



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Fabricación de Memorias Resistivas Orgánicas
basadas en Nanocompositos Polímeros-CNT**

Tesis que presenta

M. en C. Benjamín Portillo Rodríguez

Para obtener el grado de

Doctorado en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:

Dr. Román López Sandoval

Codirector de la Tesis:

Dra. Marisol Reyes Reyes

San Luis Potosí, S.L.P., 16 marzo de 2023



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Fabricación de Memorias Resistivas basadas en Nanocompositos Polímeros-CNT**” presentada para obtener el Grado de Doctora en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Benjamín Portillo Rodríguez** y aprobada el **día 24 de marzo de 2022** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Román López Sandoval

Director de la tesis

Dra. Marisol Reyes Reyes

Codirectora de la tesis

Dr. Haret-Codratian Rosu Barbus

Miembro del Comité Tutorial

Dr. Issac Campos Cantón

Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis fue desarrollada en el Laboratorio de Fabricación de Dispositivos de Almacenamiento y Generación de Energía de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., y en el Laboratorio “Síntesis de Nanoestructuras Orgánicas para Dispositivos Electroactivos” del Instituto de Investigación en Comunicación en Óptica (IICO) de la UASLP bajo la codirección de los doctores **Román López Sandoval** y **Marisol Reyes Reyes**.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, No. 722355) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Las caracterizaciones de Difracción de Rayos X, Raman y Microscopia Electrónica de Barrido de los materiales obtenidos durante la tesis fueron realizadas en Laboratorio Nacional de Investigadores en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN). Raman, perfilometría, AFM, fabricación de dispositivos y mediciones electricas I-V se realizaron en el IICO-UASLP

Acta de Examen

Página en Blanco que se va a utilizar para colocar la copia del acta de examen.

Dedicatorias.

A mi pareja Montserrat con quien empeze esta etapa de desarrollo profesional, así como de pareja, gracias.

A familiares y hermanos, que apezar de la distancia y pandemia siempre senti su apoyo.

Y gracias a los profesores e instituciones que me brindaron la oportunidad de crecer en este ámbito de la investigación.

CONSTANCIA DE APROBACIÓN DE LA TESIS	I
CRÉDITOS INSTITUCIONALES	II
ACTA DE EXAMEN	III
DEDICATORIAS.....	IV
ARTICULO 1	X
99	X
ARTICULO 2	X
99	X
ABREVIATURAS.....	XI
RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
CAPÍTULO 1.....	3
1 INTRODUCCIÓN.....	4
ANTECEDENTES.....	7
1.1 MEMORIA ELECTRÓNICA.....	7
1.2 TIPOS DE MEMORIA ELECTRÓNICA.....	7
1.2.1 <i>Memoria de escritura única y lectura múltiple (WORM)</i>	8
1.2.2 <i>Memoria FLASH</i>	8
1.2.3 <i>Memoria dinámica de acceso aleatorio (DRAM)</i>	9
1.3 ESTRUCTURA DE CONSTRUCCIÓN PARA LOS DISPOSITIVOS DE MEMORIA.....	10
1.3.1 <i>Memorias fabricadas a partir de transistores</i>	11
1.3.2 <i>Memorias fabricadas a partir de capacitores</i>	12
1.3.3 <i>Memorias tipo resistivas</i>	13
1.4 MEMORIAS RESISTIVAS ORGÁNICAS.....	15
1.5 CONMUTACIÓN EN DISPOSITIVOS DE MEMORIAS RESISTIVAS ORGÁNICAS.....	16
1.6 TIPOS DE DISPOSITIVOS DE MEMORIAS RESISTIVAS ORGÁNICAS.....	19
1.6.1 <i>Dispositivos de memoria molecular</i>	20
1.6.2 <i>Dispositivos de memoria polimérica</i>	20
1.6.3 <i>Dispositivos de memoria híbridos (orgánico/inorgánico)</i>	22
1.7 MECANISMOS DE TRANSPORTE DE CARGA EN MEMORIAS ORGÁNICAS.....	22
1.7.1 <i>Emisión Schottky</i>	24
1.7.2 <i>Efecto túnel Fowler-Nordheim y túnel directo</i>	25
1.7.3 <i>Efecto Poole-Frenkel</i>	25
1.7.4 <i>Corriente limitada por carga espacial (SCLC)</i>	25
1.7.5 <i>Mecanismo de conducción iónica y óhmica</i>	26
1.8 MECANISMOS DE CONDUCCIÓN EN DISPOSITIVOS DE MEMORIAS RESISTIVAS ORGÁNICAS.....	26
1.8.1 <i>Conducción filamentaria</i>	26
1.8.2 <i>Retención por cargas espaciales y trampas</i>	28
1.8.3 <i>Efectos de transferencia de carga</i>	29
1.8.4 <i>Cambios conformacionales</i>	30
1.8.5 <i>Electroformado</i>	31
1.9 APLICACIONES PARA MEMORIAS RESISTIVAS ORGÁNICAS.....	33
1.10 DISPOSITIVOS DE ALMACENAMIENTO ELECTRÓNICO.....	34
1.11 COMPOSITOS.....	38
1.12 POLÍMEROS BIODEGRADABLES.....	38
1.12.1 <i>Alcohol polivinílico (PVA)</i>	39
1.12.2 <i>Estructura química del alcohol polivinílico (PVA)</i>	40

1.12.3	Propiedades físicas y químicas del alcohol polivinílico (PVA).....	40
1.13	NANOTUBOS DE CARBONO (CNTs).	41
1.13.1	Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs).	41
1.13.2	Nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados (f-CNTs).	43
1.14	HIPÓTESIS.	46
1.15	JUSTIFICACIÓN.....	46
1.16	OBJETIVO.	46
1.17	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	46
CAPÍTULO 2	47
2	PARTE EXPERIMENTAL	47
2.1	REACTIVOS EMPLEADOS.	48
2.2	OBTENCIÓN DE LOS CNT.	48
2.3	OBTENCIÓN DE MATERIAL COMPUESTO PVA+CNT.	49
2.4	FABRICACIÓN DE LOS DISPOSITIVOS DE MEMORIA.	49
2.5	CARACTERIZACIÓN.	51
CAPÍTULO 3	54
3	RESULTADOS	54
3.1	NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZACIÓN (F-CNT).....	54
3.1.1	Caracterización Raman de los f-CNT.....	55
3.1.2	Micrografías SEM, TEM/HRTEM de los f-CNT.....	58
3.1.3	FTIR de los f-CNT.....	61
3.2	COMPOSITO PVA+f-CNT.	63
3.2.1	Medición de grosor de los compositos PVA+f-CNT.	64
3.2.2	Mediciones I-V de los dispositivos PVA+f-CNT.	65
3.2.3	Caracterización FTIR de los compositos PVA+f-CNT.	77
3.2.4	Caracterización AFM de los compositos PVA+f-CNT.....	82
3.2.5	Mecanismo de conmutación de los compositos PVA+f-CNT.....	84
CAPÍTULO 4	89
4	CONCLUSIONES	89
REFERENCIAS	90
ANEXOS	99

Índice de Figuras.

Figura 1	Clasificación de los distintos tipos de memoria electrónica.	8
Figura 2	Estructura de la celda de puerta flotante.	9
Figura 3	Estructura de una celda DRAM.	10
Figura 4	Memoria a partir de transistores como puerta flotante basado en Si.....	11
Figura 5	Configuración del dispositivo.	12
Figura 6	diagrama general de un dispositivo FeRAM.....	13
Figura 7	Diagramas esquemáticos de: a) Configuración básica de una celda de memoria de 5x5, b) capa matriz de memoria cross-point de 5 (Word Line) x 5 (Bit	

Line), c) dispositivo de memoria apilada 5 (Word Line) × 5 (Bit Line), (d) rutas parásitas.....	15
Figura 8 Diagrama del proceso de fabricación para un dispositivo de memoria orgánica resistiva.	16
Figura 9 Curvas I-V: (a) unipolar y (b) bipolar.....	17
Figura 10 Efecto de memoria orgánica resistiva, en función de un pulso eléctrico se puede acceder a un estado de baja conductividad o de alta conductividad	18
Figura 11 Ilustración esquemática de tres tipos de curvas I-V de dispositivos de memoria orgánicos: a) curva I-V tipo N, b) curva I-V tipo S y c) Curva I-V tipo O.	19
Figura 12 estructura de un dispositivo de memoria molecular.....	20
Figura 13 Estructura de un dispositivo de memoria polimérica.	21
Figura 14 Estructura de un dispositivo de memoria híbrida.....	22
Figura 15 formación de a) filamentos ricos en carbono y b) filamentos metálicos, y los efectos de conmutación relevantes	28
Figura 16 Diagramas de bandas para el mecanismo de transporte de corriente limitada por carga espacial con llenado de trampas.....	29
Figura 17 Mecanismo de transferencia de carga inducida por la aplicación de un campo eléctrico.	30
Figura 18 Cambio conformacional inducido por la aplicación de un campo eléctrico	31
Figura 19 a) electroformado tradicional y b) electroformado en conmutación resistiva	32
Figura 20 a) Proceso de electroformado con una corriente de saturación de 1mA. b) Curva I-V después del proceso de formado.	33
Figura 21 aplicación de memorias resistivas orgánicas a) fabricación en cualquier tipo de sustrato, b) memorias flexibles y c) mezcla de distintos materiales en su fabricación entrecruzada.	34
Figura 22 a) Ley de Moore en la actualidad, b) Ley de Moore con proyección al 2100.	35
Figura 23 a) tabla de generación de residuos electrónicos a nivel mundial. b) Grafica de clasificación de residuos electrónicos por año.....	37
Figura 24 Síntesis de PVA a partir de PVAc.....	39
Figura 25 Estructura química del PVA a) parcialmente hidrolizado y b) totalmente hidrolizado,	40
Figura 26 Representación esquemática de a) nanotubo de pared simple (SCWNT) y b) nanotubo de pared múltiple (MWCNT).....	42
Figura 27. Imagen de un paquete de nanotubos, a) vista de sección transversal y b) vista lateral. Posibles sitios de funcionalización: 1-ranuras, 2-superficie externa de paredes laterales, 3-cavidades intersticiales y 4-interior de los nanotubos.	43
Figura 28. Diferentes métodos para funcionalización de CNTs.....	44
Figura 29. Esquema ilustrativo de dispersiones coloidales de MWCNT funcionalizados en agua.....	45

Figura 30 Metodología en la obtención y caracterización del material compuesto PVA+CNT y los dispositivos Al/PVA+CNT/Al a diferentes porcentajes en peso de CNT.....	47
Figura 31 Arreglo del sistema de pirólisis para la síntesis de nanotubos de carbono situado en el Lab. de Nanoestructuras y Dispositivos Orgánicos del IICO-UASLP (Dra. Marisol Reyes).....	49
Figura 32 PVA [75mg/mL] + MWCNT (0.5, 1.0, 3.0, 5.0 y 7.0% wt) a) antes de agitación y b) después de agitación	49
Figura 33 Diagrama esquemático de una evaporadora térmica para la deposición de electrodos de aluminio.....	50
Figura 34 Proceso de fabricación de los dispositivos de memoria: a) limpieza de sustrato de vidrio; b) evaporación del electrodo inferior de Al; c) deposición de capa activa y d) evaporación de electrodo superior de Al.	51
Figura 35 Diagrama del montaje de los dispositivos para la caracterización eléctrica.....	53
Figura 36 isómeros de Xileno a) orto, b) meta y c) para Xileno.....	54
Figura 37 Pruebas de solubilidad en agua, etanol e isopropanol a una concentración de [0.5mg/mL] a) recién sonicado y b) después de 1 h de sonicado.	55
Figura 38 Espectro Raman de los f-CNT sintetizados con p-Xileno	56
Figura 39 a) Espectro Raman de los f-CNT sintetizados con mezcla de Xileno y b) prueba de solubilidad después de un día de reposo.	57
Figura 40 imágenes SEM de los f-CNT utilizando 5% peso de ferroceno en una mezcla de Xileno:etanol a 850°C con: a), b) y c) electrones secundarios y d) electrones retrodispersados.	59
Figura 41 Imágenes TEM (a y b) y HRTEM (c, d) de los f-CNT	61
Figura 42 Espectro FTIR de los f-CNT.	63
Figura 43 Caracterización I-V de los dispositivos a) Al/PVA-LD/Al, b) Al/PVA-HD/Al sin adición de f-CNT y a1) Al/PVA-LD+f-CNT/Al, b1) Al/PVA-HD+f-CNT/Al con 0.5 % en peso de f-CNT.	67
Figura 44 Caracterización I-V de los dispositivos Al/PVA-LD+f-CNT/Al con diferentes concentraciones de f-CNT. a) 1.0, b) 3.0, c) 5.0 y d) 7.0% en peso de f-CNT.....	68
Figura 45 Caracterización I-V de los dispositivos Al/PVA-HD+f-CNT/Al con diferentes concentraciones de f-CNT. a) 1.0, b) 3.0, c) 5.0 y d) 7.0% en peso de f-CNT.....	69
Figura 46 Caracterización I-V con varios ciclos de medición para los dispositivos Al/PVA-LD+f-CNT/Al con concentración a) 1.0, b) 3.0 y c) 5.0% en peso de f-MWCNT.....	70
Figura 47 Caracterización I-V con varios ciclos de medición para los dispositivos Al/PVA-HD+f-CNT/Al con concentración a) 1.0, b) 3.0 y c) 5.0% en peso de f-MWCNT.....	71

Figura 48 Esquema del comportamiento reportado de los compositos PVA+CNT al a) 1.0, b) 3.0 y c) 5.0% en peso de CNT.	72
Figura 49 Caracterización I-V para los dispositivos a) Al/PVA-LD+f-CNT/Al y b) Al/PVA-HD+f-CNT con 3% en peso de f-CNT, utilizando una concentración de [30 mg/mL] de PVA para los compositos PVA+f-CNT.....	74
Figura 50 Caracterización I-V de dispositivos ITO/PVA-LD+f-CNT/Al con diferente concentración de a)1.0% y b) 3.0% en peso de f-CNT.	74
Figura 51 Dispersión de los p-CNT (1:0) y f-CNT (1:0,8) en etanol. a) Inmediatamente después del proceso de dispersión, b) después de 30 min de baño ultrasónico y c) después de 1 h de reposo.....	76
Figura 52 Caracterización I-V de los dispositivos a) Al/PVA-LD+p-CNT/Al y b) Al/PVA-HD+p-CNT/Al con una concentración de 3 % en peso de p-CNT.....	77
Figura 53 Películas de PVA+f-CNT con distintas concentraciones de CNT depositadas en sustratos de PET, para su posterior caracterización por ATR-FTIR	78
Figura 56 Representación de la interacción entre a) PVA-LD y b) PVA-HD con los f-CNT.....	81
Figura 57 Imágenes 3D-AFM de la superficie de los compuestos para: a) PVA-LD+f-CNT y b) PVA-HD+f-CNT con 3% de f-CNT e imágenes 3D-AFM de la superficie de los compositos, aumentando el relieve: a ₁) PVA-LD+f-CNT y b ₁) PVA-HD+f-CNT con 3% de f-CNT.....	84
Figura 58 Diagrama esquemático de los niveles de energía correspondientes al mecanismo de operación	85
Figura 59 Gráficas Log I vs Log V de los dispositivos a) Al/PVA-HD+f-CNT/Al y b) Al/PVA-LD+f-CNT/Al con 5% en peso de f-CNT.	86
Figura 60 Gráficas Log I vs Log V de los dispositivos a) Al/PVA-HD+f-CNT/Al y b) Al/PVA-LD+f-CNT/Al con 3% en peso de f-CNT.	87
Figura 61 Tiempo de retención de los estados ON y OFF, voltaje de lectura de 1 V, de los dispositivos a) Al/PVA-HD+f-CNT/Al y b) Al/PVA-LD+f-CNT/Al con 5% en peso de f-CNT.	88

Índice de Tablas

Tabla 1 Procesos básicos de conducción en dispositivos de memoria resistivas orgánicas.....	24
Tabla 2 Comparación entre nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) y nanotubos de pared múltiple (MWCNTs) ⁷²	42
Tabla 3 Espesor de los compositos PVA+f-CNT.	65

Anexos.

Articulo 1	98
Articulo 2	98

Abreviaturas.

2D	dos dimensiones
3D	tres dimensiones
Al	Aluminio
alcohol etílico	C_2H_6O
Au	Oro
BL	líneas de bit
C=C	Vibraciones aromáticas
C=O	carbonilos
CC	corriente de saturación
CD	discos compactos
C-H	enlaces carbono-hidrógeno
CNT	nanotubos de carbono de pared múltiple
Cr	Cromo
cross-point	punto de cruce
Cu	Cobre
CVD	deposición química de vapor
D	defectos en la pared grafitica
D'	capas de grafeno en la superficie del grafito
D ₃	carbono amorfo
D ₄	carbono con hibridación sp ³
DRAM	memorias dinámicas de acceso aleatorio
DVD	discos de video
f-CNT	nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados
FeRAM	RAM ferroelectrica
Ferroceno	$Fe(C_5H_5)_2$
Flash	memorias hibridas no volátiles-regrabables
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
G	Carbono enlazado en su forma de hibridación sp ²
H ₂ O	agua
HD	alto grado de hidrólisis
HOMO	Orbital molecular ocupado más alto
HRS	estado de baja conductividad o alta resistividad
I	Corriente
IR	Infrarrojo
ITO	Oxido de Indio Estaño
KBr	Bromuro de potasio
L _a	tamaño de cristal de la capa grafitica
LD	bajo grado de hidrólisis
LRS	estado de baja resistividad o alta conductividad

LUMO	orbital molecular no ocupado de más baja energía
MIM	Metal-Aislante-Mental
MLC	celda multinivel
Mw	peso molecular
MWCNT	nanotubos de carbono de pared múltiple
NDR	resistencia diferencial negativa
nm	nanómetros
OFF	apagado
OH	hidroxilo
ON	encendido
o-Xileno	orto-xileno
p-CNT	CNT prístinos
Pt	Platino
PVA	alcohol polivinílico
PVA+CNT	material compuesto PVA + CNT
PVAc	acetato de polivinilo
p-Xileno	para-xileno
Raman	Espectroscopia Raman
ReRAM	memoria de acceso aleatorio resistivas
RESET	borrado
RMS	Rugosidad media cuadratica
SCLC	corriente limitada por carga espacial
SEM	microscopia electronica de barrido
SET	programación
Si	silicio
SWCNT	nanotubos de carbono de pared simple
TD-DFT	teoría funcional dependiente del tiempo
Teflon	PTFE
TEM	microscopia electronica de transmicion
UVO	radiación ultravioleta con ozono
V	voltaje
$V_{m\acute{a}x}$	máximo local de corriente
$V_{m\acute{i}n}$	mínimo local de corriente
V_{RESET}	voltaje de reinicio
V_{SET}	voltaje de umbral
WL	líneas de escritura
WORM	memorias de escritura única lectura múltiple
Xileno	$C_6H_4(CH_3)_2$

Resumen

En este trabajo de tesis doctoral se estudio el efecto de la interacción entre nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados (f-CNTs, por sus siglas en inglés) y una matriz polimérica en su comportamiento eléctrico como memorias resistivas. Los f-CNT se sintetizaron por el método de spray pirólisis utilizando una mezcla de xileno-etanol (1:0.8 v/v), como solución precursora, lo que permitió una funcionalización (anclamiento de grupos -OH, -COOH, C-H, C-OH) *in situ* en sus superficies y, con esto mejorar su solubilidad en solventes polares, así como su dispersión en una matriz polimérica. Para la fabricación de las memorias resistivas orgánicas se empleo como matriz polimerica al alcohol polivinílico (PVA) con dos diferentes grados de hidrólisis; PVA con alto grado de hidrólisis (HD) (Mw 89.000-98.000, 99 + % hidrolizado) y PVA con bajo grado de hidrólisis (LD) grado (Mw 9000-10,000, 80% hidrolizado). Los compositos PVA+f-CNT presentaron diferencias significativas en morfología, espesor y comportamiento eléctrico en función del grado de hidrólisis de la matriz de PVA. Los resultados mostraron que las mediciones de Corriente-Voltaje (I-V), fueron marcadamente diferentes a los reportados en la literatura. Los compuestos de PVA-LD+f-CNT al 1, 3 y 5% en peso de f-CNT presentaron un comportamiento de memoria regrabable; mientras que los compuestos PVA-HD+f-CNT se observó el tipo de comportamiento, memoria regrabable, solo con el 5% en peso de f-CNT. De esto, concluimos que la matriz polimérica puede jugar un papel esencial en el comportamiento de la memoria resistiva.

Abstract

This doctoral thesis studied the effect of the interaction between functionalized multi-walled carbon nanotubes (f-CNTs) and a polymer matrix on their electrical behavior as resistive memories. The f-CNTs were synthesized by the spray pyrolysis method using a xylene-ethanol mixture (1:0.8 v/v) as a precursor solution, which allowed functionalization (anchoring of -OH, -COOH, C-H, and C-OH groups) in situ on their surfaces and, with this, improve their solubility in polar solvents and their dispersion in a polymeric matrix. For the manufacture of organic resistive memories, polyvinyl alcohol (PVA) is used as a polymeric matrix with two different degrees of hydrolysis; PVA with a high degree of hydrolysis (HD) (Mw 89,000-98,000, 99 + % hydrolyzate) and PVA with low degree of hydrolysis (LD) grade (Mw 9000-10,000, 80% hydrolyzate). The PVA+f-CNT compounds showed significant differences in morphology, thickness, and electrical behavior depending on the degree of hydrolysis of the PVA matrix. The results showed that the Current-Voltage (I-V) measurements were markedly different from those reported in the literature. Compounds of PVA-LD+f-CNT at 1, 3, and 5% by weight of f-CNT exhibited rewritable memory behavior, while the PVA-HD+f-CNT compounds demonstrated the type of behavior, rewritable memory, only with 5% by weight of f-CNT. From this, we conclude that the polymeric matrix may play an essential role in resistive memory behavior.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUCCIÓN. La mayoría de las tecnologías de dispositivos de almacenamiento de datos digitales que actualmente existen están fabricadas en forma de celdas de memoria con materiales semiconductores, y su funcionamiento se lleva a cabo usando principalmente transistores y capacitores^{1,2}. Sin embargo, la constante demanda de mayor almacenamiento de información digital en un menor espacio físico ha creado la necesidad de una constante reducción de tamaño de estos dispositivos de memoria, la cual ha superado los 20 nm^{3,4}. Por lo tanto, esta constante miniaturización ha comenzado a enfrentar severos límites físicos⁴. Además de la miniaturización continua, el consumo de energía y la generación de calor no deseado está comenzando a ser una preocupación creciente. Por lo tanto, las nuevas tecnologías como las memorias de acceso aleatorias magnetorresistivas, memoria de acceso aleatorio de cambio de fase y memoria de acceso aleatorio resistivas (ReRAM) están siendo estudiadas. Entre estos, las ReRAM son unas de las más interesantes debido a su arquitectura basada en una matriz de barras transversales que permite la posibilidad de miniaturización de los dispositivos de almacenamiento, una buena velocidad de operación y un bajo consumo de energía^{3,4}. Sumado a las características de la dimensión, velocidad y el consumo de energía, las nuevas tecnologías de almacenamiento electrónico deben generar un mínimo impacto ambiental durante todo el proceso de fabricación del dispositivo de memoria, lo que implica que estos deben ser lo más ecológicas posible⁵. Esto ha motivado el interés en la fabricación de memorias orgánicas resistivas utilizando materiales ecológicos⁶⁻⁸. Las memorias orgánicas resistivas consisten en una fina película orgánica, la capa de conmutación resistiva o capa activa, intercalada entre dos electrodos metálicos, ésta almacena información debido a la conmutación provocada por la aplicación de un pulso o barrido de voltaje, generando un cambio entre dos estados resistivos⁴. Una variedad de materiales orgánicos y compuestos se han utilizado para fabricar dispositivos de memorias orgánicas. En la mayoría de los dispositivos de memoria orgánica, el componente principal son las nanoestructuras de carbono, entre las que se encuentran las nanocáscaras de

carbono, grafeno, óxido de grafeno y nanotubos de carbono de pared múltiple (CNT), esto debido a sus excelentes propiedades eléctricas⁹⁻¹⁴. A veces, estas nanoestructuras de carbono son dispuestas en una matriz polimérica para poder tener un mejor control en su dispersión en la capa activa¹²⁻¹⁴. Sin embargo, los CNT son difíciles de dispersar en la mayoría de los disolventes comunes, generando un desafío al momento de requerir un compuesto homogéneo, y por lo tanto una capa activa con los CNT homogéneamente distribuido^{15,16}. Para mejorar la dispersión de los nanotubos de carbono en matrices poliméricas, es necesario modificar las superficies de CNT por activación química (anclaje de grupos oxigenados) a través de tratamientos ácidos¹². Sin embargo, se ha demostrado que la activación química de las superficies CNT usando ácidos fuertes puede causar cambios no deseados en sus propiedades eléctricas y mecánicas, afectando la posibilidad de obtener un cambio en la conductividad del compuesto^{15,16}. Para tratar de solucionar este problema y evitar un tratamiento ácido, en este trabajo de tesis doctoral hemos sintetizado nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados (f-CNT) usando una mezcla de xileno-etanol como solución precursora¹⁷, donde la activación superficial de los nanotubos de carbono proviene de la descomposición del etanol durante la síntesis de deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés). Los f-CNT sintetizados mostraron una buena solubilidad en etanol, permitiendo ser homogéneamente dispersados en matrices poliméricas solubles en disolventes polares. En este trabajo de tesis, como matriz polimérica se propuso el alcohol polivinílico (PVA), debido a sus ventajas, tales como solubilidad en agua, baja toxicidad y alta biodegradabilidad¹⁸⁻²⁰. Además, el PVA es de fácil procesamiento, presenta propiedades térmicas, resistencia química y tiene excelentes propiedades eléctricas²¹. El PVA ya ha sido utilizado para la fabricación de dispositivos de memoria resistivas orgánicas²¹⁻²⁴. En particular, se han reportado películas de PVA en combinación con nanotubos de carbono²³, observando que a diferentes comportamientos de memoria son registrados variando la concentración de CNT en la matriz de PVA²³. En particular, reportan que a baja concentración de CNT (~ 1% en peso), estas memorias son de

escritura única y lectura múltiple (WORM, por sus siglas en inglés Write Once Read Many), mientras que con CNT concentraciones entre 2 y 3% en peso de las memorias orgánicas presentan comportamiento de memoria regrabable^{12,23}. Finalmente, sí la concentración en peso llegaba al 5% en peso no se encontraba efecto de memoria, solo un comportamiento óhmico. Sin embargo, en estos artículos no se reporta si la superficie de CNT fue activada químicamente para obtener una buena dispersión de CNT en el matriz de PVA. Además de esto, no se reportaron estudios que demuestren la importancia de los grupos funcionales presentes en los polímeros. Así también no se encontró reportado si los polímeros pueden jugar un papel activo en las propiedades eléctricas de los dispositivos de memoria, o si solo pueden ser utilizados como anfitriones de los materiales activos.

Para este trabajo de tesis se utilizaron dos polímeros de PVA con diferentes grados de hidrólisis (variación de los grupos acetato)¹⁹ y diferentes pesos moleculares (Mw) para la fabricación de memorias orgánicas: (a) PVA con alto grado de hidrólisis (HD) (Mw 89.000 -98.000, 99 + % hidrolizado), Al/PVA-HD-f-CNT/Al y (b) PVA con bajo grado de hidrólisis (LD) (Mw 9000-10,000, 80% hidrolizada), Al/PVA-LD-f-CNT/Al. Plateando como hipótesis que los grupos funcionales en los f-CNT sintetizados podrían interactuar de manera diferente con los grupos funcionales en el PVA con diferentes grados de hidrólisis (contenido en grupos acetato), modificando así las propiedades resistivas de las películas de compuesto PVA+f-CNT en función del grado de hidrólisis del PVA. Este trabajo de tesis tuvo como objetivo estudiar la interacción entre los grupos funcionales de la matriz huésped de PVA con los grupos funcionales en la superficie de CNT, así como elucidar cómo esta interacción afecta el comportamiento eléctrico de las memorias orgánicas resistivas basadas en compuestos de PVA+f-CNT.

ANTECEDENTES

1.1 Memoria electrónica.

La memoria electrónica es considerada actualmente como el corazón de los dispositivos electrónicos que se utilizan en la actualidad. En electrónica, una memoria generalmente se refiere a un dispositivo o medio de grabación que retiene datos digitales recuperables en un intervalo de tiempo. La manera en la que una memoria funciona es por medio de una secuencia de datos binarios, formados con la presencia ("1") o ausencia de carga ("0"). Los dispositivos de memoria convencional basados en silicio están fabricados con una combinación de semiconductores confinados en pequeñas celdas de almacenamiento, donde la cantidad de información que pueden almacenar depende de la cantidad de carga que se almacena en las celdas de memoria. En contraste, la memoria electrónica orgánica/iónica resistiva almacena la información dependiendo de los estados de conductividad eléctrica que presente el dispositivo (estado ON-OFF, "0" y "1" respectivamente), el cual cambia cuando se le aplica un campo eléctrico a la memoria resistiva. En el caso particular de la memoria orgánica resistiva, esta diferencia en el proceso de grabado la convierte en una alternativa, o al menos en una tecnología complementaria, a las memorias electrónicas convencionales²⁵.

1.2 Tipos de memoria electrónica.

Las memorias electrónicas se dividen en dos principales categorías: volátiles y no volátiles. Las memorias volátiles son aquellas que pierden la información guardada al momento de retirar o apagar la fuente de energía del sistema. Esto quiere decir que, para poder utilizar este tipo de dispositivos de memoria es requerido mantener una fuente de alimentación continuamente encendida. En el caso de la memoria no volátil, la información queda almacenada en el dispositivo, incluso sin tener una fuente de alimentación conectada. A su vez, las memorias no volátiles pueden ser divididas en subcategorías, como se muestra en la figura 1, donde se muestran las memorias más comúnmente reportadas las tipo WORM, memorias híbridas no

volátiles-regrabables (Flash) y las memorias dinámicas de acceso aleatorio (DRAM de sus siglas en ingles Dynamic Random Access Memory)^{26,27}.

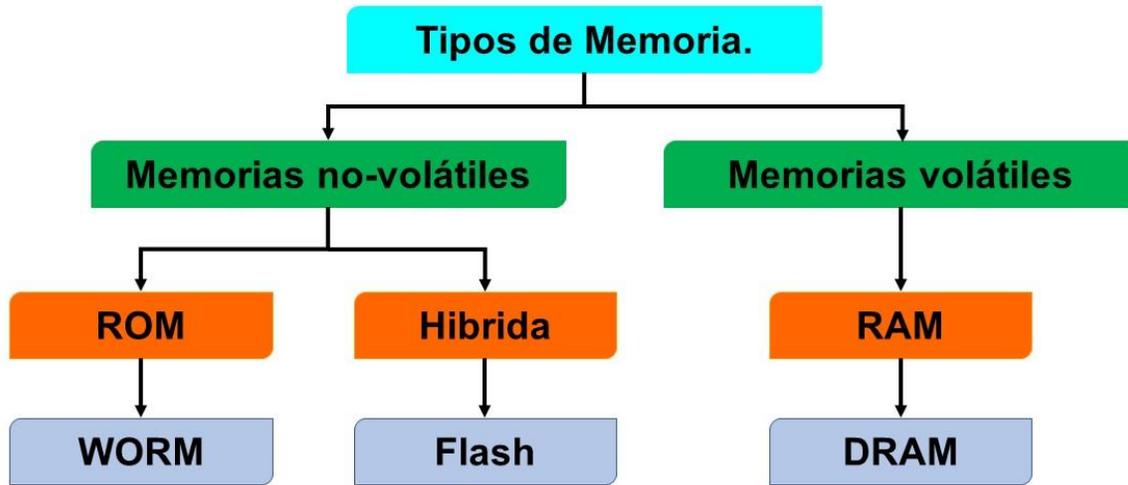


Figura 1 Clasificación de los distintos tipos de memoria electrónica.

1.2.1 Memoria de escritura única y lectura múltiple (WORM).

La memoria WORM es aquel dispositivo que tiene la capacidad de retener la información de manera permanente y ser leída repetidamente. Lo que quiere decir que la información solo puede ser grabada una vez, sin la posibilidad de ser modificada posteriormente. Las memorias WORM pueden ser utilizadas para almacenar base de datos o información de manera confiable durante un largo periodo de tiempo. Las memorias WORM tienen un comportamiento parecido a los discos compactos o discos de video (CD y DVD)²⁷.

1.2.2 Memoria FLASH.

La memoria flash tiene la capacidad de grabar la información electrónica a través de un flujo de corriente eléctrica, donde la información no solo puede ser escrita y retenida, si no también ser leída y borrada. Por lo tanto, es considerada una memoria hibrida: no volátil y regrabable. Las memorias flash son ampliamente utilizadas en sistemas electrónicos portátiles, como tabletas, computadoras, celulares, reproductores de video, reproductores de audio y cámaras digitales. En

una memoria flash, los datos se almacenan en una matriz de transistores de puerta flotante llamados "celdas". Cada celda puede almacenar un bit de información, mientras que algunas nuevas memorias flash, conocidas como dispositivos de celda multinivel (MLC o multi-level cell, por sus siglas en inglés), pueden almacenar más de un bit por celda (Figura 2). La manera en que estas celdas almacenan la información es por medio de campo eléctrico que transfiere carga hacia la puerta flotante, donde los electrones pueden permanecer allí de manera indefinida, esto es posible debido a que la puerta flotante está aislada entre dos capas de oxido. La capa túnel aísla la puerta flotante del substrato, mientras que la capa de material dieléctrico puede prevenir de manera efectiva la posible fuga de electrones entre la puerta de control y la puerta flotante, lo que vuelve a los dispositivos tipo flash en una memoria no volátil. Después de almacenar la información, para realizar el proceso de borrado se le aplica un pulso entre la puerta de control y el drenador, descargando la celda y obteniendo la combinación de "0" y "1" requeridos para el almacenaje de información²⁸.

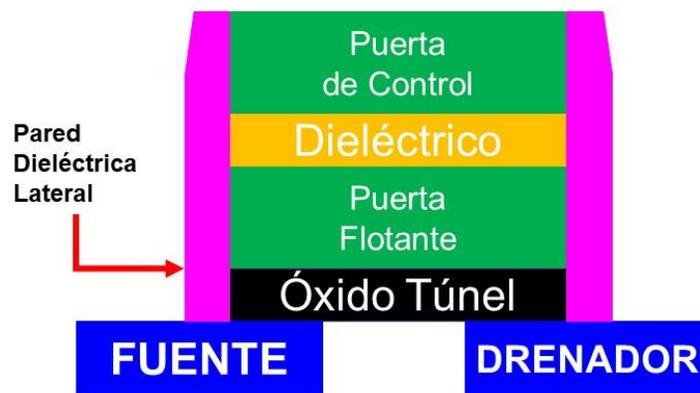


Figura 2 Estructura de la celda de puerta flotante.

1.2.3 Memoria dinámica de acceso aleatorio (DRAM).

Las memorias dinámicas de acceso aleatorio (DRAM, por sus siglas en inglés Dynamic Random Access Memory), son un tipo de memoria de acceso aleatorio de tipo volátil, la cual almacena cada uno de los bits de información en un capacitor dentro de un circuito integrado. Como se puede apreciar en figura 3, su estructura es relativamente simple, ya que se constituye de un capacitor y un transistor. Sin

embargo, esto hace que requiera una mayor cantidad de área en el cual se pueda construir. Otro problema en el uso de las memorias DRAM es debido a que los capacitores tienden a tener una pérdida natural de carga, hace que los datos tiendan a desaparecer en un lapso prolongado de tiempo y la única manera de evitar que esto ocurra es cargar el dispositivo de manera continua. Por su necesidad de ser cargada periódicamente se le cataloga como una memoria volátil. Esta cualidad de ser volátil permite acceder a los datos de manera simple y rápida, por lo que hace a las memorias DRAM la memoria más utilizada en la mayoría de los dispositivos de cómputo²⁶.

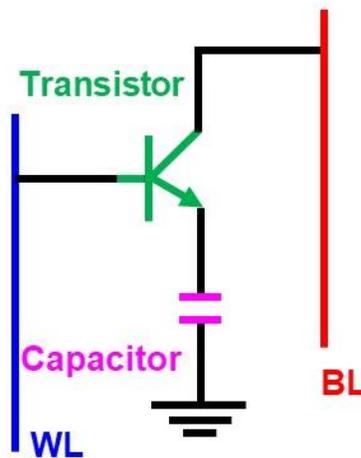


Figura 3 Estructura de una celda DRAM.

1.3 Estructura de construcción para los dispositivos de memoria.

Dependiendo de la manera en que estén estructuradas, los dispositivos de memoria se pueden clasificar en tres tipos distintos: las que están construidas a partir de transistores, las construidas en base a capacitores y las memorias resistivas. En especial las memorias resistivas se caracterizan por su capacidad de amplificar la señal de entrada en el dispositivo (transistores), almacenar la carga introducida (capacitores) y emitir una señal proporcional a la carga introducida al dispositivo (resistivas). Por estas razones en el presente trabajo se enfocó en el estudio de la elaboración de estos dispositivos de memoria resistiva²⁹.

1.3.1 Memorias fabricadas a partir de transistores.

Este tipo de memorias es uno de los más utilizado en la construcción de dispositivos de memoria. La mayoría de estos dispositivos de memoria están fabricados de silicio (Si), donde su construcción se basa en la inserción de una puerta flotante dentro de una capa dieléctrica (Figura 4). Generalmente esta capa dieléctrica está constituida por un óxido metálico. Al momento de aplicar un flujo de corriente en el dispositivo, la puerta flotante retiene la carga y debido a que esta se encuentra aislada del sistema la información puede ser almacenada. Para borrar la memoria se requiere aplicar un voltaje adicional que rompa el voltaje de umbral en el dispositivo, lo que genera una descarga de la carga retenida. Estos cambios de respuesta generan en el dispositivo una variación de corriente, lo cual el dispositivo detecta como una combinación de “0” y “1”, donde la falta de corriente en el dispositivo da como resultado un “0” y cuando el dispositivo cuenta con carga retenida el dispositivo detecta un “1” obteniendo así el proceso de grabado y borrado del dispositivo de memoria^{26,29,30}.

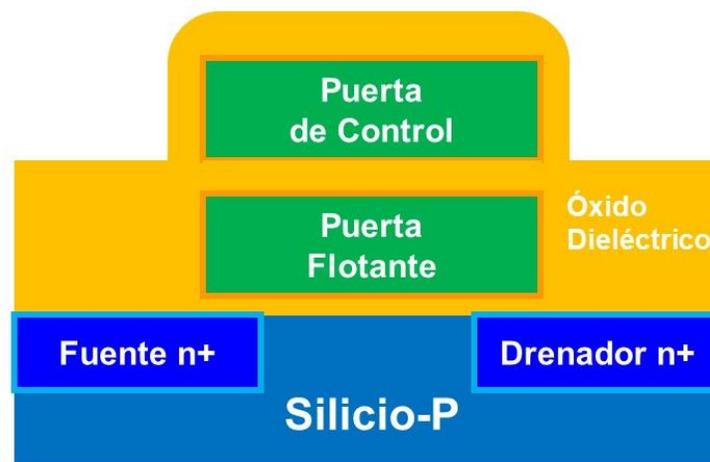


Figura 4 Memoria a partir de transistores como puerta flotante basado en Si.

Así también han aparecido el uso de transistores orgánicos para su aplicación en dispositivos de memoria, los cuales poseen una estructura confiable y de fabricación relativamente fácil de realizar. Otro punto importante en el uso de este tipo de transistores es la posibilidad de que puedan ser fabricados en sustratos flexibles,

ya que los materiales orgánicos con los cuales pueden ser fabricados los transistores presentan esta cualidad física, obteniendo así dispositivos de memoria livianos, ligeros y flexibles. El transistor orgánico este compuesto de tres partes principales: electrodos (fuente, drenaje y compuerta), capa aislante y una capa activa (Figura 5). Para el caso del uso de electrodos, se tiene reportados una amplia variedad de materiales, no importando si son de tipo p o n , como: Oxido de Indio Estaño (ITO), Oro (Au), Platino (Pt), Aluminio (Al), Cobre (Cu), Cromo (Cr) e incluso polímeros conductores. La fabricación de la memoria se realiza generalmente en un sustrato solido o flexible, donde se van agregando cada uno de los componentes (Figura 6)^{26,31}.

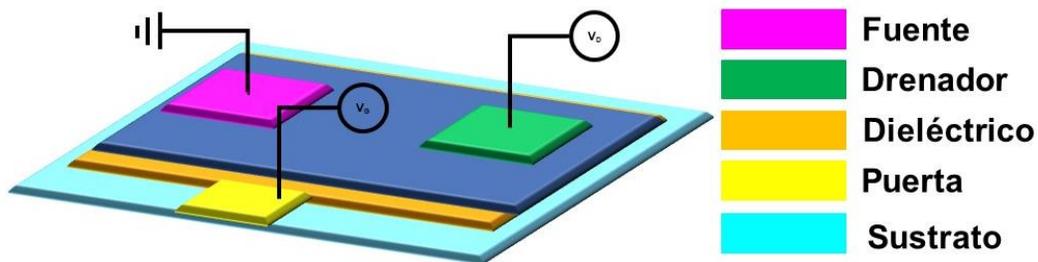


Figura 5 Configuración del dispositivo.

1.3.2 Memorias fabricadas a partir de capacitores.

En estos dispositivos de memoria la forma en que se almacena la información depende de la carga almacenada, ya sea "0" sin carga o "1" con carga. La manera en que estos dispositivos almacenan carga es a través del uso de un dieléctrico confinado entre dos electrodos de capas paralelas. El problema de usar estos tipos de memoria es que la información se pierde después de largos periodos de tiempo (memoria volátil), por lo que si se desea no perder la información almacenada, el dispositivo debe ser cargado regularmente. Para evitar que la información se pierda después de periodos largos de tiempo al material dieléctrico se le agregan materiales ferromagnéticos (FeRAM), lo que genera una polarización eléctrica permanente, la cual ayuda a retener la carga volviendo así a la memoria en un dispositivo no volátil^{26,32}.

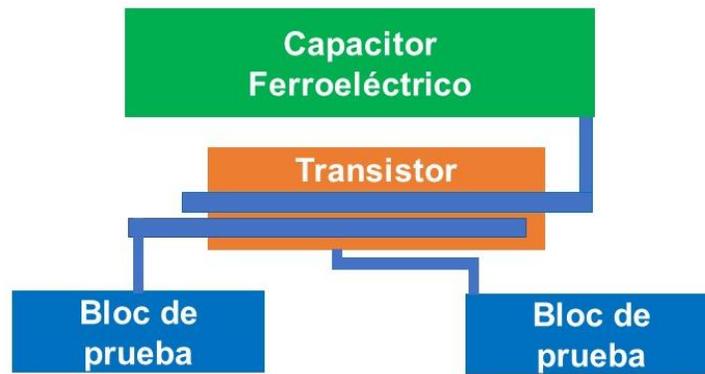


Figura 6 diagrama general de un dispositivo FeRAM

1.3.3 Memorias tipo resistivas.

En definición, los dispositivos de memoria que incorporan materiales resistivos en su fabricación se clasifican como memoria de tipo resistor o memoria de acceso aleatorio resistivo (ReRAMs, por sus siglas en inglés Resistive Random-Access Memory). En comparación a los dispositivos de memoria fabricados con transistores y capacitores, las memorias resistivas no requieren de una estructura tipo celda para su fabricación ya que estos dispositivos almacenan la información en función a su estado de conductividad eléctrica (ON-OFF)²⁶.

La memoria resistiva se constituye de dos componentes principales: una fina capa activa y dos electrodos metálicos, los cuales se intercalan entre sí obteniendo de esta manera una estructura Metal-Aislante-Metal (MIM por sus siglas en inglés Metal-Insulator-Metal). Generalmente, los dispositivos de memoria resistiva se construyen sobre un sustrato de soporte (vidrio, silicio, plástico o metal) para poder ser manipulados de una manera más sencilla (Figura 7a). En el uso de los electrodos, se tiene reportado en la literatura un amplio uso de distintos materiales como: oro, cobre, silicio tipo *p* o *n*, ITO (por sus siglas en inglés Indium Tin Oxide) y aluminio.

La fabricación de una memoria resistiva generalmente consiste en el recubrimiento del electrodo inferior, el cual es depositado previamente en el sustrato, con una capa activa. Al terminar de depositar la capa activa, el electrodo metálico superior es depositado. El área donde conviven estas tres capas de material (MIM) depositado

en el sustrato define la memoria. En la Figura 7b se muestra el diagrama de un dispositivo en forma de memoria de barra cruzada (cross-bar) de cinco líneas de columnas (WL o Word Lines) y líneas de filas (BL o Bit Lines). Cada bit de memoria se identifica por la intersección de las líneas verticales y horizontales o punto de cruce (cross-point). Cada uno de los cross-point puede ser utilizada para grabar o borrar la información deseada. Esta manera de fabricación permite al dispositivo de memoria resistiva poder ser fabricado en forma 3D, esto quiere decir que puede construir un nivel de barras cruzadas sobre otro nivel de barras cruzadas como se puede apreciar en la figura 7c. Esta habilidad de crear capas múltiples de almacenaje de información apiladas ofrece una forma simple de fabricar el dispositivo, así como una alta densidad de almacenamiento de datos, permitiendo superar las limitaciones de la miniaturización. Aunque también para el uso de estos dispositivos existe algunos inconvenientes en su programación, ya que al estar construida una celda de almacenamiento sobre otra celda de almacenamiento pueden existir corrientes de fuga llamadas “parasitas” (figura 7d). Estas corrientes parasitas pueden interferir en el proceso de programación en la celda de memoria que este próxima a esta corriente parasita. Por lo tanto es necesario agregar un diodo rectificador para cortar y definir la trayectoria de la corriente eléctrica y así eliminar este problema^{26,27}.

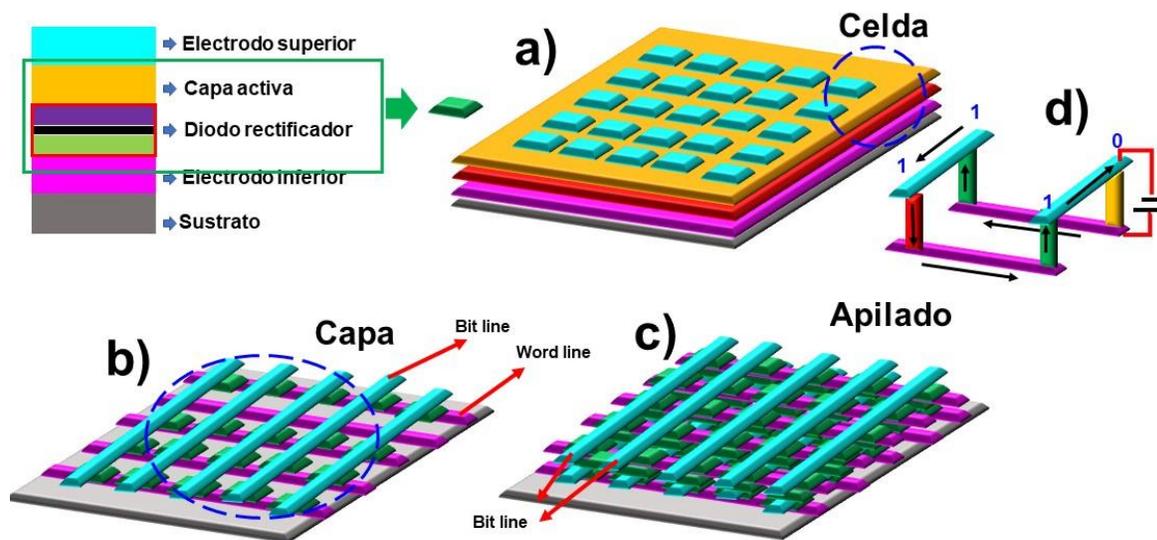


Figura 7 Diagramas esquemáticos de: a) Configuración básica de una celda de memoria de 5x5, b) capa matriz de memoria cross-point de 5 (Word Line) x 5 (Bit Line), c) dispositivo de memoria apilada 5 (Word Line) x 5 (Bit Line), (d) rutas parásitas.

1.4 Memorias resistivas orgánicas.

En los últimos años el uso de dispositivos de almacenamiento de información digital ha ido en constante crecimiento. Este mayor uso no solo ha aumentado la producción dispositivos de memoria, también se ha requerido que los dispositivos de memoria tengan una mayor capacidad de almacenamiento de información, así como una mayor rapidez y menores dimensiones¹.

Aunado a estos requerimientos de capacidad, velocidad y miniaturización, actualmente se requiere que los dispositivos de memoria tengan el menor impacto ambiental posible. Esto quiere decir que los materiales con los cuales estén conformados afecten lo menos posible al ambiente durante su fabricación, así como al final de su tiempo de uso y sean desechados. Para tratar de solucionar este problema, se han estudiado distintos tipos de dispositivos de almacenamiento electrónico, en el cual los dispositivos de memoria resistiva orgánica han resultado ser una alternativa para cubrir estos requerimientos actuales⁵.

Esto gracias a que las memorias resistivas orgánicas son memorias resistivas como tal, en lo que a su construcción se refiere. Las memorias resistivas orgánicas se conforman a partir de la formación de intersecciones entre líneas eléctricas con forma de rejilla conocidas como líneas de columnas (WL o Word Lines) y líneas de filas (BL o Bit Lines). Estas líneas se intercalan entre una capa activa de material orgánico (polímeros, compositos orgánicos), ya que si esta capa activa no fuera fabricada de algún material orgánico no podría conferirse el nombre de memoria orgánica. De esta manera se obtiene la misma estructura Metal-Aislante-Metal (MIM). La estructura MIM puede ser fabricada en tres pasos: la deposición de un electrodo inferior sobre un sustrato (vidrio, cuarzo o polímero), después la deposición de la capa orgánica activa y por último la deposición del electrodo superior (Figura 8). Por lo tanto, debido las cualidades de bajo costo de fabricación, estructura de apilamiento 3D, materia prima barata, uso de materiales

biodegradables en su fabricación, escalabilidad e incluso la posibilidad de fabricar dispositivos flexibles (debido al sustrato), las memorias orgánicas resistivas son una opción complementaria o que podría sustituir a los dispositivos de memoria actuales^{33,34}.

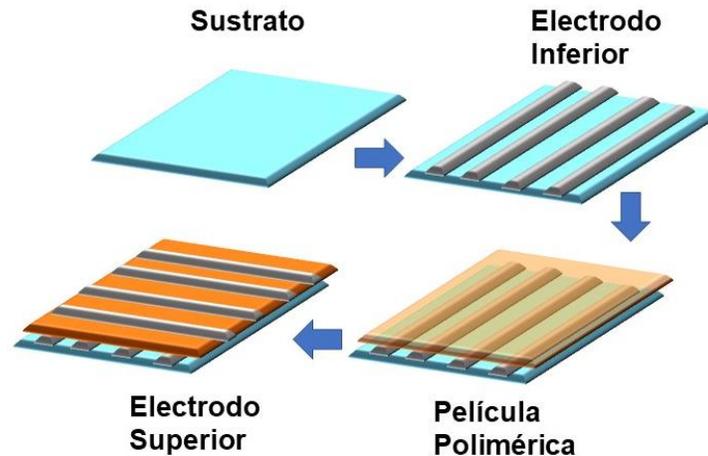


Figura 8 Diagrama del proceso de fabricación para un dispositivo de memoria orgánica resistiva.

1.5 Conmutación en dispositivos de memorias resistivas orgánicas.

En una memoria resistiva, la conmutación puede llevarse a cabo mediante la aplicación de un voltaje (V) obteniendo una respuesta de corriente por parte del dispositivo (I), la cual, al ser graficada se obtiene una curva (I - V). Las curvas I - V describen el comportamiento de conmutación resistiva en el dispositivo de memoria. Dependiendo de la curva I - V , el comportamiento de conmutación puede ser dividido en dos categorías: unipolar o bipolar (Figura 9).

En el caso de una memoria unipolar, la conmutación no depende de la polaridad del voltaje aplicado. Esto quiere decir que el dispositivo puede cambiar de un estado de alta conductividad o baja resistencia (LRS, por sus siglas en inglés Low Resistent State) a un estado de baja conductividad o alta resistencia (HRS, por sus siglas en inglés High Resistaencet State), o viceversa, cuando un voltaje positivo o negativo de umbral es aplicado (V_{SET}). Generalmente en este proceso de programación del dispositivo (SET), se agrega a la medición una corriente de saturación (CC o Compliance Current), la cual se utiliza para evitar un daño en el dispositivo de

memoria o, incluso, evitar dañar el equipo con el cual se lleva a cabo la medición (Figura 9a). Después de alcanzar este voltaje de umbral V_{SET} , el dispositivo de memoria regresa nuevamente a su estado de alta o baja resistividad inicial debido a un voltaje de reinicio (V_{RESET}).

En el caso de una memoria bipolar, el proceso de conmutación depende completamente de la polaridad del voltaje aplicado. Como se muestra en la Figura 9b. El voltaje de umbral requerido para reiniciar la programación de la memoria V_{RESET} se encuentra en dirección contraria al voltaje de programación V_{SET} , así también se puede apreciar que los estados de conductividad HRS y LRS no se ven afectados a pesar del flujo de voltaje aplicado en el dispositivo³⁵.

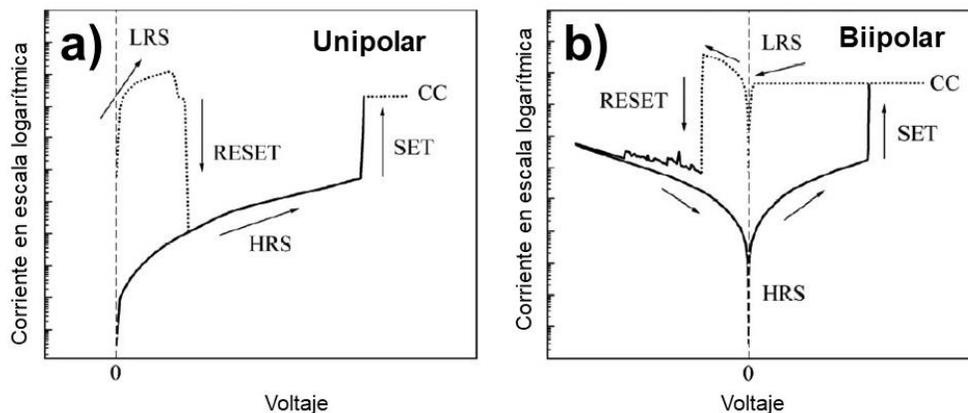


Figura 9 Curvas I-V: (a) unipolar y (b) bipolar

Al efecto de memoria bipolar se le denomina “biestabilidad eléctrica”. Se reporta en la literatura que las memorias resistivas orgánicas presentan este comportamiento de biestabilidad eléctrica, ya que los dispositivos orgánicos pueden conmutar cambiando su estado de conductividad mediante un voltaje (OFF a ON), llamado voltaje de escritura. Dicho estado de conductividad se mantiene si se desconecta la fuente de alimentación eléctrica y este puede ser leído a voltajes más bajos que el voltaje de conmutación. Después, cuando un voltaje umbral inverso es aplicado, el dispositivo de memoria orgánica nuevamente cambia de conductividad (ON a OFF), al cual se le denomina borrado (Figura 10). También dependiendo de la forma de la retención de carga las memorias orgánicas pueden ser clasificadas como volátiles (DRAM) y no volátiles (WORM y Flash)³⁶.

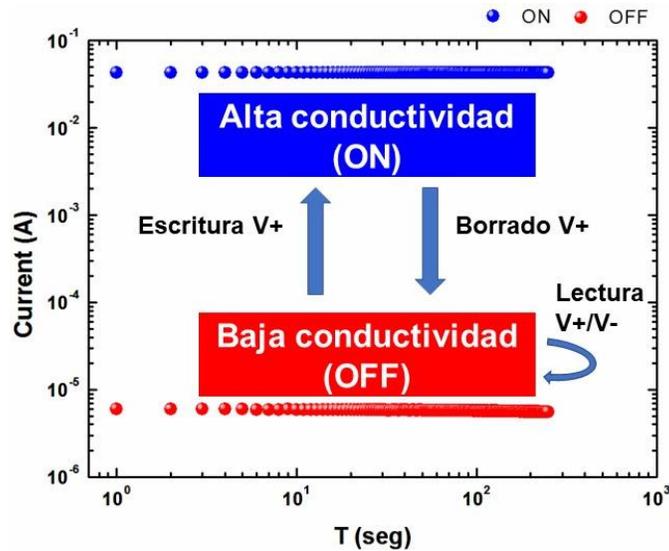


Figura 10 Efecto de memoria orgánica resistiva, en función de un pulso eléctrico se puede acceder a un estado de baja conductividad o de alta conductividad

El efecto de biestabilidad en una memoria se puede analizar fácilmente cuando se analiza las gráficas I-V, la cual es la respuesta eléctrica del dispositivo. En el caso de la biestabilidad en memorias orgánicas se puede deber a las características propias del material orgánico utilizado como capa activa, por lo cual la respuesta eléctrica puede clasificarse en tres categorías: tipo N, tipo S y tipo O (Figura 11).

En el caso de un comportamiento eléctrico del tipo N, el dispositivo cambia de un estado OFF (HRS) a un estado ON (LRS) debido a un voltaje umbral V_{SET} . Este cambio de conductividad suele ser drástico, de varios ordenes de magnitud. Posteriormente cuando el dispositivo alcanza un voltaje máximo se presenta la zona donde la corriente disminuye al aumentar un voltaje llamada zona de resistencia diferencial negativa (NDR sus siglas en inglés Negative Differential Resistance) lográndose observar un máximo local de corriente ($V_{m\acute{a}x}$) y un mínimo local de corriente ($V_{m\acute{i}n}$) (Figura 11a). En el caso de un comportamiento eléctrico del tipo S, tiende a tener el mismo cambio abrupto en el cambio de conductividad cuando se llega a un V_{SET} , pero éste no presenta una parte NDR y forman curvas de histéresis I-V con forma de S (Figura 11b). Para el caso de un comportamiento eléctrico del tipo O en ningún momento se aprecia un cambio abrupto en la conductividad y no

presenta un voltaje umbral definido, pero se puede distinguir en la curva de histéresis los distintos estados de conductividad (Figura 11c)³⁷.

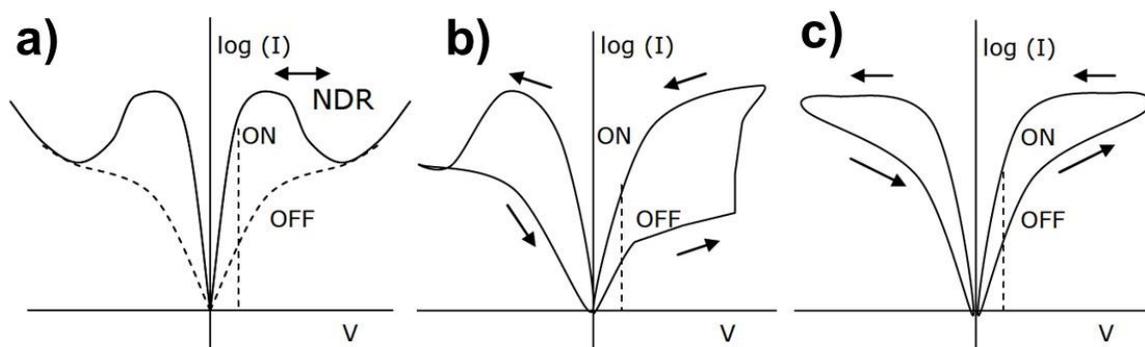


Figura 11 Ilustración esquemática de tres tipos de curvas I-V de dispositivos de memoria orgánica: a) curva I-V tipo N, b) curva I-V tipo S y c) Curva I-V tipo O.

1.6 Tipos de dispositivos de memorias resistivas orgánicas.

Los dispositivos de memoria resistiva orgánica almacena información mediante la variación de sus estados de conductividad eléctrica. Esta variación de conductividad se logra mediante distintos mecanismos, los cuales se obtienen por la aplicación de un campo eléctrico a la capa activa de material orgánico. A pesar de que existen diversos mecanismos, hay aspectos similares entre cada uno de ellos. Un mecanismo en común se debe al transporte de huecos y/o electrones, generados principalmente por una parte donadora y otra aceptora de electrones. Por su misma naturaleza, estas capas activas orgánicas presentan propiedades similares a los semiconductores y, a veces, estas capas activas orgánicas pueden contar con sitios de anclaje activos de electrones. Por lo tanto, es importante entender cuál de estos comportamientos se lleva a cabo en el dispositivo de memoria. Por esto mismo, las memorias resistivas orgánicas se han clasificado en tres distintas categorías: dispositivos de memoria molecular, dispositivos de memoria polimérica y dispositivos híbridos de memoria orgánico/inorgánico. Cabe remarcar que los dispositivos de memoria orgánica pueden caer en una o en todas las categorías, por lo que pueden ser de manera no exclusiva una sola categoría^{26,38}.

1.6.1 Dispositivos de memoria molecular.

Los dispositivos de memoria molecular (Figura 12) presentan una estructura MIM con un conjunto de puntos cruzados (cross-point), pero con la diferencia de que la capa aislante está conformada de moléculas empaquetadas de una forma ordenada. Los extremos de la molécula se le procura que se encuentren anclada a los electrodos inferior y superior. Al aplicar un campo eléctrico a los electrodos metálicos, se modifica la conductividad que existe entre las moléculas logrando almacenar la información de manera no volátil. Este proceso de almacenamiento puede ser revertido mediante la aplicación de un voltaje con polaridad inversa al voltaje de programación. Se ha reportado en la literatura que la aplicación de un campo eléctrico a cierto tipo de moléculas genera un proceso de reducción en la molécula, ya que el flujo de corriente que se aplica a la memoria en su proceso de programación suministra electrones a la molécula, permitiendo un aumento en la conductividad (ON). Pero si existe un exceso en el flujo de electrones, se lleva un proceso de oxidación en la molécula generando una disminución en la conductividad (OFF)^{26,38,39}.

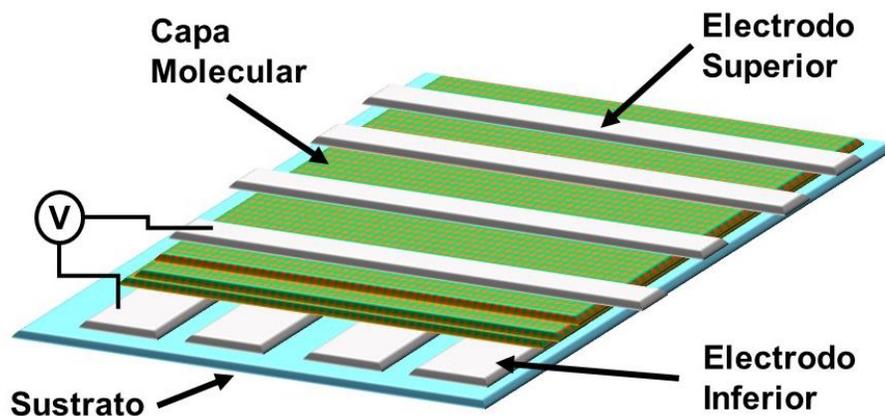


Figura 12 estructura de un dispositivo de memoria molecular

1.6.2 Dispositivos de memoria polimérica.

Los dispositivos de memoria poliméricos se constituyen de una estructura MIM, donde la capa aislante se constituye de una capa activa de un polímero o un compuesto a partir de una matriz polimérica. Estas capas activas se depositan entre

los electrodos metalicos para formar así el dispositivo de memoria (Figura 13). En años recientes, este tipo de memorias ha presentado un gran interés de estudio, ya que se ha reportado que algunos polímeros tienen la capacidad de retener y ceder electrones, lo que los hace un material con capacidad de conmutación o de almacenamiento de carga de manera natural. Esto genera que cuando uno de estos polímeros se utiliza como capa activa y se les aplica un campo eléctrico en una polaridad definida, la capa polimérica funciona como celda de almacenamiento de carga, provocando un cambio en la resistividad, lo que da como resultado una programación en el dispositivo de memoria. Para desprogramar o borrar el dispositivo, solo es necesario aplicar al dispositivo un flujo inverso en la polaridad del campo eléctrico. Esta capacidad de retener carga de manera natural vuelve a los dispositivos de memoria polimérica en dispositivos no volátiles. Además de su retención de carga natural, los dispositivos de memoria polimérica presentan todas las ventajas de un dispositivo de memoria resistiva (miniaturización, bajo consumo de energía y costos bajos de producción), pero debido a que utilizan una capa de polímero como celda de retención de carga, la capa polimérica utilizada en este tipo de dispositivos pueden ser fabricados con materiales biodegradables o incluso reciclables, resultando ser una alternativa para los nuevos requerimientos actuales^{26,38,40}.

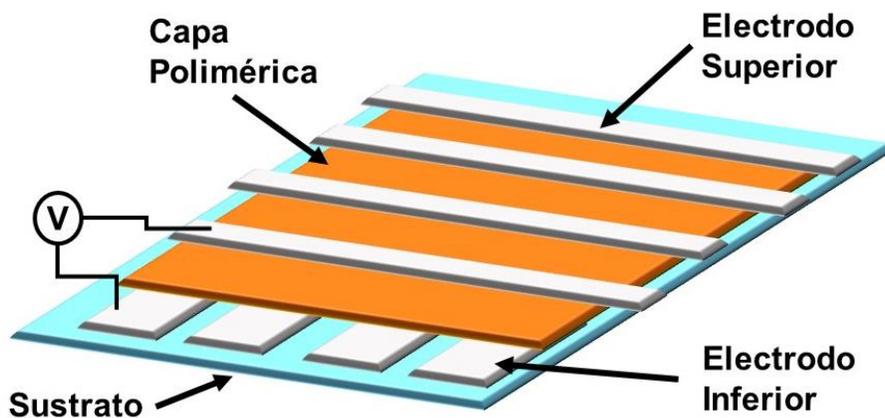


Figura 13 Estructura de un dispositivo de memoria polimérica.

1.6.3 Dispositivos de memoria híbridos (orgánico/inorgánico).

En el caso de estos dispositivos de memoria (Figura 14), la capa activa que se deposita entre los electrodos metálicos para formar la estructura MIM se conforma de un compuesto fabricado a partir de una matriz polimérica junto a un material conductor o semiconductor inorgánico, formando así la categoría de híbrido (orgánico = polímero e inorgánico = material conductor o semiconductor). La ventaja de utilizar materiales híbridos como capas activas es la obtención de materiales con propiedades mecánicas similares a los dispositivos de memoria polimérica (fácil procesamiento), pero con la confiabilidad eléctrica de los materiales metálicos y semiconductores. Se tiene reportado en la literatura estudios donde se muestra el uso de nanopartículas metálicas (oro, plata, hierro, zinc, cobre, níquel, platino, etc.), así como partículas de materiales semiconductores (ZnO, TiO₂, Si, CdSe, etc.), las cuales son introducidas en distintos polímeros. La mayor ventaja de utilizar este tipo de dispositivos es la posibilidad de fabricar dispositivos de memoria flexible, lo cual sería imposible con el uso de materiales metálicos o semiconductores debido a sus limitantes propiedades mecánicas^{26,41,42}.

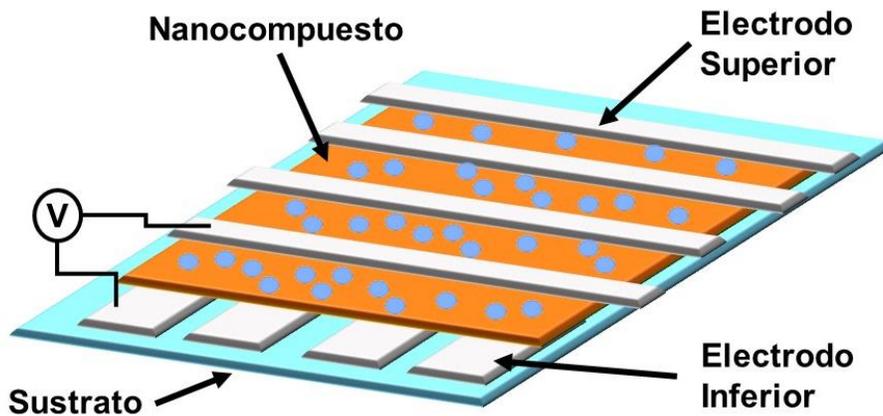


Figura 14 Estructura de un dispositivo de memoria híbrida.

1.7 Mecanismos de transporte de carga en memorias orgánicas.

En general, los dispositivos de memoria resistiva se basan en un cambio de conductividad, el cual se genera cuando un campo eléctrico es aplicado en el dispositivo. Este cambio de conductividad ocurre por la acción de portadores de

carga que se introducen (electrones o huecos) en el dispositivo. Por lo tanto, debe existir un medio que permita el flujo y la retención de la carga introducida. Esta interacción entre los portadores de carga y el medio varía dependiendo a la propiedad de los materiales utilizados en la fabricación, por lo cual se requieren que estudiar al comportamiento eléctrico que presentan estos dispositivos con la ayuda de distintos mecanismos de conducción bien establecidos. En la Tabla1⁴³ se presentan los procesos básicos de conducción en dispositivos de memoria resistivas orgánicas.

Tabla 1 Procesos básicos de conducción en dispositivos de memoria resistivas orgánicas.

Mecanismo 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	$J \propto V^2 \exp \left[\frac{-4d\sqrt{2m}(\varphi)^{\frac{3}{2}}}{3q\hbar V} \right]$	$\ln \left(\frac{J}{V^2} \right) \sim \frac{a}{V}$
Túnel directo	$J \propto \frac{V}{d} \exp \left[\frac{-2d\sqrt{2m\varphi}}{\hbar} \right]$	$J \sim V$
Efecto Poole-Frenkel	$J \propto V \exp \left[\frac{-q \left(\varphi - \sqrt{\frac{qV}{4d\pi\epsilon}} \right)}{kT} \right]$	$\ln(J) \sim \ln(V)B$
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.

1.7.1 Emisión Schottky.

La emisión Schottky o emisión termiónica se lleva a cabo cuando los electrones son excitados de manera térmica, lo que provoca que puedan cruzar la barrera de energía que se encuentra entre el electrodo (inferior o superior) y la capa activa, permitiendo que los electrones pasen a la banda de conducción de la capa activa. Esto vuelve a la emisión Schottky en un mecanismo termoiónico dependiente de la distancia de contacto entre el electrodo y la capa activa^{43,44}.

1.7.2 Efecto túnel Fowler-Nordheim y túnel directo.

El mecanismo de tunelamiento Fowler-Nordheim ocurre cuando un electrón pasa a través de una barrera de potencial en dos pasos: como primer paso los electrones atraviesan la barrera de potencial sin la necesidad de aplicar un voltaje (o de una barrera de potencial de forma definida). Como segundo paso es requerido que un campo eléctrico sea aplicado, generando un cambio en los niveles de energía, provocando que los electrones sean emitidos del electrodo metálico (inferior o superior) a la banda de conducción de la capa activa. Pero al ir aumentando este campo eléctrico, se obtienen túneles Fowler-Nordheim, con el requerimiento de que la banda de conducción sea de tipo triangular. Por lo tanto, al ir aumentando el campo eléctrico mayor será la probabilidad que se obtengan túneles Fowler-Nordheim, y se reduzca la barrera de potencial. En el caso del tunelamiento directo, el mecanismo se realiza mediante una barrera de potencial de forma cuadrada. Además, el tunelamiento directo se considera como mecanismo de conducción ya que se reporta para materiales inferiores a los 3 nm de grosor, a diferencia del tunelamiento Fowler-Nordheim que ocurre en materiales más gruesos^{43,45}.

1.7.3 Efecto Poole-Frenkel.

El efecto Poole-Frenkel ocurre cuando un material aislante conduce electricidad. La manera en que esto ocurre es debido a que al aplicar un campo eléctrico en el material aislante los electrones fluyen de manera lenta a través del material aislante y quedan atrapados en sitios trampa (vacancias). Al seguir aplicando un campo eléctrico los electrones atrapados obtienen suficiente energía térmica dando como resultado su liberación de la banda de valencia a la banda de conducción, llevándose a cabo la conducción. El efecto Poole-Frenkel describe como el electrón no requiere de mucha energía térmica para entrar en la banda de conducción ya que parte de esta energía proviene del mismo campo eléctrico aplicado^{43,46}.

1.7.4 Corriente limitada por carga espacial (SCLC).

El mecanismo de corriente limitada por carga espacial (SCLC por sus siglas en ingles Space Charge Limited Current), se produce cuando portadores de carga son inyectados a la capa aislante por parte del electrodo metálico. Esta inyección de

portadores de carga se ve reflejada en el ciclo de histéresis ya que una región óhmica se hace presente ($I \propto V$), al seguir aplicando un campo eléctrico se empieza a dar un aumento de electrones libres liberados por la generación de calor en el sistema ($I \propto V^2$) y, por último, al seguir aumentando el campo eléctrico la cantidad de electrones inyectados desde el electrodo metálico supera las condiciones de equilibrio en el sistema, generando solo el efecto de conducción^{43,47}.

1.7.5 Mecanismo de conducción iónica y óhmica.

El mecanismo de conducción iónica se debe al movimiento de iones provenientes del electrodo metálico como resultado de aplicar un campo eléctrico. Estos iones se introducen en la capa activa y modifican la conductividad de la capa activa. En el caso del mecanismo de conducción óhmica este cambio de conductividad se debe a la migración de electrones libres dentro de la capa activa debido al aumento de la temperatura en el dispositivo el cual se genera por la aplicación de un campo eléctrico⁴³.

1.8 Mecanismos de conducción en dispositivos de memorias resistivas orgánicas.

Debido a la naturaleza de los materiales orgánicos utilizados en la fabricación de estos dispositivos de memoria resistiva orgánica, existe una complejidad para describir el mecanismo por el cual se lleva a cabo el proceso en el cambio de conductividad en los dispositivos. Pero gracias a estudios de simulación, experimentación y caracterización avanzada, se han propuesto varios mecanismos para describir estos mecanismos de conducción, dando como los más comúnmente utilizados a: la conducción filamentaria, retención por cargas espaciales y trampas, transferencia de carga y cambios conformacionales³⁴.

1.8.1 Conducción filamentaria.

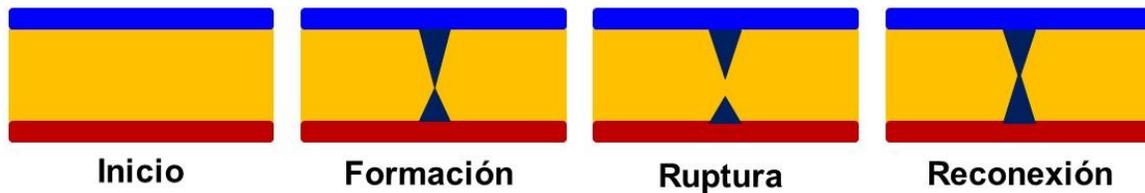
En el proceso de conducción filamentaria la conducción se debe principalmente a como su nombre lo dice a la creación de filamentos conductivos. Lo que estos filamentos hacen es conectar a los electrodos metálicos del dispositivo de memoria y por lo tanto generar un cambio en la conductividad del dispositivo (aislante a

conductor). Esto se debe a que en el filamento la corriente pasa directamente a través de él, pero por su parte la capa activa orgánica ofrece una oposición natural al paso de la corriente, por lo cual solo una parte de la corriente puede pasar, y la conductividad varía en el dispositivo dependiendo del número de caminos filamentosos se hayan creado.

Existen dos tipos de procesos en la formación de filamentos, la formación de filamentos ricos en carbono y formación de filamentos metálicos (Figura 15). La formación de filamentos ricos en carbono se lleva a cabo mediante dos procesos: primero es la formación de áreas ricas en carbono, las cuales se forman por la degradación de la capa orgánica activa mediante la aplicación de calor provocada por un campo eléctrico. Por último, al seguir aplicando un campo eléctrico, estas áreas ricas en carbono producen los caminos conductores entre los dos electrodos. En este mecanismo la creación y destrucción de filamentos dicta el cambio de conductividad en el sistema, ya que si existe la creación de más filamentos la conductividad aumenta, pero si los filamentos se rompen la conductividad disminuye. Una característica de la conducción filamentaria es que la conductividad varía dependiendo la distancia que exista entre el extremo de uno de estos filamentos y el electrodo metálico. Esto quiere decir que, si un filamento se destruye completamente, el flujo de corriente umbral requerido para reformar nuevamente el filamento estará en función del espesor de la capa activa. Por otro lado, si solo una parte del filamento se rompe, el flujo de corriente umbral requerido dependerá de la distancia que exista entre el extremo del filamento y electrodo metálico, por lo tanto, será independiente del espesor de la capa activa.

En el caso de la formación de filamentos metálicos la conmutación se lleva a cabo de la misma forma que la formación de filamentos ricos en carbono, pero en vez de la formación de áreas ricas en carbono, los filamentos metálicos se crean por la migración de átomos del electrodo metálico hacia la capa activa^{27,34,40,48}.

a) Filamentos de Carbono.



b) Filamentos metálicos.

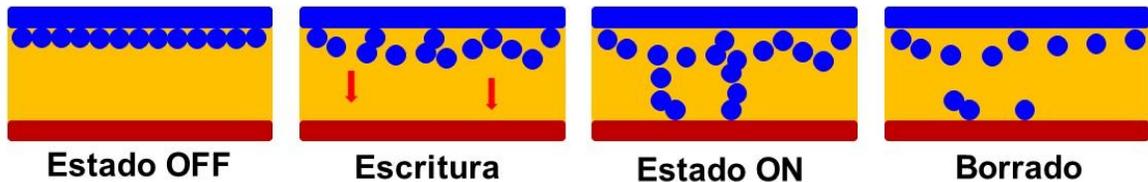


Figura 15 formación de a) filamentos ricos en carbono y b) filamentos metálicos, y los efectos de conmutación relevantes

1.8.2 Retención por cargas espaciales y trampas.

El efecto de retención de carga espacial se debe a una acumulación de carga en la interfaz de la capa activa y el electrodo metálico. Esto ocurre debido a que los materiales orgánicos utilizados como capas activas tienen una conductividad mucho más baja que los metales (aislantes). Cuando un flujo de portadores de carga es inyectado en el dispositivo de memoria a través de los electrodos metálicos, la zona donde exista esta unión capa activa-electrodo, será un impedimento natural al flujo de corriente de parte de la capa orgánica, generando de esta forma la acumulación de carga en la interfase.

Así también debido a esta repulsión de cargas por parte de la carga acumulada en la interfase entre la capa activa/el electrodo y la carga introducida a través de los electrodos, se genera una corriente resultante la cual se denomina corriente limitada por carga espacial (SCLC). En la figura 16 se muestra el mecanismo de conducción por cargas espaciales y trampas. Como se puede apreciar, la parte (a) representa a la aplicación de bajos voltajes y se aprecia que la corriente se debe a los portadores libres generados térmicamente con una dependencia de voltaje lineal. En la parte (b) al ir aplicando un campo eléctrico de mayor intensidad, los portadores

inyectados en la capa activa provienen de un proceso termiónico a través de la barrera [28], con una dependencia de voltaje cuadrática. En la parte (c) con el aumento de voltaje aplicado, además de la emisión termoiónica, también puede ocurrir el mecanismo de tunelización Fowler-Nordheim. Por lo tanto, el número de portadores inyectados aumenta rápidamente y las trampas se llenan. Para la última etapa (d), con la ayuda de un voltaje más alto, las trampas están completamente llenas siguen un modelo de corriente limitada por carga espacial lleno de trampas y la corriente fluye de manera natural^{49,50}.

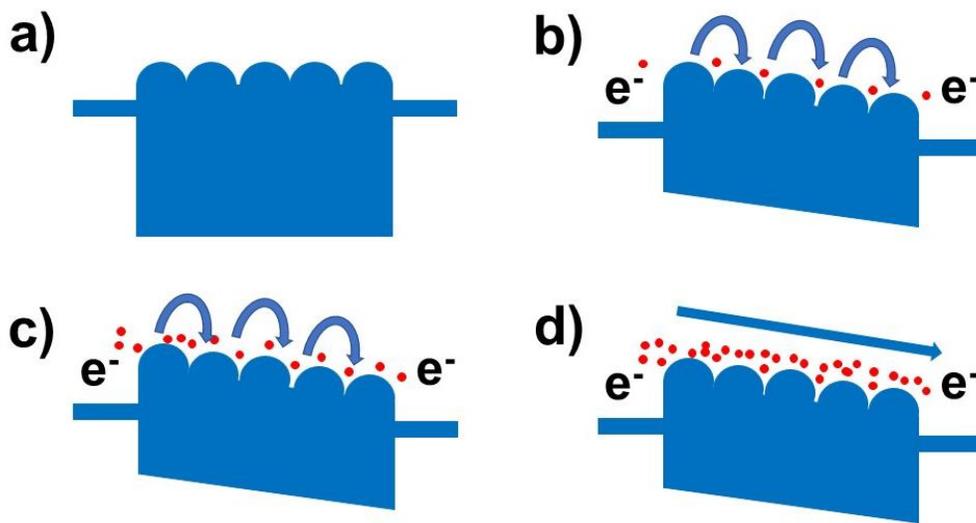


Figura 16 Diagramas de bandas para el mecanismo de transporte de corriente limitada por carga espacial con llenado de trampas

1.8.3 Efectos de transferencia de carga.

El proceso de transferencia de carga se puede explicar a un proceso de transferencia eléctrica desde un donador de carga hacia un aceptor de carga debido a la aplicación de un voltaje, lo cual puede representar un aumento en la conductividad en el aceptor de carga. Este efecto de transferencia de carga (donador-aceptor) se reporta que ocurra mayormente en polímeros, esto ya que fácilmente los polímeros pueden modificar su estructura para que este mecanismo se lleve a cabo. Por lo tanto, al ajustar esta capacidad de aceptar o donar electrones puede dar como resultado diferentes tipos de memoria electrónica. Por ejemplo: si

existe una fuerte transferencia de carga entre el donante y el polímero se producirá un comportamiento de memoria no volátil. En caso contrario, si el estado de transferencia de carga no es estable se observará un comportamiento de memoria volátil. Figura 17 ^{40,51}.

Transferencia de carga inducida por campo eléctrico.



Figura 17 Mecanismo de transferencia de carga inducida por la aplicación de un campo eléctrico.

1.8.4 Cambios conformacionales.

La forma estructural en la que un material está conformado determina como se lleva a cabo la conductividad eléctrica a través del material. En el caso de los polímeros su capacidad de conducir o retener carga está determinada por el tamaño de la molécula, así como la forma que estén orientados sus enlaces. Se tiene reportado en la literatura que algunos polímeros no conjugados pueden sufrir cambios estructurales debido a la aplicación de un campo eléctrico, esto por el reordenamiento de sus cadenas poliméricas (Figura 18), obteniendo así una excelente memoria resistiva^{40,52}.

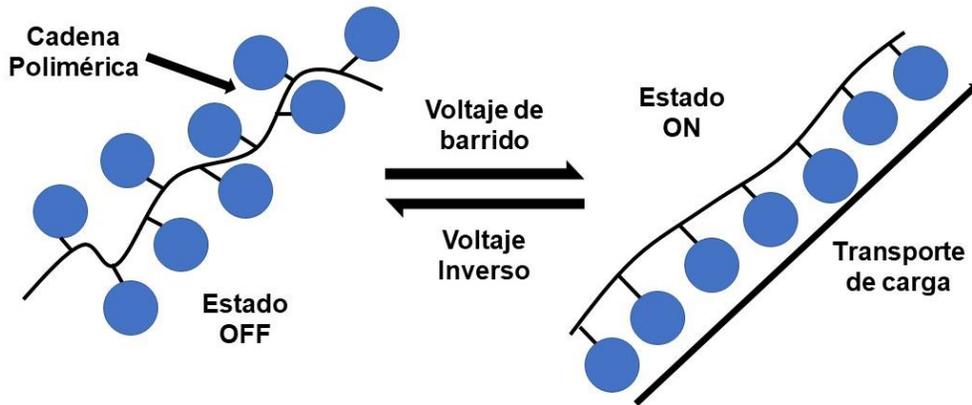


Figura 18 Cambio conformacional inducido por la aplicación de un campo eléctrico

1.8.5 Electroformado.

Para llevar a cabo la conmutación en dispositivos de memoria resistiva un proceso de tratamiento previo es necesario, este proceso se le denomina "electroformado" o "formado".

El electroformado en memorias resistivas tiene aspectos similares al electroformado tradicional ya que en ambos procesos de electroformado se crean caminos conductores, así también en ambos procesos hay transferencia de electrones (procesos de oxido-reducción). No obstante, lo que más distingue al proceso de electroformado en memorias resistivas es el cambio en la resistividad del dispositivo ligado a la formación y ruptura de estos caminos conductores, mientras que el electroformado tradicional sólo se refiere a la formación de estructuras metálicas conductoras (Figura 19a). Para el electroformado de un dispositivo prístino, es necesario aplicar un pulso o barrido de voltaje al dispositivo, la corriente eléctrica resultante conduce a la formación de filamentos conductores y, por lo tanto, se logra el aumento de la conductividad en el dispositivo (Figura 19b). Esto trae como consecuencia el problema de la disipación de energía, la cual se puede salir de control y destruir el dispositivo debido a una ruptura de la capa dieléctrica. Por lo tanto, se utiliza una corriente de saturación (CC o Compliance Current), la cual permite controlar la corriente máxima de saturación permitida en el dispositivo evitando esta ruptura de la capa dieléctrica^{53,54}.

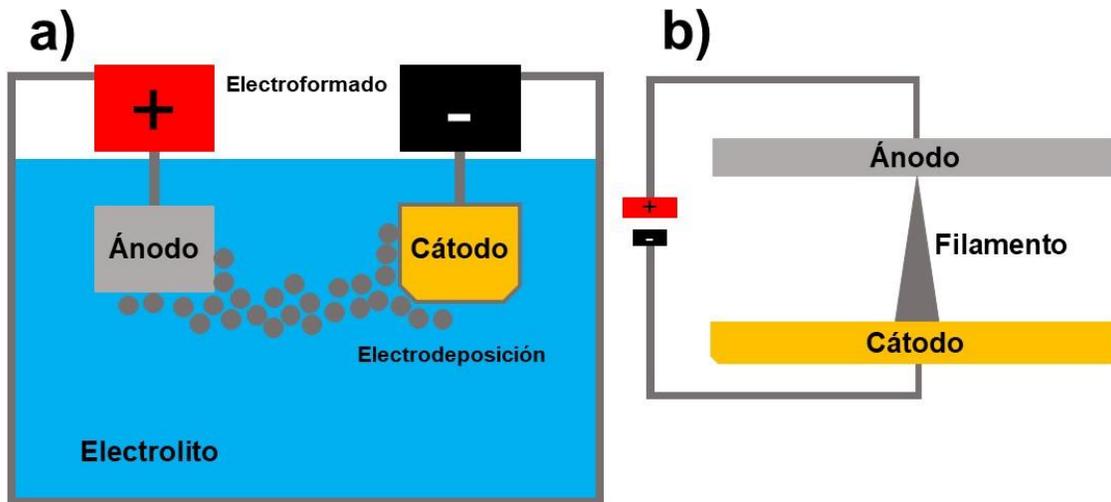


Figura 19 a) electroformado tradicional y b) electroformado en conmutación resistiva

En la Figura 20a se puede apreciar gráficamente el proceso de electroformado de un dispositivo de memoria, donde primero se aplica un voltaje alto para llevar a cabo el proceso de conmutación. Durante este proceso de electroformado una corriente de saturación de 1mA es programada para evitar la ruptura de los dispositivos de memoria. Al analizar la curva de histéresis I-V después del proceso de electroformado (Figura 20b), en el paso 1 se puede ver que el voltaje de barrido es de 0 a 2V, donde a mitad de camino se aprecia un aumento abrupto de corriente (SET), donde se lleva el proceso de escritura. Durante todo el paso 1, también se aplicó una corriente de saturación de 1 mA. En el paso 2, se puede apreciar que el voltaje de barrido fue de 2 a 0 V, durante el cual el dispositivo permaneció en un estado de baja resistencia. Para el paso 3 se puede apreciar que el dispositivo permanece en estado de alta conductividad hasta llegar un punto de borrado (RESET) en la parte opuesta de la gráfica, lo que indica un dispositivo de carácter bipolar. Y por último en el paso 4, los dispositivos de memoria permanecen en un estado de alta resistencia durante todo el proceso⁵⁵.

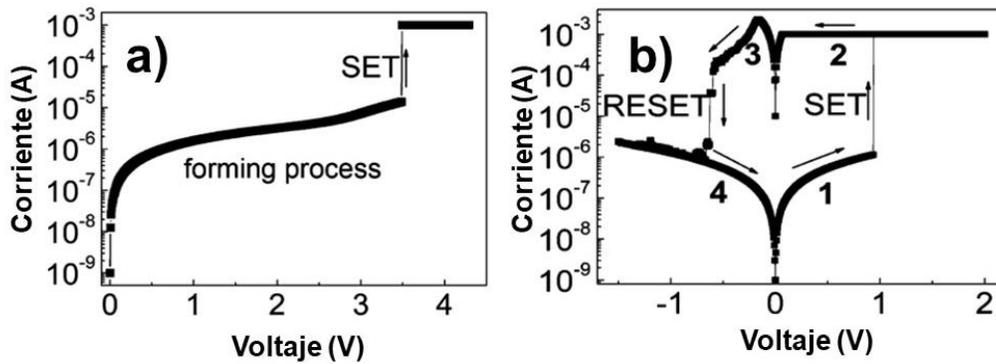


Figura 20 a) Proceso de electroformado con una corriente de saturación de 1mA. b) Curva I-V después del proceso de formado.

1.9 Aplicaciones para memorias resistivas orgánicas.

Los dispositivos de memoria resistiva debido a su estructura y la variedad de materiales con los cuales pueden ser fabricados, se le pueden conferir distintas ventajas en comparación a los dispositivos de memoria tradicionales⁵⁶.

Debido a su estructura de capas entrecruzadas, las memorias resistivas orgánicas pueden ser fabricados de manera tridimensional, por lo cual se logra conseguir un dispositivo de memoria de baja dimensión y de alta capacidad de retención de información. Si bien, por el momento, algunos experimentos han demostrado que los dispositivos de memoria presentan algunos problemas de fabricación, se espera que en un futuro estos problemas sean solucionados con mejores técnicas de manufactura⁵⁷.

No obstante, una mejora significativa que presentan las memorias resistivas orgánicas, en comparación a los dispositivos de memoria tradicionales es que, al poder estar fabricadas de distintos materiales orgánicos, la capa polimérica le confieren nuevas propiedades mecánicas, físicas y químicas. En consecuencia, los dispositivos de memoria flexibles, de fácil fabricación e incluso biodegradables ⁵⁸⁻⁶⁰ (Figuras 21) pueden ser manufacturados.

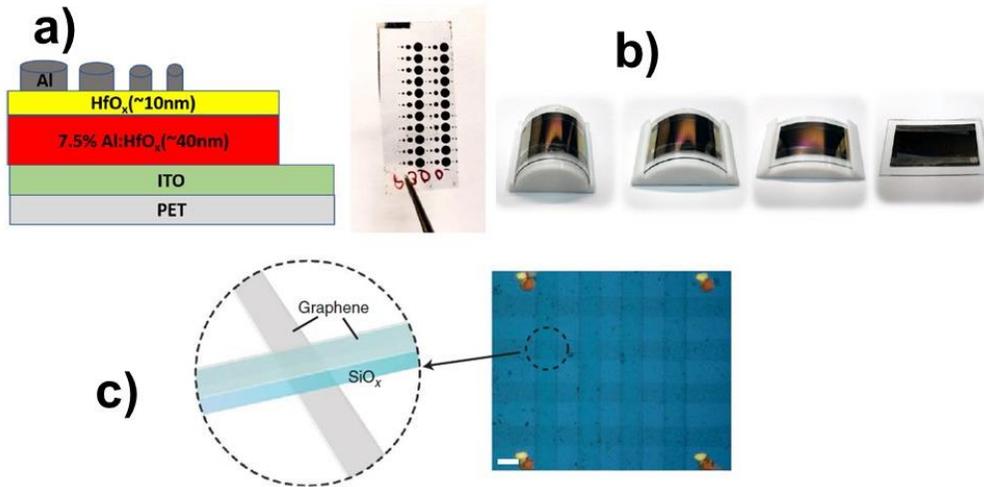


Figura 21 aplicación de memorias resistivas orgánicas a) fabricación en cualquier tipo de sustrato, b) memorias flexibles y c) mezcla de distintos materiales en su fabricación entrecruzada.

1.10 Dispositivos de almacenamiento electrónico.

En los últimos años el uso de dispositivos de almacenamiento digital ha ido en aumento. No solo se ha requerido una mayor producción en la cantidad de dispositivos de almacenamiento digital, sino también que estos dispositivos posean una mayor capacidad de almacenamiento de información. Estos requerimientos traen consigo una serie de retos físicos y económicos, los cuales dificultan la miniaturización de los dispositivos de memoria convencionales basados en semiconductores inorgánicos. Esto abre la puerta a nuevas líneas de desarrollo de estructuras de memoria y materiales novedosos^{5,61}.

Este efecto en la demanda de dispositivos de memoria es conocido como la Ley de Moore, la cual Gordon Moore escribió en 1965. Esta ley expresa que aproximadamente cada dos años se duplica el número de transistores en un microprocesador⁶². Este aumento de la demanda de transistores en un microprocesador se puede ver en la figura 22.

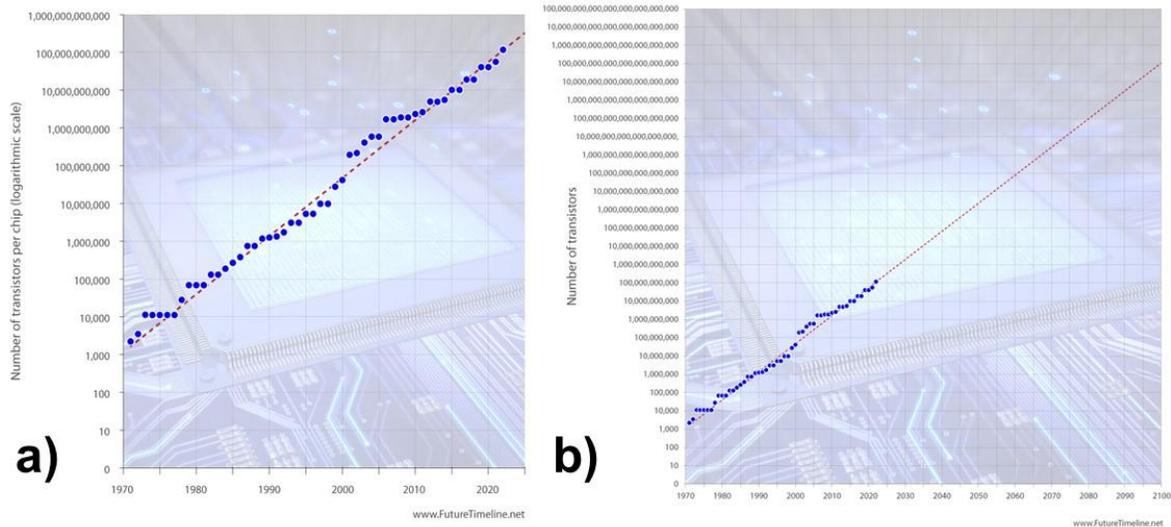


Figura 22 a) Ley de Moore en la actualidad, b) Ley de Moore con proyección al 2100.

El aumento en el uso de microprocesadores se debe a que, en la actualidad la mayoría de los dispositivos de uso diario poseen algún tipo de microprocesador (computadoras, teléfonos, tabletas electrónicas, automóviles, etc.). El incremento en el uso de estos dispositivos genera problemas tal como el gran requerimiento de materia prima para su fabricación^{63,64}. Adicionalmente, un problema secundario al aumento en el uso de dispositivos electrónicos es la generación de residuos, ya que al finalizar su vida útil de los dispositivos electrónicos son desechados, lo que genera un impacto ambiental ya que los materiales de los cuales están fabricados no son biodegradables o de materiales reciclables.

En la figura 23a se muestra una gráfica donde se aprecia que a nivel mundial los desechos electrónicos han ido aumentando año con año. De estos residuos se reporta que solo un 20% es reciclado. Cabe mencionar que los desechos electrónicos están clasificados en intercambiadores de calor, pantallas, lámparas, equipos grandes: lavadoras, equipos pequeños: relojes inteligentes, cámaras digitales, aspiradoras y equipos pequeños de comunicación: teléfonos, tabletas, celulares. Como se puede apreciar en la figura 23b, el mayor generador de residuos son los aparatos de refrigeración. Sin embargo, al sumar los equipos pequeños y los equipos pequeños de comunicación están casi a la par en generación de

residuos. Por lo cual los componentes electrónicos de ambos tipos de equipos pequeños afectan de manera directa en la contaminación ambiental. Por esta razón, es necesario crear dispositivos electrónicos que se puedan fabricar de materiales simples y que al final de su vida útil tengan un impacto medio ambiental mínimo⁶³.

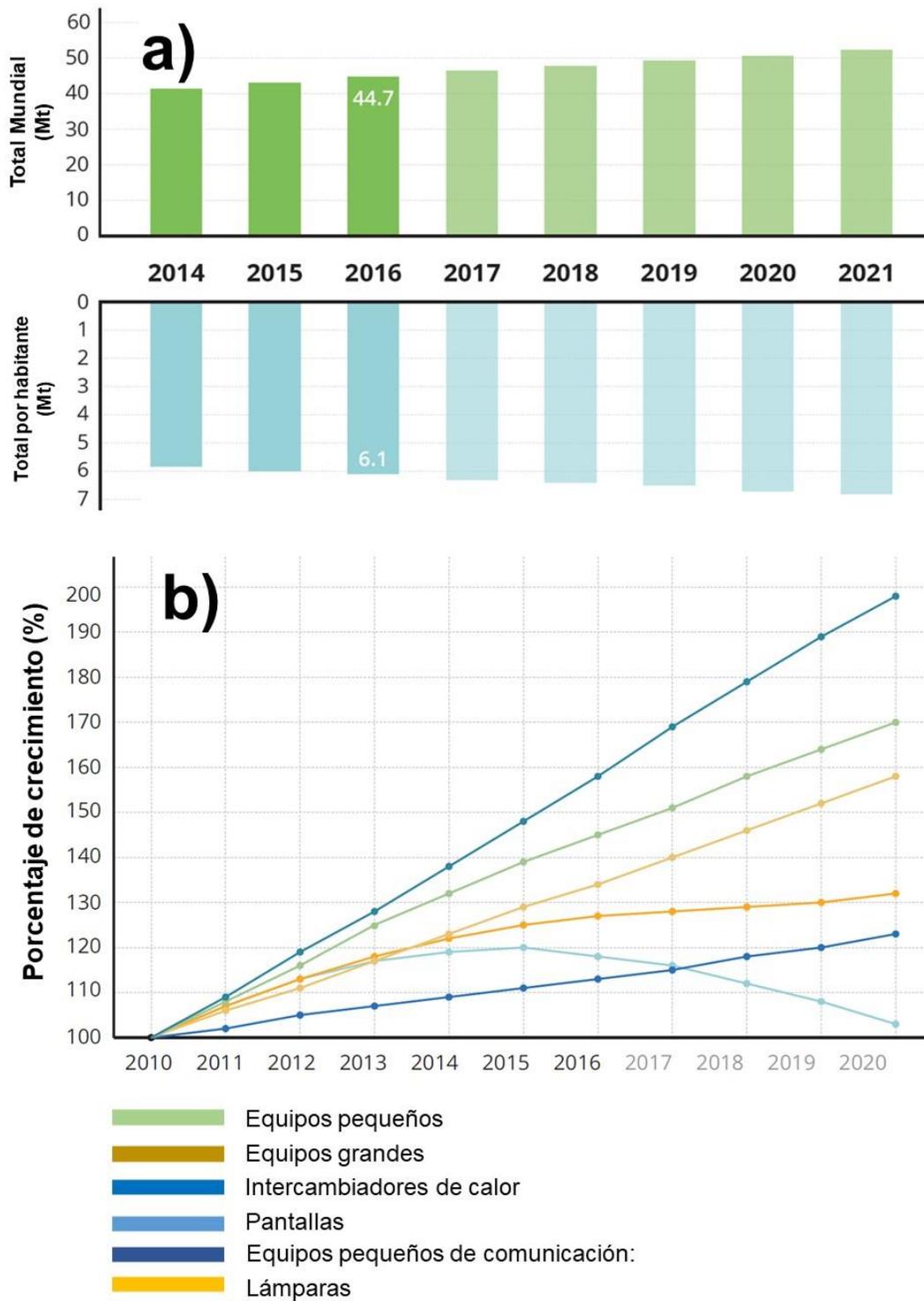


Figura 23 a) tabla de generación de residuos electrónicos a nivel mundial. b) Grafica de clasificación de residuos electrónicos por año.

1.11 Compositos.

Una posible solución a los problemas de contaminación debido al uso de dispositivo de almacenamiento electrónico podrían ser el uso de materiales compuestos (compositos). Los materiales compuestos son aquellos que se forman de la unión de dos o más materiales distintos para conseguir un material con propiedades distintas a los materiales originales como una mayor o menor, rigidez, peso, resistencia a altas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad⁶⁵. Por lo que de esta manera, al mezclar los materiales adecuados se podría obtener un composito con la capacidad de conducir y retener la corriente eléctrica, pero que también sería capaz de degradarse al final de su vida útil⁶⁶.

Por esta razón, el presente trabajo se enfocó en buscar y mezclar una matriz polimérica junto con un material conductor, el cual daría una capa activa con las propiedades mecánicas y de fácil fabricación que brindan los polímeros y la capacidad de conducir la electricidad y, de esta manera, formar así el dispositivo de memoria electrónica orgánica.

1.12 Polímeros biodegradables.

Para seleccionar la matriz polimérica, nos enfocamos en los polímeros biodegradables, ya que actualmente el desarrollo de polímeros biodegradables es un campo emergente de investigación. La biodegradación es un proceso natural en el cual compuestos químicos presentes en el ambiente son transformados en elementos más simples, los cuales son nuevamente integrados a los ciclos de la naturaleza, como el ciclo del carbono. Solo se puede llamar biodegradación cuando esta descomposición se lleva a cabo por la biosfera. Por lo cual, los polímeros biodegradables tienen un gran uso potencial en distintas aplicaciones (medicas, agrónomas, investigación, etc.). Dentro de los polímeros biodegradables se encuentran tres tipos de clasificaciones: polímeros biodegradables naturales, polímero con estructura hidrolizable y polímeros con estructuras de carbono⁶⁷.

En el presente trabajo nos enfocamos en los polímeros con estructuras de carbono, ya que, en comparación a los polímeros biodegradables naturales y los polímeros

con estructura hidrolizable, no requieren reacciones de polimerización por crecimiento de cadena catalizadas por enzimas de monómeros activados, que se forman típicamente dentro de las células por procesos metabólicos complejos y presentan una cadena mucho más simple. Generalmente, los polímeros con estructuras de carbono son capaces de presentar un proceso de hidrólisis (proceso en el cual una molécula de agua se divide y rompe uno o más enlaces químicos de una molécula, posteriormente los átomos de agua pasan a formar parte de la molécula, formando otra especie química) y, por lo tanto, su degradación se puede llevar a cabo mediante un proceso de oxidación simple. En los polímeros con estructuras de carbono se encuentran dos tipos de clasificación: el acetato de polivinilo y el alcohol polivinílico⁶⁷.

1.12.1 Alcohol polivinílico (PVA).

En el presente trabajo de tesis se eligió como matriz polimérica al alcohol polivinílico (PVA por sus siglas en inglés Poly(vinyl alcohol) ya que, en comparación con el acetato de polivinilo (PVAc por sus siglas en inglés Poly(vinyl acetate), es el polímero con estructuras de carbono más fácilmente biodegradables. El PVA resulta ser más fácil de biodegradar debido a que parte de su estructura ya se encuentra parcialmente hidrolizado. Esto se debe a que para formar el PVA, se hidroliza la cadena del PVAc (Figura 24), lo que favorece a la degradación por métodos de oxidación, e incluso se ha reportado la degradación del PVA por medio algunas enzimas y bacterias^{67,68}.

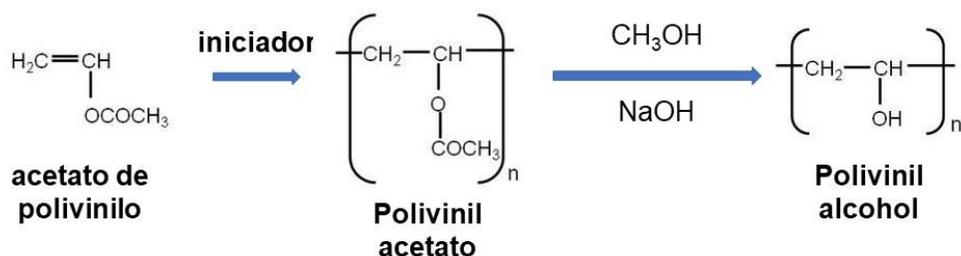


Figura 24 Síntesis de PVA a partir de PVAc.

1.12.2 Estructura química del alcohol polivinílico (PVA).

La estructura química del PVA depende principalmente de dos factores, el grado de hidrólisis y el peso molecular (MW). En el caso del grado de hidrólisis, este puede ser total o parcial, lo que los clasifica en dos grupos (a) parcialmente hidrolizada y (b) totalmente hidrolizada, dependiendo de la cantidad de grupos acetato presente en la cadena como se muestra en la Figura 25. Los niveles de hidrólisis varían desde lo que se considera un valor típico del 80% hasta llegar a más del 99%.

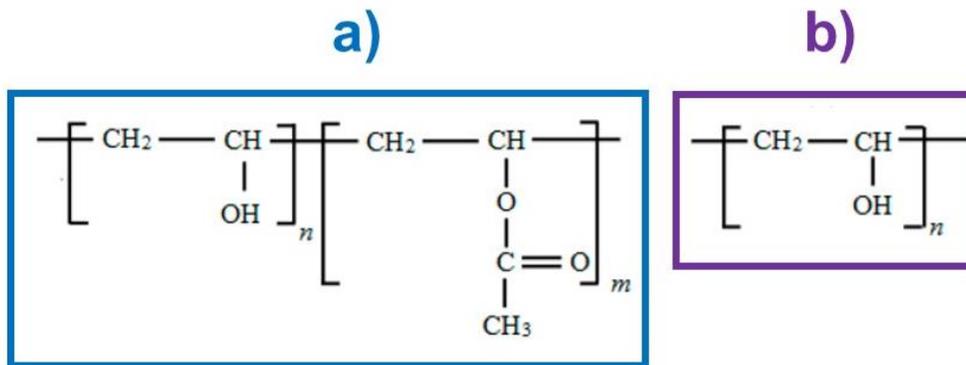


Figura 25 Estructura química del PVA a) parcialmente hidrolizado y b) totalmente hidrolizado,

En el caso de los productos de PVA el peso molecular puede variar (20 000–400 000), dependiendo de la longitud del polímero acetato de polivinilo inicial. El MW afecta el estado físico del material resultante, donde un bajo MW da como resultados materiales blandos porque la matriz es blanda, mientras que un mayor MW da como resultado una rigidez y un fortalecimiento considerables de la matriz del material^{67,69}.

1.12.3 Propiedades físicas y químicas del alcohol polivinílico (PVA).

Las propiedades físicas y químicas del PVA dependen plenamente del grado de hidrólisis y del peso molecular, pero en general presenta una resistencia a la tracción, flexibilidad, así como una resistencia a gases y aromas. El PVA demuestra una notable superioridad en comparación a cualquier otro polímero al funcionar como una barrera de oxígeno. Sin embargo, para su uso, debe protegerse contra la

humedad. Dado que presenta una notable propiedad física, su alta solubilidad en el agua, lo que hace que en contacto con la humedad el PVA se disuelva.

El PVA no solo se caracteriza por su resistencia química, solubilidad en agua y biodegradabilidad, también al presentar una similitud física a las proteínas lo hace compatible con los tejidos humanos. Esto se debe a que el PVA tiene una estructura que puede absorber moléculas de proteína y comprometerse con una adhesión celular mínima lo cual no lo hace tener un efecto tóxico. Por lo tanto, las membranas de PVA se han desarrollado ampliamente para aplicaciones biomédicas. Una de las mayores aplicaciones convencionales del PVA es como películas de recubrimiento y pegamentos. Así también el PVA ha demostrado unirse químicamente o enredarse físicamente con la superficie de distintas nanoestructuras⁶⁷⁻⁶⁹.

1.13 Nanotubos de carbono (CNTs).

Un nanotubo de carbono (CNTs) se puede definir como un alótropo de carbono el cual está constituido por una hoja doblada de grafeno. La hoja de grafeno se conforma de una red de anillos hexagonal de carbono. Para mantener una forma cilíndrica cerrada, es necesario que la hoja de grafeno presente diferentes tipos de anillos de carbono como pentágonos, heptágonos, octógonos, etc. Los CNTs presentan una relación diámetro/longitud tan grande que entra dentro de la clasificación de un material de una sola dimensión. Por lo cual, se les clasifico como macromoléculas formadas solamente por átomos de carbono de alrededor de un micrómetro de largo y entre 1 y 100 nanómetros de diámetro, que poseen semiestructuras de fullerenos en sus extremos⁷⁰.

1.13.1 Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs).

Los CNTs se pueden encontrar en dos formas distintas: 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 consisten en una lámina de grafeno

enrollado en forma tubular (Figura 26a), mientras que los MWCNTs se componen de varios tubos grafeno insertados uno dentro del otro con diámetros distintos (Figura 26b). Debido a que los SWCNTs solo constan de una sola pared exterior, el diámetro y longitud que pueden alcanzar los SWCNTs es mucho menor en comparación a los MWCNTs. En la Tabla 2 se muestra una comparación entre estos dos tipos de nanotubos^{70,71}.

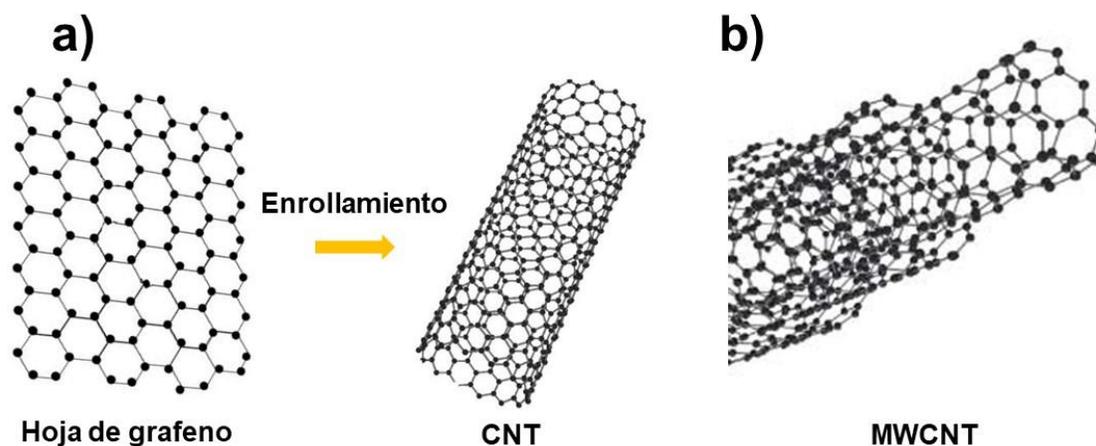


Figura 26 Representación esquemática de a) nanotubo de pared simple (SCWNT) y b) nanotubo de pared múltiple (MWCNT).

Tabla 2 Comparación entre nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) y nanotubos de pared múltiple (MWCNTs)⁷².

Nanotubos de pared simple (SWCNTs).	Nanotubos de pared múltiple (MWCNTs).
Una sola pared de grafeno	Múltiples paredes de grafeno
Necesita catalizadores para su fabricación	Pueden ser fabricados sin la necesidad de catalizador
El difícil la síntesis en masa ya que requieren una atmosfera controlada	La síntesis en masa es fácil
Baja pureza	Alta pureza
Una mayor probabilidad de generar defectos durante la funcionalización	Menor cantidad de defectos durante la funcionalización
Menor bioacumulación	Mayor bioacumulación

Caracterización simple	Difícil de caracterizar
Susceptibles a torceduras	Difícil de torcer

1.13.2 Nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados (f-CNTs).

Los CNTs han atraído mucho la atención debido a que poseen propiedades extraordinarias como alta resistencia mecánica, alta conductividad eléctrica y térmica. Sin embargo, los CNTs en cualquiera de sus formas son difíciles de manejar ya que no se dispersan fácilmente en agua, disolventes orgánicos y/o polímeros debido a su falta de hidrofobicidad. Esta dificultad de dispersión se atribuye a que existen interacciones de Van der Waals entre los CNTs (Figura 27a). Para tratar de solucionar el problema de la aglomeración, los CNTs generalmente se someten a un proceso de funcionalización, el cual consiste en agregar grupos funcionales (-OH, -NH₂, -OR, =OR, -COOH, -COOR, etc) a la pared exterior de los CNTs (Figura 27b) y así poder dispersarlos para poder combinar las propiedades únicas de los CNTs con las de otros tipos de materiales⁷³.

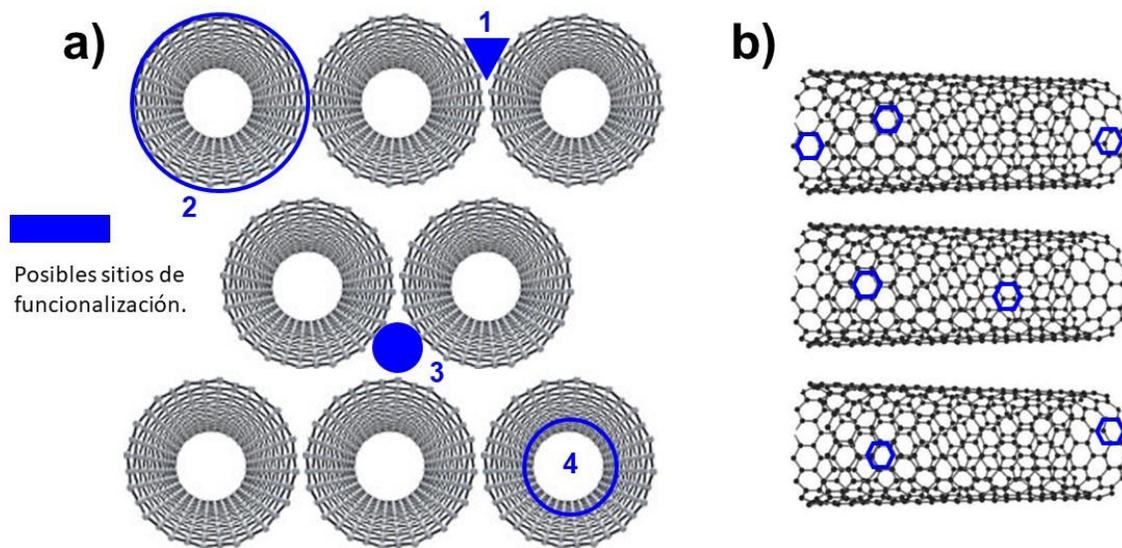


Figura 27. Imagen de un paquete de nanotubos, a) vista de sección transversal y b) vista lateral. Posibles sitios de funcionalización: 1-ranuras, 2-superficie externa de paredes laterales, 3-cavidades intersticiales y 4-interior de los nanotubos.

Existen dos técnicas para la dispersión de CNTs: funcionalización covalente y no covalente (Figura 28). En la funcionalización covalente se introducen grupos funcionales en la estructura de la pared de los CNTs, principalmente en la parte π de los enlaces de carbono, esto genera un daño y una modificación en la estructura agregando defectos en los CNTs y por lo tanto se ven afectadas sus propiedades físicas y químicas. En la funcionalización no covalente se basa en la adición de moléculas en la superficie de los CNTs como surfactantes, compuestos aromáticos y polímeros, los cuales conservan las propiedades de los CNTs. Sin embargo, los grupos funcionales están unidos por fuerzas débiles de Van der Waals y pueden separarse fácilmente⁷⁴.

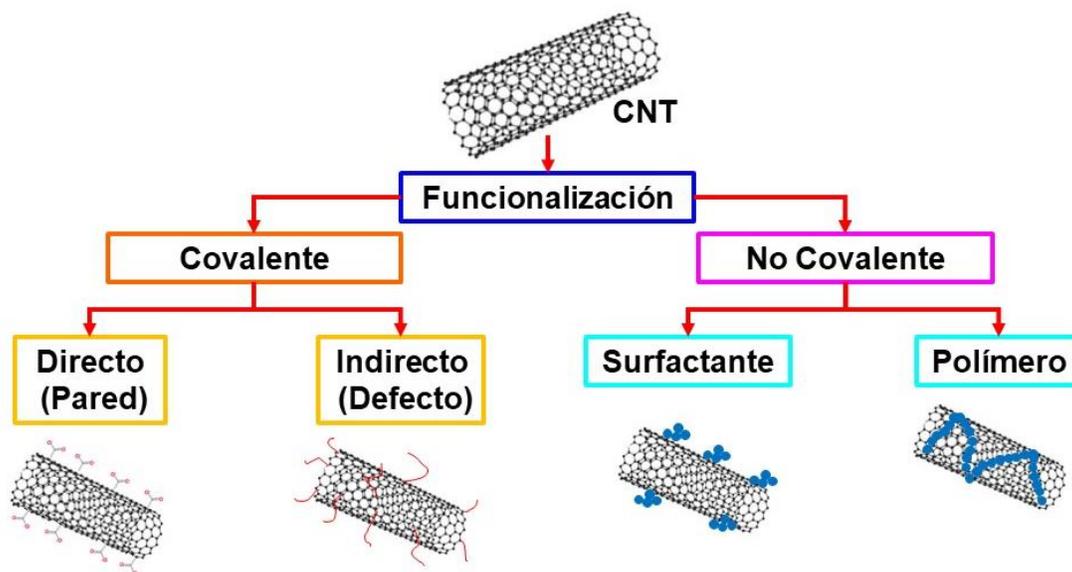


Figura 28. Diferentes métodos para funcionalización de CNTs.

En el caso de los MWCNTs una funcionalización covalente no genera un mayor problema, ya que en efecto al agregar defectos en la superficie del CNTs sus propiedades se ven afectadas, pero los MWCNTs presentan más de una pared de material gráfico, por cual, al dañar la pared exterior de los MWCNTs las paredes de los CNTs que se encuentran en el interior no presentan ningún cambio en sus propiedades. Por lo tanto, al utilizar MWCNTs en un proceso de funcionalización

covalente se obtienen MWCNTs-f capaces de ser dispersados en una solución acuosa y que mantienen las propiedades de un CNTs sin funcionalizar^{15,16,74}.

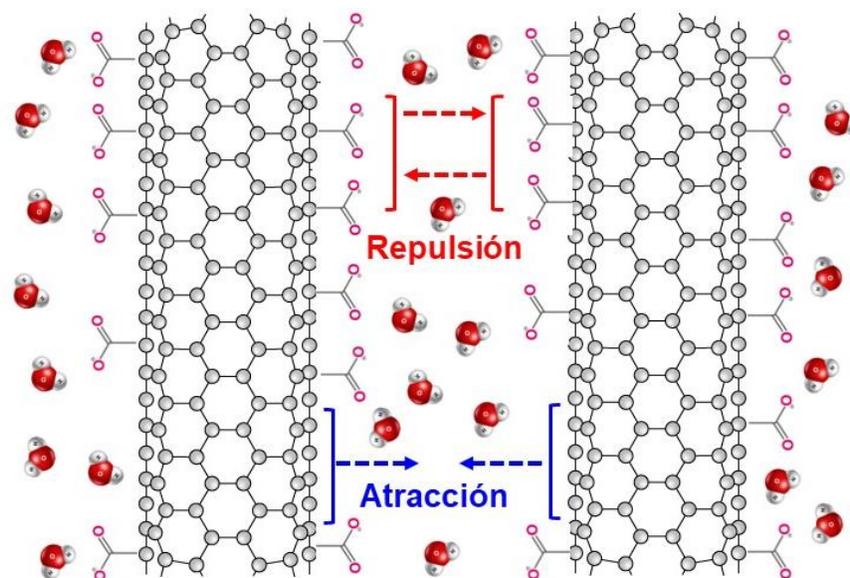


Figura 29. Esquema ilustrativo de dispersiones coloidales de MWCNT funcionalizados en agua

1.14 Hipótesis.

Con la incorporación de nanotubos de carbono a una matriz polimérica de PVA se obtendrá un material compuesto (PVA+f-CNT) con las propiedades eléctricas necesarias para su uso como capa activa en dispositivos de memoria resistiva orgánica.

1.15 Justificación.

En los últimos años el uso de dispositivos de almacenamiento de datos digitales ha ido en constante aumento. Estos dispositivos de almacenamiento de datos digitales se encuentran fabricados de materiales cada vez mas escasos, por lo que el estudio de nuevos materiales y métodos de fabricación son requeridos para tratar de cubrir esta demanda.

1.16 Objetivo.

Obtener un material compuesto PVA+f-CNT con propiedades eléctricas necesarias para su uso en memorias resistivas orgánicas.

1.17 Objetivos específicos.

- Sintetizar nanotubos de carbono funcionalizados.
- Caracterización FTIR, Raman, MET y MEB de los nanotubos de carbono funcionalizados.
- Encontrar la proporción adecuada de CNT en el composito PVA+f-CNT
- Caracterización eléctrica, FTIR y AFM de los distintos compositos PVA+f-CNT.

CAPÍTULO 2

2 PARTE

EXPERIMENTAL

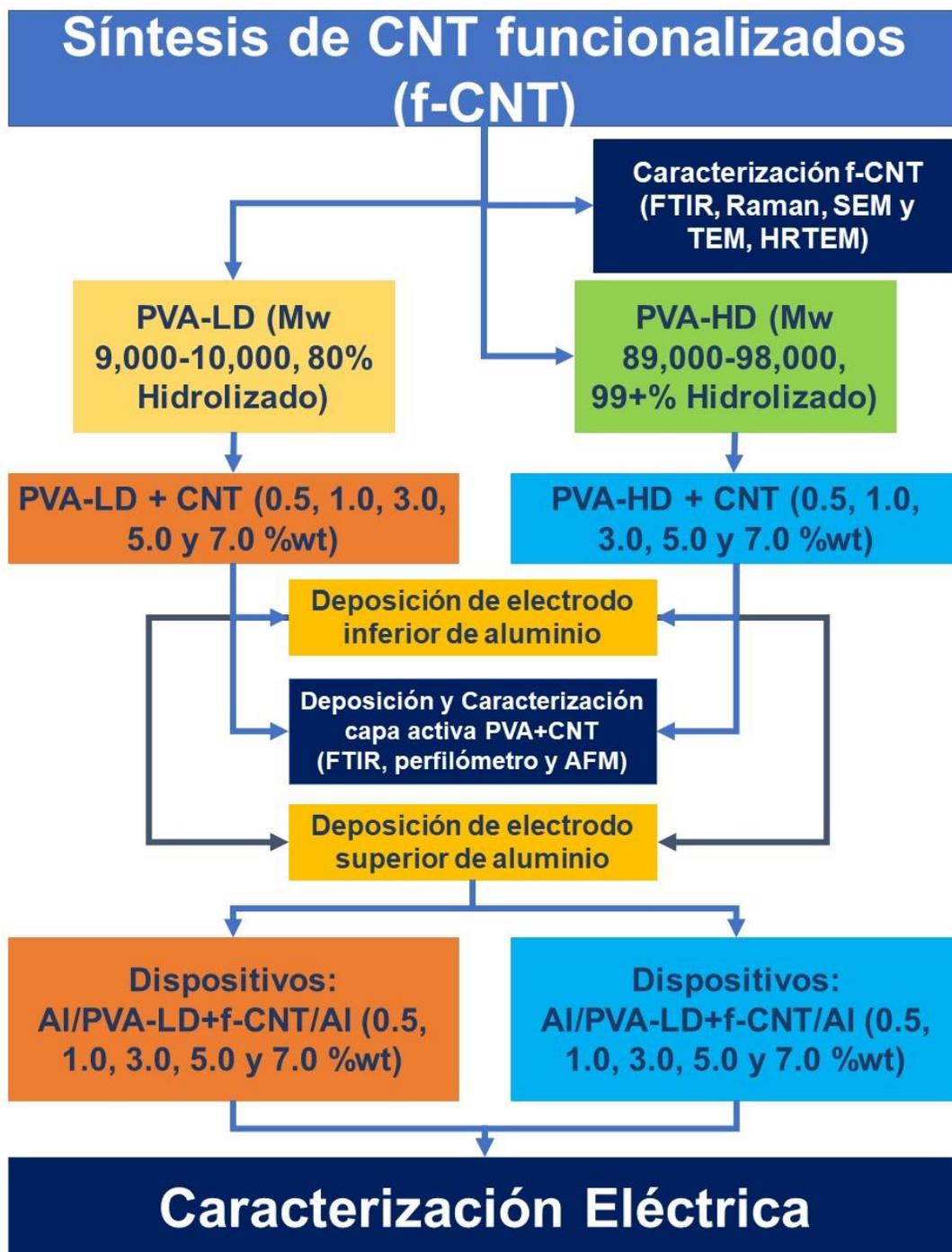


Figura 30 Metodología en la obtención y caracterización del material compuesto PVA+CNT y los dispositivos Al/PVA+CNT/Al a diferentes porcentajes en peso de CNT.

2.1 Reactivos empleados.

Se usaron los siguientes reactivos grado ACS, de la marca Sigma-Aldrich: Polivinil alcohol con alto grado de hidrolisis PVA-HD (Mw 89,000-98,000, 99+% hidrolizado), Polivinil alcohol con bajo grado de hidrolisis PVA-LD (Mw 9000-10,000, 80% hidrolizado), ferroceno ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$), xileno ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$) y alcohol etílico ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 98%). Laminas de teflón comercial y agua desionizada.

2.2 Obtención de los CNT.

La síntesis CNT consistió en una mezcla xileno ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$) y etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) a una relación 1:0.8 v/v, con 5% en peso de ferroceno ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) como catalizador. La solución se homogenizo con agitación ultrasónica durante 15 min a 42 kHz, usando un limpiador ultrasónico CD-2800, y luego se transfirieron al matraz de depósito de la configuración de CVD (Figura 31), que está conectada al tubo de cuarzo. La síntesis de los CNT se llevó mediante una reacción de pirolisis manteniendo un flujo del aerosol de la mezcla de reacción la cual es transportada mediante gas argón (0.14 L/min) a una temperatura de 850 °C durante 20 min, pasando el tiempo de reacción el horno se apaga y se deja enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Posteriormente, el tubo de cuarzo se desmonta del sistema y se procede a raspar el interior de la parte central del tubo obteniendo un polvo de color negro característico de los CNT. Como último paso, los CNT se les dio un tratamiento térmico a 300 °C durante 30 min para eliminar cualquier resto de carbón amorfo que pudiera llega a tener.



Figura 31 Arreglo del sistema de pirólisis para la síntesis de nanotubos de carbono situado en el Lab. de Nanoestructuras y Dispositivos Orgánicos del IICO-UASLP (Dra. Marisol Reyes).

2.3 Obtención de material compuesto PVA+CNT.

Como primer paso se disolvieron 75mg de PVA-HD y PVA-LD en viales de 5 mL con 3 mL de agua, los cuales se agitaron magnéticamente durante 30 min a una temperatura de 90 °C hasta que el PVA se disolviera por completo. Al mismo tiempo en viales de 3 mL se depositó la cantidad correspondiente para los compositos PVA+CNT 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 y 7.0% en peso (0.377, 0.75, 2.32, 3.947 y 5.645 mg respectivamente) junto con 2 mL de etanol. La solución se sonó durante 30 min a una temperatura de 45 °C. Para finalizar, ambas soluciones (PVA y CNT) se vertieron en viales de 5 mL obteniendo una solución 15 mg/mL. Las soluciones fueron sonicadas durante 30 min a una temperatura de 69 °C (Figura 32).

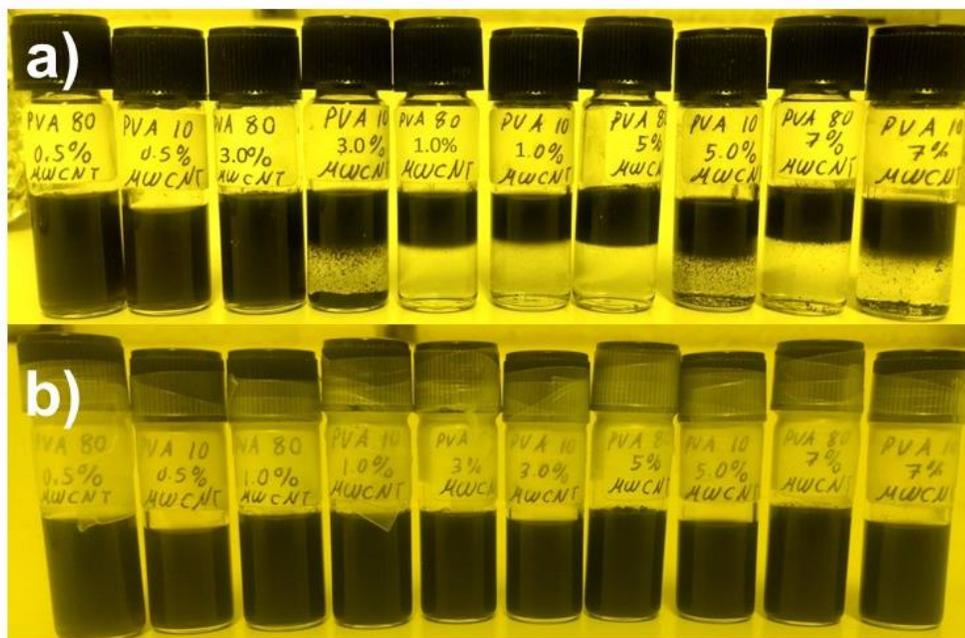


Figura 32 PVA [75mg/mL] + MWCNT (0.5, 1.0, 3.0, 5.0 y 7.0% wt) a) antes de agitación y b) después de agitación

2.4 Fabricación de los dispositivos de memoria.

Para la fabricación de los dispositivos de memoria se utilizaron como sustratos portaobjetos de vidrio de la marca “LAUKA”, los cuales fueron cortados en

dimensiones de 2.5 x 2.5 cm. Para eliminar rastros de suciedad, los sustratos fueron limpiados en baños ultrasónicos de acetona, metanol e isopropanol de 20 min cada uno, para posteriormente ser secados a 60 °C con extracción constante durante 20 min. Como último paso de limpieza, para eliminar rastros de materia orgánica, los sustratos se sometieron a un tratamiento de radiación ultravioleta con ozono (UVO) durante 20 min con un equipo Hybralign Serie 200. Al finalizar el proceso de limpieza, inmediatamente se procedió a depositar el primer electrodo de Al. Este procedimiento se llevó a cabo con la ayuda de una evaporadora térmica (Figura 33), a una presión de 10^{-6} Torr de vacío y una mascarilla patrón, se depositaron en el sustrato aproximadamente ~80 nm de Al como electrodo inferior.

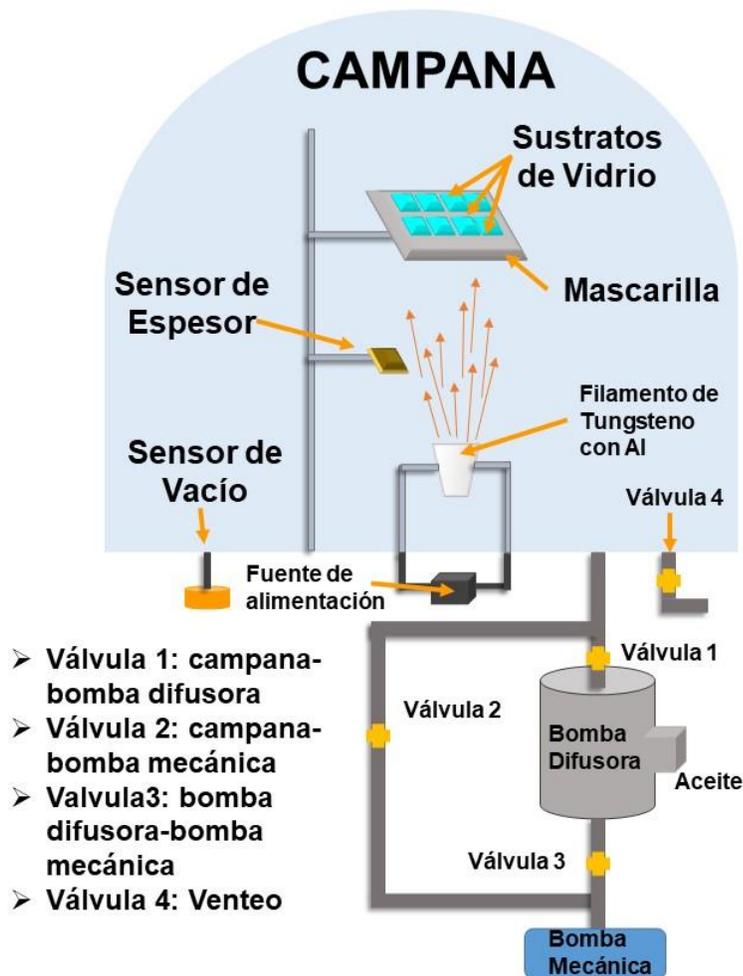


Figura 33 Diagrama esquemático de una evaporadora térmica para la deposición de electrodos de aluminio

Después de la deposición del electrodo inferior de Al, 600 μ L de cada una de las soluciones de PVA+CNT fueron depositados sobre el electrodo inferior por la técnica de spin-coating a una velocidad de 2500 rpm durante 40 s, las cuales se dejaron secar a una temperatura de 100°C durante 15 min con extracción constante. Posteriormente, para finalizar el dispositivo de memoria, nuevamente se realizó la deposición del electrodo superior de Al por evaporación térmica a la presión de 10⁻⁶ Torr con un espesor aproximado de ~ 80 nm, teniendo así una intersección vertical entre los dos electrodos de Al y la capa activa (Figura 34), con un área activa de 6 mm².

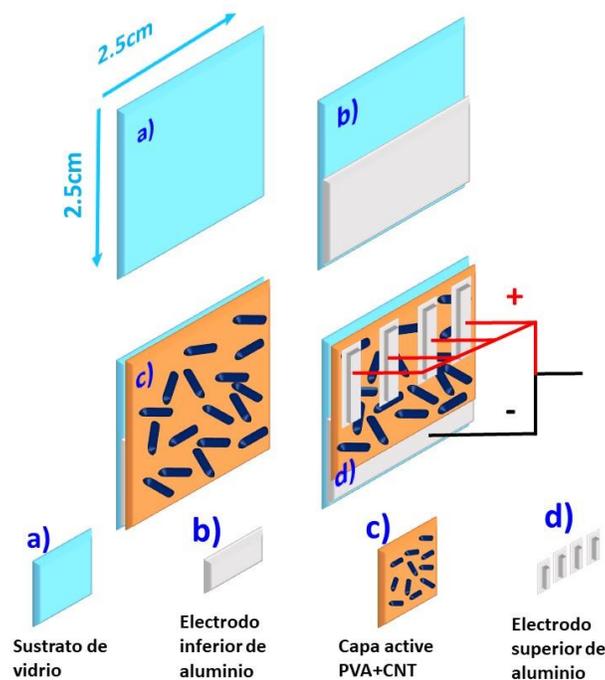


Figura 34 Proceso de fabricación de los dispositivos de memoria: a) limpieza de sustrato de vidrio; b) evaporación del electrodo inferior de Al; c) deposición de capa activa y d) evaporación de electrodo superior de Al.

2.5 Caracterización.

Para la caracterizar la morfología de los CNT se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) Quanta 250 operado a 20 kV. También se utilizó microscopía electrónica de transmisión (TEM) y TEM de alta resolución (HRTEM) utilizando un microscopio de transmisión Philips TECNAI-F30 operado a 300 kV. Para los análisis

Raman para los CNT se utilizó un equipo WiTec Raman confocal Alpha-300 con una longitud de onda láser de 633 nm (1.96 eV) a una potencia de láser de 1.5 mW.

Para la caracterización FTIR de los CNT se prepararon pastillas con KBr de la siguiente manera: los CNT se dispersaron en etanol y se sonicaron durante 30 min a 45 °C, luego se pesaron 150 mg de polvo de KBr secado previamente a 60 °C durante 48 h para eliminar por completo la humedad. Al polvo seco de KBr se añadieron por goteo 150 µL de la solución de CNT. La solución de CNT junto con el KBr se dejó secar durante 24 h a 70 °C para posteriormente ser mezcladas con ayuda de un mortero. El polvo resultante se depositó en un pastillero y con la ayuda de una prensa se presionaron los polvos a una presión de 1.5 Ton por 20 s.

Para la caracterización FTIR de los compositos PVA+CNT se realizó mediante la fabricación de películas de composito PVA+CNT de la siguiente manera: se realizó el mismo procedimiento para la fabricación de los compositos descritos en la sección 2.3. Posteriormente 150 µL de la solución PVA+CNT se depositaron en sustratos de teflón (PTFE) con dimensión de 1 cm², los cuales previamente se lavaron en isopropanol y dejados secar a 60 °C. La solución depositada en teflón se secó a 60 °C durante una hora. Posterior al secado de la película se desprendió cuidadosamente del sustrato de teflón y fue caracterizada mediante ATR-FTIR. Las mediciones de FTIR se registraron utilizando un NICOLET 6700 Thermo-Scientific Instrument y un NICOLET iS10 Thermo-Scientific Instrument

Las caracterizaciones morfológicas de la capa activa del dispositivo de memoria se realizaron utilizando un SPM Multimode marca Digital Instruments modelo AFM-4 en modo contacto. Las imágenes AFM fueron procesadas utilizando el software WSXM.

Las mediciones de corriente-voltaje (I-V) se realizaron utilizando un medidor de fuente Keithley 236 a condiciones ambiente. El equipo se controló de forma remota por medio de LabVIEW (Figura 35). En todas las mediciones I-V de los dispositivos de memoria, el voltaje de polarización se aplicó en el electrodo superior con el electrodo inferior conectado a tierra. Todos los dispositivos fueron caracterizados con barridos de voltaje de 0 a 4 V, 4 a -4 V y -4 V a 0 V teniendo una corriente de

saturación en general de 100 mA. Al menos el 90% de los dispositivos de memoria fabricados mostró buena reproducibilidad.

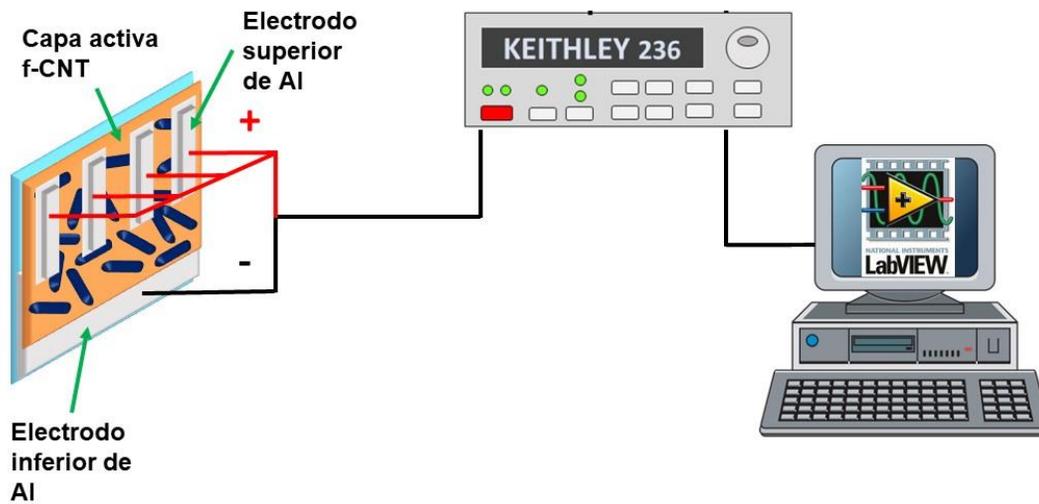


Figura 35 Diagrama del montaje de los dispositivos para la caracterización eléctrica.

CAPÍTULO 3

3 RESULTADOS 3.1 Nanotubos de carbono funcionalización (f-CNT).

Como se mencionó en la parte de la metodología, la síntesis de CNT fue realizada usando una mezcla de reactivos, xileno ($C_6H_4(CH_3)_2$) y etanol (C_2H_6O) a una relación 1:0.8 v/v. Donde la adición de etanol en la mezcla es requerida ya que E. Segura-Cárdenas¹⁷ reporta que la adición de cierto tipo de alcoholes durante el proceso de pirolisis en la formación de los CNT propicia un ambiente oxidativo. Este ambiente oxidativo genera una mayor cantidad de defectos la pared externa de los CNT, lo que genera una funcionalización *in situ*. El xileno se encuentra en tres tipos de isómeros distintos (orto, meta y para Xileno) (Figura 36).

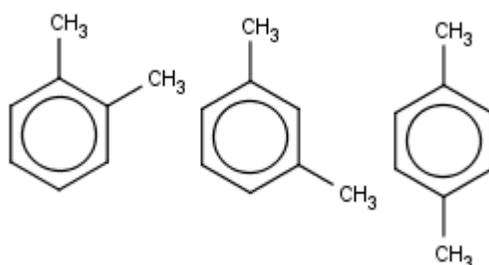


Figura 36 isómeros de Xileno a) orto, b) meta y c) para Xileno.

En nuestra primera prueba de síntesis, la solución que se utilizó para la síntesis fue de p-Xileno. La modificación en los f-CNT se hizo presente al momento de realizar una prueba de solubilidad. La prueba de solubilidad de los f-CNT sintetizados a partir de p-Xileno se realizaron en tres distintos disolventes: agua, etanol e isopropanol a una concentración de [0.5 mg/mL]. Las soluciones fueron sonicadas durante 30 min, y como se aprecia en la figura 37, las muestras mostraron una mayor dispersión de los f-CNT en la solución de etanol, pero al pasar 1 h figura 37b los f-CNT se volvían a precipitar. Esto resulto un problema ya que para obtener una composito homogéneo era requerido que los f-CNT se dispersaran correctamente.

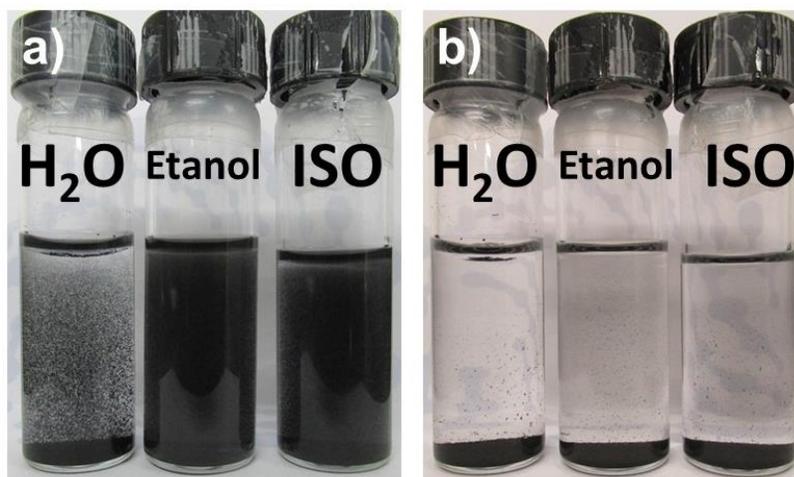


Figura 37 Pruebas de solubilidad en agua, etanol e isopropanol a una concentración de [0.5mg/mL] a) recién sonificado y b) después de 1 h de sonificado.

3.1.1 Caracterización Raman de los f-CNT.

Para tratar de comprender que ocurría en los f-CNT sintetizados con la solución de p-Xileno, la muestra se analizó por microscopía RAMAN ya que se reporta como una técnica de caracterización capaz de detectar los defectos presentes en la capa de material grafitico, así como la posible funcionalización que puedan tener los f-CNT. En la figura 38 se aprecia el espectro Raman deconvolucionado de la primera síntesis de f-CNT, donde se muestran cinco bandas (D_4 , D, D_3 , G y D'). Las bandas están asociadas a: $\sim 1220\text{ cm}^{-1}$ (D_4) ha sido asociada al carbono con hibridación sp^3 o impurezas, la banda en $\sim 1470\text{ cm}^{-1}$ (D_3) se asocia con el carbono amorfo, mientras que la banda en $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ (D') está relacionado con las capas de grafeno en la superficie del grafito, la banda $\sim 1325\text{ cm}^{-1}$ (D) asociada a los defectos en la pared grafitica y la banda $\sim 1572\text{ cm}^{-1}$ (G) asociada con la estructura de carbono enlazada en su forma de hibridación sp^2 (material grafitico prístino)⁷⁵. En especial no enfocamos en estas últimas dos (bandas D y G) ya que la relación de intensidad entre estas dos bandas (I_D/I_G) describe la relación de defectos con respecto al material prístino de carbono presente en la muestra, donde valores mayores a uno expresa que los f-CNT tienen una gran cantidad de defectos¹⁷.

Como se puede ver en la figura 38 tenemos las bandas D y G obtenidas de la deconvolución (verde y azul claro) y la señal en bruto (negro), esto lo reportamos ya que a veces se reporta en la literatura la relación de intensidades con solo la señal en bruto, es decir se identifican los dos máximos de intensidad de la señal en bruto para obtener la intensidad de ambas bandas. Como se puede apreciar el valor de (I_D/I_G) difiere cuando se utiliza el espectro sin deconvolucionar, con valor de 1.27, y 1.49 para el espectro con el proceso de deconvolución, pero en ambos casos los valores son superiores a uno, lo que indica que hay una gran cantidad de defectos en los f-CNT. Estos resultados sumados con las pruebas de solubilidad indican que posiblemente estos defectos son estructurales sin que se llevara una funcionalización de grupos hidroxilo (-OH), por esta razón al momento de realizar la prueba de solubilidad algunos f-CNT se logran dispersar, pero al poco tiempo se vuelven a precipitar.

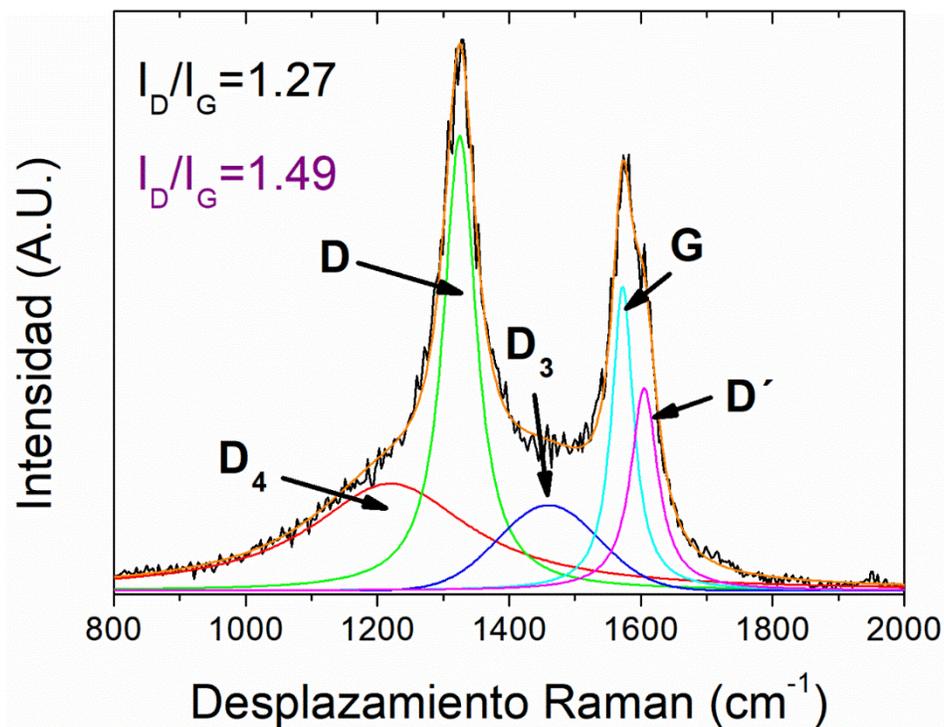


Figura 38 Espectro Raman de los f-CNT sintetizados con p-Xileno

La síntesis de los f-CNT se repitió bajo las mismas condiciones, pero con una mezcla de Xileno (p-Xileno y o-Xileno), el material sintetizado se caracterizó por

espectroscopia Raman. En la figura 39a se muestra el espectro Raman de los f-CNT sintetizados con la solución de mezcla de Xileno. Al comparar los espectros obtenidos con p-Xileno y con estos de mezcla de Xileno, los espectros de la figura 39a muestran un cambio notable en su relación I_D/I_G , la relación bajo de un valor de 1.49 a 0.92. Esta disminución en el valor I_D/I_G describe una disminución en la cantidad de defectos en la muestra, lo que podría significar un problema, debido que, si los f-CNT sintetizados con la solución de p-Xileno presentaron problemas en la dispersión, los f-CNT sintetizados con la solución de mezcla de Xileno probablemente no se dispersaran en la solución. Por esta razón, se volvió a realizar una prueba de solubilidad a las mismas condiciones y concentraciones empleadas con los f-CNT sintetizados con p-Xileno.

De la figura 39b se observa que el mejor dispersante para los f-CNT es el etanol, con una notable diferencia en tiempo. Los f-CNT sintetizados con la mezcla Xileno les llevaba más tiempo en precipitar, después de un día de reposo los f-CNT no presentaban alguna precipitación. Este efecto de dispersión posiblemente indicaba que los f-CNT sintetizados con mezcla Xileno presentaban una baja funcionalización por grupos funcionales de oxígeno en su superficie que al interactuar con los grupos hidroxilo (-OH) del etanol propiciaban su dispersión en este disolvente.

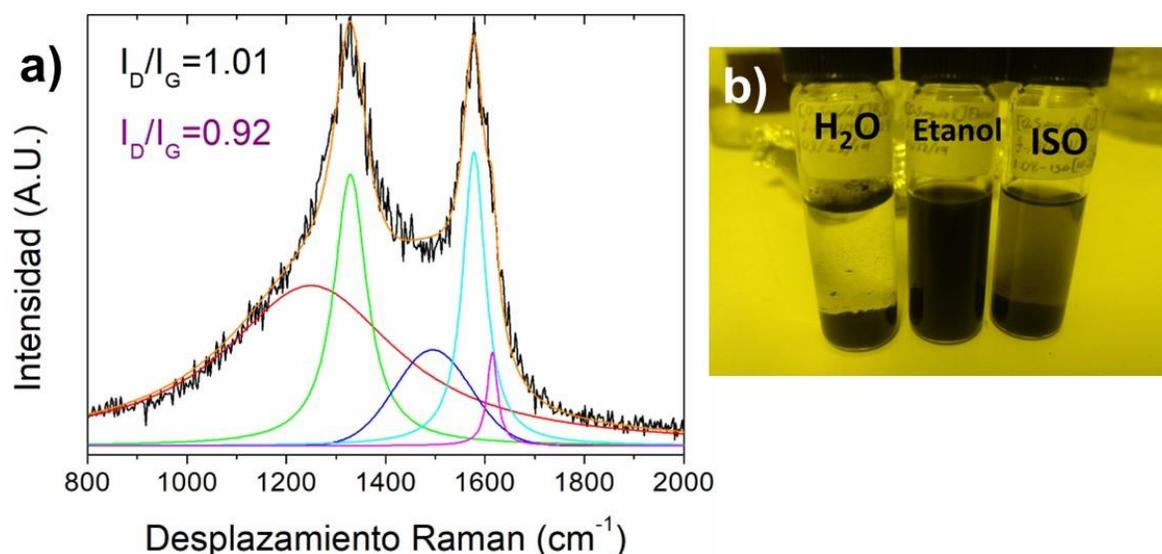


Figura 39 a) Espectro Raman de los f-CNT sintetizados con mezcla de Xileno y b) prueba de solubilidad después de un día de reposo.

Así también, de los resultados obtenidos del espectro Raman de los f-CNT sintetizados con mezcla Xileno se calculó el tamaño de cristal de la capa gráfica (L_a). Para este cálculo se utiliza la ecuación propuesta por Cançado et al⁷⁶ (ecuación 1), donde L_a, es proporcional al cociente de las áreas integradas de ambas bandas Raman (A_D/A_G), e E_i = 1.96 eV (633 nm) es la energía de excitación proporcionada por láser del equipo Raman. Al resolver la ecuación 1 obtenemos una L_a = 28.3 nm, donde este valor indica un tamaño de la capa gráfica pequeña, corroborando que éstos f-CNT son bastante defectuosos.

$$L_a(nm) = \left(560/E_i\right) \left(A_D/A_G\right)^{-1} = 37.94 \left(A_D/A_G\right)^{-1}$$

Ecuación 1 Ecuación general para la determinación del tamaño de la capa gráfica por espectroscopia Raman

3.1.2 Micrografías SEM, TEM/HRTEM de los f-CNT.

Para corroborar los resultados obtenidos por espectroscopia Raman, los f-CNT se analizaron por microscopia SEM para estudiar su morfología. En la figura 40a, b y c, se muestra las imágenes SEM obtenidas con electrones secundarios de f-CNT sintetizados con la solución mezcla de Xileno. De las micrografías se puede apreciar que los f-CNT en su mayoría son de tamaño corto y con una gran cantidad de defectos; algunos con dimensiones menores a los 20 µm. De la literatura se ha reportado que la adición de alcohol (<3% en volumen) en una mezcla de hidrocarburos, tiene un efecto positivo en la longitud de los CNT al momento de ser sintetizados, que incluso pueden alcanzar longitudes cercanas a los mm^{17,77}. Pero, si la cantidad de alcohol añadida a la mezcla de hidrocarburos es muy grande, esto tendrá un efecto negativo en la longitud de los CNT¹⁷. Este efecto en la disminución de la longitud se debe a la presencia de un ambiente altamente oxidativo durante el proceso de reacción, lo cual dificulta el crecimiento de material gráfico de los CNT¹⁷. Por lo tanto en nuestro caso, como los f-CNT fueron sintetizados usando mezclas de reacción de xileno:etanol con proporciones en volumen similares (1:0.8), se obtuvo un proceso de síntesis con ambiente altamente oxidativo. Otro dato

importante es que con la ayuda de los electrones retro dispersados (figura 40d) se observó partículas de hierro obtenidas por la descomposición de ferroceno al momento de realizar el proceso de síntesis.

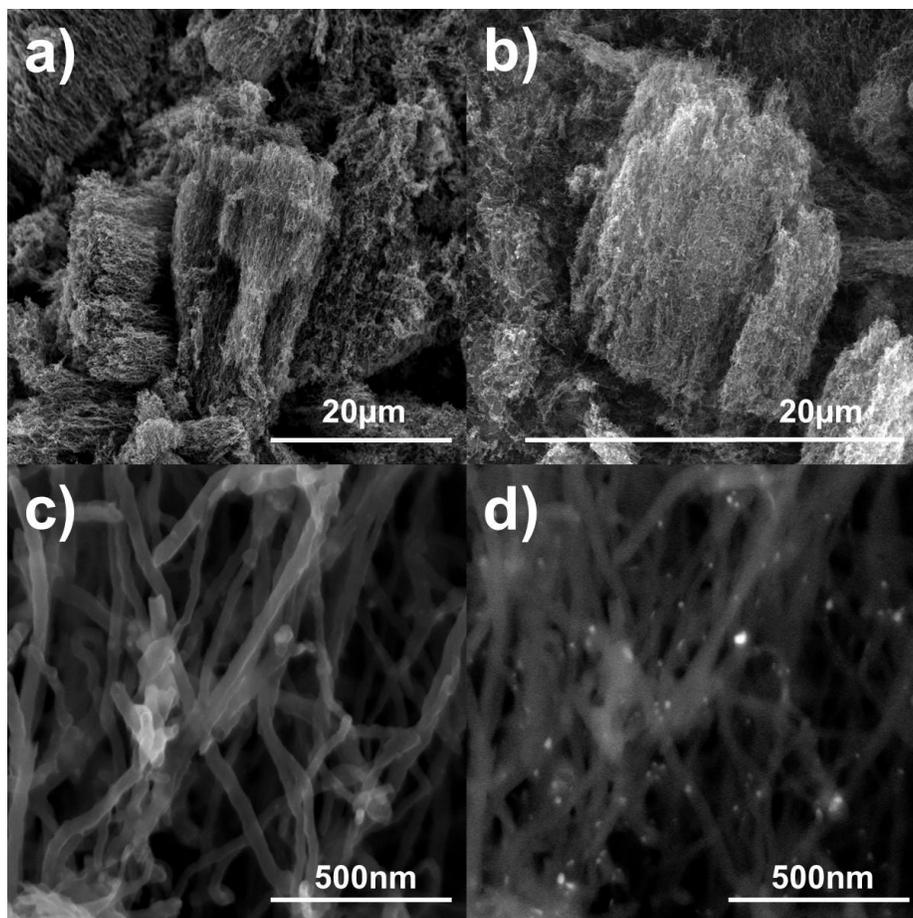


Figura 40 imágenes SEM de los f-CNT utilizando 5% peso de ferroceno en una mezcla de Xileno:etanol a 850°C con: a), b) y c) electrones secundarios y d) electrones retrodispersados.

Para una mejor interpretación de la estructura de los f-CNT, éstos fueron analizados por microscopia TEM (por sus siglas en inglés Transmission Electron Microscopy) y HRTEM (por sus siglas en inglés High-Resolution Transmission Electron Microscopy). La figura 41 muestra las micrografías por TEM de donde se observa que los f-CNT son altamente defectuosos con una morfología tipo bambú. Este tipo de estructura también se logran obtener cuando se utilizan fuentes de carbono con contenido rico en átomos de nitrógeno⁷⁸.

También se puede apreciar que la punta de algunos f-CNT se encuentran rotas o abiertas (figura 41 a y b), esto debido a la gran cantidad de defectos. De imágenes por HRTEM (figura 41 c y d), se aprecia que las paredes de los f-CNTs presentan muchos defectos, lo que hace que sus superficies presenten una alta rugosidad. Esta rugosidad puede estar asociada a los grupos oxígeno anclados en las paredes exteriores, debido al ambiente oxidante generado por la adición de etanol al momento del proceso de síntesis¹⁷. Sumado a la rugosidad, se observa dos tipos de estructuras que conforman a los f-CNTs: la primera parecida a una cebolla en el extremo de los f-CNT y la segunda estructura parecida a eslabones de una cadena, la cual le da la estructura a los f-CNT. En nuestro grupo de trabajo se ha reportado la síntesis de nano-cebollas de carbono usando etanol como ingrediente crítico en la mezcla de reacción^{14,79}, por lo que la formación de estas estructuras es consecuencia del uso de etanol. Por otro lado, como se muestra en estas figuras, notamos que a pesar de la rugosidad en la superficie de estos f-CNT, no se observa la presencia de carbono amorfo en su superficie. Esto se debe a que los átomos de oxígeno, provenientes de la descomposición de las moléculas de etanol durante el proceso de pirólisis, atacan a los átomos de carbono con enlaces libres (electrones sin formar enlace) y remueven el carbono amorfo de la superficie de las estructuras¹⁷, además de que se aplicó un proceso de calcinado posterior a la síntesis para eliminar los remanentes de carbono amorfo.

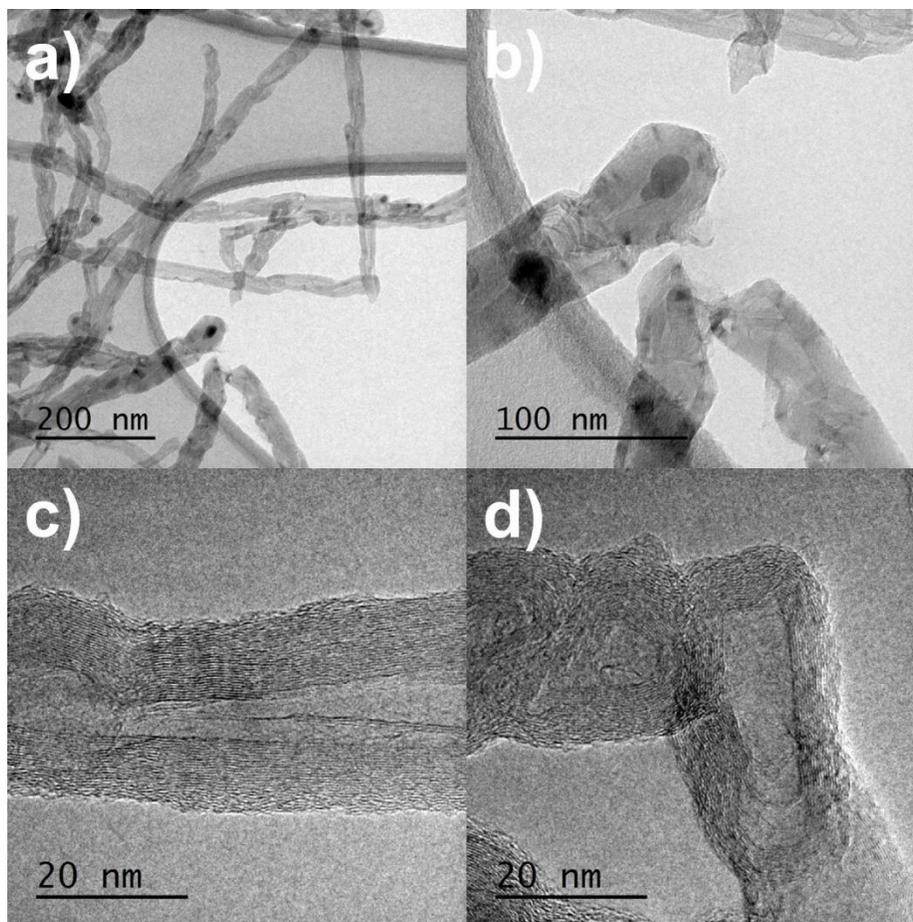


Figura 41 Imágenes TEM (a y b) y HRTEM (c, d) de los f-CNT

3.1.3 FTIR de los f-CNT.

Con la espectroscopia Raman y las micrografías SEM/TEM pudimos comprobar que nuestros f-CNT presentaban una gran cantidad de defectos, pero solo con estas técnicas de caracterización no es posible determinar qué tipo de grupos funcionales estaban presentes en los f-CNT, por lo tanto, los f-CNT se analizaron con espectroscopia FTIR (por sus siglas en inglés Fourier-Transform Infrared Spectroscopy) para detectar los grupos funcionales presentes.

Antes de proceder a analizar los f-CNT sintetizados por FTIR, éstos se mezclaron con una pequeña cantidad de KBr, con la finalidad de formar pastillas. Estas pastillas se analizaron en el equipo NICOLET 6700-FTIR. De la figura 42 se presenta el el espectro IR obtenido de los f-CNT, éste se dividió en dos secciones,

en un rango de 4000 a 2000 cm^{-1} (figura 43a) y 2000 a 500 cm^{-1} (figura 43b), con la finalidad de definir las bandas del espectro FTIR.

Del espectro se puede apreciar distintas banda IR como: la de 3428 cm^{-1} la cual corresponde a la vibración de estiramiento de los grupos -OH^{17,80,81}. Las bandas en 2918–2850 cm^{-1} que están asignadas a la vibración de estiramiento de los grupos C–H, mientras que la banda de IR en 1730 cm^{-1} se asigna a la vibración de estiramiento de los grupos carbonilo (C=O y O–C=O, 1750–1850 y 1500–1750 cm^{-1} , respectivamente)^{80,81}. La banda a 1624 cm^{-1} se reporta en la literatura como vibraciones C–OH del agua adsorbida en la superficie de las estructuras de carbono⁸⁰, pero en nuestro caso esta banda puede estar asociada con vibraciones aromáticas C=C, ya que las pastillas de KBr + f-CNT fueron secadas durante 24 h para eliminar rastros de humedad. Las bandas IR de 1440 y 1390 cm^{-1} están asociadas con modos asimétricos de flexión de los grupos CH₂ y CH₃ respectivamente¹⁷. Finalmente, la banda de 1110 cm^{-1} está asociada con las vibraciones C–O–C⁸⁰. La presencia de todas las bandas IR se correlaciona bien con los resultados obtenidos por microcopia electrónica de transmisión. Ya que la rugosidad de los f-CNT se debe a estos defectos en la capa gráficaica.

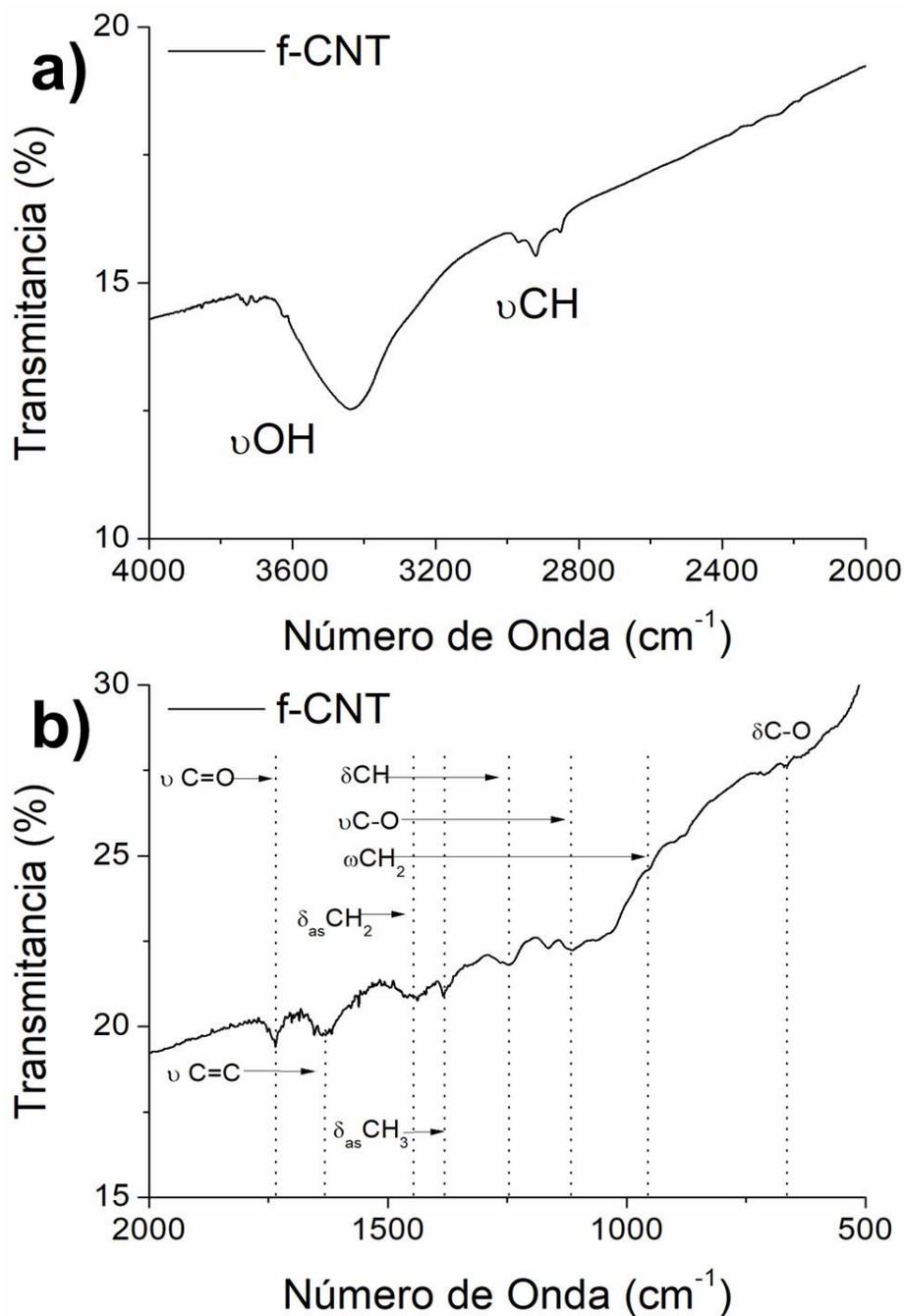


Figura 42 Espectro FTIR de los f-CNT.

3.2 Composite PVA+f-CNT.

Para la preparación de los composites el PVA (PVA-HD y PVA-LD) se disolvió en 3 mL de agua a 90°C durante 30 min. Clariant⁶⁸ menciona que dependiendo del grado de hidrolisis el PVA se vuelve más soluble y por lo tanto requiere menos tiempo de

agitación. Esto originó un problema con la fabricación del composito PVA+f-CNT ya que los tipos de PVA utilizados en esta prueba contenían distintos grados de hidrólisis (PVA-HD con Mw 89,000-98,000, 99+% hidrolizado y PVA-LD con Mw 9000-10,000, 80% hidrolizado). Pero Clariant también menciona que para disolver en agua ambos tipos de PVA (PVA-HD y PVA-LD) a 90°C, se requerían solo 15 min de agitación. Por tal razón para asegurar que todo el PVA se dispersara se decidió someter la solución de PVA y agua (PVA+H₂O) al doble de tiempo de agitación (30 min), obteniendo así la completa disolución de los PVA. En el caso de la dispersión de los f-CNT, como se vio en la parte de caracterización de f-CNT, los f-CNT se dispersaban mejor en etanol, razón por la cual los f-CNT antes de ser agregados a la solución de PVA, la cantidad requerida de f-CNT para cada composito PVA+f-CNT se disolvió en 2 mL de etanol, esto con la finalidad de dispersar lo mejor posible los f-CNT antes de mezclarlos con la solución de PVA (Figura 39b). Al añadir los f-CNT+etanol a la solución de PVA se observó una diferencia de fases entre la solución de PVA+H₂O y PVA+f-CNT (Figura 32). Al someter la solución PVA+f-CNT+H₂O a sonificado los f-CNT a simple vista se dispersaron de manera homogénea e incluso se pudo apreciar que los f-CNT presentes en la solución PVA+f-CNT+H₂O tardaban bastante tiempo en precipitar (hasta tres días), lo que indicaba una buena dispersión de los f-CNT en el material polimérico de PVA. Sin embargo, al realizar los compositos PVA+f-CNT con distintas concentraciones de f-CNT (0.5, 1.0, 3.0, 5.0 y 7.0 % peso) se encontró que al llegar al 7.0 % peso los f-CNT precipitaban casi de manera inmediata, lo que indicaba que por debajo del 7.0% en peso es el límite de concentración de f-CNT para el composito empleado.

3.2.1 Medición de grosor de los compositos PVA+f-CNT.

Con el propósito de elucidar si efectivamente el composito estaba mezclando homogéneamente, se procedió a depositar la capa activa sobre los sustratos por medio de spin-coating, con la finalidad de medir el espesor de las películas por medio del perfilómetro. Este procedimiento se realizó midiendo cinco diferentes zonas de la capa activa de los compositos PVA+f-CNT depositados en los sustratos de vidrio obteniéndose un espesor promedio. En la tabla 3 se presentan los espesores promedios de los compositos PVA+f-CNT. La capa activa del composito

PVA-LD sin la adición de los f-CNT presenta un espesor promedio de 52.6 ± 1.8 nm indicando la formación de una capa mucho más homogénea y delgada que la formada con PVA-HD sin la adición de los f-CNT, ya que ésta presentó un espesor promedio de 66.5 ± 4.6 nm.

Al realizar el análisis de los resultados de la tabla 3 se encontró que para los compositos utilizando el PVA con bajo grado de hidrolisis (PVA-LD+f-CNT), el espesor no cambiaba significativamente con la adición de f-CNT, manteniendo un espesor promedio de ~55 nm. En caso contrario, los compositos utilizando PVA-HD (PVA-HD+f-CNT) presentaron un espesor inicial de ~66 nm sin la adición de f-CNT, pero conforme se adicionaron los f-CNT al composito PVA-HD+f-CNT el espesor fue aumentando hasta llegar a un espesor máximo de ~135.7 nm para el composito PVA-HD+f-CNT con 3.0% en peso de f-CNT. A partir de este porcentaje de f-CNT añadidos al composito, el espesor empezó a disminuir. Esta disminución de espesor a partir del composito PVA-HD+f-CNT con 3.0% en peso de f-CNT indicaba una posible interacción de los f-CNT con la capa activa de PVA-HD o incluso los f-CNT empezaban a interactuar entre sí, ya que, en la prueba de estabilidad de los compositos, los f-CNT presentes en el composito PVA-HD+f-CNT con 7.0% en peso de f-CNT empezaban a precipitar al poco tiempo de terminar el proceso de mezclado.

Tabla 3 Espesor de los compositos PVA+f-CNT.

		Espesor [nm]					
%peso PVA		0.0%	0.5%	1.0%	3.0%	5.0%	7.0%
PVA-LD		52.6 ±1.8	58.6 ±5.9	58.0 ±6.1	51.1 ±7.5	55.1 ±7.7	54.5 ±5.3
PVA-HD		66.5 ±4.6	78.9 ±9.9	99.2 ±19.5	135.7 ±19.2	88.2 ±5.4	94.5 ±3.6

3.2.2 Mediciones I-V de los dispositivos PVA+f-CNT.

Antes de analizar y deducir el porqué de la variación en los espesores en los distintos compositos de PVA+f-CNT, las capas activas se utilizaron para formar el

dispositivo de memoria como se describe en la Figura 34 y probar si los compositos tenían algún efecto de memoria por medio de un análisis de I-V. Para todas las mediciones I-V de los dispositivos PVA-HD+f-CNT y PVA-LD+f-CNT se sometieron a voltaje de barrido desde 0 a 4 V, de 4 a -4 V y de -4 a 0 V sin un electroformado previo.

En la figura 43 se muestra los resultados de la caracterización I-V realizada a los dispositivos de memoria fabricados con las capas activas de PVA-LD y PVA-HD, sin la adición de f-CNT (Figuras 43a y 43b, respectivamente), y los dispositivos de memoria fabricados con las capas activas de PVA-LD y PVA-HD con el 0.5% en peso de f-CNT (Figura 43a₁ y 43b₁, respectivamente). De las graficas presentadas en figura 43 se puede apreciar que, en el caso de los dispositivos de memoria fabricados con solo la capa activa de PVA-LD (Figura 43a), se presenta una ligera separación entre los estados de alta y baja resistividad, pero manteniéndose a un nivel de corriente cercana a los 1×10^{-4} A. En caso contrario, el dispositivo fabricado solo con la capa activa PVA-HD (Figura 43b) no presenta ninguna diferencia entre sus estados de alta y baja conductividad, manteniéndose en un rango de los 1×10^{-3} A. Estos resultados indican que desde un inicio existe una diferencia en las propiedades eléctricas entre los polímeros de PVA empleados en este trabajo de tesis. Así también se puede apreciar que al agregar una pequeña cantidad de f-CNT a la capa polimérica de PVA (Figura 43a y 43b), existió una disminución en los niveles de resistividad de cada uno de los dispositivos, ya que pasa de una corriente de 1×10^{-4} a 1×10^{-3} A y 1×10^{-3} a 1×10^{-2} A, para los dispositivos de PVA-LD y PVA-HD con el 0.5% en peso de f-CNT, respectivamente. Esta disminución en la resistividad de la capa activa tiene sentido, la adición de f-CNT, un material conductor decrece la resistividad del composito. Esto fue un resultado importante, se comprobó que la adición de f-CNT a la matriz polimérica de PVA modifica sus propiedades eléctricas. Sin embargo, con esta pequeña adición de f-CNT añadidas a la matriz polimérica no se logró observar una separación entre los estados de conductividad (ON y OFF), y de esta maneta lograr una memoria regrabable, razón por la cual se analizaron las gráficas I-V de los demás compositos.

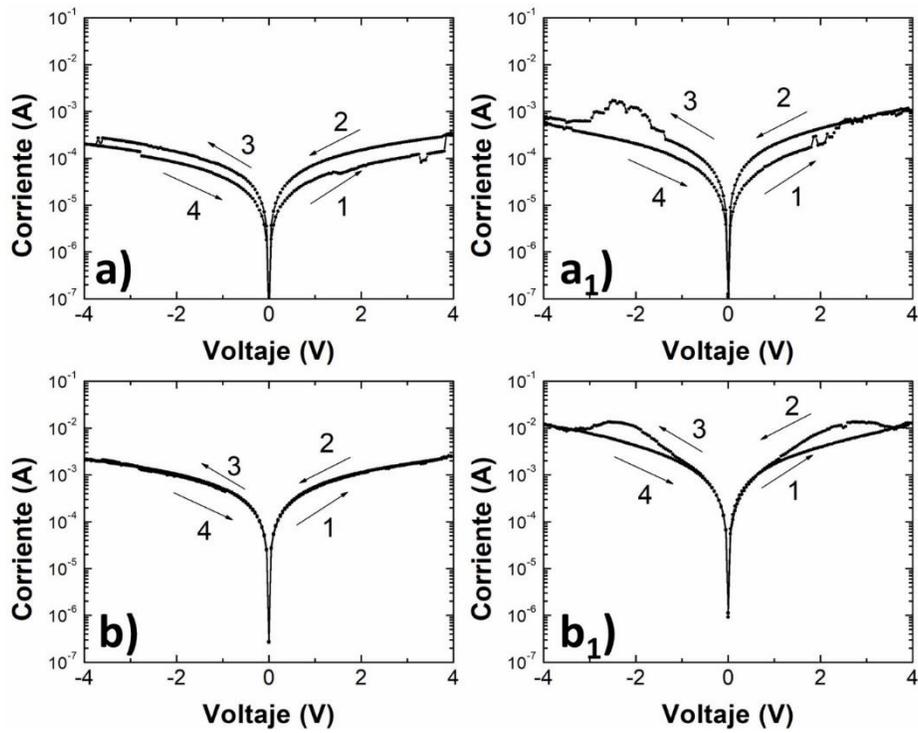


Figura 43 Caracterización I-V de los dispositivos a) Al/PVA-LD/Al, b) Al/PVA-HD/Al sin adición de f-CNT y a₁) Al/PVA-LD+f-CNT/Al, b₁) Al/PVA-HD+f-CNT/Al con 0.5 % en peso de f-CNT.

En las figuras 44 y 45 se pueden ver las mediciones IV de los composites PVA-LD y PVA-HD, respectivamente, con diferentes concentraciones de f-CNT (1.0, 3.0, 5.0 y 7.0% en peso) en la matriz de PVA.

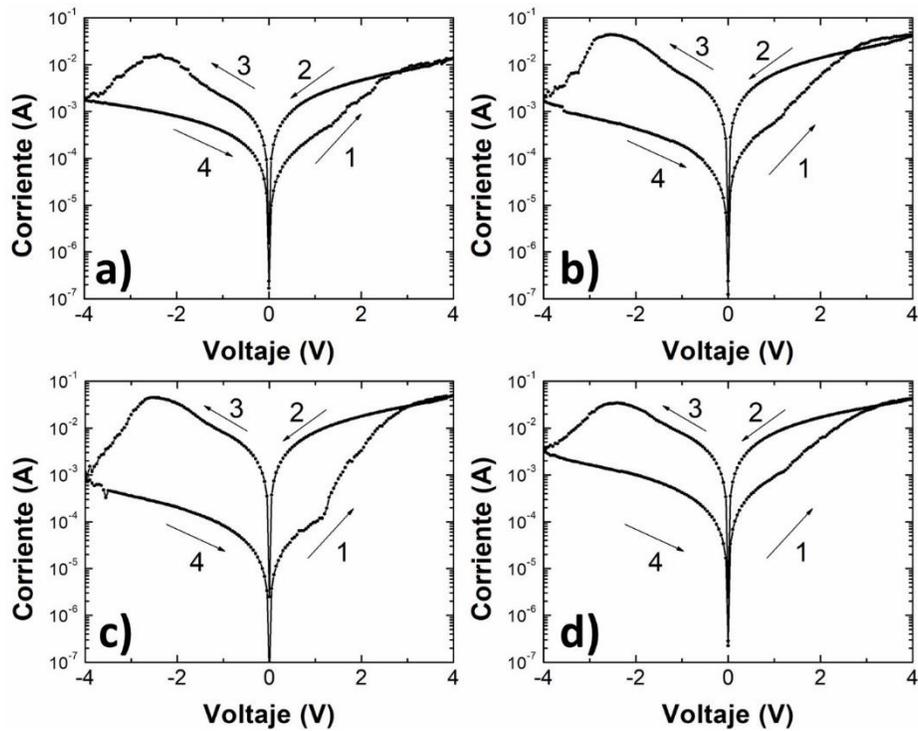


Figura 44 Caracterización I-V de los dispositivos Al/PVA-LD+f-CNT/Al con diferentes concentraciones de f-CNT. a) 1.0, b) 3.0, c) 5.0 y d) 7.0% en peso de f-CNT.

En ambos tipos de dispositivos, al aplicar en los dispositivos un voltaje de barrido de 0 a 4 V, el efecto de memoria resistiva comenzó en un estado de alta resistividad, en un estado OFF, hasta que la corriente alcanzo un voltaje umbral de aproximadamente ~ 1.2 V. Después de este punto, se logró apreciar que la corriente aumenta quedando el dispositivo en un estado de grabado, estado ON. Posteriormente, al aplicar un voltaje de barrido inverso de 0 a -4 V, se aprecia que el dispositivo vuelve a un estado de alta resistividad, estado OFF. Por otro lado, se aprecia que en los dispositivos el cambio de conductividad entre los estados ON y OFF ocurre aproximadamente a los -3V para dispositivos PVA-HD + f-CNT y a -4 V para dispositivos PVA-LD + f-CNT, pero en ambos casos, el cambio entre estados ON y OFF se produce de forma continua, es decir, no se observa un cambio de transición brusca entre ambos estados. Comparando los resultados obtenidos con las distintas matrices de PVA, se observa claramente que la concentración de f-CNT añadidos a la matriz polimérica modifica el comportamiento eléctrico de cada uno

de los composites. Como primer resultado, encontramos que en el caso de los dispositivos PVA-LD+f-CNT con 7% en peso de f-CNT (Figura 44d), estos dispositivos presentaban una similitud en el comportamiento eléctrico a los dispositivos PVA-LD+f-CNT con 3% en peso de f-CNT (Figura 44b). Esto se debió a que como se observó durante la preparación de los composites PVA+f-CNT, al exceder en las soluciones la concentración de 5% en peso de f-CNT, los f-CNT se aglomeraron entre sí, generando que la cantidad de f-CNT presentes en la capa activa disminuyera. Este efecto de aglomeración fue evidente también en los composites PVA-HD+f-CNT con 7% en peso de f-CNT (Figura 45d), ya que en estos dispositivos no se apreció ninguna diferencia significativa con los dispositivos PVA-HD+f-CNT con 5% en peso de f-CNT (Figura 45c).

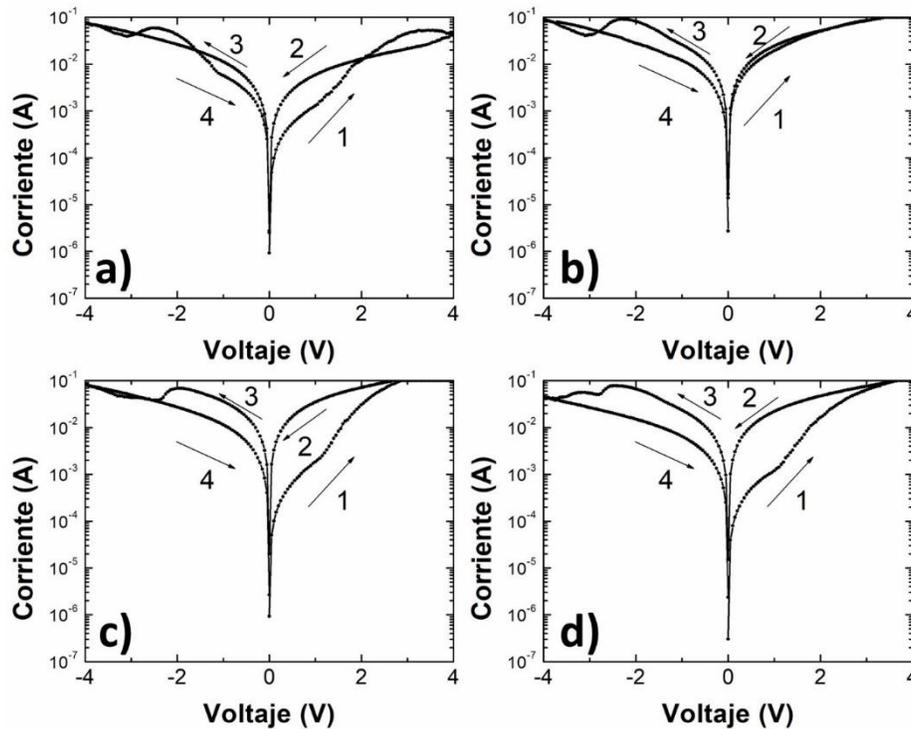


Figura 45 Caracterización I-V de los dispositivos Al/PVA-HD+f-CNT/Al con diferentes concentraciones de f-CNT. a) 1.0, b) 3.0, c) 5.0 y d) 7.0% en peso de f-CNT.

La aglomeración de f-CNT en ambos tipos de composites con 7.0% en peso de f-CNT, nos permitió tomar la decisión de solo realizar las caracterizaciones posteriores a los composites con 1.0, 3.0 y 5.0 % en peso de f-CNT.

Con el propósito de determinar el tipo de memoria que se estaba obteniendo para en cada uno de los composites, todos los dispositivos con 1.0, 3.0 y 5.0 % en peso de f-CNT fueron sometidos a varios ciclos de barridos de voltaje. En las figuras 46 y 47 se muestran los resultados obtenidos para cinco ciclos de barrido de voltaje para los composites PVA-LD y PVA-HD con 1.0, 3.0 y 5.0 % en peso de f-CNT. Los estos ciclos de barrido de voltaje presentados en figura 46 se puede apreciar que los dispositivos de memoria orgánica resistiva fabricados con PVA-LD presentan el comportamiento de memoria regrabable a partir del 1% en peso de f-CNT agregados a la solución de PVA, además se observa que al ir aumentando la cantidad de f-CNT solo aumento la relación ON/OFF.

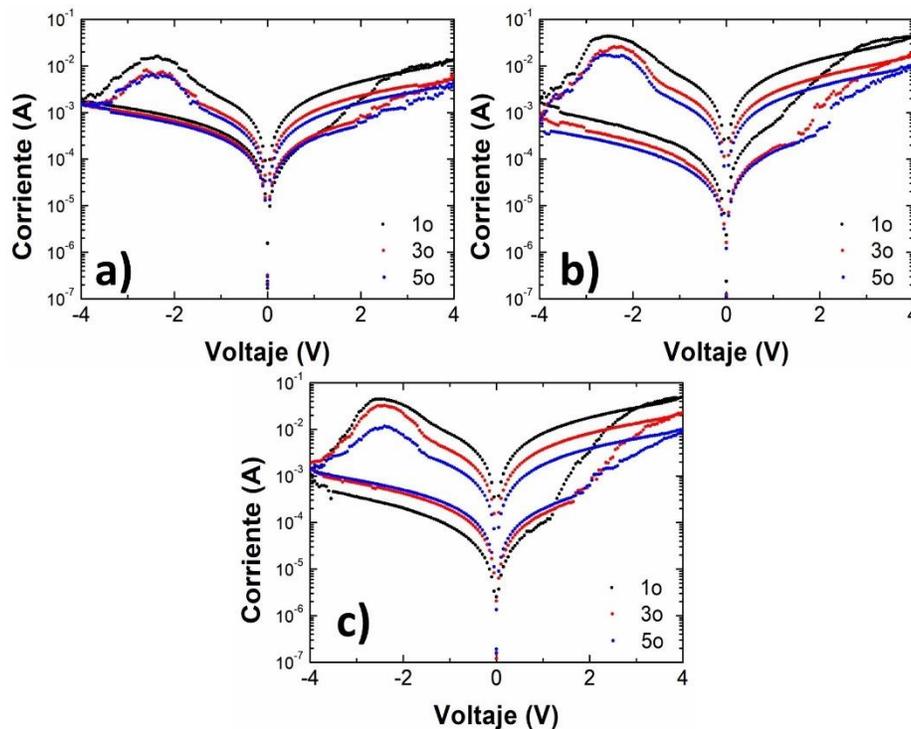


Figura 46 Caracterización I-V con varios ciclos de medición para los dispositivos Al/PVA-LD+f-CNT/Al con concentración a) 1.0, b) 3.0 y c) 5.0% en peso de f-MWCNT.

Al analizar los composites PVA-HD+f-CNT (Figura 47) encontramos el mismo efecto de memoria regrabable para todos los composites estudiados, con la diferencia de que la relación ON/OFF fue muy pequeña. De estos resultados podemos deducir

que el grado de hidrólisis de los PVA es un factor crucial en la determinación de las propiedades eléctricas de las memorias resistivas regrabables.

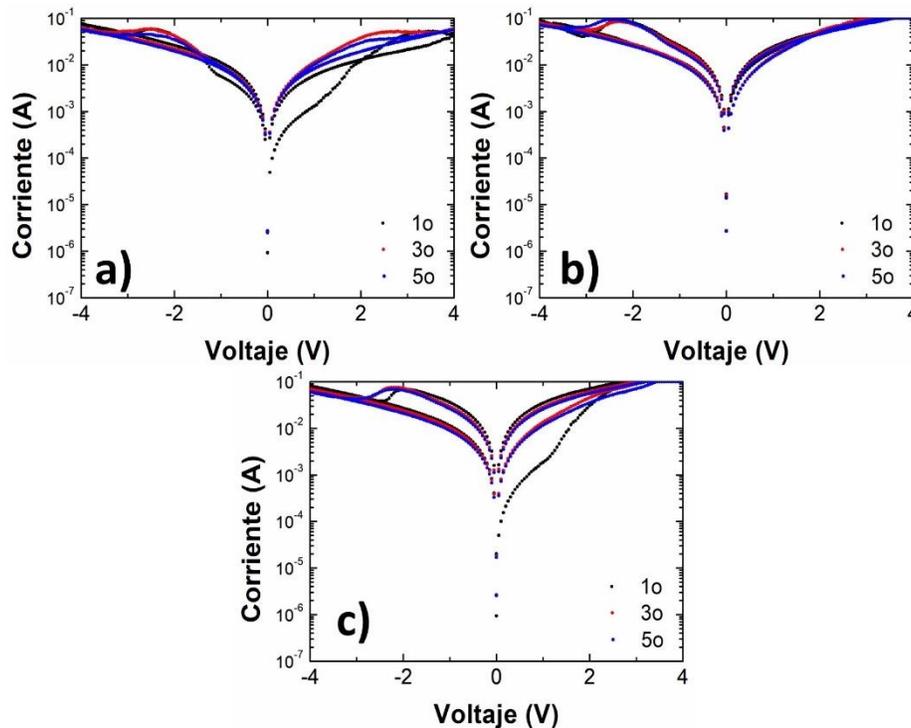


Figura 47 Caracterización I-V con varios ciclos de medición para los dispositivos Al/PVA-HD+f-CNT/Al con concentración a) 1.0, b) 3.0 y c) 5.0% en peso de f-MWCNT.

Al revisar nuestros resultados obtenidos de las caracterizaciones I-V y compararlos con los resultados obtenidos por otros autores, éstos difirieron significativamente²³. En la literatura se tiene reportado que a una concentración baja de f-CNT (1% en peso) en una matriz de PVA los dispositivos presentan características eléctricas de memoria WORM, en ninguno de nuestros dispositivos se observó este comportamiento WORM (figura 46 y 47).

Este es un resultado importante, ya que los autores reportan que el efecto WORM para memorias de dispositivos con PVA y baja carga de CNT proviene de los portadores de carga introducidos en la capa activa por la corriente eléctrica, los cuales quedan atrapados entre las capas de polímero y los orbitales π a lo largo del eje de los CNT (1% en peso)¹² (Figura 48a). Así también se ha reportado en la literatura que, a medida que la concentración de CNT en la matriz de PVA aumenta

a ~3% en peso, los dispositivos de memoria muestran un comportamiento de memoria regrabable. Este comportamiento de memoria regrabable se explica debido algunos de los CNT pueden tocar los electrodos del dispositivo, debido a un aumento a la concentración de CNT en la capa activa de 1 a 3% en peso. Cuando el dispositivo de memoria es desconectado de la corriente eléctrica, los portadores de carga son atrapados en las interfases CNT/PVA^{12,23}. Esto es debido a las diferencias de energía entre la función de trabajo de los CNTs (-5.1 eV) y los electrodos de Al (-4.3 eV), así como el nivel LUMO del PVA (-1.6 eV)^{24,82,83}, por lo que se genera una memoria no volátil. El valor de LUMO (-1.6 eV) para el PVA fue tomado de valores similares de capas aislantes de PVA⁸², junto con valores calculados utilizando la teoría funcional dependiente del tiempo (TD-DFT) con el funcional B3LYP⁸⁴. Para volver a borrar el dispositivo de memoria, solo es necesario aplicar una polarización inversa con un flujo suficiente de portadores de carga para remover la capa de carga espacial cerca de la interfaz polímero/electrodo (donde los CNT están en contacto con los electrodos)^{12,23} (Figura 48b). En la literatura también reportan que, cuando los dispositivos de memoria llegan a una concentración de 5% en peso de CNT en la matriz PVA, los dispositivos de memoria muestran un comportamiento óhmico debido a la formación de una red de percolación π conjugada en la mayor parte de la película (Figura 48c).

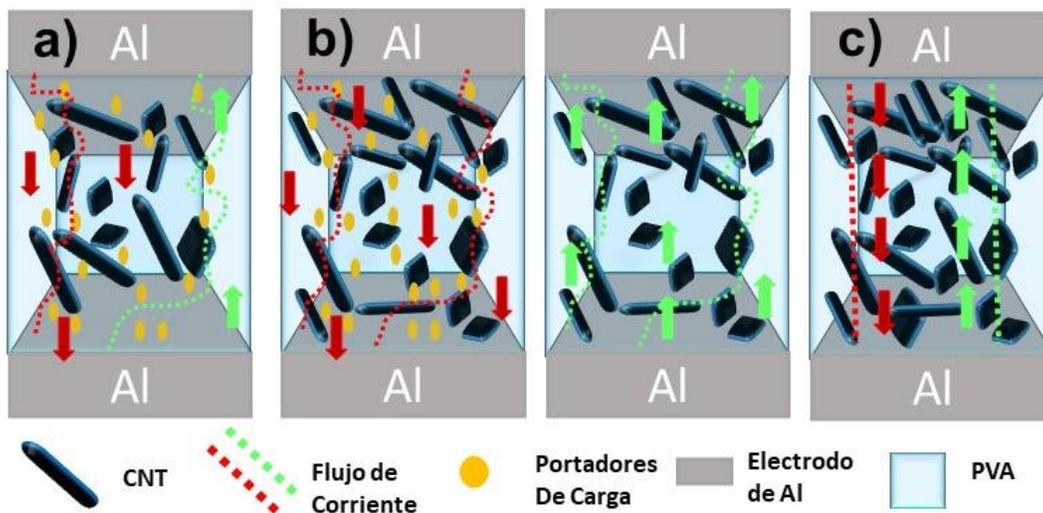


Figura 48 Esquema del comportamiento reportado de los composites PVA+CNT al a) 1.0, b) 3.0 y c) 5.0% en peso de CNT.

Revisando los resultados reportados en la literatura, ChandraKishore et al.²³ reportó un espesor de la capa activa de su compuesto PVA+CNT distinto al reportado en nuestro trabajo. ChandraKishore et al.²³ reportó composites con un grosor promedio de 200 nm. Esta diferencia en el espesor de la película puede ser la razón por la cual nuestros composites mostraban un efecto de memoria regrabable con solo la adición de 1% de f-CNT a la matriz polimérica de PVA, ya que, al tener espesores menores, los campos eléctricos presentes en nuestros dispositivos son mucho más intensos en el mismo rango de voltaje (0 a 4 V, 4 a -4 V y -4 V a 0 V).

Para eliminar esta posibilidad de error, se decidió aumentar el grosor en nuestros composites de memoria Al/PVA-LD+f-CNT/Al y Al/PVA-HD+f-CNT/Al con 3% en peso de f-CNT. La manera en que se realizó el aumento del espesor de la capa activa fue aumentando al doble la concentración de PVA [30 mg/mL], manteniendo el 3% en peso de f-CNT. Posteriormente, se realizó el mismo procedimiento para la fabricación de dispositivos de memoria resistiva. El espesor de la capa activa del composite, utilizando la matriz polimérica PVA-LD, se logró aumentar de ~60 nm a ~150 nm. Mientras que, el espesor de los composites con matriz polimérica PVA-HD aumentaron de ~150 nm a ~250 nm. Sin embargo, este aumento de espesor en las capas activas no representó un cambio significativo en las características eléctricas de nuestras memorias resistivas (Figura 49).

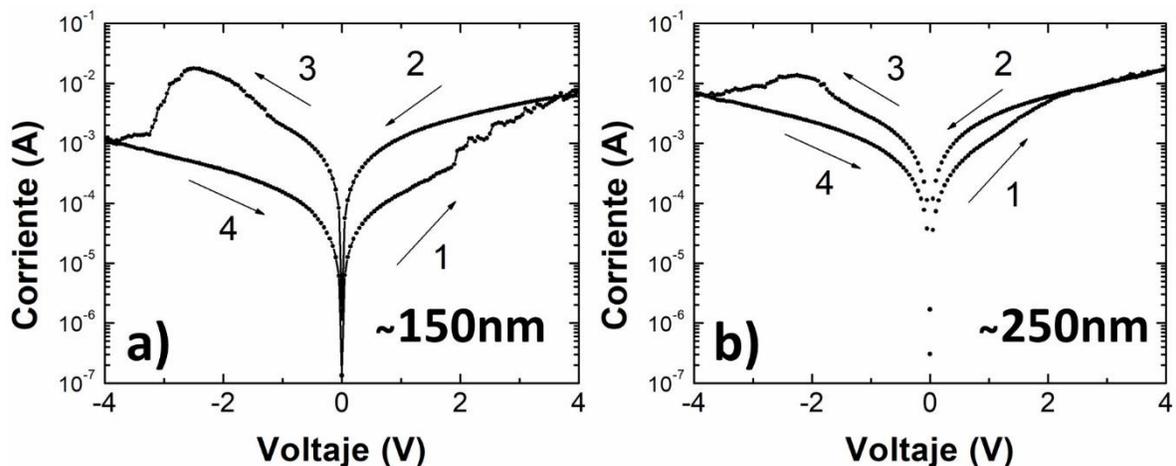


Figura 49 Caracterización I-V para los dispositivos a) Al/PVA-LD+f-CNT/Al y b) Al/PVA-HD+f-CNT con 3% en peso de f-CNT, utilizando una concentración de [30 mg/mL] de PVA para los compositos PVA+f-CNT.

Otra variación que se realizó en los dispositivos de memoria resistiva orgánica fue la eliminación de la capa de óxido nativo de Al presente en el electrodo inferior. Esto se realizó reemplazando el electrodo inferior de Al con un electrodo inferior de ITO. A los nuevos electrodos inferiores de ITO se le depositaron los compositos de PVA-LD+f-CNT con dos porcentajes en peso distintos, 1 y 3% (Figura 50a y 50b). Estos dispositivos se realizaron solo con la matriz polimérica de PVA-LD, ya que los dispositivos con la matriz polimérica de PVA-LD presentaron los mejores resultados en las caracterizaciones I-V previamente realizadas.

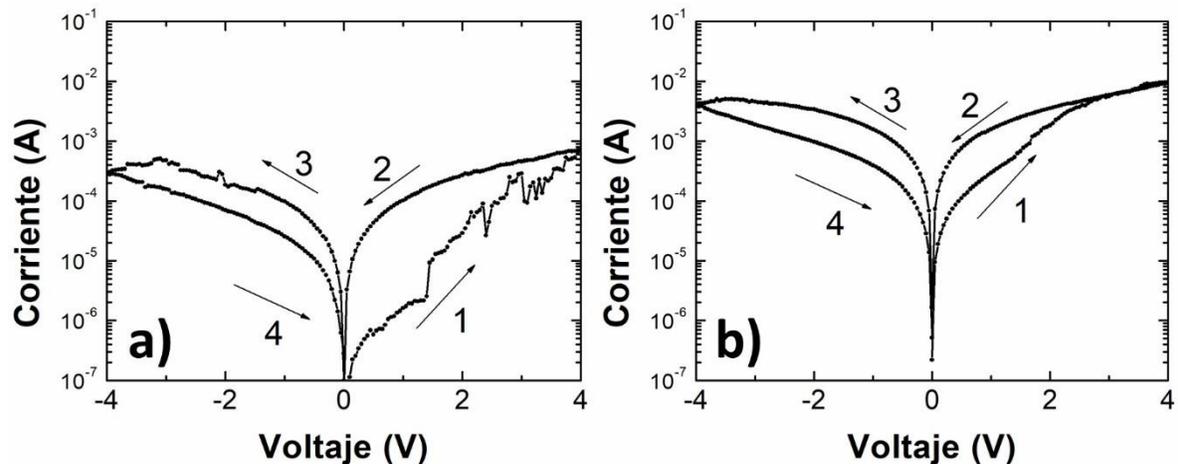


Figura 50 Caracterización I-V de dispositivos ITO/PVA-LD+f-CNT/Al con diferente concentración de a) 1.0% y b) 3.0% en peso de f-CNT.

Como se puede apreciar en la figura 50, en ambos tipos de dispositivos se obtuvieron resultados similares a los dispositivos fabricados con electrodos inferiores de Al. Esto es un resultado interesante, ya que el ITO tiene una función de trabajo diferente (-4.7 eV) al Al (-4.3 eV). Esto demuestra que la conmutación resistiva proviene completamente de la capa activa de PVA+f-CNT, no de un efecto que ocurre en la capa de óxido nativo del electrodo inferior de Al. Estos resultados sugieren que el mecanismo de conmutación resistivo biestable está relacionado con los procesos de atrapamiento/liberación de carga.

Al eliminar al electrodo inferior de Al y al espesor de la capa activa como posibles factores que pudieran modificar el comportamiento eléctrico de nuestros dispositivos de memoria resistiva, se decidió utilizar otro tipo de CNT para la fabricación de nuestros dispositivos de memoria. Como se describió anteriormente, el uso de etanol al momento de realizar la dispersión de los f-CNT en la mezcla, los defectos presentes en los f-CNT que afectan las propiedades físicas de la capa gráfica, les permite a los f-CNT ser ligeramente solubles en disolventes polares como el etanol y el isopropanol. Si los f-CNT no estuvieran funcionalizados, su embebido en la matriz de PVA sería complicado. Los CNT tienden a formar ramilletes, debido a las interacciones entre ellos del tipo van der Waals (Figura 29). Por esta razón, se decidió el uso de CNT prístinos (p-CNT), puesto que los p-CNT conducen mejor el flujo de portadores de carga⁸⁵. Sin embargo, los p-CNT serían los más difíciles de dispersar en las matrices de PVA, ya que el PVA solo muestra una excelente solubilidad en agua⁶⁸. Por lo tanto, al agregar p-CNT en una solución acuosa de PVA para la fabricación de las memorias resistivas orgánicas, se podría comprometer la calidad de los dispositivos de memoria.

Para corroborar esta última suposición, se fabricaron dispositivos de memoria con compositos PVA+p-CNT como capa activa. Como primer paso se sintetizaron los p-CNT utilizando xileno como fuente principal de átomos de carbono y 5% en peso de ferroceno como catalizador, sin la adición de etanol. Previamente a la fabricación de las memorias orgánicas con los nuevos p-CNT, se realizó una prueba de solubilidad de los p-CNT, la cual fue comparada al mismo tiempo con una prueba de solubilidad con los f-CNT. Para esta prueba de solubilidad, se decidió utilizar 1 mg/mL de cada uno de los tipos de CNT y dispersarlos en etanol. Posteriormente, las soluciones se sonicaron durante 30 min a 45 °C. En la figura 51 se puede observar que al finalizar el proceso de mezclado existe una buena dispersión de los CNT en etanol, pero al pasar 1 h en reposo los p-CNT precipitaron. Esto demuestra que una funcionalización de los CNT es requerida para obtener una buena dispersión de los CNT en la matriz donde se deseen utilizar.

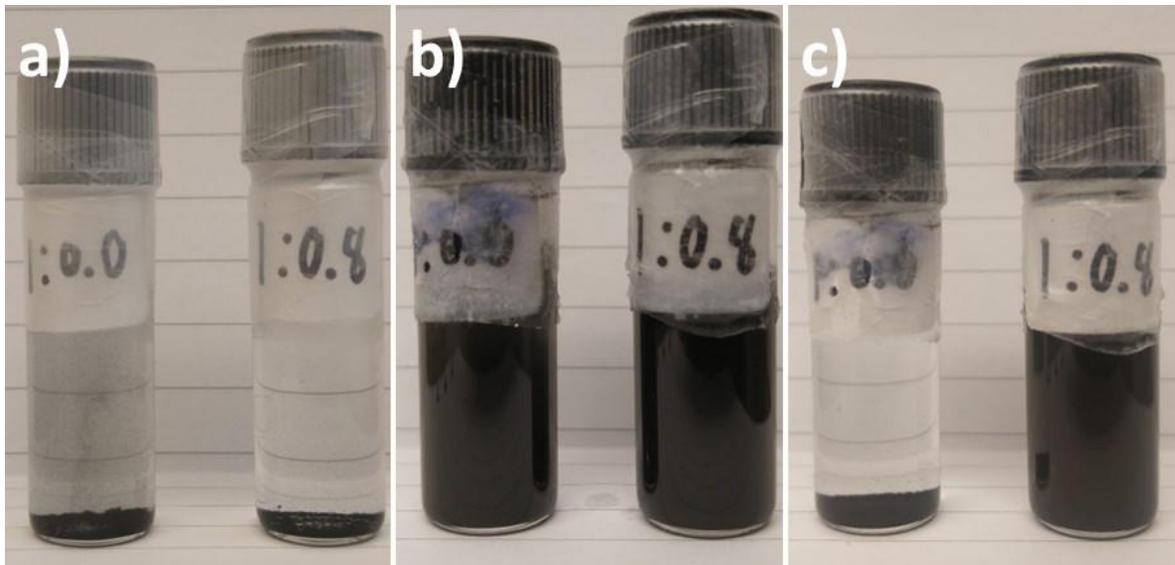


Figura 51 Dispersión de los p-CNT (1:0) y f-CNT (1:0,8) en etanol. a) Inmediatamente después del proceso de dispersión, b) después de 30 min de baño ultrasónico y c) después de 1 h de reposo.

Posteriormente los p-CNT se utilizaron para fabricar memorias orgánicas resistivas con una concentración del 3% en peso de p-CNT para ambos tipos de matrices poliméricas de PVA. Al momento de realizar la caracterización eléctrica, solo se pudo medir de manera correcta un solo dispositivo de cada matriz polimérica de PVA, de los 10 fabricados, la mayoría no mostraba un comportamiento de conmutación resistiva. En el único dispositivo medido, solo se logró realizar como máximo tres ciclos de barrido. Por lo tanto, es fundamental contar con una buena dispersión de los CNT para obtener una buena confiabilidad en los dispositivos de memoria. En la figura 52 se observa que el voltaje de encendido para ambos tipos de dispositivos fue de ~ 3.4 V, lo que se corresponde bien con la barrera de energía entre el PVA LUMO ($-1,6$ eV) y la función de trabajo de Al ($-4,3$ eV). Estos resultados muestran la importancia de la interacción entre la matriz de PVA y los CNT.

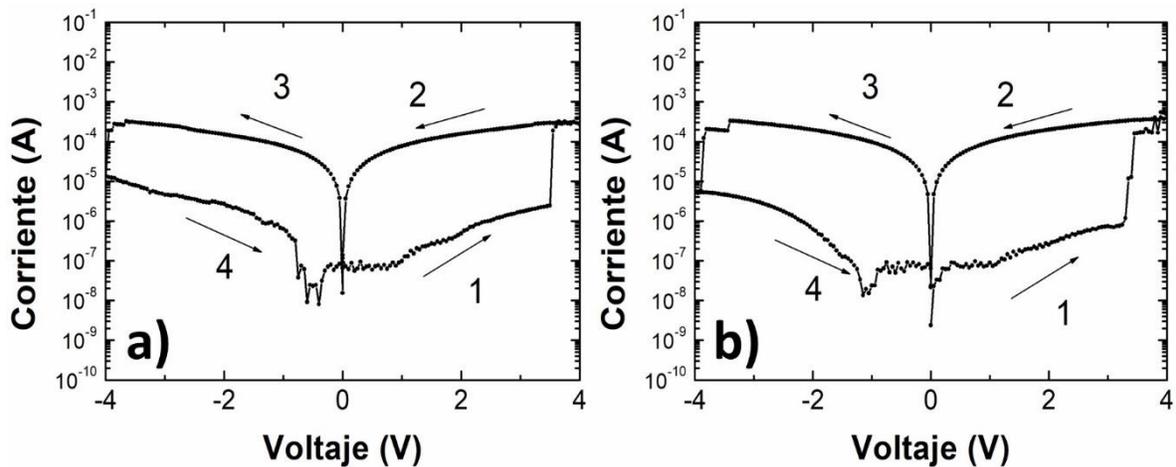


Figura 52 Caracterización I-V de los dispositivos a) Al/PVA-LD+p-CNT/Al y b) Al/PVA-HD+p-CNT/Al con una concentración de 3 % en peso de p-CNT.

Con los resultados obtenidos para nuestros dispositivos de memorias resistivas, es complicado utilizar los mecanismos de conmutación resistiva descritos previamente para explicar el comportamiento I-V, es decir, debido a que cambian las propiedades eléctricas de las capas activas de PVA+f-CNT fabricadas en función de la cantidad de f-CNT añadidas a una matriz polimérica de PVA.

3.2.3 Caracterización FTIR de los compositos PVA+f-CNT.

A fin de explicar el comportamiento eléctrico de nuestros compositos, y describir el mecanismo de conmutación por el cual se rigen, fue necesario analizar las posibles interacciones entre los f-CNT y la matriz de PVA. Esto se llevó mediante una caracterización por FTIR de las capas activas de los compositos PVA+f-CNT.

Para llevar a cabo las mediciones FTIR de las películas de cada uno de los compositos PVA+f-CNT se depositaron sobre sustratos de PET, de los cuales se despegaron cuidadosamente las películas, que caracterizaron mediante mediciones ATR-FTIR. Este proceso de fabricación de películas en sustratos de PET se realizó para tener un mejor análisis de las muestras, ya que para todas las muestras la cantidad de material sería la misma [$150 \mu\text{L}/\text{cm}^2$]. Como se puede apreciar en la figura 53 a simple vista, las películas presentan diferencias entre sus iguales. Por

ejemplo, en la película fabricada con PVA-HD con 1% en peso de f-CNT se aprecia que el color gris (atribuido a los f-CNT) se encuentra homogéneamente repartida en toda la película. En comparación la película fabricada con PVA-LD con 1% en peso de f-CNT se observa una clara aglomeración de f-CNT a los bordes de la película. Esto nos indica nuevamente que los f-CNT interactúan de manera distinta en las matrices poliméricas de PVA.

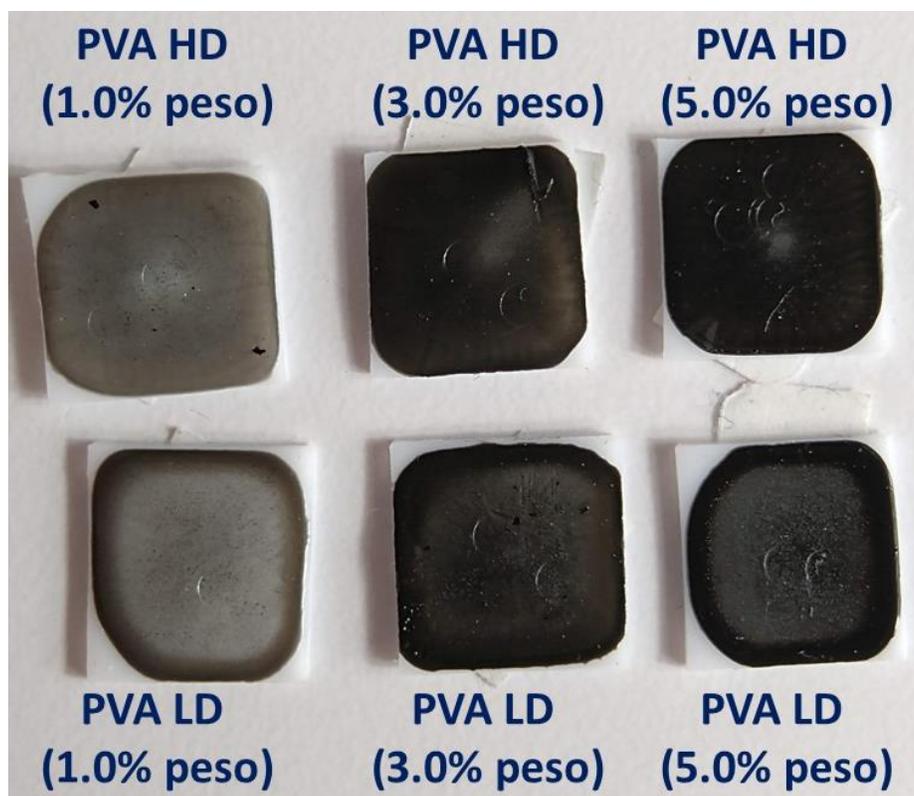


Figura 53 Películas de PVA+f-CNT con distintas concentraciones de CNT depositadas en sustratos de PET, para su posterior caracterización por ATR-FTIR

En la figura 54 se muestran los espectros de infrarrojo para las películas de PVA-LD, PVA-LD+1% en peso de CNT f, PVA-LD+3% en peso de f-CNT y PVA-LD+5% en peso de películas de CNT, mientras que la figura 55 se muestran los espectros infrarrojos para películas de PVA-HD, PVA-HD+1% en peso de f-CNT, PVA-HD+3% en peso de f-CNT y PVA-HD+5% en peso de f-CNT.

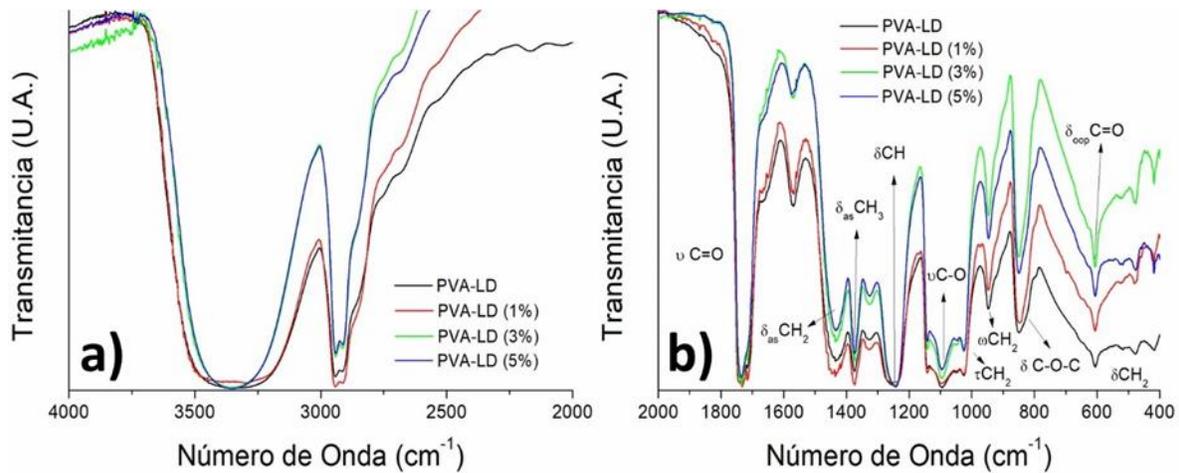


Figura 54 Espectros FTIR de la película de PVA-LD (negro) y películas de PVA-LD+f-CNT con distintos porcentajes en peso 1.0% en peso (rojo), 3.0% en peso (verde) y 5.0 % en peso (azul) de concentración de f-CNT.

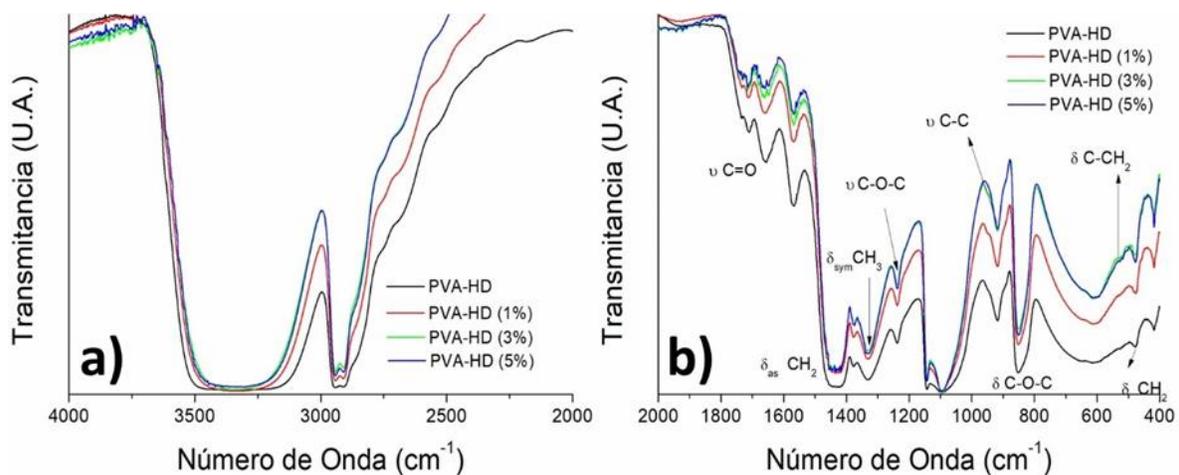


Figura 55 Espectros FTIR de la película de PVA-HD (negro) y películas de PVA-HD+f-CNT con distintos porcentajes en peso 1.0% en peso (rojo), 3.0% en peso (verde) y 5.0 % en peso (azul) de concentración de f-CNT.

Al analizar los espectros IR de los dos distintos composites fabricados con los PVA con diferentes grados de hidrólisis (Figura 54 y 55), se encontró en ambos casos la presencia de una banda a los 3226 cm^{-1} , la cual corresponde a los grupos hidroxilo (O-H)^{24,86}. También se encontraron bandas IR situadas a 2941 y 2907 cm^{-1} correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos C-H, respectivamente^{24,86}. Además, se observaron bandas IR a los 1446 cm^{-1} y 1330 cm^{-1}

¹, las cuales corresponden a vibraciones de flexión en el plano de los grupos CH-OH y las vibraciones de flexión del CH₂⁸⁶, respectivamente. En el caso de la banda de estiramiento C-C-C se encontró a los 1144 cm⁻¹, mientras que la banda en 1094 cm⁻¹ correspondió a la vibración de estiramiento C-O.

En general, las principales diferencias entre los espectros IR de PVA con diferentes grados de hidrólisis se observó en las bandas IR a 610 cm⁻¹, la cual esta asignada a la vibración de doblado fuera del plano del C=O, la banda a los 1245 cm⁻¹ (banda de estiramiento C-O-C), las vibraciones 1708 cm⁻¹ y 1735 cm⁻¹ (banda de estiramiento C=O), los cuales provienen de los grupos acetato sin reaccionar⁸⁶. Ya que estas bandas presentaron una fuerte intensidad para los compositos con PVA-LD (Figura 54) y baja intensidad para los compositos PVA-HD (Figura 55).

La presencia de estas bandas nos permitió identificar el número de grupos acetato presentes de esta manera comprobar el grado de hidrólisis de cada uno de los tipos de PVA utilizados. A partir de los espectros IR de los compuestos de PVA, con diferentes grados de hidrólisis, y la concentración de f-CNT embebidos dentro de la matriz polimérica, observamos que el efecto de la interacción de los CNT con las matrices de PVA es completamente diferente.

Al analizar los compositos PVA-LD+f-CNT (Figura 54), encontramos que en general las intensidades de las bandas IR disminuyen en función a la cantidad de f-CNT añadidos al composito. En el caso de la banda IR a los 3226 cm⁻¹ (vibración de estiramiento de los OH) se vuelve más estrecha, mientras que las bandas en 2941 y 2907 cm⁻¹ (vibración de estiramiento CH) disminuyen bruscamente. Otras bandas de IR cuyas intensidades disminuyen son las bandas de 1446 cm⁻¹ (flexión en el plano OH), la banda a los 1330 cm⁻¹ (vibraciones de movimiento CH) y la banda 1094 cm⁻¹ (vibraciones de estiramiento C=O). Esta disminución en estas bandas en específico, nos indica que los f-CNT interactúan principalmente con la columna estructural del PVA-LD, mientras que su interacción con los grupos acetato es casi insignificante a pesar de su gran cantidad de grupos acetato (Figura 54b). Esto concuerda con nuestras mediciones de espesor de los compositos PVA-LD+f-CNT, los grupos funcionales anclados en la superficie de los f-CNT al interactuar con

los grupos OH y C–H presentes en la columna vertebral del PVA-LD, el espesor de la película no se ve afectado.

Al analizar el caso de PVA-HD (Figura 55), nuevamente observamos que a medida que aumenta la cantidad de f-CNT en la matriz de PVA, la intensidad de las bandas IR disminuye en función cantidad de f-CNT añadidos a los compositos. Sin embargo, los grupos funcionales que interactúan más fuertemente en los compositos PVA-HD+f-CNT con los f-CNT son diferentes a los que observamos en el espectro IR de los compositos PVA-LD+f-CNT. La disminución más considerable de las intensidades de estas bandas IR en los compositos PVA-HD+f-CNT se produjo a los 1708 cm^{-1} y 1735 cm^{-1} correspondiente a los grupos carbonilo (C=O, vibración de estiramiento), posteriormente a los 1245 cm^{-1} (vibración de estiramiento C-O-C), los cuales corresponden a los grupos de acetato sin reaccionar, y por último la banda a los 475 cm^{-1} (C–O de flexión en el plano). Así también se pudo notar una pequeña disminución en las intensidades de IR en las bandas de 1446 cm^{-1} (flexión en el plano de CH-OH) y 1330 cm^{-1} (vibraciones de flexión de CH₂). Estos resultados indican que los compositos f-CNT al momento de ser añadidos a la matriz polimérica de PVA-HD tienen una mayor interacción con los grupos acetato y no con la cadena principal, lo que genera el aumento de espesor en la muestra con respecto a la adición de f-CNT (Figura 55b).

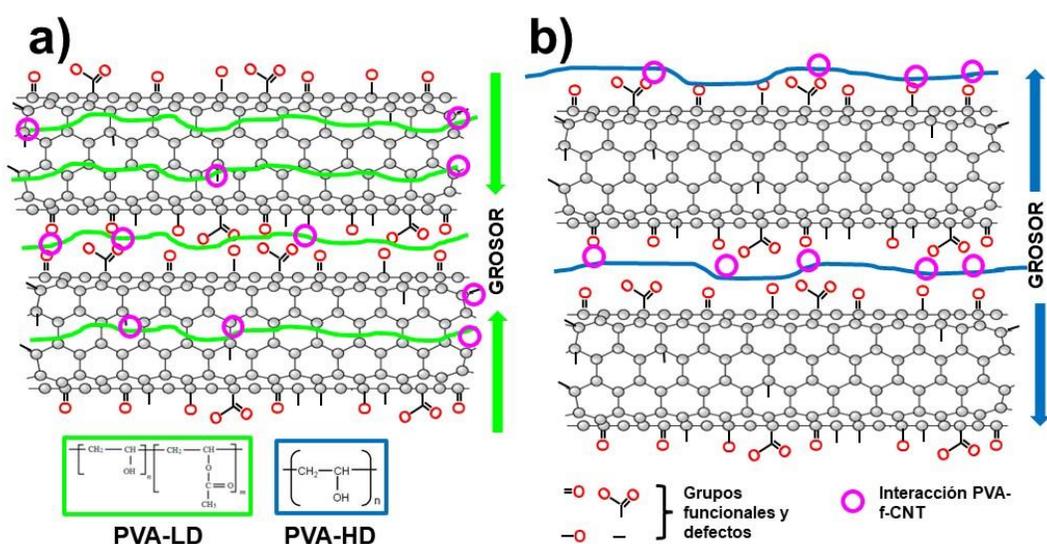


Figura 54 Representación de la interacción entre a) PVA-LD y b) PVA-HD con los f-CNT.

Con estos resultados concluimos que las diferentes interacciones de los grupos funcionales de los f-CNT con el polímero utilizado son responsables de los espesores de película, la calidad de las películas y su comportamiento eléctrico.

3.2.4 Caracterización AFM de los compositos PVA+f-CNT.

Con la caracterización FTIR se pudo observar que la interacción entre los f-CNT y la matriz polimérica tenían un efecto directo en el espesor. Este efecto en el espesor se pudo analizar con las mediciones realizadas con perfilómetro, pero debido a la resolución del perfilómetro podría ser que no se estuviera analizando correctamente las capas activas fabricadas con los distintos compositos. Por esta razón para corroborar los datos obtenidos en las caracterizaciones FTIR, se decidió analizar los compositos por microscopia de fuerza atómica (AFM por sus siglas en inglés Atomic Force Microscopy).

En la figura 57 se puede apreciar las micrografías realizadas a los compositos PVA-LD y PVA-HD con 3% en peso de f-CNT. Como se puede observar en la figura 57a y 57b se muestran las micrografías obtenidas por AFM en 2D y la RMS del composito PVA-LD y PVA-HD con 3% en peso de f-CNT, respectivamente. El RMS se le define como la recta que divide el perfil de medición de forma que la suma de los cuadrados de los perfiles inferior y superior que salen de ella sea igual a cero⁸⁷. Por lo tanto, con un valor RMS más alto nos indica que la superficie es rugosa y un valor bajo indica una superficie homogénea. Estos resultados de AFM nos muestran un resultado que logró visualizar con las mediciones del perfilómetro, ya que se podría esperar que en el caso de los compositos PVA-LD al tener un menor espesor la capa activa sería más homogénea, pero nuestros resultados de RMS arrojaron que la capa activa de PVA-LD con 3% en peso de f-CNT presentaba una mayor rugosidad que la obtenida en la película PVA-HD con 3% en peso de f-CNT. Este resultado fue de mucha utilidad ya que nos indicó que no solo las interacciones que existían entre el PVA y los f-CNT tenían un efecto en el comportamiento eléctrico de nuestros dispositivos, sino que también el espesor y rugosidad genera una mayor

acumulación de carga en los distintos composites²², indicando entonces que existen diferentes comportamientos eléctricos entre cada uno de los composites con distintos tipos de PVA. En las figuras figura 57a₁ y 57b₁) se muestran las micrografías AFM en 3D de los composites PVA-LD y PVA-HD con 3% en peso de f-CNT, respetivamente. En estas dos imágenes se aprecia esta diferencia en homogeneidad de las películas; en el caso del composite PVA-HD con 3% en peso de f-CNT se observa una película mucho más homogénea (RMS=8.3nm) y por lo tanto una menor acumulación de carga en esta capa activa.

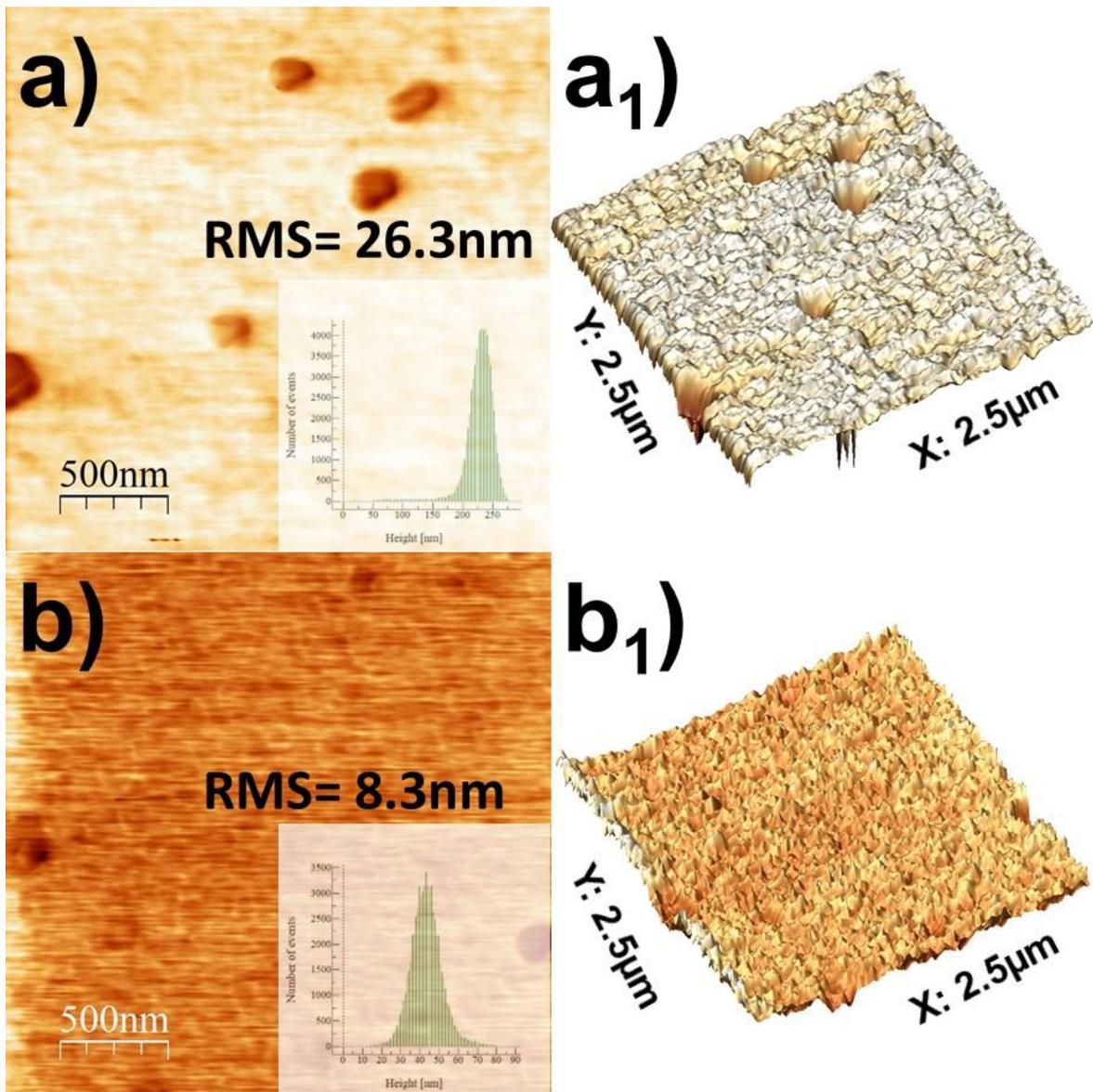


Figura 55 Imágenes 3D-AFM de la superficie de los compuestos para: a) PVA-LD+f-CNT y b) PVA-HD+f-CNT con 3% de f-CNT e imágenes 3D-AFM de la superficie de los composites, aumentando el relieve: a₁) PVA-LD+f-CNT y b₁) PVA-HD+f-CNT con 3% de f-CNT.

3.2.5 Mecanismo de conmutación de los composites PVA+f-CNT.

Las diversas caracterizaciones realizadas a los distintos tipos de composites PVA+f-CNT nos mostraron que el mecanismo responsable de la conmutación resistiva entre los estados de ON y OFF es por medio de un mecanismo de atrapamiento/liberación de carga¹², contrario a lo reportado por otros autores donde el mecanismo de atrapamiento/liberación de carga solo ocurre en concentraciones de entre el 2% en peso y 3% en peso de CNT^{12,23}. Sin embargo, en nuestro caso, el atrapamiento/liberación de carga ocurrió a partir de una concentración baja de f-CNT (1% en peso), lo que indica que la funcionalización de los CNT, el grado de hidrólisis de las matrices de PVA así como sus interacciones, son factores cruciales para este tipo de comportamiento.

Aunado a esto, observamos que la inyección de electrones en la capa activa de PVA+f-CNT se produjo a los ~1.2 V (Figuras 44 y 45), aunque la altura de la barrera de energía en la interfase Al/PVA es de 2.7 eV (Figura 58). De manera parecida, este proceso de inyección de electrones ocurre cuando se utiliza ITO como electrodo inferior (Figura 50). En este caso el voltaje umbral para la transición del estado OFF al estado ON se produjo a ~1.4 V, mientras que la altura de la barrera de energía de la interfaz ITO/PVA es de 3.1 eV (Figura 58). Este comportamiento se puede explicar al basarse en resultados reportados en la literatura, de donde se ha mostrado que las propiedades ópticas, la relación HOMO-LUMO y otras propiedades de las películas de PVA pueden modificarse cuando se incorporan nanopartículas metálicas a las matrices de PVA⁸⁸. Se ha reportado que esta modificación en las propiedades del PVA es debido a las interacciones entre las cadenas poliméricas del PVA y las nanopartículas metálicas. Por lo tanto, algo similar podría estar ocurriendo en el caso de f-CNTs y cadenas de PVA con los diferentes grados de hidrólisis.

Por lo tanto, al aplicar un flujo de electrones en la capa activa, los electrones quedan atrapados en los f-CNT, que tienen una función de trabajo de -5.1 eV , mientras que el nivel LUMO de PVA es de -1.6 eV . Las cadenas poliméricas del PVA de la capa activa sirven como barrera aislante para los electrones atrapados en los f-CNT, lo que implica que después de apagar la fuente de alimentación, los electrones continúan atrapados en los CNT, dando lugar a un comportamiento no volátil. Además, los electrones atrapados en los f-CNT que están cerca o en contacto con los electrodos de Al (-4.3 eV), permanecerán en los f-CNT debido a la diferencia de energía entre sus funciones de trabajo. Los electrones atrapados se remueven de los dispositivos de memoria utilizando un voltaje con polaridad inversa. Finalmente, debido a la interacción entre las matrices poliméricas y los f-CNT, hay una cantidad limitada de f-CNT que se puede incorporar en las matrices poliméricas, independientemente de la cantidad de f-CNT que se agregue a la matriz de PVA para preparar las capas activas y por último, el exceso de f-CNT en la solución se elimina durante la fabricación de las capas activas mediante la fuerza centrífuga spin coating.

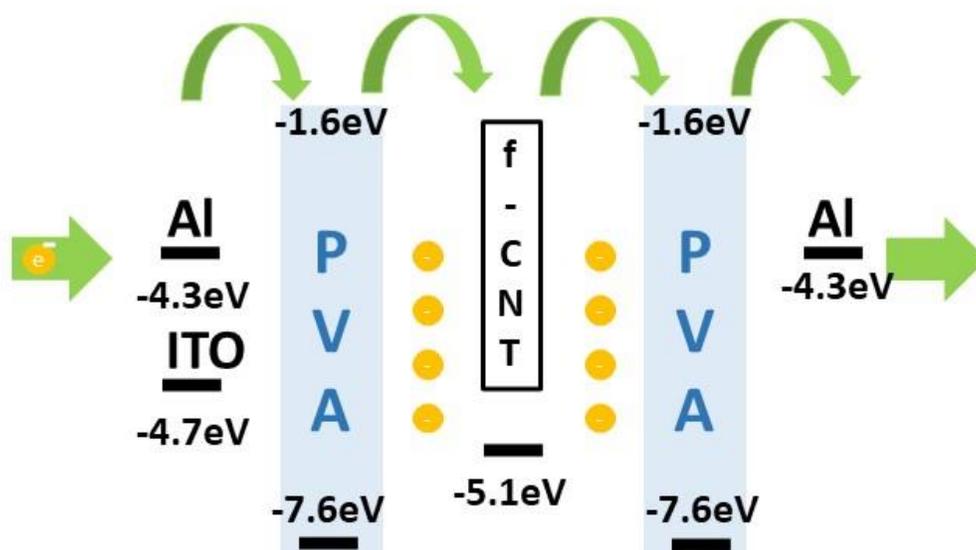


Figura 56 Diagrama esquemático de los niveles de energía correspondientes al mecanismo de operación

Para dilucidar el mecanismo de transporte de carga en ambos estados de memoria, estados ON y OFF para barridos de voltajes directos, así como para comprender el proceso de electroformación en ambos tipos de dispositivos de memoria, se analizaron las gráficas log I vs log V para los dispositivos Al/PVA-HD+f-CNT/Al y Al/PVA-LD+f-CNT/Al con 5 % en peso de f-CNT (figura 59a y 59b respectivamente), los cuales fueron los compositos que presentaron los mejores comportamientos de memoria.

De este análisis observamos que para el estado OFF de los dispositivos Al/PVA-HD+f-CNT/Al con 5 % en peso de f-CNT, la pendiente de la curva I-V es $m \sim 1.14$ y $m \sim 1.62$, lo cual está asociado a trampas poco profundas de la corriente limitada por carga espacial (SCLC)^{47,89,90}. El estado ON muestra un comportamiento óhmico con una pendiente de $m \sim 1.07$, lo que implica la formación de filamentos conductores. Por otro lado, en la curva log I vs log V de los dispositivos Al/PVA-LD+f-CNT/Al con 5 % en peso de f-CNT mostraron un cambio en el estado OFF de una pendiente de $m \sim 1.1$ a $m \sim 6.33$, que es también relacionado con el mecanismo SCLC, pero al tener una pendiente mayor que $m \sim 2$, indica trampas de portadores de carga más profundas^{47,90}. Mientras que en la curva log I vs log V de este dispositivo el estado ON muestra una pendiente de $m \sim 1.58$, lo que implica un comportamiento cuasi-óhmico debido a la formación de filamentos conductores.

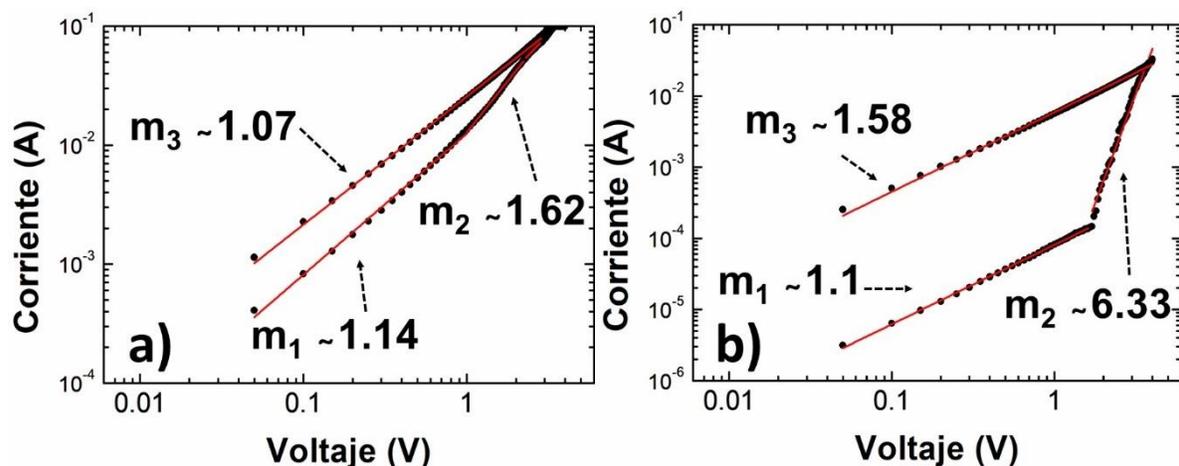


Figura 57 Gráficas Log I vs Log V de los dispositivos a) Al/PVA-HD+f-CNT/Al y b) Al/PVA-LD+f-CNT/Al con 5% en peso de f-CNT.

Para corroborar estos resultados, se analizaron los dispositivos Al/PVA-HD+f-CNT/Al y Al/PVA-LD+f-CNT/Al con una concentración del 3% en peso de f-CNT, donde se encontraron resultados similares a los compositos con 5% en peso de f-CNT (figura 60).

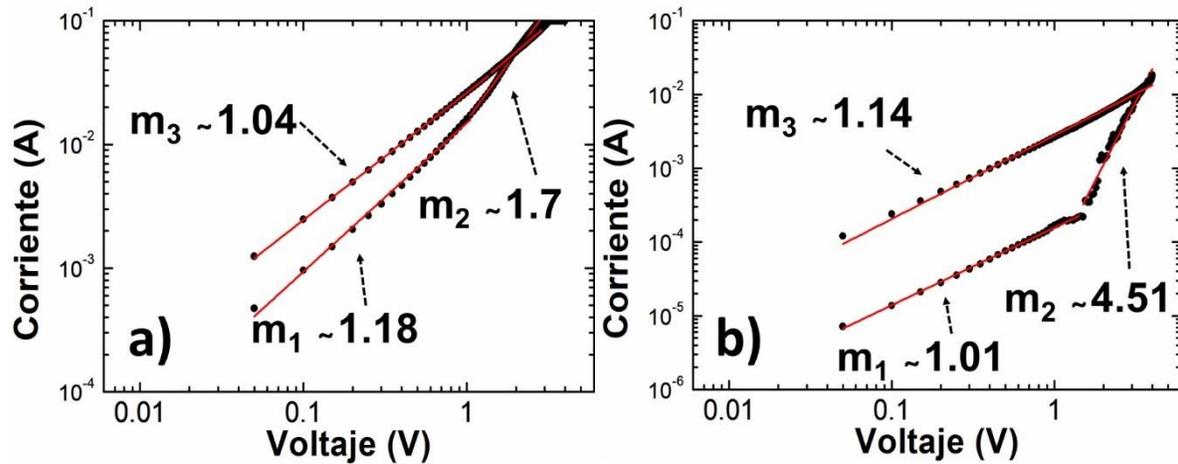


Figura 58 Gráficas Log I vs Log V de los dispositivos a) Al/PVA-HD+f-CNT/Al y b) Al/PVA-LD+f-CNT/Al con 3% en peso de f-CNT.

Adicionalmente, observamos que los estados ON de ambos tipos de memorias muestran un máximo en la corriente eléctrica, con una diferencia de casi un orden de magnitud. A partir de estos resultados, observamos que las pendientes de las curvas log I vs log V para los estados OFF y ON son completamente diferentes para ambos tipos de dispositivos; esta diferencia se debe a la estructura química de las matrices poliméricas y, por tanto, a cómo éstas interactúan con los f-CNT.

La presencia de grupos funcionales de oxígeno en la superficie de los f-CNT facilita una mejor dispersión de estos CNT en la matriz de PVA; sin embargo, la interacción entre PVA con diferentes grados de hidrólisis con los f-CNT es responsable de las diferencias en los comportamientos eléctricos.

Finalmente, se midió la estabilidad de los estados ON y OFF para ambos tipos de dispositivos de memoria. Primero, el estado OFF fue leído por el equipo de pulsos a +1V por 10^3 veces. Después de eso, se aplicó un voltaje de barrido de polarización negativa (0 a 4 V) para cambiar el dispositivo al estado ON, posteriormente, el

estado ON se leyó 103 veces mediante la aplicación de un pulso de +1V. Podemos observar en la figura 61 que los dispositivos Al/PVA-HD+f-CNT/Al (Figura 61a) y Al/PVA-LD+f-CNT/Al (Figura 61b) con 5% en peso de f-CNT mostraron una excelente estabilidad.

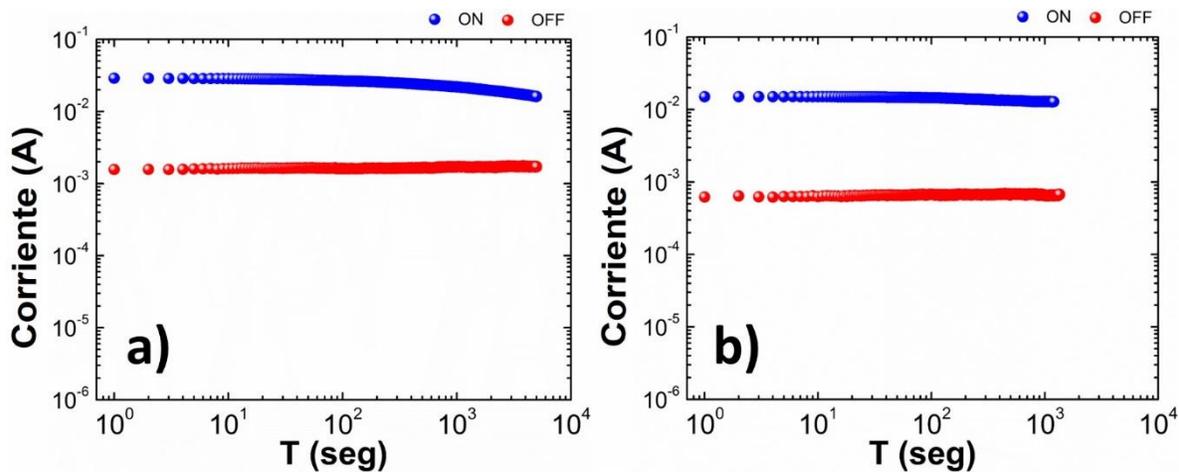


Figura 59 Tiempo de retención de los estados ON y OFF, voltaje de lectura de 1 V, de los dispositivos a) Al/PVA-HD+f-CNT/Al y b) Al/PVA-LD+f-CNT/Al con 5% en peso de f-CNT.

CAPÍTULO 4

4 CONCLUSIONES

En resumen, se utilizaron compuestos de PVA+f-CNT para la fabricación de memorias orgánicas resistivas. Los f-CNT se sintetizaron utilizando una mezcla de reacción de xileno:etanol (1:0.8 v/v) y, debido al entorno altamente oxidativo durante el proceso de síntesis, los f-CNT mostraron una gran cantidad de defectos, así como grupos oxigenados anclados en su superficie. Estos f-CNTs se embebieron en matrices de PVA-HD (con alto grado de hidrólisis) y PVA-LD (con bajo grado de hidrólisis), presentando diferentes cantidades de grupos acetato sin reaccionar. Los defectos y los grupos funcionales anclados en los f-CNTs mostraron diferentes interacciones con los grupos funcionales presentes en las matrices de PVA, con diferentes grados de hidrólisis y, en consecuencia, los espesores, la morfología de las películas y las propiedades eléctricas de los dispositivos de memorias resistivas orgánicas presentaron comportamientos eléctricos completamente diferentes. Por lo tanto, a partir de nuestros resultados, podemos concluir que los polímeros utilizados para incrustar las nanoestructuras de carbono pueden desempeñar un papel activo en las propiedades eléctricas de las memorias fabricadas y no solo actúan como anfitriones de los materiales activos.

REFERENCIAS

1. Banerjee, W. Challenges and applications of emerging nonvolatile memory devices. *Electron.* **9**, 1–24 (2020).
2. Hwang, B. & Lee, J. S. Recent Advances in Memory Devices with Hybrid Materials. *Adv. Electron. Mater.* **5**, 1–22 (2019).
3. Slesazeck, S. & Mikolajick, T. Nanoscale resistive switching memory devices: A review. *Nanotechnology* **30**, (2019).
4. Chung, A., Deen, J., Lee, J. S. & Meyyappan, M. Topical review nanoscale memory devices. *Nanotechnology* **21**, (2010).
5. Bhutta, M. K. S., Omar, A. & Yang, X. Electronic Waste: A Growing Concern in Today's Environment. *Econ. Res. Int.* **2011**, 1–8 (2011).
6. Qi, Y. *et al.* A nonvolatile organic resistive switching memory based on lotus leaves. *Chem. Phys.* **516**, 168–174 (2019).
7. Sun, B. *et al.* An organic nonvolatile resistive switching memory device fabricated with natural pectin from fruit peel. *Org. Electron.* **42**, 181–186 (2017).
8. Chang, Y. C., Lee, C. J., Wang, L. W. & Wang, Y. H. Air-stable gelatin composite memory devices on a paper substrate. *Org. Electron.* **65**, 77–81 (2019).
9. Ávila-Niño, J. A. *et al.* Nonvolatile write-once-read-many-times memory device with functionalized-nanoshells/PEDOT:PSS nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **176**, 462–466 (2011).
10. Seo, S., Yoon, Y., Lee, J., Park, Y. & Lee, H. Nitrogen-doped partially reduced graphene oxide rewritable nonvolatile memory. *ACS Nano* **7**, 3607–3615 (2013).
11. Jeong, H. Y. *et al.* Graphene oxide thin films for flexible nonvolatile memory applications. *Nano Lett.* **10**, 4381–4386 (2010).

12. Liu, G. *et al.* Electrical Conductance Tuning and Bistable Switching in Poly(N- vinylcarbazole)-Carbon Nanotube Composite Films. *ACS Nano* **3**, 1929–1937 (2009).
13. Ávila-Niño, J. A. *et al.* Organic low voltage rewritable memory device based on PEDOT:PSS/f-MWCNTs thin film. *Org. Electron.* **13**, 2582–2588 (2012).
14. Rosales-Gallegos, I., Ávila-Niño, J. A., Hernández-Arriaga, D., Reyes-Reyes, M. & López-Sandoval, R. Flexible rewritable organic memory devices using nitrogen-doped CNTs/PEDOT:PSS composites. *Org. Electron.* **45**, 159–168 (2017).
15. Yu, B. *et al.* The electrolyte switchable solubility of multi-walled carbon nanotube/ionic liquid (MWCNT/IL) hybrids. *Chem. Commun.* 2356–2358 (2006) doi:10.1039/b603878f.
16. Cho, K. Y. *et al.* Rational design of multi-amphiphilic polymer compatibilizers: Versatile solubility and hybridization of noncovalently functionalized CNT nanocomposites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 9841–9850 (2015).
17. Segura-Cardenas, E., Reyes-Reyes, M. & López-Sandoval, R. Effects of varying the content of alcohol in the reaction mixture on the graphitization of MWCNTs and their surface functionalization. *J. Phys. Chem. C* **116**, 9783–9792 (2012).
18. Zhang, D., Du, G. & Chen, J. Enhancement of PVA-Degrading Enzyme Production by the Application of pH Control Strategy. **22**, 220–225 (2012).
19. Chaouat, B. M., Visage, C. Le, Baille, W. E. & Escoubet, B. A Novel Cross-linked Poly (vinyl alcohol) (PVA) for Vascular Grafts **. 2855–2861 (2008) doi:10.1002/adfm.200701261.
20. Paradossi, G., Cavalieri, F., Chiessi, E., Spagnoli, C. & Cowman, M. K. Poly (vinyl alcohol) as versatile biomaterial for potential biomedical applications. **4**, 687–691 (2003).
21. Sun, Y., Lu, J., Ai, C. & Wen, D. Nonvolatile memory devices based on

- poly(vinyl alcohol) + graphene oxide hybrid composites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 11341–11347 (2016).
22. Ávila-Niño, J. A., Reyes-Reyes, M., Núñez-Olvera, O. & López-Sandoval, R. A simple method for fabrication of antifuse WORM memories. *Appl. Surf. Sci.* **454**, 256–261 (2018).
 23. Chandrakishore, S. & Pandurangan, A. Facile synthesis of carbon nanotubes and their use in the fabrication of resistive switching memory devices. *RSC Adv.* **4**, 9905–9911 (2014).
 24. Meng, L. *et al.* Nonvolatile memory devices based on carbon nano-dot doped poly(vinyl alcohol) composites with low operation voltage and high ON/OFF ratio. *RSC Adv.* **5**, 26886–26890 (2015).
 25. Stalling, W. *C O M P U T E R O R G A N I Z A T I O N A N D A R C H I T E C T U R E D E S I G N I N G F O R P E R F O R M A N C E*. (PEARSON, 2010).
 26. Zhang, B., Chen, Y., Neoh, K. & Kang, E. *Organic Electronic Memory Devices*. *Organic Electronic Memory Devices* (The Royal Society of Chemistry, 2015). doi:10.1039/9781782621164-00001.
 27. Ling, Q. D. *et al.* Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms. *Prog. Polym. Sci.* **33**, 917–978 (2008).
 28. Wang, L., Yang, C. & Wen, J. Physical Principles and Current Status of Emerging Non-Volatile Solid State Memories. **11**, 505–543 (2015).
 29. Galatsis, K. *et al.* Emerging memory devices. *IEEE Circuits Devices Mag.* **22**, 12–21 (2008).
 30. Kim, S. & Lee, J. Flexible Organic Transistor Memory Devices. 2884–2890 (2010) doi:10.1021/nl1009662.
 31. Ni, Y., Wang, Y. & Xu, W. Recent Process of Flexible Transistor-Structured Memory. **2**, 1–23 (2021).
 32. Marinella, M. The Future of Memory. *2013 IEEE Aerosp. Conf.* 1–11 (2013)

doi:10.1109/AERO.2013.6507427.

33. Cho, B., Song, S., Ji, Y., Kim, T. & Lee, T. Organic Resistive Memory Devices : Performance Enhancement , Integration , and Advanced Architectures. 2806–2829 (2011) doi:10.1002/adfm.201100686.
34. Zhang, B. I. N., Chen, Y. U., Neoh, K. & Kang, E. *Organic Electronic Memory Devices*. (2016).
35. Pan, F. *et al.* mechanisms and challenges. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **20**, 1–15 (2010).
36. Liu, J. *et al.* A Robust Nonvolatile Resistive Memory Device Based on a Freestanding Ultrathin 2D Imine Polymer Film. **1902264**, 1–7 (2019).
37. Verbakel, F. *Resistive switching in polymer-metal oxide diodes for electronic memory applications*. vol. 1 (2023).
38. Yuan, L., Liu, S., Chen, W., Fan, F. & Liu, G. Organic Memory and Memristors : From Mechanisms , Materials to Devices. **2100432**, 1–35 (2021).
39. Zhang, Q. *et al.* Ternary Flexible Electro-resistive Memory Device based on Small Molecules. 1624–1630 (2016) doi:10.1002/asia.201600304.
40. Lin, W., Liu, S., Gong, T., Zhao, Q. & Huang, W. Polymer-Based Resistive Memory Materials and Devices. 570–606 (2014) doi:10.1002/adma.201302637.
41. Yoo, E. J. *et al.* Resistive Switching Behavior in Organic – Inorganic Hybrid $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ Perovskite for Resistive Random Access Memory Devices. 6170–6175 (2015) doi:10.1002/adma.201502889.
42. Shan, Y. *et al.* devices based on hybrid organic – inorganic. 23837–23846 (2018) doi:10.1039/c8cp03945c.
43. Lim, E. W. & Ismail, R. Conduction Mechanism of Valence Change Resistive Switching Memory: A Survey. 586–613 (2015)

doi:10.3390/electronics4030586.

44. Tantraporn, W. SCHOTTKY EMISSION THROUGH THIN INSULATING FILMS I , I ,. **8**, 1–2 (1962).
45. You, A., Be, M. A. Y. & In, I. Unified analytic model of direct and Fowler – Nordheim tunnel currents through ultrathin. **3580**, 20–23 (2011).
46. Effect, T. T. P. The Poole-Frenkel Effect with Compensation Present. **5600**, (2015).
47. Takeshita, S. Modeling of Space-Charge-Limited Current Injection Incorporating an Advanced Model of the Poole-Frenkel Effect. *Thesis* 173 (2008).
48. Yang, J. J. *et al.* Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 429–433 (2008).
49. Yang, J. J., Strukov, D. B. & Stewart, D. R. Memristive devices for computing. *Nat. Nanotechnol.* **8**, 13–24 (2013).
50. Lin, H., Pei, Z., Chan, Y. & Member, S. Carrier Transport Mechanism in a Nanoparticle-Incorporated Organic Bistable Memory Device. **28**, 569–571 (2007).
51. Chih, B., Chu, W., Ouyang, J. & Tseng, J. Organic Donor \pm Acceptor System Exhibiting Electrical Bistability for Use in Memory Devices **. (2005) doi:10.1002/adma.200500225.
52. Lu, J. trapping in ion-doped polymers to achieve ternary. 7883–7889 (2013) doi:10.1039/c3tc31759e.
53. Oxley, D. P. ELECTROFORMING , SWITCHING AND MEMORY EFFECTS IN OXIDE THIN FILMS. **3**, 217–224 (1977).
54. Mechanics, E. & Engineering, M. S. Electroforming Process and Application to Micro/Macro Manufacturing. **2**, 1–16.
55. Wang, Z., Zeng, F., Yang, J., Chen, C. & Pan, F. Resistive Switching

Induced by Metallic Filaments Formation through Poly(3,4-ethylene-dioxythiophene):Poly(styrenesulfonate). (2012).

56. Liu, Y. *et al.* Fabrication of polymer composite films with carbon composite nano fibers doped MWNTs-OH for multilevel memory device application. **156**, 252–258 (2019).
57. Yingtao, L. I. *et al.* An overview of resistive random access memory devices. **56**, 3072–3078 (2011).
58. Paul, A. D., Biswas, S., Dalal, A., Mondal, A. & Mahapatra, R. Impact of Stack Engineering on HfO_x / Al : HfO_x-Based Flexible Resistive Memory Devices and Its Synaptic Characteristics. *IEEE Trans. Electron Devices* **69**, 1842–1848 (2022).
59. Ji, X. *et al.* Biodegradable and Flexible Resistive Memory for Transient Electronics. (2018) doi:10.1021/acs.jpcc.8b03075.
60. Yao, J. *et al.* devices from silicon oxide and graphene. *Nat. Commun.* (2012) doi:10.1038/ncomms2110.
61. Sebastian, A., Le Gallo, M., Khaddam-Aljameh, R. & Eleftheriou, E. Memory devices and applications for in-memory computing. *Nat. Nanotechnol.* **15**, 529–544 (2020).
62. Moore, G. E. Moore's Law at 40. *Electrochem. Soc. Interface* **14**, 18–19 (2005).
63. Balde, C. P., Forti, V., Gray, V., Kuehr, R. & Stegmann, P. *The global e-waste monitor 2017. United Nations University* (2017). doi:10.1016/j.proci.2014.05.148.
64. Gavilán García, A. *et al.* Diagnóstico De La Situación De Los Residuos Electrónicos En México. 1–8 (2010).
65. Hsissou, R. *et al.* Polymer composite materials: A comprehensive review. *Compos. Struct.* **262**, 0–3 (2021).

66. Han, W. B., Yang, S. M., Rajaram, K. & Hwang, S. W. Materials and Fabrication Strategies for Biocompatible and Biodegradable Conductive Polymer Composites toward Bio-Integrated Electronic Systems. *Adv. Sustain. Syst.* **6**, 1–17 (2022).
67. Chandra, R. & Rustgi, R. Pergamon BIODEGRADABLE POLYMERS. *Science (80-.)*. **23**, 1273–1335 (1998).
68. Alcohol, P. Clariant.
69. Gaaz, T. S. *et al.* Properties and applications of polyvinyl alcohol, halloysite nanotubes and their nanocomposites. *Molecules* **20**, 22833–22847 (2015).
70. Ebbesen, T. W. Carbon nanotubes. *Nanosci. Technol.* **5**, 7–43 (2013).
71. Vajtai, R. *Springer handbook of nanomaterials. Springer Handbook of Nanomaterials* (2013). doi:10.1007/978-3-642-20595-8.
72. Hirlekar, R., Yamagar, M., Garse, H., Mohit, V. & Kadam, V. Carbon nanotubes and its applications: A review. *Asian J. Pharm. Clin. Res.* **2**, 17–27 (2009).
73. Bilalis, P., Katsigiannopoulos, D., Avgeropoulos, A. & Sakellariou, G. Non-covalent functionalization of carbon nanotubes with polymers. *RSC Adv.* **4**, 2911–2934 (2014).
74. Karimi, M. *et al.* Carbon nanotubes part I: Preparation of a novel and versatile drug-delivery vehicle. *Expert Opin. Drug Deliv.* **12**, 1071–1087 (2015).
75. Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R. & Pöschl, U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon N. Y.* **43**, 1731–1742 (2005).
76. Cañado, L. G. *et al.* General equation for the determination of the crystallite size l_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 1–4 (2006).

77. Botello-Méndez, A. *et al.* Controlling the dimensions, reactivity and crystallinity of multiwalled carbon nanotubes using low ethanol concentrations. *Chem. Phys. Lett.* **453**, 55–61 (2008).
78. Reyes-Reyes, M. *et al.* Efficient encapsulation of gaseous nitrogen inside carbon nanotubes with bamboo-like structure using aerosol thermolysis. *Chem. Phys. Lett.* **396**, 167–173 (2004).
79. Tovar-Martinez, E. *et al.* Synthesis of carbon nano-onions doped with nitrogen using spray pyrolysis. *Carbon N. Y.* **140**, 171–181 (2018).
80. Cabrera-Salazar, J. V., Tovar-Martínez, E., Reyes-Reyes, M. & López-Sandoval, R. Formation and trapping of CO₂ due to the decomposition of amide solvents during the chemical reduction of graphene oxide by using the solvothermal method. *Diam. Relat. Mater.* **108**, 107966 (2020).
81. Eigler, S., Dotzer, C., Hirsch, A., Enzelberger, M. & Müller, P. Formation and decomposition of CO₂ intercalated graphene oxide. *Chem. Mater.* **24**, 1276–1282 (2012).
82. Hmar, J. J. L. Flexible resistive switching bistable memory devices using ZnO nanoparticles embedded in polyvinyl alcohol (PVA) matrix and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS). *RSC Adv.* **8**, 20423–20433 (2018).
83. Pham, N. K. *et al.* Comprehensive resistive switching behavior of hybrid polyvinyl alcohol and TiO₂ nanotube nanocomposites identified by combining experimental and density functional theory studies. *J. Mater. Chem. C* **6**, 1971–1979 (2018).
84. Maheswari, G., Williams, Rv. & Professor, A. FT-IR, UV, Molecular Structure, MESP, NBO, HOMO-LUMO Investigation and Modeling of Oligomers of Polyvinyl Alcohol for Dye-Sensitized Solar Cell Application: a DFT Approach. *Int. J. Res. Anal. Rev.* **6**, 513–528 (2019).
85. Bergin, S. D. *et al.* Towards solutions of single-walled carbon nanotubes in

- common solvents. *Adv. Mater.* **20**, 1876–1881 (2008).
86. Zhang, Y., Zhu, P. C. & Edgren, D. Crosslinking reaction of poly(vinyl alcohol) with glyoxal. *J. Polym. Res.* **17**, 725–730 (2010).
 87. Jackson, R. L. Lubrication. *Handb. Lubr. Tribol. Vol. II Theory Des. Second Ed.* **123**, 14-1-14–14 (2012).
 88. Nimrodh Ananth, A., Umapathy, S., Sophia, J., Mathavan, T. & Mangalaraj, D. On the optical and thermal properties of in situ/ex situ reduced Ag NP's/PVA composites and its role as a simple SPR-based protein sensor. *Appl. Nanosci.* **1**, 87–96 (2011).
 89. Lampert, M. A. Simplified theory of space-charge-limited currents in an insulator with traps. *Phys. Rev.* **103**, 1648–1656 (1956).
 90. Rose, A. Space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect. *Phys. Rev.* **97**, 1538–1544 (1955).

ANEXOS

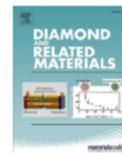
Diamond & Related Materials 121 (2022) 108720



Contents lists available at ScienceDirect

Diamond & Related Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/diamond



The effect of the PVA hydrolysis degree on the electrical properties of organic resistive memories based on PVA + CNT composites

B. Portillo-Rodríguez^{a,b}, J.D. Sánchez-Vásquez^{a,b}, M. Reyes-Reyes^b, R. López-Sandoval^{a,*}

^a Advanced Materials Department, IPICYT, Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4a sección, San Luis Potosí 78216, Mexico

^b Instituto de Investigación en Comunicación Óptica, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Álvaro Obregón 64, San Luis Potosí 78000, Mexico



J Mater Sci: Mater Electron (2022) 33:14910–14926



Resistive organic memory devices based on nitrogen-doped CNTs/PSS composites

J. D. Sánchez-Vásquez^{1,2}, B. Portillo-Rodríguez^{1,2}, E. Tovar-Martínez^{1,2}, M. Reyes-Reyes², and R. López-Sandoval^{1,*} 

¹ Advanced Materials Department, IPICYT, Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4a sección, San Luis Potosí 78216, Mexico

² Instituto de Investigación en Comunicación Óptica, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Álvaro Obregón 64, San Luis Potosí 78000, Mexico