la película y el espectro del PEDOT:PSS; indicando que se trata de polímero que probablemente se aglomero, ya que presenta una disminución en la intensidad de la mayoría de los modos de vibración que están relacionados a picos los cuales se encuentran localizados alrededor de las bandas del espectro de PEDOT:PSS. Los modos de vibración en 1097 cm^{-1} y 1135 cm^{-1} correspondientes a la cadena de PSS no se ven muy definidos en el espectro del cúmulo. Adicionalmente, se presentaron ligeros corrimiento en algunas bandas localizadas en 990 cm^{-1} y 1553 cm^{-1} , asociadas a la cadena de PSS; en 1253 cm^{-1} , 1363 cm^{-1} , 1429 cm^{-1} y 1531 cm^{-1} , que están relacionadas al estiramiento (inter-anillo) $C_{\alpha}-C_{\alpha'}$, estiramiento $C_{\beta}-C_{\beta}$, estiramiento simétrico $C_{\alpha}-C_{\beta}$, y con el estiramiento asimétrico $C_{\alpha}-C_{\beta}$, respectivamente, cuyos modos de vibración están asociados a la cadena de PEDOT [37], [38].

A esta muestra posteriormente se le realizó su correspondiente caracterización eléctrica, la cual produjo curvas de histéresis con comportamiento biestable regrabable volviéndose a contemplar esta zona para observar algún cambio notorio. Encontrando nuevamente la formación de burbujas ([Figura 4.14.-d](#)); esta modificación en el electrodo superior nos hace concluir que las deformaciones encontradas están estrechamente ligadas al proceso de electroformado en nuestro dispositivo, y que son indicadoras de haber conseguido el comportamiento de memoria.

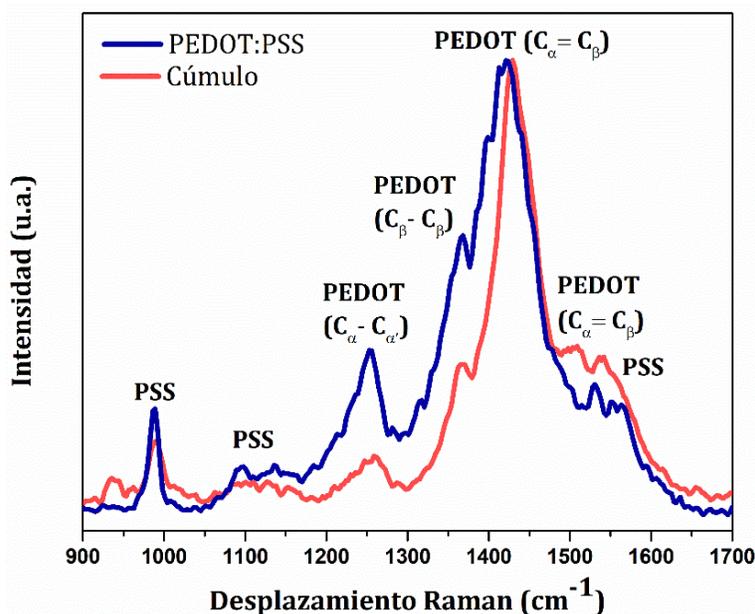


Figura 4.15.- Espectro Raman de PEDOT:PSS y cúmulo encontrado a 633 nm.

Además, en la [Figura 4.16](#) se muestran imágenes del área activa tomadas a una de las memorias a las que se le realizaron ciclos WRER. En la [Figura 4.16 a](#)), se observan formaciones esféricas, las cuales son evidencia de haber logrado electroformar el dispositivo, y por ende haber obtenido comportamiento de memoria biestable regrabable. Sin embargo, éstas se pueden observar como si estuviesen reventadas, apreciándose de color azul el polímero de la capa activa, el cual también fue examinado por espectroscopia Raman, encontrando bandas Raman similares al del cúmulo de la [Figura 4.15](#). Esto ayuda a explicar por qué en las gráficas de la [Figura 4.13](#) los ciclos comienzan a decaer, esto posiblemente debido a que hay un acumulamiento de carga, lo cual genera un exceso de calor ocasionando así un daño físico que se comienza a presentar en el dispositivo. En la [Figura 4.16 b](#)), se muestra el área activa de un dispositivo el cual mostró un mayor daño, posiblemente por un excesivo acumulamiento de carga en la capa activa, esto ayuda a entender que los parámetros de medición al realizar este tipo de ciclos, son importantes para no ocasionar un daño permanente al dispositivo, tomando tiempos de escritura, lectura y borrado menores para prevenir este tipo de situaciones.

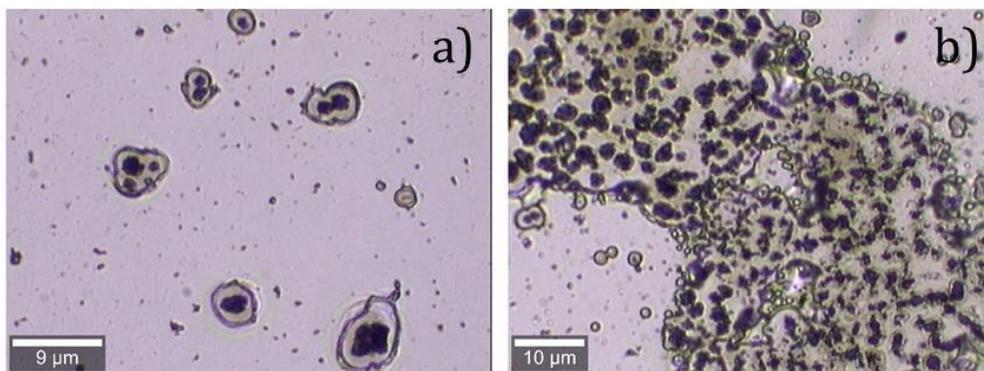


Figura 4.16.- Micrografías ópticas del área activa después de aplicar ciclos WRER. a) Burbujas reventadas y b) daño por exceso de calor al área activa.

Por otra parte, se muestran micrografías AFM (Figura 4.17) que fueron tomadas empleando un equipo SPM Multimode marca Digital Instruments modelo AFM-4, para explorar la morfología correspondiente al área activa dónde hubo presencia de estas deformaciones esféricas. En la Figura 4.17.-a, b se encontró que las burbujas se forman en el electrodo superior, teniendo un diámetro en promedio de alrededor de 2.5 μm para barridos de voltaje positivos, mientras que para los voltajes negativos (Figura 4.17.-c, d) se encontró un diámetro en promedio de alrededor de 3.5 μm. Adicionalmente se obtuvo una imagen en 3D, que ayudo para estimar la altura de las deformaciones, teniendo una altura en promedio de alrededor de 280 nm y 370 nm para voltajes positivos y negativos, respectivamente.

Un posible mecanismo para la biestabilidad eléctrica en el dispositivo de memoria podría estar relacionado con la presencia de una capa de óxido nativo en la interfaz Al/nanocompuesto polimérico, cómo ya se ha reportado, donde se necesita el uso de un electrodo de Al para obtener una memoria regrabable [23], [31]. La aplicación de un voltaje de electroformado podría inducir la creación de vacancias de oxígeno (VO) en la capa de óxido de Al [39]. De esta manera, este mecanismo de conmutación podría estar relacionado con los cambios de la barrera electrónica en la interfaz Al/AIOx causados por la deriva de vacancias de oxígeno o iones de oxígeno bajo la aplicación de campos eléctricos opuestos.

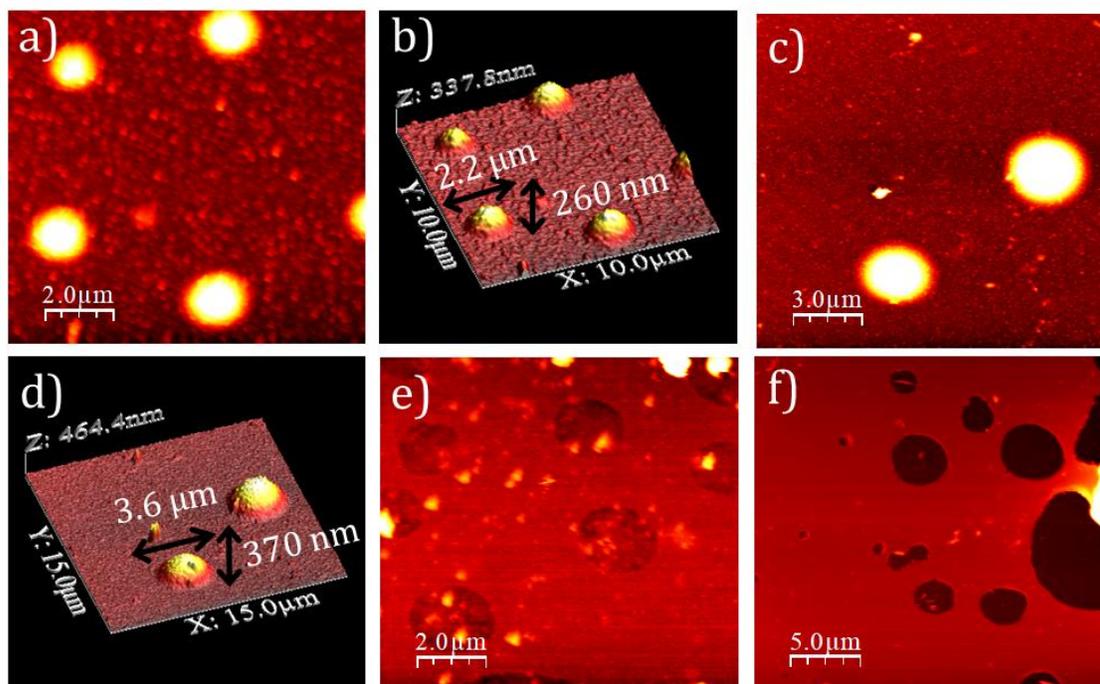


Figura 4.17.- Micrografías por microscopía de fuerza atómica (AFM). a) y b) Morfología del electrodo superior para un barrido de voltaje positivo; c) y d) morfología del electrodo superior para un barrido de voltaje negativo; e) y f) morfología de la capa polimérica con presencia de cráteres en la película polimérica después de haber retirado el electrodo superior.

Cuando se aplica un voltaje de polarización positivo al electrodo superior, durante el primer barrido de voltaje, se incrementa la densidad de vacancias de oxígeno, VO^{2+} (vacancias de oxígeno en vacío de electrones VO), creados y localizados en la capa de óxido nativo (AlOx) en el electrodo inferior debido a la migración de iones de oxígeno (O^{2-}) al electrodo superior. Como consecuencia, el dispositivo cambia al estado de alta resistencia, es decir, el dispositivo se electroforma en el estado OFF [39]. Si, en cambio, se aplica un voltaje de polarización negativo al electrodo superior en el primer barrido de voltaje, ocurre un proceso similar en la capa de AlOx en el electrodo inferior, y el dispositivo se electroforma en el estado ON; la conmutación resistiva del dispositivo de memoria es básicamente la misma.

En la [Figura 4.17.-e](#) se muestra una imagen del área activa al haber retirado el electrodo superior utilizando cinta adhesiva; en esta se puede observar cráteres en la película polimérica no muy profundo, que se formaron tanto para voltajes

positivos como negativos, lo cual confirma que la capa de AlOx en la interfaz Al/nanocompuesto polimérico está involucrada en el mecanismo para obtener el efecto de memoria. Mientras que en la [Figura 4.17.-f](#) se exhibe una imagen dónde estos cráteres presentan una mayor profundidad, estos se encontraban cerca de cúmulos como los encontrados en la [Figura 4.14.-d](#), lo que indicaría que además de aglomerarse el polímero hay nanotubos embebidos que no se lograron dispersar correctamente, y que por esta razón hay una mayor migración de vacancias de oxígeno ocasionando un mayor daño en la capa activa.

Adicionalmente se tomaron micrografías por microscopía electrónica de barrido para dilucidar el rol que desempeñan los nanotubos de carbono en el dispositivo; analizando muestras a las cuales se les había retirado el electrodo superior de Al. En la imagen de la [Figura 4.18.-a, b](#), se examinó una pequeña capa de película polimérica que presentó formación de burbuja que no se retiró completamente, mostrando que debajo de ella se encontraban nanotubos adheridos.

En la [Figura 4.18.-c, d](#), se muestra cráteres circulares que están cerca de nanotubos que parecen estar incrustados en el electrodo inferior, esto comprueba la importancia de los f-MWCNTs en la capa activa, ya que en nuestro dispositivo estos actúan como vías conductoras para proporcionar transferencia de carga a través de la interfaz CNT/matriz polimérica, haciéndolos necesarios para conseguir el comportamiento de memoria biestable regrabable. Las diferencias de energía entre las funciones de trabajo de los CNT ($\sim 5,1$ eV) y los electrodos de las memorias orgánicas, generalmente Al ($\sim 4,3$ eV), impiden que las cargas atrapadas en los CNT se liberen cuando se desconecta la fuente de alimentación, lo que da como resultado el comportamiento de memoria no volátil [31].

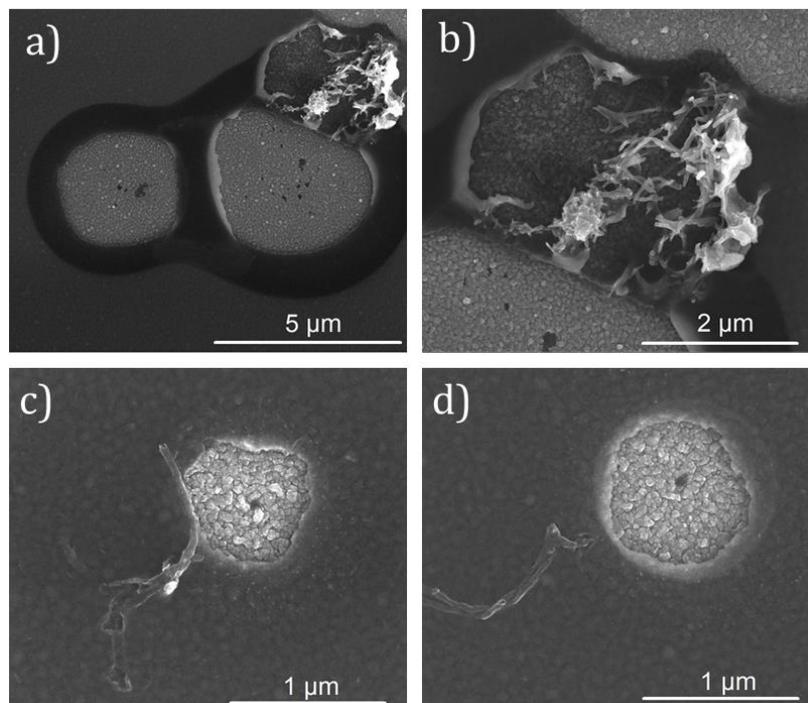


Figura 4.18.- Micrografía SEM. a) Electrodo superior retirado; b) aglomeramiento de nanotubos embebidos en el electrodo superior; c) y d) cráteres circulares cerca de nanotubos de carbono.

4.3.6 Mecanismo de funcionamiento del dispositivo de memoria

Con la finalidad de comprender mejor la conducción y el mecanismo de conmutación resistiva de operación del dispositivo, las curvas I-V anteriores se volvieron a graficar en escala logarítmica doble para el barrido de voltaje positivo, en el que la pendiente de la línea ajustada contiene el mecanismo de transporte para los estados ON y OFF.

Como puede verse en la [Figura 4.19](#), en el estado ON del dispositivo, la curva $\log(I)-\log(V)$ tiene una región de línea recta con una pendiente de 1.02, que está muy cerca de 1. Esto significa que los datos I-V para el estado ON podrían ajustarse satisfactoriamente utilizando el modelo de conducción óhmica ($I \propto V$), que muestra la formación de filamentos conductores; sin embargo, estos no pueden ser filamentos metálicos, ya que, durante el proceso de creación de vacancias de oxígeno, los iones O^{2-} se desplazan hacia el ánodo y 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 AlOx y

causar la conmutación resistiva. Por esta razón, el origen de la conmutación resistiva biestable en el dispositivo es la creación/destrucción de una sub-banda causada por un aumento/disminución del número de electrones en las vacancias de oxígeno ubicadas en la capa de AlOx del electrodo inferior y no en la creación/destrucción de filamentos conductores debido al movimiento de iones O [31].

Así pues, los f-MWCNTs incorporados en la capa activa polimérica y la formación de la sub-banda en la capa de AlOx son importantes para la biestabilidad eléctrica. Si los f-MWCNTs no están integrados en la capa activa, los dispositivos no muestran un comportamiento similar al de memoria. Los f-MWCNTs 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 ruptura dieléctrica suave en la capa de AlOx.

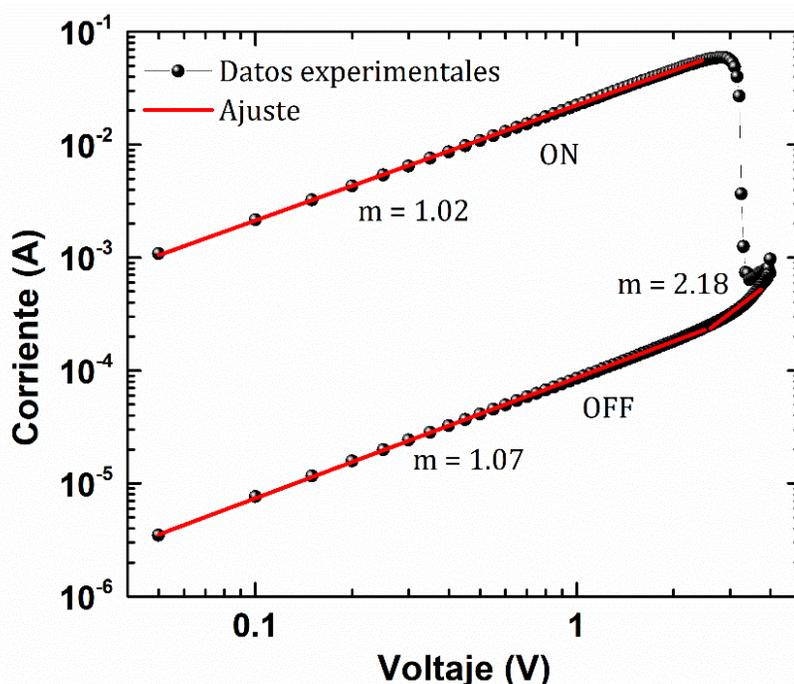


Figura 4.19.- Curva Log (I)-Log (V) experimental y ajustada para dispositivo Al/PEDOT:PSS-f-MWCNTs/Al.

Por otro lado, las pendientes de las curvas log(I)-log(V) muestran un comportamiento de conducción óhmica para el estado de OFF del dispositivo, es decir, una proporción lineal con una pendiente de 1.07. Luego la pendiente cambia

a 2.18, para la cual la corriente es proporcional al cuadrado del voltaje ($I \propto V^2$). Este análisis de datos es consistente con las trampas poco profundas asociadas con un mecanismo de transporte de corriente limitada por carga espacial (SCLC, de sus siglas en inglés Space Charge Limited Current) [40], es el mecanismo de conducción principal en el estado de OFF.

4.4 Referencias

- [1] J. Liu, Z. Yin, X. Cao, F. Zhao, a Lin, L. Xie, Q. Fan, F. Boey, H. Zhang, and W. Huang, "Bulk Heterojunction Polymer Memory Devices with Reduced Graphene Oxide as Electrodes," *ACS Nano*, vol. 4, no. 7, p. ASAP, 2010.
- [2] C. P. Collier, G. Mattersteig, E. W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, and J. R. Heath, "A [2]catenane-based solid state electronically reconfigurable switch," *Science (80-.)*, 2000.
- [3] Y. Shang, Y. Wen, S. Li, S. Du, X. He, L. Cai, Y. Li, L. Yang, H. Gao, and Y. Song, "A triphenylamine-containing donor-acceptor molecule for stable, reversible, ultrahigh density data storage," *J. Am. Chem. Soc.*, 2007.
- [4] L. H. Xie, Q. D. Ling, X. Y. Hou, and W. Huang, "An effective Friedel-Crafts postfunctionalization of poly(N-vinylcarbazole) to tune carrier transportation of supramolecular organic semiconductors based on π -stacked polymers for nonvolatile flash memory cell," *J. Am. Chem. Soc.*, 2008.
- [5] Q. Ling, Y. Song, S. J. Ding, C. Zhu, D. S. H. Chan, D. L. Kwong, E. T. Kang, and K. G. Neoh, "Non-volatile polymer memory device based on a novel copolymer of N-vinylcarbazole and Eu-complexed vinylbenzoate," *Adv. Mater.*, 2005.
- [6] G. Liu, Q. Ling, E. Yeow, H. Teo, C. Zhu, D. S. Chan, and K. Neoh, "Electrical Conductance Tuning and Bistable Switching in Poly(N-vinylcarbazole)-Carbon Nanotube Composite Films," *ACS Nano*, vol. 3, no. 7, pp. 1929–1937, 2009.
- [7] R. J. Tseng, J. Huang, J. Ouyang, R. B. Kaner, and Y. Yang, "Polyaniline nanofiber/gold nanoparticle nonvolatile memory," *Nano Lett.*, 2005.
- [8] D. Y. Yun, J. K. Kwak, J. H. Jung, T. W. Kim, and D. I. Son, "Electrical bistabilities and carrier transport mechanisms of write-once-read-many-times memory devices fabricated utilizing ZnO nanoparticles embedded in a polystyrene layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 14, 2009.
- [9] C. W. Chu, J. Ouyang, J. H. Tseng, and Y. Yang, "Organic Donor-Acceptor System Exhibiting Electrical Bistability for Use in Memory Devices," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 11, pp. 1440–1443, 2005.
- [10] H. S. Majumdar, J. K. Baral, R. Österbacka, O. Ikkala, and H. Stubb, "Fullerene-based bistable devices and associated negative differential resistance effect," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, 2005.

- [11] J. G. Simmons and R. R. Verderber, "New Conduction and Reversible Memory Phenomena in Thin Insulating Films," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 1967.
- [12] S. Karthäuser, B. Lüsse, M. Weides, M. Alba, A. Besmehn, R. Oligschlaeger, and R. Waser, "Resistive switching of rose bengal devices: A molecular effect?," *J. Appl. Phys.*, 2006.
- [13] M. Cölle, M. Büchel, and D. M. de Leeuw, "Switching and filamentary conduction in non-volatile organic memories," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, 2006.
- [14] M. Ghoneim and M. Hussain, "Review on Physically Flexible Nonvolatile Memory for Internet of Everything Electronics," *Electronics*, vol. 4, no. 3, pp. 424–479, 2015.
- [15] J. C. Scott and L. D. Bozano, "Nonvolatile Memory Elements Based on Organic Materials," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 11, pp. 1452–1463, 2007.
- [16] F. Pan, S. Gao, C. Chen, C. Song, and F. Zeng, "Recent progress in resistive random access memories: Materials, switching mechanisms, and performance," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 83, no. 1, pp. 1–59, 2014.
- [17] D. I. Son, T. W. Kim, J. H. Shim, J. H. Jung, D. U. Lee, J. M. Lee, W. Il Park, and W. K. Choi, "Flexible organic bistable devices based on graphene embedded in an insulating poly(methyl methacrylate) polymer layer," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 7, pp. 2441–2447, 2010.
- [18] S. Seo, Y. Yoon, J. Lee, Y. Park, and H. Lee, "Nitrogen-Doped Partially Reduced Graphene Oxide Rewritable Nonvolatile Memory," no. 4, pp. 3607–3615, 2013.
- [19] 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, and S. Y. Choi, "Graphene oxide thin films for flexible nonvolatile memory applications," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 11, pp. 4381–4386, 2010.
- [20] I. A. Hümmelgen, N. J. Coville, I. Cruz-Cruz, and R. Rodrigues, "Carbon nanostructures in organic WORM memory devices," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 37, pp. 7708–7714, 2014.
- [21] J. A. Ávila-Niño, E. Segura-Cárdenas, A. O. Sustaita, I. Cruz-Cruz, R. López-Sandoval, and M. Reyes-Reyes, "Nonvolatile write-once-read-many-times memory device with functionalized-nanoshells/PEDOT:PSS nanocomposites," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 176, no. 5, pp. 462–466, 2011.
- [22] Y. Sun, L. Li, D. Wen, X. Bai, and G. Li, "Bistable electrical switching and nonvolatile memory effect in carbon nanotube–poly(3,4- ethylenedioxythiophene):poly styrenesulfonate) composite films," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 25, pp. 283–288, 2015.
- [23] J. A. Ávila-Niño, W. S. Machado, A. O. Sustaita, E. Segura-Cardenas, M. Reyes-Reyes, R. López-Sandoval, and I. A. Hümmelgen, "Organic low voltage rewritable memory device based on PEDOT:PSS/f-MWCNTs thin film," *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 13, no. 11, pp. 2582–2588, 2012.
- [24] E. Segura-Cardenas, M. Reyes-Reyes, and R. López-Sandoval, "Effects of varying

- the content of alcohol in the reaction mixture on the graphitization of MWCNTs and their surface functionalization,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 17, pp. 9783–9792, 2012.
- [25] H. J. Seong and A. L. Boehman, “Evaluation of Raman parameters using visible Raman microscopy for soot oxidative reactivity,” *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 3, pp. 1613–1624, 2013.
- [26] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio, and R. Saito, “Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 11, pp. 1276–1291, 2007.
- [27] A. C. Ferrari and J. Robertson, “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, no. 20, pp. 95–107, 2000.
- [28] D. Benetti, K. T. Dembele, J. Benavides, H. Zhao, S. Cloutier, I. Concina, A. Vomiero, and F. Rosei, “Functionalized multi-wall carbon nanotubes/TiO₂ composites as efficient photoanodes for dye sensitized solar cells,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 16, pp. 3555–3562, 2016.
- [29] J. H. Kim, J. Y. Hwang, H. R. Hwang, H. S. Kim, J. H. Lee, J. W. Seo, U. S. Shin, and S. H. Lee, “Simple and cost-effective method of highly conductive and elastic carbon nanotube/polydimethylsiloxane composite for wearable electronics,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–11, 2018.
- [30] I. A. Rosales-Gallegos, J. A. Avila-Niño, M. Reyes-Reyes, O. Núñez-Olvera, and R. López-Sandoval, “Effect of the oxidation of aluminum bottom electrode in a functionalized-carbon nanotube based organic rewritable memory device,” *Thin Solid Films*, vol. 619, pp. 10–16, 2016.
- [31] I. Rosales-Gallegos, J. A. Ávila-Niño, D. Hernández-Arriaga, M. Reyes-Reyes, and R. López-Sandoval, “Flexible rewritable organic memory devices using nitrogen-doped CNTs/PEDOT:PSS composites,” *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 45, pp. 159–168, 2017.
- [32] W. J. Joo, T. L. Choi, J. Lee, S. K. Lee, M. S. Jung, N. Kim, and J. M. Kim, “Metal filament growth in electrically conductive polymers for nonvolatile memory application,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 47, pp. 23812–23816, 2006.
- [33] T. Kurosawa, T. Higashihara, and M. Ueda, “Polyimide memory: a pithy guideline for future applications,” *Polym. Chem.*, vol. 4, no. 1, pp. 16–30, 2013.
- [34] L. W. Feng, Y. F. Chang, C. Y. Chang, T. C. Chang, S. Y. Wang, P. W. Chiang, C. C. Lin, S. C. Chen, and S. C. Chen, “Reproducible resistance switching of a relatively thin FeO_x layer produced by oxidizing the surface of a FePt electrode in a metal-oxide-metal structure,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 5, pp. 1536–1539, 2010.
- [35] M. Q. Guo, Y. C. Chen, C. Y. Lin, Y. F. Chang, B. Fowler, Q. Q. Li, J. Lee, and Y. G. Zhao, “Unidirectional threshold resistive switching in Au/NiO/Nb:SrTiO₃ devices,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, no. 23, 2017.
- [36] J. A. Ávila-Niño, M. Reyes-Reyes, and R. López-Sandoval, “Study of the presence of

- spherical deformations on the Al top electrode due to electroforming in rewritable organic resistive memories,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 37, pp. 25691–25696, 2017.
- [37] S. H. Chang, C. H. Chiang, F. S. Kao, C. L. Tien, and C. G. Wu, “Unraveling the Enhanced Electrical Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films for ITO-Free Organic Photovoltaics,” *IEEE Photonics J.*, vol. 6, no. 4, 2014.
- [38] K. Sanglee, S. Chuangchote, P. Chaiwiwatworakul, and P. Kumnorkaew, “PEDOT:PSS Nanofilms Fabricated by a Nonconventional Coating Method for Uses as Transparent Conducting Electrodes in Flexible Electrochromic Devices,” *J. Nanomater.*, vol. 2017, 2017.
- [39] J. Joshua Yang, F. Miao, M. D. Pickett, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart, C. N. Lau, and R. S. Williams, “The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 21, 2009.
- [40] M. A. Lampert, “Simplified Theory of Space-Charge-Limited Currents in an Insulator with Traps,” *Phys. Rev.*, vol. 103, no. 6, pp. 1648–1656, 1956.

Capítulo 5

Conclusiones y trabajo futuro

Los dispositivos aquí presentados, muestran propiedades eléctricas controlables y efectos de conmutación biestable no volátil en el dispositivo. En base a la caracterización morfológica de la capa activa y de los electrodos se pueden atribuir los resultados encontrados, a una concentración óptima de nanotubos de carbono en el compuesto PEDOT:PSS-f-MWCNTs. Se observó que al ir incrementando la concentración de nanotubos resulta en una mejora notable al ir presentando una buena reproducibilidad y perdurabilidad. De los resultados obtenidos, además se concluye que estos actúan como vías conductoras lo que posibilita una mayor transferencia de carga entre los electrodos. Asimismo, se comprueba que el comportamiento de conmutación resistiva se relaciona principalmente a la formación de una capa de óxido nativo (AlOx) en el electrodo inferior y a la creación de vacancias de oxígeno (VO) durante el primer barrido de voltaje puesto que se observaron deformaciones esféricas en el electrodo superior de aluminio debido a un proceso redox que ocurre en las películas de AlOx. Lo cual hace innecesario electroformar el dispositivo antes de comenzar a realizar los barridos de voltaje en los dispositivos para producir un comportamiento de tipo memoria. Es importante resaltar que los f-MWCNTs empleados en este trabajo de tesis, demostraron tener buenas propiedades de solubilidad beneficiando en el rendimiento del dispositivo de memoria fabricado, lo cual abre la posibilidad de emplear estas nanoestructuras de carbono en otro tipo de polímeros que presentan características interesantes para su aplicación en el campo de memorias orgánicas resistivas.