



---

INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA  
DIVISIÓN DE MATERIALES AVANZADOS

Caracterización y Estudio de  
Dispositivos de Memoria Orgánicos

TESIS QUE PRESENTA  
**M.C. ALAN OSIRIS SUSTAITA NARVÁEZ**

PARA OBTENER EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS APLICADAS**

EN LA OPCIÓN DE  
**CIENCIA DE MATERIALES**

DIRECTOR DE LA TESIS:  
**DR. ROMÁN LÓPEZ SANDOVAL**

San Luis Potos, S.L.P.,

Enero del 2015





## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Caracterización y Estudio de Dispositivos de Memoria Orgánicos**” presentada para obtener el Grado de Doctor en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencia de Materiales fue elaborada por **Alan Osiris Sustaita Narváez** y aprobada el **veintitrés de enero del dos mil quince** 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**  
Directores de la tesis

**Dr. Armando Encinas Oropesa**  
Miembro del Comité Tutorial

**Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz**  
Miembro del Comité Tutorial

**Dr. José Luis Sánchez Llamazares**  
Miembro del Comité Tutorial



# Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 002 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencia de Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 23 días del mes de enero del año 2015, se reunió a las 17:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

<b>Dr. Román López Sandoval</b>	<b>Presidente</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz</b>	<b>Secretario</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Armando Encinas Oropesa</b>	<b>Sinodal externo</b>	<b>UASLP</b>
<b>Dr. José Luis Sánchez Llamazares</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**DOCTOR EN CIENCIAS APLICADAS  
EN LA OPCIÓN DE CIENCIA DE MATERIALES**

sustentó el C.

**Alan Osiris Sustaita Narváz**

sobre la Tesis intitulada:

*Caracterización y Estudio de Dispositivos de Memoria Orgánicos*

que se desarrolló bajo la dirección de

**Dr. Román López Sandoval**

El Jurado, después de deliberar, determinó

**APROBARLO**

Dándose por terminado el acto a las 19:12 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 23 días del mes de enero de 2015.

**Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado

**Dr. Marcial Bonilla Marín**  
Secretario Académico



# Resumen

Los dispositivos electrónicos orgánicos en particular las memorias orgánicas, ofrecen posibilidades de producción mucho más económicas que las que se encuentran actualmente en el mercado. Hay muchas incógnitas y ambigüedades sobre los mecanismos físicos y químicos responsables de los cambios en la conductividad limitando el desarrollo de los dispositivos de memoria poliméricos (PMDs), los cuales se dividen en varias arquitecturas.

En este trabajo se presentará la construcción de PMDs no volátiles utilizando principalmente dos arquitecturas metal-aislante-metal y metal-semiconductor-metal, fabricados con electrodos metálicos basados en composites de materiales avanzados (nanoestructuras de carbono funcionalizadas) dispersos en matrices poliméricas aislantes y semiconductoras; detallado esto en el segundo capítulo. Los dispositivos mostraron comportamientos de memoria a partir de las mediciones de curvas eléctricas  $I-V$ , de una escritura-muchas lecturas (WORM) y regrabable con ciclos de escritura-lectura-borrado-lectura (WRER) funcionando ambos a bajos potenciales eléctricos.

Los dispositivos basados en películas con polímeros aislantes de poli(metil metacrilato) y poli(estireno) denotaron memorias irreversibles del tipo WORM, presentando distintos comportamientos eléctricos dependiendo del espesor empleado, variándose de 7.5 hasta 300 nm. También presentaron bajos potenciales eléctricos de transición ( $V_{th}$ ), aproximadamente 2 V y razones de corriente ( $I_{ON}/I_{OFF}$ ), mayores que  $10^2$ . Atribuyendo el efecto memoria a la formación de filamentos, que son incursiones de partículas metálicas provenientes de los electrodos de aluminio.

En el cuarto capítulo de la tesis se demuestra nuevamente la construcción de memorias WORM basandose en composites de nanoestructuras esféricas rodeadas de carbono funcionalizadas y esferas de carbono funcionalizadas embebidas ambas en poli(vinil fenol). De las cuales las primeras nanoestructuras presentaron mejor dispersión, resultado películas más homogéneas. Los dispositivos requieren  $V_{th}$  de 2 V a 4 V, dependiendo del electrodo utilizado (Al, Au o In), sin embargo quien demostró superior rendimiento eléctrico fue el dispositivo con electrodos de Al teniendo una  $I_{ON}/I_{OFF}$  de  $4.6 \times 10^6$ , una alta razón en comparación con las reportadas hasta el momento.

Fue demostrado también el comportamiento de memoria no volátil biestable regrabable observado en dispositivos basados en un compuesto de nanotubos multicapa funcionalizados (f-MWCNTs) dispersados en el poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(sulfonato de estireno) polímero semiconductor, depositado sobre sustratos con óxido de indio–estaño. Los dispositivos funcionan con pequeñas cantidades de f-MWCNTs,  $\leq 0.01$  wt. %, suficientes para poder observar el efecto de memoria biestable regrabable y obtener resultados reproducibles. Teniendo como principal resultado aplicaciones de potenciales eléctricos muy bajos para el  $V_{th}$ , de 0.1 V a 0.6 V. El trabajo demostró la relevancia en conjunto del  $Al_2O_3$ , f-MWCNTs y del polímero para obtener memorias biestables regrabables, obteniendo más de 550 ciclos WRER en este último capítulo.

# Índice general

0.1. Participación en congreso y estancia . . . . .	1
0.2. Publicaciones . . . . .	1
<b>1. Introducción</b>	<b>3</b>
1.1. Dispositivos de memoria orgánicos . . . . .	3
1.2. Características de las memorias orgánicas . . . . .	4
1.3. Arquitectura de dispositivos de memoria orgánicos . . . . .	10
1.4. Propiedades eléctricas de Metal-Molécula . . . . .	17
<b>Bibliografía</b>	<b>21</b>
<b>2. Materiales y Métodos de Caracterización</b>	<b>27</b>
2.1. Materiales utilizados . . . . .	27
2.1.1. Poli(estireno) (PS) y poli(metil metacrilato) (PMMA) . . . . .	27
2.1.2. Polímero poli(vinil fenol)(PVP) . . . . .	28
2.1.3. Polímero semiconductor orgánico PEDOT:PSS . . . . .	29
2.1.4. Nanocasacaras de carbono . . . . .	30
2.1.5. Nanotubos de carbono multicapa . . . . .	31
2.2. Preparación de dispositivos de memoria orgánicos . . . . .	32
2.3. Mediciones eléctricas mediante curvas $I-V$ . . . . .	34
<b>Bibliografía</b>	<b>35</b>

<b>3. Memorias Orgánicas WORM basadas en Películas Poliméricas Aislantes</b>	<b>38</b>
3.1. Introducción . . . . .	38
3.2. Método experimental . . . . .	40
3.3. Resultados y discusión . . . . .	42
3.4. Conclusiones . . . . .	55
<b>Bibliografía</b>	<b>56</b>
<b>4. Memorias Orgánicas WORM con Nanoestructuras Esféricas de Carbono en PVP</b>	<b>60</b>
4.1. Introducción . . . . .	60
4.2. Método experimental . . . . .	61
4.3. Resultados y discusión . . . . .	64
4.4. Conclusiones . . . . .	71
<b>Bibliografía</b>	<b>72</b>
<b>5. Memorias Orgánicas Regrabables de bajo Voltaje basadas en PEDOT:PSS/f-MWCNTs</b>	<b>75</b>
5.1. Introducción . . . . .	75
5.2. Método experimental . . . . .	77
5.3. Resultados y discusión . . . . .	78
5.4. Conclusiones . . . . .	86
<b>Bibliografía</b>	<b>88</b>
<b>A. Densidad de corriente</b>	<b>90</b>

# Índice de figuras

1.1.	Estructura de un dispositivo de memoria resistiva. . . . .	5
1.2.	Estructura de un dispositivo de memoria molecular . . . . .	6
1.3.	Estructura de un dispositivo de memoria polimérica . . . . .	6
1.4.	Tipos de memoria, clasificaciones y ejemplos inorgánicos . . . . .	7
1.5.	Funcionamiento de una memoria a) WORM y b) regrabable biestable . . . . .	8
1.6.	Curvas $I-V$ de dispositivos de memoria orgánicos comunes . . . . .	9
1.7.	Ilustración de los parámetros obtenidos a partir de la curva $I-V$ . . . . .	10
1.8.	Arquitecturas utilizadas en los OMDs.. . . . .	11
1.9.	Ilustración de a) filamentos de carbono y b) de filamentos metálicos <sup>[17]</sup> . . . . .	12
1.10.	Curva $I-V$ para el dispositivo Al/PEDOT:PSS/Al <sup>[54]</sup> . . . . .	13
1.11.	Esquema del funcionamiento de memoria en la molécula PVK-C <sub>60</sub> <sup>[55]</sup> . . . . .	14
1.12.	Representación esquemática de los enlaces $\sigma$ entre dos átomos de carbono . . . . .	17
1.13.	Representación esquemática del doble enlace entre dos átomos de carbono . . . . .	18
1.14.	(a) Anillo bencénico. (b) Representación de los orbitales $\pi$ <sup>[72]</sup> . . . . .	19
2.1.	Estructuras moleculares de a) PS y b) PMMA . . . . .	27
2.2.	Fórmula estructural (a) PVP; (b) MEPG; (c) PMF . . . . .	28
2.3.	Estructura de red del PVP (cross-linker). . . . .	28
2.4.	Estructura química del PEDOT:PSS. . . . .	29
2.5.	Esquemas de las distintas variedades de CNS encontradas hasta el momento . . . . .	31
2.6.	Geometría de nanotubos de carbono de acuerdo a su reactividad química . . . . .	32
2.7.	Esquema representativo del proceso de deposición . . . . .	33
2.8.	Esquema representativo del proceso de medición. . . . .	34



3.1.	Diagrama esquemático del dispositivo de memoria del tipo MIM . . . . .	41
3.2.	Curvas $I-V$ de los dispositivos Al/PMMA/Al para espesores . . . . .	44
3.3.	(a) Comparación de (a) Dispositivo de Al/PMMA(22 nm)/Al . . . . .	46
3.4.	Curvas $I-V$ para los dispositivos Al/PS/Al . . . . .	47
3.5.	Imágenes AFM para películas de PMMA de (a) 9 nm y (b) 14 nm . . . . .	48
3.6.	Imágenes de SEM que muestran a) la superficie del polímero PMMA; b) .	50
3.7.	Curva $I-V$ del dispositivo Al/PMMA(22 nm)/Al donde se muestran tres . .	52
3.8.	Respuestas $I-V$ para el dispositivo Al/ PMMA(17 nm)/ Al en función con .	54
4.1.	Estructura del dispositivo de memoria Al/c-PVP+(f-CNSs o f-CSs)/Al . .	63
4.2.	Imagen TEM de las CSs . . . . .	64
4.3.	Espectro Raman e imagen TEM de las f-CNSs. . . . .	65
4.4.	Imagen confocal de las películas preparadas con: a) 0.1 w/w% de f-CNSs y;	66
4.5.	Caracterizaciones eléctricas de: a) dispositivo Al/c-PVP+f-CNS/Al y; b) .	67
4.6.	Caracterizaciones eléctricas del dispositivo Al/c-PVP/Al . . . . .	68
4.7.	Curvas $I-V$ de: a) dispositivo Al/c-PVP+f-CNS/Al; b) . . . . .	70
4.8.	Estabilidad de los estados de conductividad $ON$ y $OFF$ del dispositivo . . .	71
5.1.	Estructura del dispositivo de memoria orgánica . . . . .	77
5.2.	Curva característica $I-V$ , la cual ilustra un comportamiento óhmico . . . .	79
5.3.	Micrografías del electrodo superior del dispositivo . . . . .	80
5.4.	Curvas características $I-V$ de: (a) dispositivo . . . . .	81
5.5.	Ciclos WRER con periodos de 12 s del dispositivo . . . . .	82
5.6.	Caracterización de la estabilidad eléctrica del dispositivo . . . . .	83
5.7.	Curvas características $I-V$ de los dispositivos . . . . .	84
5.8.	$V_{th}$ (a) razón de corriente $I_{ON}/I_{OFF}$ . . . . .	85
A.1.	Interface MIM para metales con similar función de trabajo . . . . .	90

# Índice de tablas

3.1. Respuestas obtenidas para los dispositivos Al/PMMA/Al . . . . .	41
5.1. Concentración wt.% de los f-MWCNTs del composito en las películas . . .	78

# Lista de Abreviaturas

MIM	Metal-Insulator-Metal (Metal-Aislante-Metal)
OMDs	Organic Memories Devices (Dispositivos de memoria orgánicos)
PMDs	Polymer Memories Devices (Dispositivos de memoria orgánicos)
ON	High conductivity state (Estado de alta conductividad o baja resistencia)
OFF	Low conductivity state (Estado de baja conductividad o alta resistencia)
WORM	Write once read many times (Siglas de: memoria que se grava una vez y se lee muchas veces)
NDR	Negative Differential Resistance (Resistencia diferencial negativa)
WRER	Write, Read, Eraser, Read (Siglas de ciclo: escritura, lectura, borrado, lectura)
DRAM	Dynamic Random Access Memory (memorias de acceso aleatorio dinámico)
ROM	Read Only Memory (Memoria de solo lectura)
HDD	Hard Disc Drive (discos duros)
HOMO	High Occupied Molecular Orbital (Orbital molecular más alto ocupado)
LUMO	Low Unoccupied Molecular Orbital (Orbital molecular más bajo desocupado)
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno:Poli(sulfonato de estireno)
PMMA	Poli(metil metacrilato)
PS	Poli(estireno)
PVK	Poli(vinil carbazol)
PVA	Poli(vinil alcohol)
PVP	Poli(vinil fenol)
MEPG	Monometil éter de propileno glicol
PMF	Poli(melamina-co-formaldeído)
CVD	Chemical vapor deposition (Deposición química de vapor)

# Lista de Abreviaturas

CNT	Carbon Nanotube (Nanotubo de carbono)
SWCNTs	Single Walled Carbon Nanotubes (Nanotubos de carbono de una sola capa)
MWCNTs	Multiwalled Carbon Nanotubes (Nanotubos de carbono multicapa)
f-MWCNTs	Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes (Nanotubos de carbono multicapa funcionalizados)
CNS	Carbon Nanoshells (Nanocáscaras de carbono)
CS	Carbon Spheres (Esferas de carbono)
f-CNSs	Functionalized Carbon Nanoshells (Nanocáscaras de carbono funcionalizadas)
f-CSs	Functionalized Carbon Spheres (Esferas de carbono funcionalizadas)
N-CNSs	Nitrogen Carbon Nanotubes (Nanotubos multicapa de carbono dopados con nitrógeno)
B-CSs	Boro Carbon Nanotubes (Nanotubos multicapa de carbono dopados con boro)
ITO	Indium Tin Oxide (Óxido de indio-estaño)
CVD	Chemical Vapor Deposition (Deposición química por vapores)
OLEDs	Organic Light Emissor Diodes (Diodos orgánicos emisores de luz)

---

# Información General

## 0.1. Participación en congreso y estancia

Durante el tercer semestre del Doctorado en Materiales Avanzados, se tuvo la oportunidad de participar en un congreso internacional “MXX International Materials Research Congress, Polymer and Polymer–Based Nanocomposite Materials for Energy Symposium August–2011”. Impartiendo una plática sobre “Nonvolatile organic memory device with functionalized–nanoshells/PEDOT:PSS nanocomposites”, y presentando también en la sesión de posters relacionado al mismo trabajo.

Se realizó una estancia de investigación durante el tercer año, la cual se llevó a cabo en colaboración con el Professor Ivo Alexandre Hümmelgen, Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, en la ciudad de Paraná, Curitiba, Brasil.

## 0.2. Publicaciones

Los artículos, en el periodo de la tesis doctoral, que se realizaron e indexaron en revistas internacionales fueron los siguientes:

*J. A. Avila-Niño, A. O. Sustaita, M. Reyes-Reyes, and R. López-Sandoval*, “Effect of the thickness of insulator Polymeric Films on the memory Behavior: The Case of the Polymethylmethacrylate and the Polystyrene”, *Journal of Nanotechnology* **2011**, (2011).

*J. A. Avila-Niño, E. Segura-Cardenas, A. O. Sustaita, I. Cruz-Cruz, R. López-Sandoval, M. Reyes-Reyes*, “Nonvolatile write–once–read–many times memory device with functionalized nano–shells/PEDOT:PSS nanocomposite”, *Materials Science and Engineering B* **176**, pp 462–466.

---

*José. A. Avila-Niño, Wagner S. Machado, A. O. Sustaita, E. Segura-Cardenas, M. Reyes-Reyes, R. López-Sandoval, Ivo A. Hümmelgen*, “Organic low voltage rewritable memory device based on PEDOT:PSS/f–MWCNTs thin film”, *Organic Electronics* **13**, (2012) 2582–2588.

*A. O. Sustaita, Messai A. Mamo, E. Segura-Cardenas, M. Reyes-Reyes, R. López-Sandoval, Neil J. Coville and Ivo A. Hümmelgen*, “Functionalized Spherical Carbon Nanostructure/Poly(vinylphenol) Composites for Application in Low Power Consumption Write–Once–Read–Many Times Memories”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **13**, (2013) 1–7.

*Messai A. Mamo, A. O. Sustaita, Neil J. Coville, Ivo A. Hümmelgen*, “Polymer composite of poly(vinyl phenol)–reduced graphene oxide reduced by vitamin C in low energy consuming write–once–read–many times memory devices”, *Organic Electronics* **14**, (2013) 175–181.

*Messai A. Mamo, A. O. Sustaita, Zikhona N Tetana, Neil J. Coville and Ivo A. Hümmelgen*, “Nitrogen–doped, boron–doped and undoped multiwalled carbon nanotube/polymer composites in WORM memory devices”, *Nanotechnology* **24**, (2013) 125203 (7pp).

*Messai A. Mamo, A. O. Sustaita, Neil J. Coville, Ivo A. Hümmelgen*, “Undoped, nitrogen–doped and boron–doped multiwalled carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composite as active layer in simple hydrostatic pressure sensors”, *J Mater Sci: Mater Electron*, 2013.

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Dispositivos de memoria orgánicos

Diversas configuraciones de dispositivos basados en semiconductores orgánicos y aislantes que muestran biestabilidad eléctrica, es decir la existencia de dos estados conductivos, están siendo investigadas actualmente con el objetivo de desarrollar dispositivos de memorias orgánicas baratos y con buenas propiedades eléctricas y mecánicas. En algunos de estos dispositivos construidos con la estructura metal–aislante–metal (MIM), el electrodo superior es considerado como el protagonista responsable de la biestabilidad observada [1]–[5]. Recientemente, se ha reconocido que la oxidación no intencional de los electrodos de aluminio juega un rol clave para la biestabilidad eléctrica de memorias MIM [6]. En consecuencia, se están desarrollando estrategias para utilizar el efecto de la oxidación de forma controlable, beneficiando el rendimiento del dispositivo. Verbakel et al. [7],[8] encontraron que el rendimiento del dispositivo MIM aumenta con la incursión de una capa delgada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . También encontraron que es necesario un pulso de voltaje a 15 V, para la obtención del comportamiento de memoria. Antes de ser aplicado este pulso de voltaje, el dispositivo muestra un comportamiento óhmico, de manera similar a lo observado décadas antes por Simmons y Verdeber en dispositivos de  $\text{Au}/\text{SiO}_2/\text{Al}$  [9]. Este pulso, llamado pulso de formado, ha sido asociado con una delicada ruptura de la capa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [10]. Estos resultados indican que en algunos casos la estructura de la película de óxido metálico tiene una gran relevancia en el comportamiento de las memorias.

Existen diversos trabajos de dispositivos de memorias orgánicas, algunos de ellos se basan en estructuras de carbono inmersos en una matriz polimérica [11]–[15]. Estos dispositivos presentan cambios de resistividad, dependiendo del caso, resistencia reversible o irreversible, en principio ambas son potencialmente útiles.

El potencial tecnológico de los dispositivos de memoria orgánicos, en la última década se encuentra en constante desarrollo y crecimiento debido a los dispositivos de películas orgánicas basados en la deposición mediante técnicas de bajo costo (“spin–coating”, “dip–coating” y “printing”). Por ejemplo, con estas técnicas de deposición se puede mover a lo largo en dirección del eje  $z$ , un proceso que es demasiado costoso en las tradicionales técnicas de deposición de los dispositivos semiconductores. También es posible la realización de una arquitectura simple basada en secciones de barras que determina el proceso de fabricación de las memorias orgánicas, eliminando una de las principales limitaciones que se tienen en la fabricación como ocurre en el caso de los transistores inorgánicos, reduciendo considerablemente el costo de manufactura, debido a que puede ser creada una placa flexible con una gran gama de bits en un solo paso de litografía en lugar de varios procesos. Además, para producir las arquitecturas basadas en secciones de barras el costo es bajo en comparación con los semiconductores, porque el material del sustrato para la formación de una gama de bits no necesita ser de silicio cristalino, y puede ser utilizada cualquier superficie basada en plástico. Lo anteriormente descrito abre la posibilidad de crear memorias en tres dimensiones de muy bajo costo.

## 1.2. Características de las memorias orgánicas

Es posible que los dispositivos de memoria orgánicos OMDs, sean estudiados y caracterizados, tal que, hasta el momento en literatura se pueden encontrar principalmente 3 categorías [16]:

- Dispositivos de memorias resistivas, WORM o regrabables,
- Dispositivos de memoria moleculares y
- Dispositivos de memoria poliméricos (PMDs).



## 1. Dispositivos de memoria resistivas WORM y regrabables.

Estos dispositivos ofrecen potencialmente una simple estructura, la cual también consiste en una configuración de puntos interconectados (cross-point), entre el electrodo superior e inferior, separado por un material resistivo como se muestra en la Figura A.1. Cada lugar donde se unen los electrodos superior e inferior se puede representar como un bit de datos de memoria. Dependiendo del material el cual forma la capa resistiva, el cambio puede ser de una o dos maneras cuando se aplica un potencial de voltaje al dispositivo. El primer tipo de comportamiento es cuando los electrodos están en corto circuito, dando lugar a una baja resistencia a comparación con el estado pristino (estado base), mientras que el segundo tipo actúa como un fusible quemado, dando lugar a una mayor resistencia que el estado pristino [16].

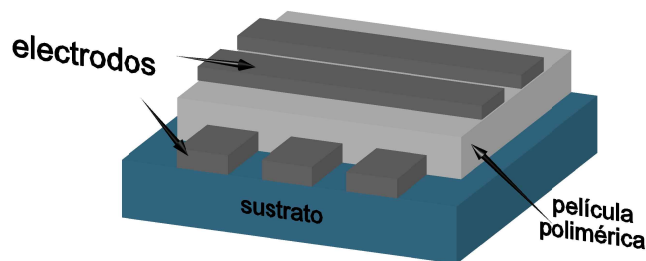


Figura 1.1: Estructura de un dispositivo de memoria resistiva.

## 2. Dispositivos de memoria moleculares.

En las memorias moleculares, se encuentra una monocapa de moléculas que se encuentra unida entre el electrodo superior e inferior, tal como se muestra en la Figura A, con las moléculas con un alto grado del ordenamiento, de modo que un extremo de la molécula está conectado eléctricamente el electrodo inferior y el extremo opuesto de la molécula se conecta con el electrodo superior. La deposición “Langmuir-Blodgett”, es la más adecuada para el depósito de la capa molecular en estos dispositivos.

Aplicando un voltaje entre los electrodos, la conductividad de las moléculas es alterada, permitiendo que los datos sean almacenados de una forma no-volátil. El proceso eléctrico puede ser reversible y los datos almacenados borrados por la aplicación de otro voltaje, al dispositivo de memoria orgánico [16].

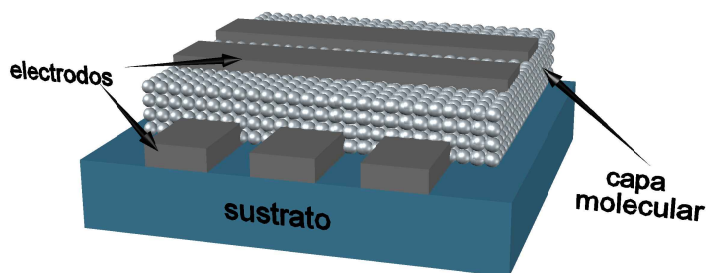


Figura 1.2: Estructura de un dispositivo de memoria molecular.

### 3. Dispositivos de Memoria Poliméricos (PMDs).

Los PMDs consisten en una capa de material orgánico, el cual se encuentra entre los electrodos del dispositivo. Sin embargo, en esta estructura, la capa orgánica consiste de una mezcla de moléculas y/o de nanopartículas deliberadamente introducidas en una matriz polimérica orgánica, como se muestra en la Figura 1.3 [16].

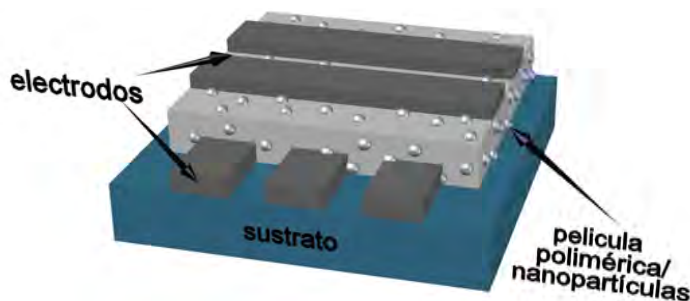


Figura 1.3: Estructura de un dispositivo de memoria polimérica.

La deposición de la capa orgánica es usualmente depositada por la técnica de spin-coating (o por dip-coating), con todos los procesos necesarios para su disolución en algún solvente o solución, que se deposita sobre el sustrato. La película delgada del material, espesor a una escala de nanómetros, es depositada sobre el electrodo inferior. Después dando lugar a la segunda deposición del electrodo superior como paso final del dispositivo. La conductividad de la capa polimérica orgánica, que es generada al aplicar un potencial eléctrico a través del dispositivo de memoria, permite la formación de un bit de datos que es almacenado.

Antes de comenzar un debate a fondo de la explicación anterior, es prudente agregar una breve descripción de la forma más simple de representar la memoria orgánica en base a su resistencia, donde se puede ver como una compuerta que asume un estado “0” (apagado) y un estado “1” (encendido), almacenando este último estado.

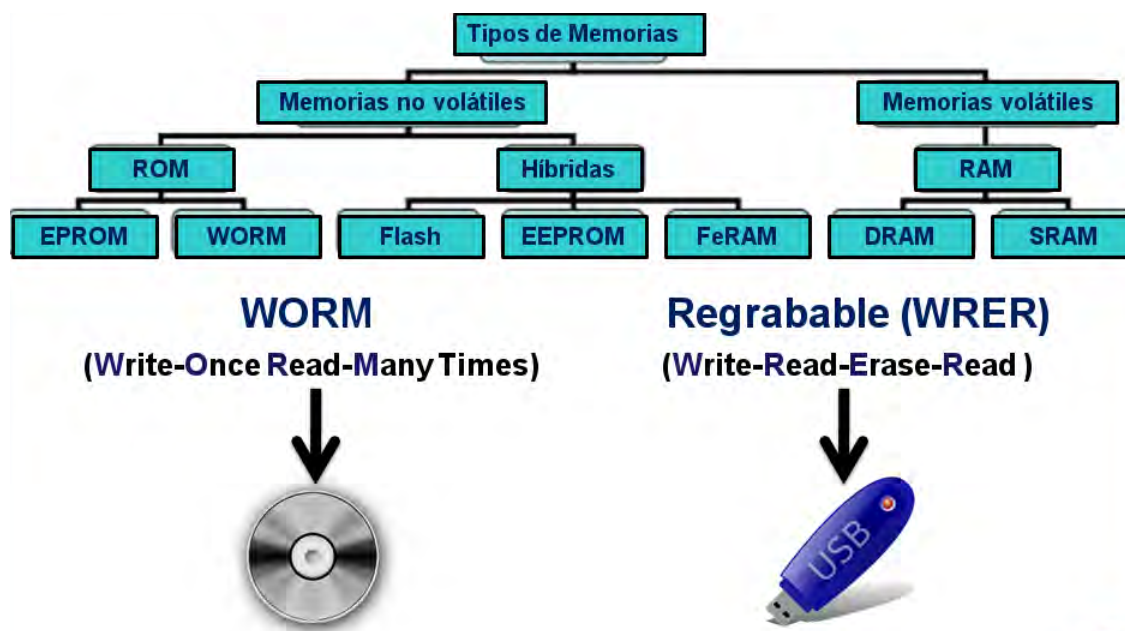


Figura 1.4: Tipos de memoria , clasificaciones y ejemplos inorgánicos de las memorias WORM y regrabables con ciclos WRER.

Las dos características principales de una memoria orgánica resistiva que determinan su clase, son la volatilidad (Ver Figura 1.4) y la posibilidad de ser regrabada. Una memoria no volátil es aquella que mantiene una información almacenada sin tener ninguna fuente de energía eléctrica aplicada sobre de ella y una memoria volátil pierde la información almacenada cuando la fuente de energía es desconectada.

En una memoria biestable no regrabable, con los estados “0” y “1”, también llamada memoria WORM, la información es grabada solo una vez y puede ser leída usando pulsos de voltaje. Una memoria regrabable puede ser grabada y borrada muchas veces, prácticamente sin la degradación de la memoria (Ver ejemplos, Figura 1.4).

En la mayoría de los dispositivos de memoria orgánicos reportados en la literatura, la información es escrita o borrada alterando la conductividad eléctrica del material orgánico. Este tipo de propiedad es llamado biestabilidad eléctrica, en la cual la aplicación de una determinada diferencia de potencial eléctrico cambia la conductividad del dispositivo para un valor estable, diferente de la conductividad inicial. Esta biestabilidad permite la introducción de información binaria, “0” o “1”, relacionado a los valores de baja conductividad o alta resistencia (estado OFF) y alta conductividad o baja resistencia (estado ON), respectivamente. Esta información binaria puede entonces ser interpretada, midiéndose la corriente que fluye a través del dispositivo, cuando este es sometido a una diferencia de potencial conocida [17].

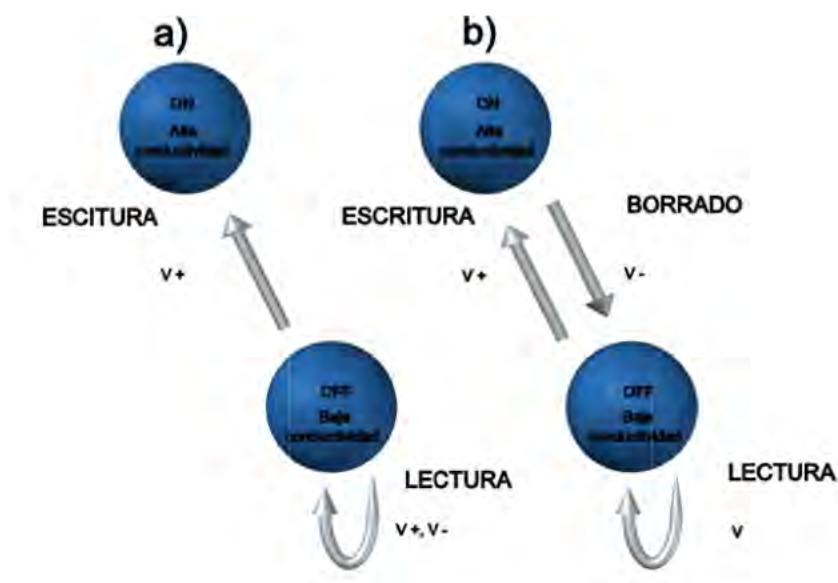


Figura 1.5: a) Funcionamiento de una memoria WORM y b) funcionamiento de una memoria regrabable biestable.

En la mayoría de los OMDs, la biestabilidad de los dispositivos es demostrada a partir de la investigación de las curvas características  $I-V$ , obteniendo lecturas de voltaje, donde existen dos diferentes estados de conductividad y por lo tanto dos diferentes respuestas en corriente. Otro tipo de clasificación de las memorias orgánicas debido a su respuesta tiene que ver con que las memorias tengan la capacidad de borrar la información una vez que ésta haya sido grabada.

Las memorias las cuales se puede borrar la información y volverla a escribir, mediante pulsos de voltaje, se consideran regrabables Figura 1.5 (b) y tienen potenciales aplicaciones como memorias DRAM o Flash [18]–[21]. Aquellas que solamente pueden guardar información y que no pueden ser borradas son llamadas memorias WORM y tienen aplicaciones potenciales en memorias ROM Figura 1.5 (a) [22]–[28].

También se han reportado tres formas generales en las curvas características de corriente-voltaje ( $I$ - $V$ ) de los OMDs, llamadas, histéresis, transición abrupta y región de resistencia diferencial negativa. Las caracterizaciones de  $I$ - $V$  que representan un ciclo de histéresis en sentido de las manecillas del reloj, puede ser observada en la Figura 1.6 (a). Nótese que la histéresis puede ser también en sentido contrario a las manecillas del reloj, donde la aplicación de un voltaje puede aumentar o disminuir la conductividad del material, sin tener cambios abruptos. En comparación la Figura 1.6 (b) muestra una variación brusca de la corriente para un determinado voltaje de transición, y una transición opuesta para que el dispositivo vuelva a su conductividad inicial. En algunos materiales el proceso de escritura puede ser irreversible dando origen a memorias WORM.

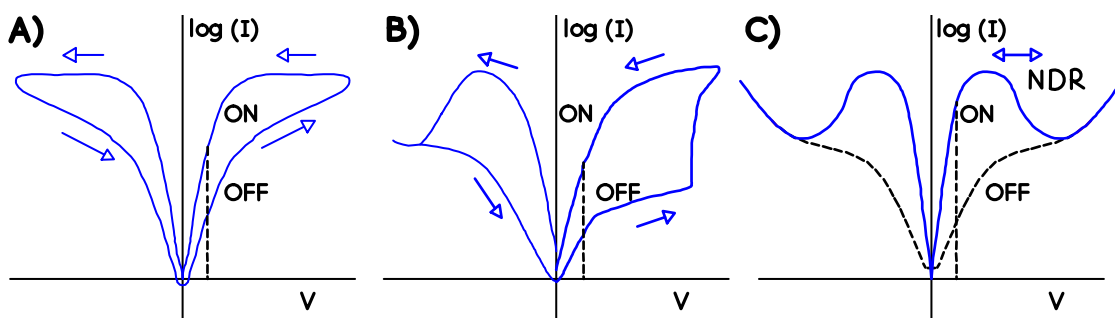


Figura 1.6: Curvas  $I$ - $V$  de dispositivos de OMDs. A) Ciclo de histéresis. B) Transición abrupta. C) Region con resistencia diferencial negativa. Donde las líneas punteadas verticales indican la diferencia de magnitud entre los estados ON y OFF.

La Figura 1.6 (c) muestra un comportamiento de resistencia diferencial negativa, en otras palabras, la corriente disminuye cuando el voltaje aplicado aumenta. En los dispositivos con este comportamiento, cuando el voltaje arriba del umbral es aplicado, la conductividad del material disminuye dando origen a un nuevo estado [16].

En la Figura 1.7 se muestra una curva típica  $I$ - $V$  de memoria orgánica de la cual se puede observar un comportamiento simétrico, esto quiere decir, que la memoria puede operar en cualquiera de las dos polaridades. A partir de esta curva es posible identificar características del dispositivo de memoria como el voltaje umbral o de transición ( $V_{th}$ , voltaje a partir del cual el dispositivo cambia de estado de conductividad) y la razón entre las corrientes del estado ON y OFF (razón  $I_{ON}/I_{OFF}$ ). Es posible operar el dispositivo determinando los voltajes de escritura mayores y voltajes de lectura menores, respecto al  $V_{th}$ . En el caso de las memorias orgánicas regrabables también es posible determinar el voltaje necesario para el apagado y encendido de la memoria a partir también del  $V_{th}$ .

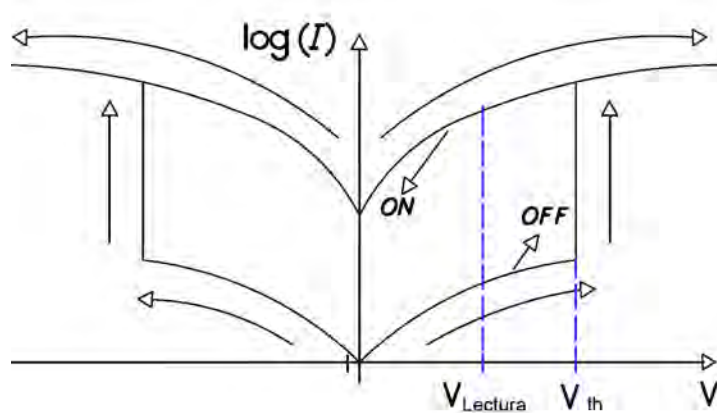


Figura 1.7: Ilustración de los parámetros obtenidos a partir de la curva  $I$ - $V$  de los OMDs.

### 1.3. Arquitectura de dispositivos de memoria orgánicos

Las configuraciones más frecuentes son las que se muestran en la Figura 1.8, de las cuales en la tesis se trabajó con las arquitecturas de la Figura 1.8 a) y Figura 1.8 d).

El área de las memorias orgánicas, donde se puede decir que es relativamente nueva puesto que la mayoría de la literatura es de los últimos 10 años. No menos importantes, los primeros trabajos reportando efectos de cambio en materiales de películas delgadas orgánicas fueron realizados en el comienzo de la década del 70<sup>[29]–[32]</sup>.

En esta época fue acuñado el término “*electroforming*” (formación de filamentos) para tratar de describir el proceso, en el cual la conductividad a través de un material aislante es alterada por la aplicación de un potencial eléctrico mayor al valor crítico del dispositivo. Sin embargo, a pesar de los esfuerzos para obtener imágenes de estos filamentos utilizando diversas técnicas, existen aún evidencias mínimas que puedan explicar esta formación de filamentos.

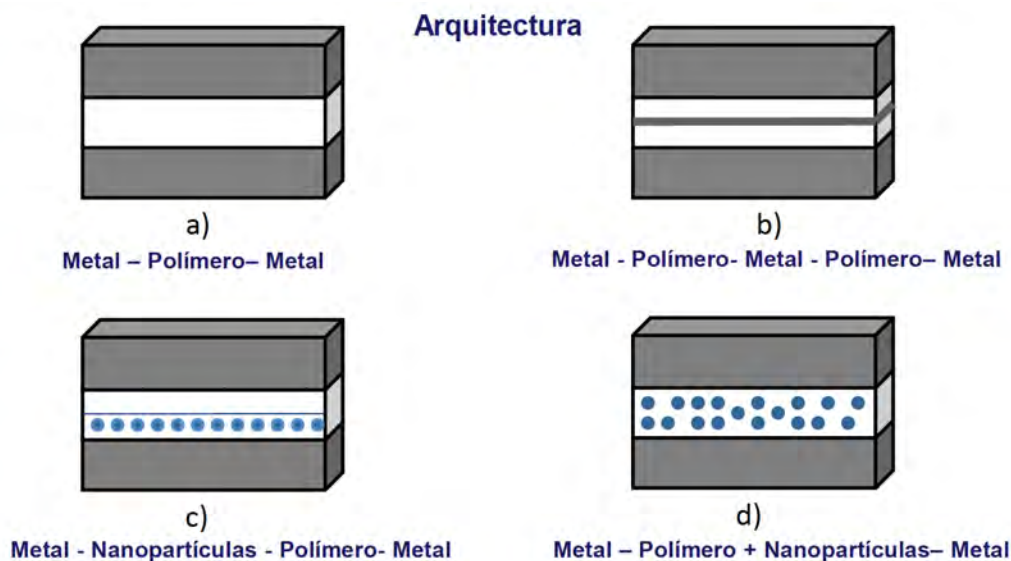


Figura 1.8: Arquitecturas utilizadas en los OMDs.

Hay diversos mecanismos propuestos para explicar la formación de los filamentos, pero hasta el día de hoy, no se sabe con certeza cuál es el mecanismo puntual responsable de este fenómeno. Algunos trabajos proponen que la formación de caminos filamentosos conductores resulta de la difusión de partículas metálicas provenientes de los electrodos metálicos, incluso por la presencia de materiales de carbono en la capa activa y por la introducción de elementos derivados de la fabricación de los dispositivos [33]–[38].

Entre los principales mecanismos propuestos [39]–[44] para la formación de los filamentos conductivos, se encuentra aquel que contiene carbono, el cual proviene de la degradación local de la película polimérica.

La aplicación de un campo eléctrico suficientemente alto en un dieléctrico provoca un calentamiento por efecto Joule que excede la disipación de calor, teniendo puntos localizados de alta temperatura llevan a la pirolisis del polímero y a su vez, a la formación de filamentos conductores ricos en carbono, como se muestra en la Figura 1.9 (a). Otro tipo es el filamento metálico que resulta de la fusión local o de la fusión de los electrodos dentro de la película polimérica. La atracción electrostática a altos campos eléctricos puede también tener influencia en la formación de filamentos metálicos dentro de la película polimérica, como se muestra en la Figura 1.9 (b). Tal que, los efectos de memoria son una consecuencia de la formación, ruptura y nueva formación de estos filamentos.

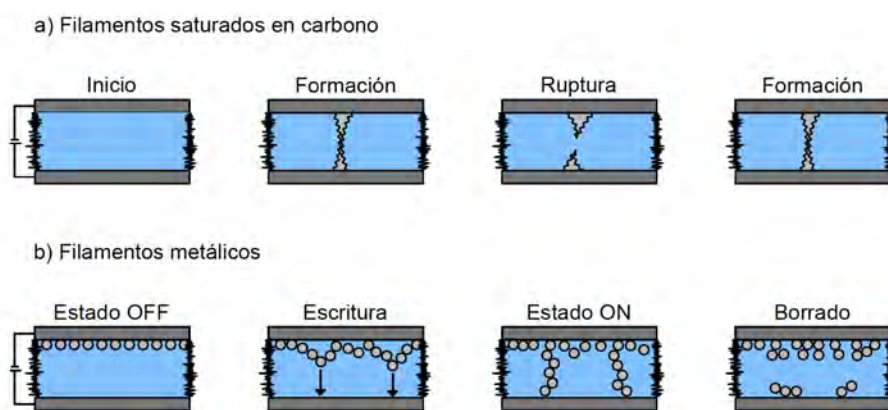


Figura 1.9: Ilustración esquemática de la formación de a) filamentos de carbono y b) de filamentos metálicos [17].

Recientemente, nuevos mecanismos fueron propuestos para los dispositivos de memoria orgánicos, basados en materiales poliméricos. Uno de los primeros dispositivos de esta clase fue estudiado por *Ma et al.* [45], el cual consiste de un polímero depositado entre electrodos de oro y aluminio. Los autores antes mencionados sugieren que la aplicación de diferentes voltajes al dispositivo altera su conductividad, resultando en una memoria no volátil.

El mecanismo propuesto para la alteración de la conductividad, fue el acumulamiento de trampas dentro de la película polimérica, cuando un campo eléctrico crítico es aplicado. Nótese que muchos artículos donde se obtienen comportamiento tipo memoria resulta del uso del aluminio como electrodo, y en general, el comportamiento memoria de estos dispositivos está relacionado con la formación de una pequeña capa de óxido de Al.



Por otra parte, en la literatura el semiconductor orgánico PEDOT:PSS, ha sido utilizado como película orgánica en diversos dispositivos de memoria metal-orgánico-metal [46]–[50]. Möller *et al.* [51] reportaron un comportamiento de memoria WORM utilizando óxido de indio-estaño (ITO) como electrodo inferior y oro como electrodo superior. En este trabajo Möller *et al.* reportan que la capa polimérica de PEDOT:PSS actúa como una capa de conmutación eléctrica con un comportamiento tipo fusible. Los autores muestran que el mecanismo de conmutación primario entre ambos estados es debido a una corriente y a una reacción redox dependiente de la temperatura.

También se reportó un comportamiento de memoria regrabable fue observado por Ha *et al.* [52], así como también por Kim *et al.* [53] para dispositivos Al/PEDOT:PSS/Al y ITO/PEDOT:PSS/Al, respectivamente. Ha *et al.* [52] propusieron que como el PEDOT:PSS consiste en cadenas de PEDOT<sup>+</sup> (dopadas tipo p) y por cadenas de PSS<sup>-</sup>, la carga debería ser conducida a través de las cadenas de PEDOT<sup>+</sup> en el estado ON.

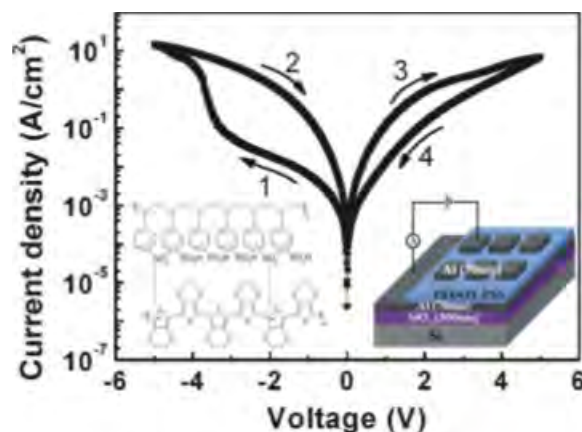


Figura 1.10: Curva  $I$ - $V$  para el dispositivo Al/PEDOT:PSS/Al depositado sobre un sustrato de Si/SiO [54].

La inyección de electrones reduce las cadenas de PEDOT<sup>+</sup> a PEDOT<sup>0</sup> (es decir en su estado natural) disminuyendo los caminos de corriente filamentosos y estableciéndose de esta forma el estado OFF. Jeong *et al.* [54] sin embargo, obtuvieron curvas distintas para sus dispositivos Al/PEDOT:PSS/Al, las cuales mostraron una histéresis típica de comportamiento de memoria con ciclo de histéresis (Figura 1.10).

De estos resultados, los autores propusieron que al depositar el electrodo superior de aluminio mediante evaporación térmica, átomos de aluminio reaccionaron con la superficie de la película de PEDOT:PSS oxidándose. El estado de oxidación  $\text{Al}^{3+}$  induce a la segregación de las cadenas de  $\text{PSS}^-$  y juega un rol importante en el mecanismo de conducción del dispositivo.

Los efectos de memoria causados por la transferencia de cargas en complejos donador-aceptor también han sido reportados en la literatura [55]. En este dispositivo la transferencia parcial de las cargas electrónicas del donador hacia el hueco, hace que la conductividad cambie de estado, causando una biestabilidad. En el complejo donador-aceptor formado por el PVK y el fullereno ( $\text{C}_{60}$ ), donde la aplicación de un campo eléctrico por encima de la barrera de energía entre el PVK y  $\text{C}_{60}$  hace que los huecos se muevan hacia el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) del PVK y los electrones se muevan hacia el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) del  $\text{C}_{60}$  (Figura 1.11).

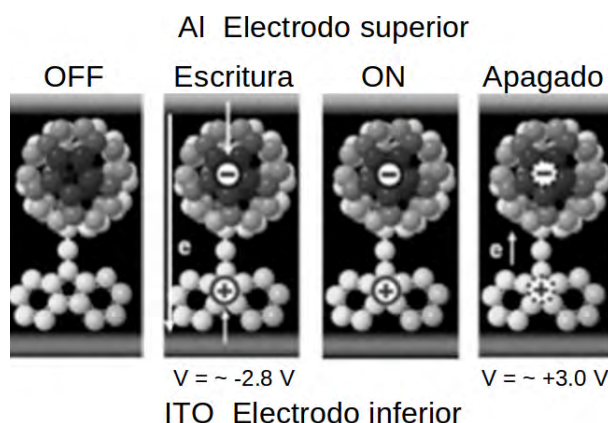


Figura 1.11: Esquema del funcionamiento de memoria en la molécula PVK- $\text{C}_{60}$ . La presencia de las cargas forma una vía para los portadores de carga, llevando al dispositivo a un estado de una mayor conductividad, debido a que el  $\text{C}_{60}$  es un buen aceptor de electrones y del intenso momento del dipolo entre el PVK y el  $\text{C}_{60}$ , los electrones retenidos en el  $\text{C}_{60}$ , pueden funcionar como una región positivamente cargada en el PVK, creando así un campo eléctrico interno responsable por mantener el estado de mayor conductividad. Aplicando un campo eléctrico inverso, las cargas del  $\text{C}_{60}$  neutralizan las cargas en el PVK y el campo interno desaparece, llevando al dispositivo a su estado de menor conductividad [55].

La gran variedad de los mecanismos de operación propuestos para estos dispositivos de memoria orgánicos y la posibilidad de que en algunos casos los modos de operación

sean debidos a un daño físico del dispositivo, hace que estos dispositivos de memoria aun no sean aptos para su comercialización como memorias no volátiles orgánicas. En la mayoría de los trabajos, las razones  $I_{ON}/I_{OFF}$ , que mide la diferencia entre ambos estados conductivos, y la no volatilidad son mostradas, ya que son un requisito mínimo para que un dispositivo sea llamado memoria. Sin embargo, otros parámetros importantes, como los tiempos involucrados en los procesos de lectura, escritura y borrado son descuidados. Tal que, hace bastante difícil la comparación de estas memoria orgánicas con sus principales competidores HDD y memorias Flash).

Una excepción ocurre en el caso de las memorias orgánicas WORM, donde el dispositivo puede ser dañado irreparablemente o destruido intencionalmente para cambiar de estado de conductividad de la memoria. Estos dispositivos pueden ser utilizados en aplicaciones donde sea necesario el almacenamiento permanente de datos, tornándose un candidato potencial en aplicaciones, tales como, código de barras electrónico, periódicos electrónicos, memorias de música, etc.

Los dispositivos de memoria orgánicos WORM, construidos con varios tipos de polímeros, moléculas y compósitos poliméricos, ya han sido estudiados. Möller *et al.* [56] demostraron un dispositivo WORM integrando un diodo de silicio y un fusible polimérico hecho de PEDOT:PSS. El dispositivo presenta alta conductividad después de ser fabricado y con la aplicación de un voltaje determinado puede ser programado para un estado de baja conductividad. Ouyang *et al.* [57] fabricaron un dispositivo WORM a partir de nanopartículas de Au inmersas en una película de poli(estireno) y obtuvieron razones  $I_{ON}/I_{OFF}$  de  $10^3$ . Song *et al.* [58],[59] obtuvieron memorias WORM con razones  $I_{ON}/I_{OFF}$  de  $10^6$  utilizando un copolímero conjugado basado en fluoreno y un complejo de europio.

En estos dispositivos el tiempo de retención de los estados *ON* y *OFF* (o estabilidad del dispositivo de memoria), es el estudio que permite saber cuanto tiempo la información es mantenida, obteniéndose a partir de curvas (*Corriente-Tiempo*), llegando a ser de varios meses y teniendo una velocidad de acceso a los datos en el rango de milisegundos, tal que no sería un problema para aplicaciones en los identificadores de radio frecuencia.

Recientemente, los dispositivos de memoria del tipo WORM basados en composites de polímeros y estructuras de carbono fueron investigados. La construcción de dispositivos de memoria orgánicos basados en estructuras de carbono tales como, nanocascaras esféricas, nanoesferas y nanotubos, presentan la ventaja de tener la posibilidad de controlar variables tales como, el tipo de partículas, tamaños de las partículas y las concentraciones de las partículas en los composites. Liu *et al.* [60] prepararon composites de un copolimero conjugado con nanotubos de carbono y demostraron que los dispositivos con nanotubos de carbono presentaron una razón  $I_{ON}/I_{OFF}$  de  $10^5$ , cuatro órdenes de magnitud mayor, comparado con dispositivos sin nanotubos de carbono. Por otro lado, Song *et al.* [15] utilizaron partículas de negro de humo en composites con poli(vinil fenol)(PVP) y también demostraron memorias WORM, que eran observadas para PVP:partículas de carbono iguales 1:1.

En el trabajo de Ávila-Niño *et al.* [14], se prepararon dispositivos de memorias a partir de un composite de polímero conductor con nanoestructuras de carbón funcionalizadas. Aquí se demostró el comportamiento de los dispositivos depende de la concentración de las nanocascaras funcionalizadas, específicamente entre 0.07 % y 0.13 % en peso, presentando un comportamiento eléctrico tipo memorias WORM. Song *et al.* [15] utilizaron partículas de carbón negro en composites con poli(vinil fenol) (PVP) y también demostraron memorias WORM, que eran observadas para razones PVP:partículas de carbón iguales a 1:1. Otro tipo de estructura de carbón que puede ser preparada de forma simple y a un bajo costo es la esfera solida de carbón [61] .

Varios grupos de investigación están trabajando en la síntesis, en la caracterización y en posibles aplicaciones para estas esferas [62]. La utilización de estas esferas en la construcción de dispositivos electrónicos, tales como memorias WORM [63],[64] y sensores [65],[66] ya fueron demostrados. La preparación de esferas de carbono incorporando impurezas con valencia mayor y menor que la del carbono, también son relativamente simples, esferas de carbono dopadas con nitrógeno y con boro ya han sido estudiadas con el fin de alterar las propiedades, tanto químicas en su estructura molecular, como físicas en aspectos tales como su conductividad eléctrica. [61], [67]–[69] .

Por lo tanto, las memorias orgánicas del tipo WORM están más cerca de incursionar al mercado, ya que sus competidores inorgánicos (CD's, DVD's, etc), no presentan parámetros de rendimiento difíciles de ser alcanzados, teniendo la posibilidad de sustituir aplicaciones actuales de las memorias.

## 1.4. Propiedades eléctricas de Metal-Molécula

El conocimiento teórico y experimental, del transporte de carga a través de uniones metal-molécula-metal es un punto clave para lograr la meta de muchos autores, que es la utilización de moléculas individuales como elemento activo en un circuito [70]. Una comprensión teórica de cómo la estructura y propiedades de diferentes moléculas y metales afectan el transporte de carga en estas uniones debe permitir el diseño de moléculas con propiedades que puedan ser aplicadas en circuitos eléctricos.

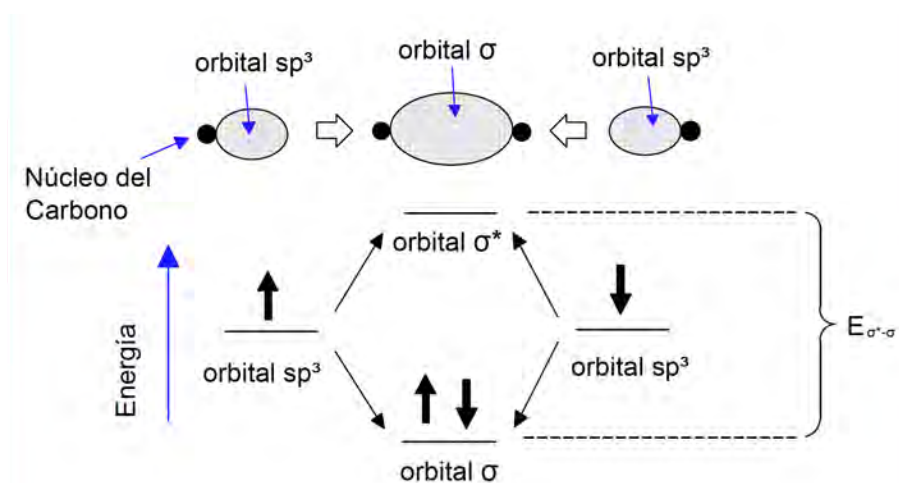


Figura 1.12: Representación esquemática de los enlaces  $\sigma$  entre dos átomos de carbono. En la parte superior se muestra la localización de los electrones más probable en los orbitales  $sp^3$  de los átomos aislados de carbono y el enlace molecular  $\sigma$ . En la parte inferior se muestran los niveles de energía de los orbitales atómicos y moleculares

Por lo que, se discutirá la relación entre los niveles de energía moleculares y sus propiedades eléctricas en uniones moleculares. Los niveles de energía moleculares se pueden calcular mediante la combinación de los orbitales atómicos. El ejemplo más simple es la banda molecular  $\sigma$  que se forma entre dos átomos de carbono en una cadena de alcano como poli etileno  $(CH_2)_n$  (Figura 1.12).

Los dos orbitales híbridos atómicos ( $sp^3$ ) de los carbonos forman dos nuevos orbitales, llamados  $\sigma$  y  $\sigma^*$ . La interacción entre los orbitales atómicos conduce a una división de la energía, de modo que el orbital  $\sigma$  tiene menor energía que sus orbitales atómicos (constituyentes), mientras que el orbital  $\sigma^*$  tiene una mayor energía. La ocupación del orbital  $\sigma$  es energéticamente favorable, por lo que es llenado por electrones (con espines opuestos) a partir de los orbitales atómicos iniciales, dando como resultado un enlace “bonding”.

La ocupación del orbital  $\sigma^*$  da como resultado una energía alta, por lo que el orbital  $\sigma^*$  es llamada el estado “anti-bonding”. El significado del traslape de los orbitales atómicos originales conduce a una diferencia energética relativamente grande ( $E_{\sigma^*-\sigma}$ ) entre los orbitales moleculares [71]. Un nuevo enlace entre los átomos de carbono se forma a partir de los orbitales atómicos p que se mezclan formando orbitales moleculares  $\pi$  y  $\pi^*$  (Figura 1.13 ).

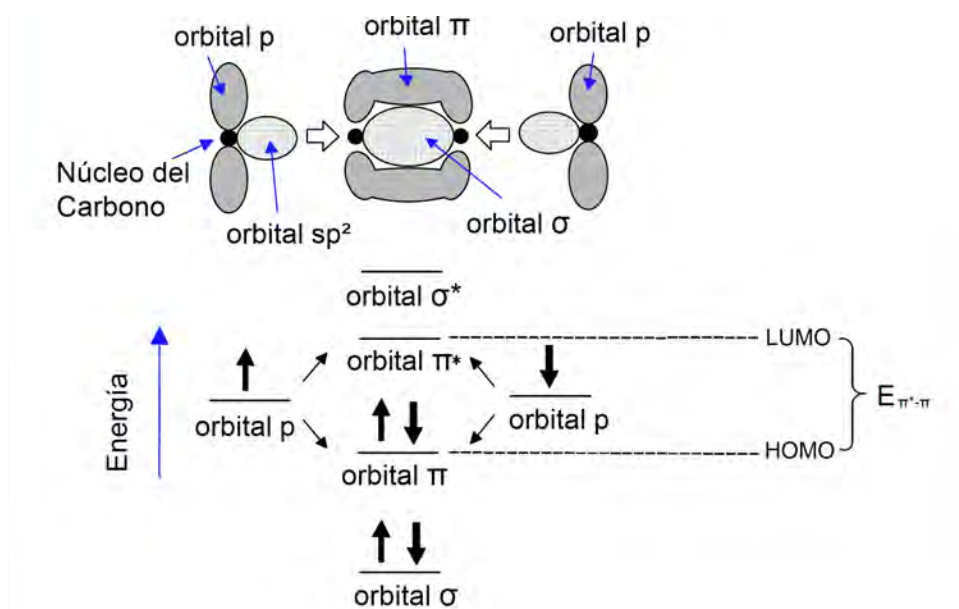


Figura 1.13: Representación esquemática del doble enlace entre dos átomos de carbono. En la parte superior se muestra la localización de los electrones más probable en los orbitales p de los átomos aislados de carbono y el enlace molecular  $\pi$ . En la parte inferior se encuentran representados los niveles de energía relativos de los orbitales atómicos y moleculares. En este ejemplo, los electrones llenan los orbitales  $\sigma$  y  $\pi$ , tal que el orbital  $\pi$  es el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y el orbital  $\pi^*$  es el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO).

El pequeño traslape espacial de los orbitales p (que son perpendiculares al eje del enlace) da lugar a una división más pequeña de energía ( $E_{\pi^*-\pi}$ ) entre los orbitales  $\pi$  y  $\pi^*$ . A diferencia de los orbitales  $\sigma$ , que se localizan entre los núcleos atómicos, los orbitales  $\pi$  con frecuencia están deslocalizados sobre muchos átomos. En estos casos, el orbital molecular consiste en múltiples orbitales atómicos. Esto ocurre con mayor frecuencia en cadenas de carbono con la alternancia de enlaces simples y dobles (llamados enlaces conjugados). Una representación de un orbital deslocalizado  $\pi$ , que consta de múltiples orbitales atómicos p, se muestra para la molécula de benceno en la Figura 1.14.

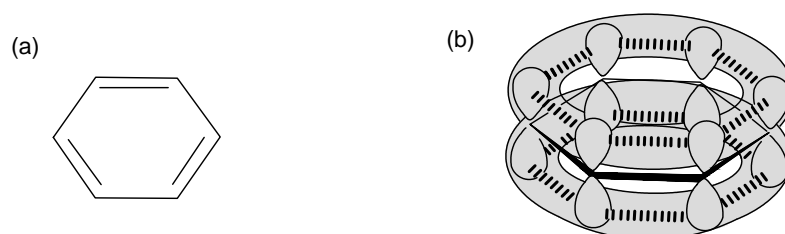


Figura 1.14: (a) Anillo bencénico con enlaces alternos de carbono dobles y simples. (b) Representación de la localización de los orbitales  $\pi$  formados a partir de los orbitales p en el anillo bencénico [72].

Una molécula que contiene varios orbitales con cada átomo contribuyendo un orbital para cada uno de sus electrones de valencia. Estos electrones después ocupan (con dos electrones por orbital) los orbitales moleculares con la energía más baja.

De especial importancia en la determinación de las propiedades eléctricas de las moléculas es el orbital molecular más alto ocupado (*HOMO*) y el orbital molecular más bajo desocupado (*LUMO*). En el ejemplo de la Figura 1.13, el *HOMO* es el orbital  $\pi$ , mientras que *LUMO* es el orbital  $\pi^*$ . Por lo que, en cierta medida los niveles *HOMO* y *LUMO* (diferencia de energía entre ellos “energy gap”) tienen un rol análogo a los niveles de valencia y conducción (diferencia de energía entre las bandas “bandgap”) en un semiconductor cristalino.

Para entender el fenómeno de conducción de la corriente y la densidad de corriente  $\mathbf{J}$ , se hizo una revisión teórica donde se resuelve la ecuación de Schrödinger para una partícula que se impacta transversalmente contra una barrera de potencial [73] (Ver Apéndice A).

Si dos electrodos metálicos están separados por una película delgada aislante lo suficientemente delgada, la corriente puede pasar de un electrodo a otro por el efecto túnel (Figura A.1) [74]. Para obtener una solución analítica, Sommerfeld y Bethe [75] aproximaron la barrera de potencial a una parábola simétrica. Puesto que utilizar una barrera de potencial rectangular arrojaría resultados cuestionables. Una mejora a estas teorías fue realizada por Simmons, el cual argumentó que obtener una partícula rectangular ideal experimentalmente es imposible, y en consecuencia, derivó una teoría para una barrera más aproximada a lo que sería el contorno real de la barrera aplicado al problema de Sommerfeld y Bethe utilizando la aproximación Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) [76] (Ver Apéndice A).



# Bibliografía

- [1] M. Weides M. Alba A. Behmehn R. Oligschlaeger R. Waser S. Karthäuser, B. Lüssem. *J. Appl. Phys.*, 100:094504, 2006.
- [2] K. Matsushige H. Sasabe A. Adachi T. Oyamada, H. Tanaka. *Appl. Phys. Lett.*, 83:1252, 2003.
- [3] K.T.K. Ishii C. Sato, S. Wakamatsu. *J. Appl. Phys.*, 68:6537, 1990.
- [4] Ch. Gerbor C. Rossel D. Widmer A. Beck, J.G. Bednordz. *Appl. Phys. Lett.*, 77:139, 2000.
- [5] D.M. de Leeuw M. Cölle D. Stallinga F. Verbakel D.M. Taylor H.L. Gomes, A.R.V. Benheva. *Org. Electron.*, 9:1195, 2008.
- [6] D. M. De Leeuw M. Cölle, M. Büchel. *Org. Electron.*, 7:305, 2006.
- [7] R.A.J. Janssen H.L. Gomes A.J.M. van der Biggelaar MD.M. de Leeuw F. Verbakel, S.C.J. Meskers. *Org. Electron.*, 96:829, 2009.
- [8] R.A.J. Janssen H.L. Gomes M. Cölle M. Büchel D.M. de Leeuw F. Verbakel, S.C.J. Meskers. *Appl. Phys. Lett.*, 91:192103, 2007.
- [9] M. Weides M. Alba A. Behmehn R. Oligschlaeger R. Waser S. Karthäuser, B. Lüssem. *J. Appl. Phys.*, 100:094504, 2006.
- [10] K. Matsushige H. Sasabe A. Adachi T. Oyamada, H. Tanaka. *Appl. Phys. Lett.*, 83:1252, 2003.
- [11] K.T.K. Ishii C. Sato, S. Wakamatsu. *J. Appl. Phys.*, 68:6537, 1990.

- [12] Ch. Gerbor C. Rossel D. Widmer A. Beck, J.G. Bednordz. *Appl. Phys. Lett.*, 77:139, 2000.
- [13] D.M. de Leeuw M. Cölle D. Stallinga F. Verbakel D.M. Taylor H.L. Gomes, A.R.V. Benheva. *Org. Electron.*, 9:1195, 2008.
- [14] D. M. De Leeuw M. Cölle, M. Büchel. *Org. Electron.*, 7:305, 2006.
- [15] R.A.J. Janssen H.L. Gomes A.J.M. van der Biggelaar MD.M. de Leeuw F. Verbakel, S.C.J. Meskers. *Org. Electron.*, 96:829, 2009.
- [16] R.A.J. Janssen H.L. Gomes M. Cölle M. Büchel D.M. de Leeuw F. Verbakel, S.C.J. Meskers. *Appl. Phys. Lett.*, 91:192103, 2007.
- [17] C. X. Zhu D. S. H. Chan E. T. Kang K. G. Neoh Q. D. Ling, D. J. Liaw. *Prog. Polym. Sci.*, 13:917, 2008.
- [18] D.L. Kwong J.S. Chen Y.S. Lai, C.H. Tu. Bistable resistance switching of poly(n-vinylcarbazole) films for nonvolatile memory applications. *Applied Physics Letters*, 87:122101, 2009.
- [19] D. Vuillaume C. Fery G. Haas D. Tondelier, K. Lmimouni. Metal/organic/metal bistable memory devices.
- [20] W.T. Kim J.H. Jung T.W. Kim D.I. Son, C.H. You. Electrical bistabilities and memory mechanism of organic bistable devices based on colloidal zno quantum dot-polymethylmetacrilate polymer nanocomposites. *Applied Physics Letters*, 94:132103, 2006.
- [21] Y. Yang L.P. Ma. Organic electrical bistable devices and rewritable memory cells. *Applied Physics Letters*, 80:2997–2999, 2002.
- [22] S.H. Cho J.H. Jung T.W. Kim E.D. Ryu S.W. Kim J.H. Ham, D.H. Oh. Carrier transport mechanisms of nonvolatile write-once-read-many-times memory devices with inp-zns core-shell nanoparticles embedded in a polymethyl methacrylate layer. *Applied Physics Letters*, 94:112101, 2009.

- [23] E.Y.H. Teo S.L. Lim C. Zhu D.S.H. Chan D.L. Kwong E.T. Kang K.G. Neoh Q.D. Ling, Y. Song. Worm-type memory device based on conjugated copolymer containing europium complex in the main chain. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9:G268–G271, 2006.
- [24] D. Ma J. Lin. The morphology control of pentacene for write-once-read-many-times memory devices. *Journal of Applied Physics*, 103:024507, 2008.
- [25] D. Ma J. Lin. Realization of write-once-read-many-times memory devices based on poly(n-vinylcarbazole) by thermally annealing. *Applied Physics Letters*, 93:093505, 2008.
- [26] M. Caironi et al J. Wang, X. Cheng. Entirely solution-processed write-once-read-many-times devices operation mechanisms. *Organic Electronics*, 12:1271–1274, 2011.
- [27] B. Cho et al S. Soon, T.W. Kim. Nonvolatile write-once-read-many-times devices based on the composites of poly(4-vinylphenol)/vulcan xc-72. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11:4492–4495, 2011.
- [28] H.C. Chen C.T. Lee, L.Z. Yi. Memory bistable mechanisms of organic memory devices. *Applied Physics Letters*, 77:043301, 2010.
- [29] D. Vuillaume C. Fery G. Haas D. Tondelier, K. Lmimouni.
- [30] P. Proctor J. McGinness, P. Corry. *Science*, 183:853, 1974.
- [31] Y. Segui H. Carchano, R. Lacoste. *Appl. Phys. Lett.*, 19:414, 1971.
- [32] W. R. Smith H. K. Henisch. *Appl. Phys. Lett.*, 24:589, 1974.
- [33] M. Zor C. A. Hogarth. *Thin Solid Films*, 27:L5, 1975.
- [34] T. Iqbal C. A. Hogarth. *International Journal of Electronics*, 47:349, 1979.
- [35] G. Dearnaley. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 4:593, 1970.
- [36] H. Pagnia H. Biederman, H. Lehmberg. *Vacuum*, 39:27, 1989.

- [37] H. Pagnia R. Blessing, K. H. Gurtler. *Physics Letters A*, 84:341, 1981.
- [38] D. P. Oxley R. E. Thurstans. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 35:802, 2002.
- [39] J. Ouyang Q. F. Xu Y. Yang L. P. Ma, S. Pyo. *Appl. Phys. Lett.*, 82:1419, 2003.
- [40] D. Vuillaume C. Fery G. Haas D. Tondelier, K. Lmimouni. *J. Appl. Phys.*, 85:5763, 2004.
- [41] A. Molloy M. A. Cousins M. Green S. Kolliopoulou P. Dimitrakis P. Normand D. Tsoukalas M. C. Petty S. Paul, C. Pearson. *Nano Letters*, 3:533, 2003.
- [42] S. G. Mhaisalkar T. P. Chen A. Dodabalapur W. L. Leong, P. S. Lee. *Appl. Phys. Lett.*, 90:042906, 2007.
- [43] J. L. Lin Y. Yang A. Prakash, J. Ouyang. *J. Appl. Phys.*, 100:054309, 2006.
- [44] S. L. Lim E. Y. H. Teo Y. P. Tan L. Li E. T. Kang D. S. H. Chan C. X. Zhu Y. Song, Q. D. Ling. *IEEE Electron Device Lett.*, 28:107, 2007.
- [45] J.A. Freire I.A. Hümmelgen D. Ma, M. Aguiar. *Adv. Mater.*, 12:1063, 2000.
- [46] Y. J. Chan H. T. Lin, Z. Pei. *IEEE Electron Device Lett.*, 28:569, 2007.
- [47] C. Perlov W. Jackson C. Taussing S. Möller, S.R. Forrest. Electrochromic conductive polymer fuses for hybrid organic/inorganic semiconductor memories. *Journal of Applied Physics*, 94:7811–7819, 2003.
- [48] O. Kim M. Kim. Unipolar resistance switching in polymeric resistance random access memories. *Japanese Journal of Applied Physics*, 48:06FD02, 2009.
- [49] O. Kim H. Ha. Unipolar switching characteristics of nonvolatile memory devices based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) thin films.
- [50] J. Yang et al Z.S. Wang, F. Zeng. Reproducible and controllable organic resistive memory based on al/poly(3,4-ethylene-dioxithiofene)poly(styrenesulfonate)/al structure. *Applied Physics Letters*, 97:253301, 2010.

- [51] W. Jackson C. Taussing S.R. Forrest S. Möller, C. Perlov. A polymer/semiconductor write-once read-many-times memory. *Nature*, 426:166–169, 2003.
- [52] O. Kim H. Ha. Bipolar switching characteristics of nonvolatile memory devices based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) thin film. *Applied Physics Letters*, 93:033309, 2008.
- [53] J.W. Kim J.Y. Kim, H.Y. Jeong. Critical role of top interface layer on bipolar resistive switching of al/pedot:pss/al memory device. *Current Applied Physics*, 11:E35–E39, 2011.
- [54] T.H. Yoon S.Y. Choi H.Y. Jeong, J.Y. Kim. Bipolar resistive switching characteristic of poly(3,4-ethylene-dioxythiophene):poly(styrenesulfonate) thin film.
- [55] Y. Song C. X. Zhu D. S. H. Chan E. T. Kang Q. D. Ling, S. L. Lim. *Langmuir*, 23:312, 2007.
- [56] W. Jackson C. Taussig S. Moller, C. Perlov and S. R. Forrest. *Nature*, 426:166, 2003.
- [57] D. Sieves Y. Yang J. Ouyang, C. W. Chu. *Appl. Phys. Lett.*, 86:123507, 2005.
- [58] C. Zhu E. T. Kang D. S. H. Chan Y. H. Wang D. L. Kwong Y. Song, Q. D. Ling. *IEEE Electron Device Lett.*, 27:154, 2006.
- [59] E. Y. H. Teo C. X. Zhu D. S. H. Chan Q. D. Ling K. G. Neoh E. T. Kang Y. Song, Y. P. Tan. *J. Appl. Phys.*, 100:084508, 2006.
- [60] E.T. Kang K.G. Neoh D.J. Liaw F.C. Chang C.X. Zhu D. S.H. Chan G. Liu, Q.D. Ling. *J. Appl. Phys*, 102:024502, 2007.
- [61] N. J. Coville A. A. Deshmukh, S. D. Mhlanga. *Mater. Sci. Eng. R*, 70:1, 2010.
- [62] Q. Xu L. He Z. Chen Y. Li, J. Chen. *J. Phys. Chem. C*, 113:10085, 2009.
- [63] N. J. Coville I. A. Hümmelgen M. A. Mamo, W. S. Machado. W. A. L. van Otterlo. *Org. Electron.*, 11:1858, 2010.

- [64] N. J. Coville I. A. Hümmelgen W. S. Machado, M. A. Mamo. *Thin Solid Films*, 13:4427–4431, 2012.
- [65] M. A. Mamo W. A. L. van Otterlo N. J. Coville I. A. Hümmelgen W. S. Machado, P. L. Athayde. *Org. Electron.*, 11:1736, 2010.
- [66] Neil J. Coville Ida Chapaval Pimentel Joao Guilherme Destro Mariana V. Porsani Angela Bozza Ivo A. Hümmelgen Márcia W.C.C. Greenshields, Messai A. Mamo. Tristimulus mathematical treatment application for monitoring fungi infestation evolution in melon using the electrical response of carbon nanostructure-polymer composite based sensors. *Sensors and Actuators. B, Chemical*, 188:378–384, 2013.
- [67] W. H. Hsu Y. Zhu A. Huczko M. Bystrzejewski M. Roe C. Y. Lee S. Acquah H. Kroto D. R. M. Walton Y. Z. Jin, C. Gao. *Carbon*, 93:1944, 2005.
- [68] C. N. R. Rao L. S. Panchakarla, A. Govinaraj. *ACS Nano*, 1:494, 2007.
- [69] K. Zhao X. Wan J. Deng W. Yan Y. Chen, Y. Xu. *Nano Res.*, 3:714, 2010.
- [70] C. R. Kagan and M. A. Ratner. Molecular transport junctions: An introduction. *MRS Bulletin*, 23:376–384, 2004.
- [71] A. Moliton and R. C. Hiorns. Review of electronic and optical properties of semiconducting pi-conjugated polymers: Applications in optoelectronics. *Polymer International*, 53:1397–1412, 2004.
- [72] M. Jones. *Organic Chemistry*. W. W. Norton and Company, 1 edition, 1997.
- [73] P. Reuven E. Zaarur. *Schaum's Outline of Quantum Mechanics*. 2008.
- [74] Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film.
- [75] A. Sommerfeld and H. Bethe. *Handblich der Physik von Geiger und Scheel*. Julius Springer, 24 edition, 1933.
- [76] David Bhom. *Quantum Theory*. Prentice Hall, 1951 edition, 1989.

# Capítulo 2

## Materiales y Métodos de Caracterización

### 2.1. Materiales utilizados

En este capítulo se hablara y se expondrán los materiales utilizados, desde los polímeros empleados para la fabricación de los dispositivos de memoria orgánicos, de los cuales se utilizaron polímeros que fungen como aislante y otros como semiconductores, hasta las nanoestructuras de carbón que se dispersaron en los polímeros.

#### 2.1.1. Poli(estireno) (PS) y poli(metil metacrilato) (PMMA)

Los primeros polímeros que se utilizaron respecto al trabajo de tesis para la elaboración de memorias orgánicas resistivas en forma de película delgada son: el PS<sup>[1]</sup> (Figura 2.1 a) y el PMMA<sup>[2]</sup> (Figura 2.1 b), ambos son polímeros termoplásticos y son utilizados en el mercado principalmente como acrílicos.

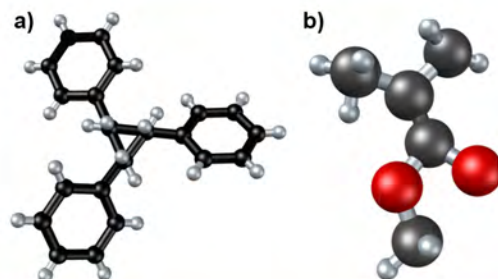


Figura 2.1: Estructuras moleculares de a) Poliestireno (PS) y b) Polimetilmetacrilato (PMMA).

### 2.1.2. Polímero poli(vinil fenol)(PVP)

El PVP (Figura 2.2 a) fue otro polímero utilizado para la fabricación de la película aislante y este fue adquirido de Sigma Aldrich, con peso molecular 25000 y número de referencia 436224. Utilizando un solvente monometil éter de propileno glicol (MEPG) (Figura 2.2 b) también adquirido de Sigma Aldrich con una pureza  $\geq 99.5\%$ , referencia 484431. El poli(melamina-co-formaldeído) (PMF) (Figura 2.2 c) en solución de butanol con concentración de 84 % en peso fue adquirido de Sigma Aldrich, referencia 418560, fue usado como agente de reticulación para promover la formación de una polimerización “cross-linker” de PVP (Figura 2.3), y así mejorar sus propiedades de aislamiento.

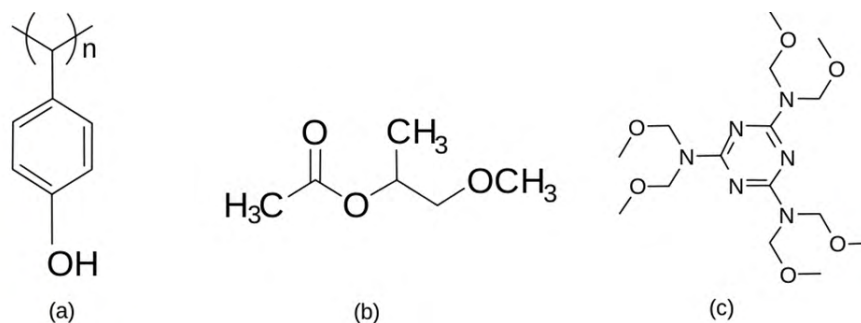


Figura 2.2: Fórmula estructural (a) del poli(vinil fenol); (b) monometil éter de propileno glicol y (c) poli(melamina-co-formaldeído).

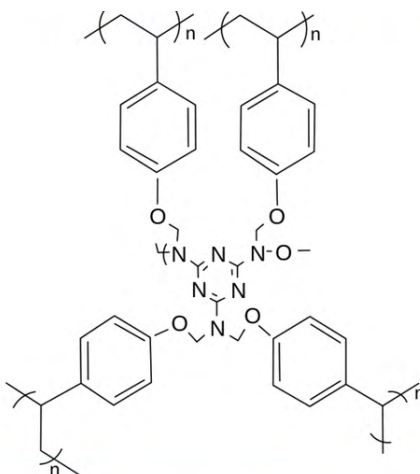


Figura 2.3: Estructura de red del PVP (cross-linker).



### 2.1.3. Polímero semiconductor orgánico PEDOT:PSS

Desde que Shirakawa<sup>[3]</sup> descubrió que el poliacetileno puede alcanzar un nivel de conductividad eléctrica relativamente alto, el campo de los polímeros conductores ha sido de gran interés para cientos de científicos<sup>[4]</sup>. Una de las familias de polímeros que más ha llamado la atención en este campo es la de las polianilinas, la cual tiene la propiedad de alcanzar conductividades altas a un bajo costo y con una buena escalabilidad. En la década de 1980, científicos de los laboratorios de Bayern en Alemania descubrieron un nuevo derivado del politiofeno denominado poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT)<sup>[4]</sup> cuya estructura química se muestra en la Figura 2.4. El PEDOT fue encontrado inicialmente como un polímero insoluble en la mayoría de los solventes orgánicos, aunque presentaba características muy interesantes<sup>[4, 5]</sup>. Además de su alta conductividad (300 S/cm), el PEDOT es transparente y es muy estable en su estado oxidado. En general, el PEDOT es insoluble en la mayoría de solventes comunes e inestable en su estado neutral además de que se oxida rápidamente en el aire. Este problema de solubilidad fue eliminado agregándole a las cadenas de PEDOT un polielectrolito soluble en agua: el poli(sulfonato de estireno) (PSS)<sup>[6]</sup>, que funciona como un dopante balanceador de carga en la polimerización para formar el compuesto PEDOT:PSS.

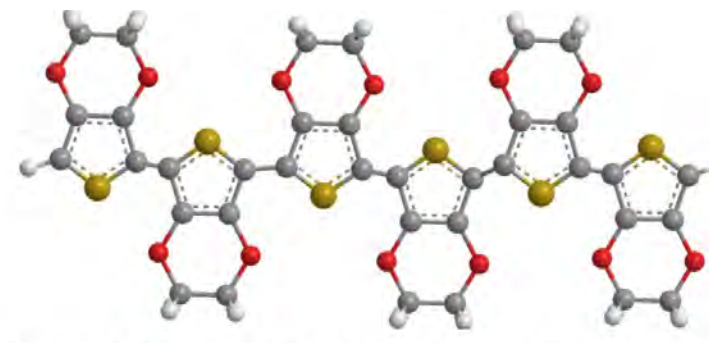


Figura 2.4: Estructura química del PEDOT:PSS.

En general, el PEDOT:PSS tiene excelentes características para hacer películas delgadas, transparentes, conductivas y con buena procesabilidad<sup>[7]</sup>. Además, esta polimerización oxidativa de los monómeros PEDOT usando el PSS como el material oxidante es una manera de obtener el compuesto PEDOT:PSS en su forma conductiva y catiónica<sup>[8]</sup>.

Otra función del PSS es mantener los segmentos de PEDOT dispersos en un medio acuoso. Las películas de PEDOT:PSS depositadas mediante la técnica de spin-coating, tienen una conductividad alta (cerca de 550 S/cm), además de que estas películas son transparentes y mecánicamente flexibles. Los diversos usos del PEDOT:PSS incluyen las películas antiestáticas con uso en fotografías, como transportadora de huecos en diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs)<sup>[9]</sup>, en transistores orgánicos<sup>[10]</sup>, así como en películas con funciones electrónicas como inyección de huecos, usadas en OLEDs<sup>[11]</sup> y celdas orgánicas fotovoltaicas<sup>[12]</sup>, entre otras aplicaciones.

#### 2.1.4. Nanocasacaras de carbono

Las CNS <sup>[13]–[15]</sup>, consisten en partículas con capas de grafeno concéntricas en donde partículas de un cierto material, las cuales provienen del catalizador metálico, son cubiertas por estas capas usando procedimientos especializados. Estos nanocompuestos generalmente presentan propiedades diferentes a las de sus componentes de manera individual, por lo que han tenido una gran variedad de aplicaciones en nanodispositivos. Sus propiedades pueden ser modificadas cambiando ya sea sus materiales constituyentes o la razón núcleo-cáscara. El término nanocascara es usado generalmente para grosores entre 5 y 10 nm. Las CNS han sido sintetizadas utilizando prácticamente cualquier material, han sido utilizados tanto semiconductores, aislantes así como metales.

La Figura 2.5a muestra cómo la superficie de una partícula puede ser modificada usando moléculas bifuncionales para que pequeñas partículas de otro material puedan anclarse a la partícula. Nanopartículas pequeñas pueden adherirse a una partícula central formando una esfera completa (Figura 2.5b). En algunos casos, las partículas concéntricas pueden depositarse directamente encapsulando la coraza por el método de precipitación (Figura 2.5c). La Figura 2.5d muestra partículas pequeñas que pueden ser de oro o plata las cuales están encapsuladas con silicio, al igual que la Figura 2.5e muestra partículas coloidales encapsuladas en una simple partícula. Así mismo se muestran nanocascaras con el centro removido y una partícula de cáscaras concéntricas, Figuras 2.5f y 2.5g respectivamente. De las cuales en particular se trabajó con las nanocascaras (Figuras 2.5f).

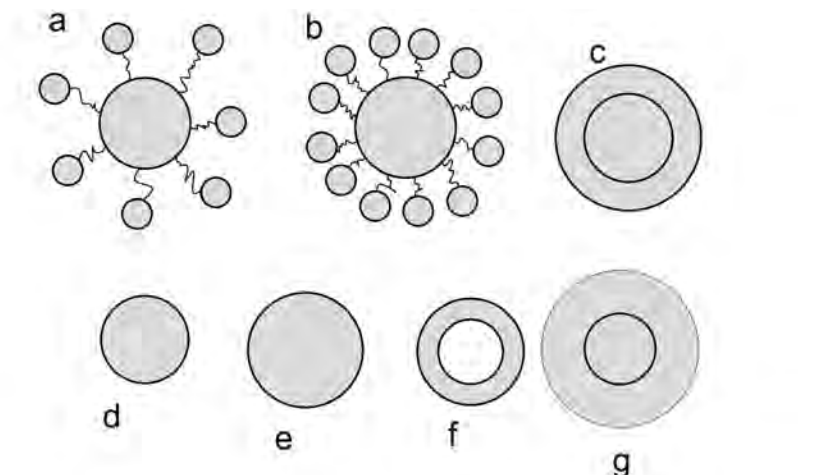


Figura 2.5: Esquemas de las distintas variedades de CNS encontradas hasta el momento.

### 2.1.5. Nanotubos de carbono multicapa

Uno de los primeros nanocompuestos de carbono descubiertos fueron los nanotubos de carbono. Los nanotubos de carbono fueron descubiertos en 1991, cuando el físico japonés Sumio Iijima, del laboratorio de investigaciones fundamentales NEC en Tsukuba, Japón, usando un microscopio electrónico, descubrió la existencia de moléculas tubulares en el hollín formado a partir de una descarga de arco de grafito. Investigaciones posteriores determinaron que estos tubos eran macromoléculas formadas por átomos de carbono de alrededor de un micrómetro de largo y entre 1 y 100 nm de diámetro, [16]. Los nanotubos de carbono CNTs, son macromoléculas en forma cilíndrica y con radios del orden de los nm; su longitud puede variar desde las centenas de nm hasta los centímetros [17].

Las paredes de estos tubos consisten en arreglos hexagonales de átomos de carbono análogos a los planos atómicos del grafito. En la mayoría de los casos, un nanotubo está compuesto por un arreglo concéntrico de varios cilindros, los cuales son llamados nanotubos de carbono multicapas (MWCNTs) [18] y que pueden llegar a tener diámetros de hasta 100 nm. Los nanotubos de carbono compuestos de una sola capa (SWCNTs) [19] son los que tienen la geometría más simple y tienen diámetros de entre 0.7 y 3 nm. La formación de estos SWCNTs puede visualizarse como el enrollamiento de láminas de grafeno (Figura 2.6).

Generalmente, los nanotubos de una sola capa tienen una longitud del orden de micras, por lo que su razón longitud/diámetro es de aproximadamente 300. Los nanotubos de carbono han sido tradicionalmente preparados mediante la evaporación de grafito (arco), ablación láser, CVD<sup>[20]</sup>, entre otros métodos. Para aplicaciones industriales, las características más importantes para la producción de los nanotubos de carbono son la cantidad y calidad de nanotubos que se obtengan en un proceso relativamente de bajo costo.

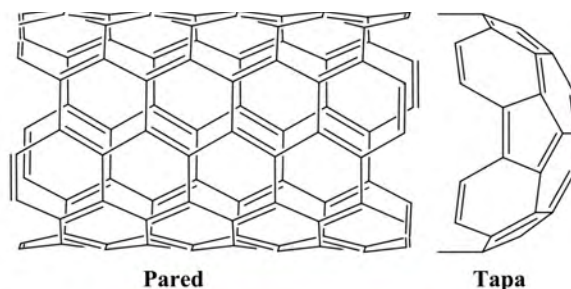


Figura 2.6: Representación de un CNT de acuerdo a su reactividad química. La reactividad de los CNTs está dividida en dos partes las tapas y la pared; en principio los enlaces dobles son más reactivos que los enlaces simples lo que nos haría pensar que la pared de los nanotubos fuera más reactiva, sin embargo, los enlaces simples que presentan las tapas muestran tensión haciendo que se rompan más fácil, quedando enlaces libres sobre la punta de los nanotubos

El método CVD ha sido reportado como uno de los métodos de más bajo costo y de mayor efectividad en el proceso de producción de nanotubos monocapa y multicapa. El método está basado en la descomposición de hidrocarburos (o alguna otra fuente de carbono como los alcoholes) mediante una reacción térmica. El método de spray pirólisis es uno de los subtipos del método CVD en donde una fuente de carbono en forma de líquido actúa como un solvente para un catalizador y es rociado en un horno, el cual está a una temperatura entre 800 y 1000°C <sup>[20]</sup>.

## 2.2. Preparación de dispositivos de memoria orgánicos

En la construcción de los dispositivos la interface sustrato/polímero desempeña un papel fundamental en las características morfológicas y eléctricas de los dispositivos. Por lo que, la limpieza de los sustratos antes de ser depositada la película polimérica debe ser realizada de manera muy cuidadosa.

Para la preparación de los dispositivos fueron utilizados como sustratos portaobjetos de vidrio. Las dimensiones de los vidrios utilizados fueron de dos tamaños, para los primeros dispositivos fueron utilizadas dimensiones de  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$  y para los sustratos utilizados en el Capítulo 5 fueron de  $1.0 \times 2.5 \text{ cm}^2$ . Los sustratos de vidrio fueron sumergidos en un baño ultrasónico para eliminar polvo y algún otro tipo de suciedad. Primero se sumergieron en acetona, después en metanol y por último en isopropanol, cada uno de los disolventes durante 20 minutos. Pasando inmediatamente a ser secados en un horno a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 minutos y finalmente expuestos a luz ultravioleta por 45 minutos (Procesos de los sustratos previos a la deposición de la película orgánica).

Como se mencionó en el capítulo 2, existen varios métodos de preparación para que las películas poliméricas sean uniformes y homogéneas. En este trabajo el técnica utilizada fue “spin-coating”, técnica que utiliza la fuerza centrífuga (4500 rpm; velocidad promedio utilizada dependiente del espesor que se requiera) para la deposición de las películas orgánicas. La Figura 2.7 muestra un esquema representativo del procedimiento experimental utilizado para la deposición de las películas poliméricas. En este método una solución debe ser depositada sobre la superficie del sustrato, previamente limpiado, la solución que se encuentra sobre el sustrato es removida por medio de la fuerza centrífuga<sup>[22]</sup>, dando como resultado una película homogénea cuyo espesor depende principalmente de la concentración de la solución utilizada y la velocidad de rotación del sustrato.

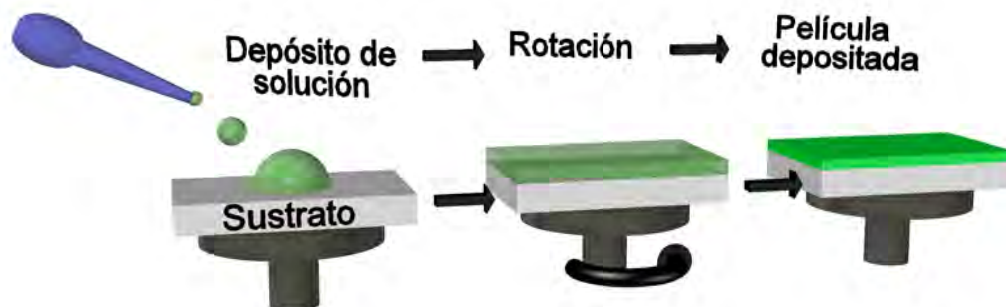


Figura 2.7: Esquema representativo del procedimiento experimental del método de deposición de películas.

Los electrodos metálicos utilizados fueron de Al, In, Ag y Au, los cuales fueron depositados mediante la técnica de evaporación térmica a una presión de  $10^{-6}$  Torr. utilizando filamentos de tungsteno. En cada uno de los siguientes capítulos se mencionará el material utilizado para los diferentes dispositivos de memoria orgánicos con los que se trabajaron.

### 2.3. Mediciones eléctricas mediante curvas $I-V$

Las mediciones de la corriente aplicando potenciales eléctricos a los dispositivos de memoria, fueron obtenidas mediante curvas de corriente en función del voltaje ( $I-V$ ) y la medición de estabilidad eléctrica fue también obtenida aplicando potenciales eléctricos, por curvas de corriente en función del tiempo (*Corriente-Tiempo*). Para las mediciones de curvas características  $I-V$  de los dispositivos del Capítulo 4 y Capítulo 6, fue utilizada una unidad de fuente de voltaje de medición Keithley 236. Las cuales fueron realizadas a temperatura ambiente y sin ningún tipo de encapsulamiento de los dispositivos, siendo la corriente de saturación en general de 100 mA.

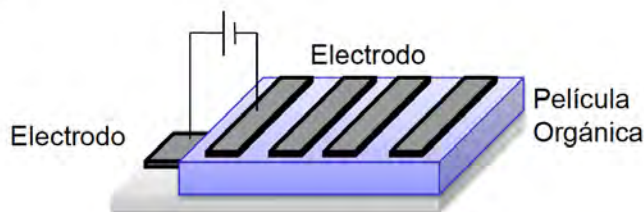


Figura 2.8: Esquema representativo del proceso de medición mediante dos puntas.

El dispositivo que se muestra en la Figura 2.8 fue el utilizado en el Capítulo 5 y caracterizado usando una fuente de medición programable Keithley 2602. Las curvas características  $I-V$  fueron investigadas usando una razón de barrido de 0.001 V/s. Los contactos entre los electrodos y la unidad de medición Keithley, fueron realizados con electrodos con puntas de Au, teniendo una resistencia muy baja comparada con la resultante del dispositivo entre los dos electrodos metálicos.

# Bibliografía

- [1] **L. G. Wade Jr.**, *Química orgánica*, 5ta edición. Prentice Hall. (2004.e3).
- [2] **Rodger W. Griffin**, *Modern Organic Chemistry*, Edición en español. Editorial Reverté (1981).
- [3] (a) Sirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J., J. Chem. Soc. Chem. Commun. **578**, (1977), (b) Chiang, C. K., Fincher, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H.; Louis, E. J., Gao, S. C., McDiarmid, A. G., Phys. Rev. Lett **39**, (1977).
- [4] Heywang, G.; Jonas, F., *Poly(Alkylendioxythiophene)s-New, very stable conducting polymers.*, *Advanced Materials* **4**, (1992) 116-118.
- [5] Groenendaal, B. L.; Jonas, F.; Freitag, D.; Pielartzik, H.; Reynolds, J. R., *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Past, present, and future*, *Advanced Materials* **12**, (2000) 481-494.
- [6] Nardes, A. M.; Kemerink, M.; Janssen, R. A. J., *Anisotropic hopping conduction in spincoated PEDOT : PSS thin films*, *Physical Review B* **8**, (2007) 76.
- [7] **Skotheim, T. A.; Reynolds, J. R.**, *Conjugated polymers: processing and applications*, 3rd ed.; CRC: Boca Raton, 2007.
- [8] Sotzing, G. A., Briglin, S. M., Grubbs, R. H., Lewis, N. S., *Preparation and properties of vapor detector arrays formed from poly (3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)/insulating polymer*, *Analytical Chemistry* **72**, (2000) 3181-3190.
- [9] Brown T. M., Kim J. S., Friend R. H., Cacialli F., Daik R., Feast W., *Built-in field electroabsorption spectroscopy of polymer light-emitting diodes incorporating a doped poly*

- (3,4-ethylenedioxythiophene) hole injection layer, Applied Physics Letters **75**, (1999) 1679-1681.
- [10] Becker E., Parashkov R., Ginev G., Schneider D., Hartmann S., Brunetti F., Dobbertin T., Metzdorf D., Riedl T., Johannes H., Kowalsky W., *All-organic thin-film transistors patterned by means of selective electropolymerization*, Applied Physics Letters **83**, (2003) 4044-4046.
- [11] Brewer P. J., Huang J., Lane P. A., De Mello A. J., Bradley D. D. C., De Mello J.C., *Influence of poly (3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) in polymer LEDs*, Physical Review B **74**, (2006) 115202.
- [12] Arias A. C., Granström M., Thomas D. S., Petritsch K., Friend R. H., *Doped conducting-polymer-semiconducting-polymer interfaces: Their use in photovoltaic devices*, Physical Review B **60**, (1999) 1854-1860.
- [13] J.M. Cowley, C.H. Kiang, *The structure of near-spherical carbon nano-shells*, Carbon **28**, (2000) 1437-1444.
- [14] P. Victor, A. Kumar, F. Lupo *et al.*, *Synthesis of carbon-silica shell-core hybrid structures and carbon nanoshells by a template method*, Carbon **44**, (2006) 1595-1598.
- [15] Hua-qing Xie, *Preparation and dispersion of shelled carbon nanoshells*, New carbon materials **22**, (2007) 80-83.
- [16] S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature (London) **56**, (1991) 354.
- [17] **M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avourios**, (*Eds.*): *Carbon Nanotubes, Topics in applied physics*, 80, 1-9. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2001).
- [18] M.F. Yu, Bl. Yakobson, R.S. Ruoff, *Controlled sliding and pullout of nested shells in individual multiwalled carbon nanotubes*, Journal of Physical Chemistry B **104**, (2000) 8764-8767.
- [19] (a) S. Iijima, T. Ichihashi, Nature **363**, 1993, 603; (b) D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. DeVries, G. Gorman, R. Savoy, R. Beyers, *Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls*, Nature **363** (1993) 605.



- [20] Al. Darabont, P. Nemes-Incze, K. Kertésza, L. Tapasztá, A. Koósa, Z. Osvatha, Zs. Sarkoezi, Z. Vértesya, Z. E. Horvatha L. P. Biró, *Synthesis of carbon nanotubes by spray pyrolysis and their investigation by electron microscopy*, *Journal of Advanced Materials* **7**, (2005) 631.
- [21] J. A. Ávila-Niño, W. S. Machado, A. O. Sustaita, E. Segura-Cardenas, M. Reyes-Reyes, R. López-Sandoval, I. A. Hümmelgen, *Organic low voltage rewritable memory device based on PEDOT:PSS/f-MWCNTs thin film*, *Organic Electronics* **13**, (2012) 2582-2588.
- [22] M. C. Petty, *Molecular Electronics: From Principle to Practice*, John Wiley & Sons, New York (2007).

# Capítulo 3

## Memorias Orgánicas WORM basadas en Películas Poliméricas Aislantes

<sup>1</sup>★

### 3.1. Introducción

Desde la última década, se ha producido una intensa investigación en el campo de la electrónica orgánica, siendo los dispositivos de memoria orgánica una de las áreas emergentes en este campo. Han sido propuestos un gran número de arquitecturas así como de materiales para la elaboración de dispositivos de memoria orgánicos [1]–[3].

Diversas arquitecturas que han sido elaboradas son: metal-aislante orgánico-metal [4]–[14] que es la más simple, metal-orgánico-metal-orgánico-metal [15]–[17], nanopartículas metálicas embebidas en la capa orgánica de la estructura MIM [18], dispositivos donde las nanopartículas metálicas en la estructura MIM han sido reemplazadas por nanopartículas como fullerenos [19]–[21], nanocáscaras de carbono [22], etc. De todas estas, la estructura más simple que muestra el efecto de memoria es la estructura MIM. Uno de los primeros trabajos en cuanto a memorias se refiere fue el elaborado por Simmons y Verderber [23] en la década de los sesenta, quienes usaron un aislante inorgánico como el óxido de silicio (SiO) con un espesor del orden de nanómetros entre electrodos de aluminio y oro.

---

<sup>1</sup>★A. Avila-Niño, A.O. Sustaita et al. *Effect of the thickness of insulator Polymeric Films on the memory Behavior: The Case of the Polymethylmethacrylate and the Polystyrene*, Journal of Nanotechnology, (2011).

Los autores explicaron que el comportamiento tipo memoria es debido a la creación de trampas dentro de la película de SiO<sub>2</sub>, por efecto de un campo eléctrico, al aplicarse un potencial eléctrico en el dispositivo. En los años subsecuentes, diversos autores han seguido estudiando el fenómeno de memoria en diseños similares a los de Simmons y Verderber [23], uno de ellos fue la teoría propuesta por Thurstand y Oxley [24] los cuales explicaron que al aplicarse un potencial eléctrico a los dispositivos, los electrodos metálicos se rompen debido a este, incrustándose pequeñas partículas metálicas en el aislante, las cuales funcionarían como islas, logrando cargar y descargar electrones al aplicarles, por ejemplo, potenciales de diferentes polaridades, llamando a este efecto “electroformación” del dispositivo. Después de estos avances, se han elaborado dispositivos de memoria con materiales orgánicos.

Por ejemplo, Ma *et al.* [15] elaboraron un dispositivo de memoria con películas orgánicas del polímero AIDCN usando la configuración metal-aislante-metal-aislante-metal; después Tondelier *et al.* [25] encontraron que es posible obtener dispositivos de memoria solamente utilizando un dispositivo MIM al elaborar el dispositivo Al/pentaceno/Al, en donde el voltaje umbral ( $V_{th}$ ) de las memorias aumentaba linealmente conforme aumentaba el grosor de la película orgánica. Por otra parte, cuando la película orgánica era demasiado delgada, el dispositivo tenía un comportamiento óhmico. Ellos argumentaron también la incrustación de partículas metálicas a la película orgánica aunque mencionaron que esto podía ser debido a la evaporación del electrodo superior de aluminio.

Por otro lado, Cölle *et al.* [5] descubrieron la existencia de múltiples caminos filamentosos en memorias MIM, los cuales aparecen y desaparecen en el mismo lugar al momento de escribir y borrar el dispositivo, respectivamente; estos filamentos fueron relacionados con “spots” observados mediante microscopía infrarroja. En ese mismo trabajo, obtuvieron una memoria biestable en el dispositivo MIM utilizando poliestireno (PS) como película orgánica y aluminio como electrodos, explicando que tales resultados se debieron a la formación de una capa de óxido inherente a las películas de aluminio. En un artículo posterior este grupo incluyó deliberadamente una película de óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en dispositivos MIM, obteniendo en ellos el fenómeno de memoria, el cual fue atribuido a cargas que son atrapadas en la interface óxido-metal.

Otros autores, tales como Joo *et al.* [28], han encontrado que se pueden elaborar dispositivos de memoria utilizando como película resistiva el PS usando electrodos de oro [26],[27]. Además, encontraron que en dispositivos del tipo MIM, usando materiales poliméricos orgánicos como PS y PMMA y electrodos metálicos de aluminio y cobre, los cuales no mostraban efecto de memoria.

En este capítulo, películas aislantes de PMMA así como de PS fueron utilizadas en dispositivos de memoria de arquitectura MIM utilizando siempre electrodos de aluminio. Se estudió el efecto de memoria a partir de los espesores de las películas poliméricas de PMMA y PS, resultando respuestas de memorias del tipo WORM para cierto rango de espesores de película y en la mayoría de las memorias al  $V_{th}$  cercanos a 2 V.

Además, se obtuvieron resultados idénticos utilizando tres diferentes tipos de solventes, lo cual nos indica que la morfología de la capa orgánica tiene poca influencia en los resultados de memoria y que este efecto puede ser asociado solamente al espesor de la película. Se observó que los electrodos de aluminio son importantes para la obtención del efecto de memoria en los dispositivos. Al final, se concluye que el efecto de memoria y la conducción eléctrica a través de la película aislante se deben a la formación de filamentos metálicos causada por la aplicación de un potencial en los electrodos.

### 3.2. Método experimental

En la Figura 3.1 se observa el diseño tipo MIM del dispositivo, depositado sobre un sustrato de vidrio. Los electrodos metálicos fueron de aluminio y las películas poliméricas con las que se realizaron los dispositivos orgánicos fueron, polimetilmetacrilato (PMMA) y poliestiereno (PS). Ambos electrodos de aluminio fueron depositados mediante la técnica de evaporación térmica a una presión de  $10^{-6}$  Torr. La deposición de los polímeros PMMA y PS fue realizada mediante la técnica de spin-coating a una velocidad de 4500 rpm. Ambos polímeros fueron disueltos separadamente en tres solventes: cloroformo (CF), clorobenceno (CB) y dimetil sulfóxido (DMSO).

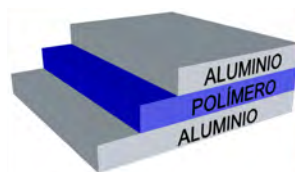


Figura 3.1: Diagrama esquemático del dispositivo de memoria del tipo MIM.

Las soluciones preparadas a diferentes concentraciones de PMMA fueron agitadas magnéticamente durante 12 horas previas a su deposición (Tabla 3.1). Las películas fueron colocadas en un horno por 90 minutos a una temperatura de 80°C en una atmósfera controlada de nitrógeno.

Concentración mg/mL	Solvente	Espesor ±2 nm	Tipo de respuesta	Corriente (mA) a 1V	
				Estado ON	Estado ON <sub>2</sub>
2.5	CB	7.5 nm	Óhmico	5x10 <sup>-2</sup>	
5	CB	17 nm	WORM con dos estados ON	5x10 <sup>-2</sup>	5x10 <sup>-3</sup>
10	CB	22 nm	WORM con NDR	10 <sup>-3</sup>	
40	CB	90 nm	WORM	10 <sup>-4</sup>	
60	CB	140 nm	WORM	10 <sup>-6</sup>	
120	CB	250 nm	Aislante	10 <sup>-9</sup>	
0.7	CF	5 nm	Óhmico	5x 10 <sup>-2</sup>	
1.5	CF	11 nm	WORM con dos estados ON	5x10 <sup>-2</sup>	5x10 <sup>-3</sup>
2.5	CF	22 nm	WORM con NDR	10 <sup>-3</sup>	
5	CF	37 nm	WORM	10 <sup>-4</sup>	
20	CF	160 nm	WORM	10 <sup>-7</sup>	
30	CF	300 nm	Aislante	10 <sup>-9</sup>	
4	DMSO	5 nm	Óhmico	5x10 <sup>-2</sup>	
9	DMSO	15 nm	WORM con dos estados ON	5x10 <sup>-2</sup>	5x10 <sup>-3</sup>
17.5	DMSO	25 nm	WORM con NDR	10 <sup>-3</sup>	
40	DMSO	40 nm	WORM	10 <sup>-4</sup>	

Tabla 3.1: Respuestas obtenidas para los dispositivos Al/PMMA/Al utilizando diferentes solventes y concentraciones del PMMA. Obteniendo distintos espesores de película polimérica.

El área activa del dispositivo corresponde a la intersección vertical entre los dos electrodos y la película de polímero aislante: dicha área es de 6 mm<sup>2</sup>. Los espesores de las películas de aluminio evaporadas fueron medidas utilizando como sensor un cristal de cuarzo (Alpha Step 500 surface profiler). La caracterización eléctrica de los dispositivos fue realizada mediante una unidad de medición Keithley 236 a temperatura ambiente y sin ningún tipo de encapsulación.

La corriente de saturación, en general fue de 100 mA. Los contactos entre los electrodos de Al y la unidad de medición Keithley, fueron hechos con oro. Las propiedades eléctricas de los dispositivos MIM fueron similares, no importando las polaridades entre el electrodo superior y el inferior, durante las mediciones eléctricas. El electrodo superior fue retirado del dispositivo en las condiciones que más adelante se mencionarán para poder ser examinado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

### 3.3. Resultados y discusión

Primero, se estudio el comportamiento de la memoria en función del espesor de la película PMMA, utilizando tres solventes distintos: (CB), (CF) y (DMSO). La película de PMMA fue depositada por la técnica de spin-coating entre dos electrodos de Al. En la Figura 3.2 se muestran las curvas  $I$ - $V$  del dispositivo Al/PMMA/Al para diferentes espesores de la película PMMA utilizando CB, presentadas en escala logarítmica.

Las mediciones fueron obtenidas aplicando barridos de potenciales eléctricos al dispositivo siendo que el electrodo inferior funcionó como cátodo y el electrodo superior como ánodo. Se aplicaron al dispositivo los barridos de potencial siguientes: de 0 a 8 V, de 8 a -8 V y finalmente de -8 a 8 V. Para un grosor de la película de PMMA de 7.5 nm, el dispositivo tiene un comportamiento óhmico, es decir, siempre presenta un estado de alta conductividad en  $10^{-1}$  A (Figura 3.2(a)); dicha corriente es el máximo que el dispositivo puede alcanzar a medir (100 mA). Para este grosor, el dispositivo no presenta efecto de memoria al siempre estar en un estado de alta conductividad (estado ON). A este tipo de comportamiento del dispositivo de memoria, se le conoce como respuesta óhmica [29].

Además, es posible que los electrodos metálicos estén en contacto entre ellos en algunas zonas del dispositivo debido a la mala deposición que tiene la película PMMA para estos espesores, como se apreciará más adelante mediante imágenes de AFM. Para grosores mayores, es posible observar un comportamiento de memoria WORM (Figuras 3.2(b)-3.2(d)).

Los dispositivos con espesor de 17 nm (Figura 3.2(b)), que en el estado prístino se encuentran en una baja conductividad, muestran una transición abrupta o ( $V_{th}$ ) alrededor de 2 V, donde el dispositivo pasa del estado *OFF* al estado *ON*. En la región del voltaje superior al voltaje umbral ( $V > V_{th}$ ) la corriente en el dispositivo se satura debido a la corriente máxima permitida por el multímetro (100 mA).

Cuando el dispositivo es barrido de 8 V a -8 V, éste permanece en el estado *ON*, hasta aproximadamente -6 V, el dispositivo muestra una disminución abrupta de alrededor de un orden de magnitud, lo cual se considera un segundo estado *ON*, tal que el dispositivo muestra multi-niveles de conductividad, debido a daños físicos en la película provocados por el potencial aplicado, lo cual ya ha sido discutido por otros grupos<sup>[5],[10]</sup>. Después que el dispositivo alcanza el segundo estado *ON* su conductividad permanece en ese estado para los subsecuentes barridos de potencial eléctrico entre 8 y -8 V, lo cual se considera un comportamiento de memoria WORM multi-estable para este grosor de la película orgánica.

Un tercer espesor de la película PMMA muestra también un comportamiento de memoria WORM aunque esta vez el dispositivo solo muestra un estado *ON*. Para un grosor de la película de PMMA de 22 nm (Figura 3.2(c)). El dispositivo inicialmente muestra una baja conductividad o estado *OFF*, donde se observa que va incrementando hasta llegar al  $V_{th}$  de 2 V. Después muestra una región NDR, la cual solo ocurre en el primer barrido de medición de 0 a 8 V. Donde el dispositivo alcanza el estado *ON* y permanece en ese estado durante los siguientes barridos entre 8 y -8 V como lo muestra el segundo barrido, pudiéndose observar el mismo comportamiento por 1000 ciclos e incluso cuando se le deja de aplicar un potencial eléctrico, mostrando una razón  $I_{ON}/I_{OFF}$  de aproximadamente 3 órdenes de magnitud y donde nuevamente se obtuvo una memoria WORM.

Cuando el grosor de la película continúa aumentando, ocurre una disminución de la corriente para el estado *ON* como puede apreciarse en la Figura 3.2(d), la cual corresponde a un espesor de la película de PMMA de 140 nm y la corriente en el estado *ON* es del orden de  $10^{-4}$ . Este dispositivo también presenta una respuesta de memoria WORM aunque con una menor razón  $I_{ON}/I_{OFF}$ .

Finalmente, si el espesor de las películas aumenta hasta los 300 nm o más, el dispositivo ya no presenta ninguna respuesta de memoria puesto que el espesor de la película de PMMA no permite el flujo de corriente a través del dispositivo, por lo que se comporta como un aislante. En general, todas las memorias WORM reportadas en este trabajo presentan una buena estabilidad.

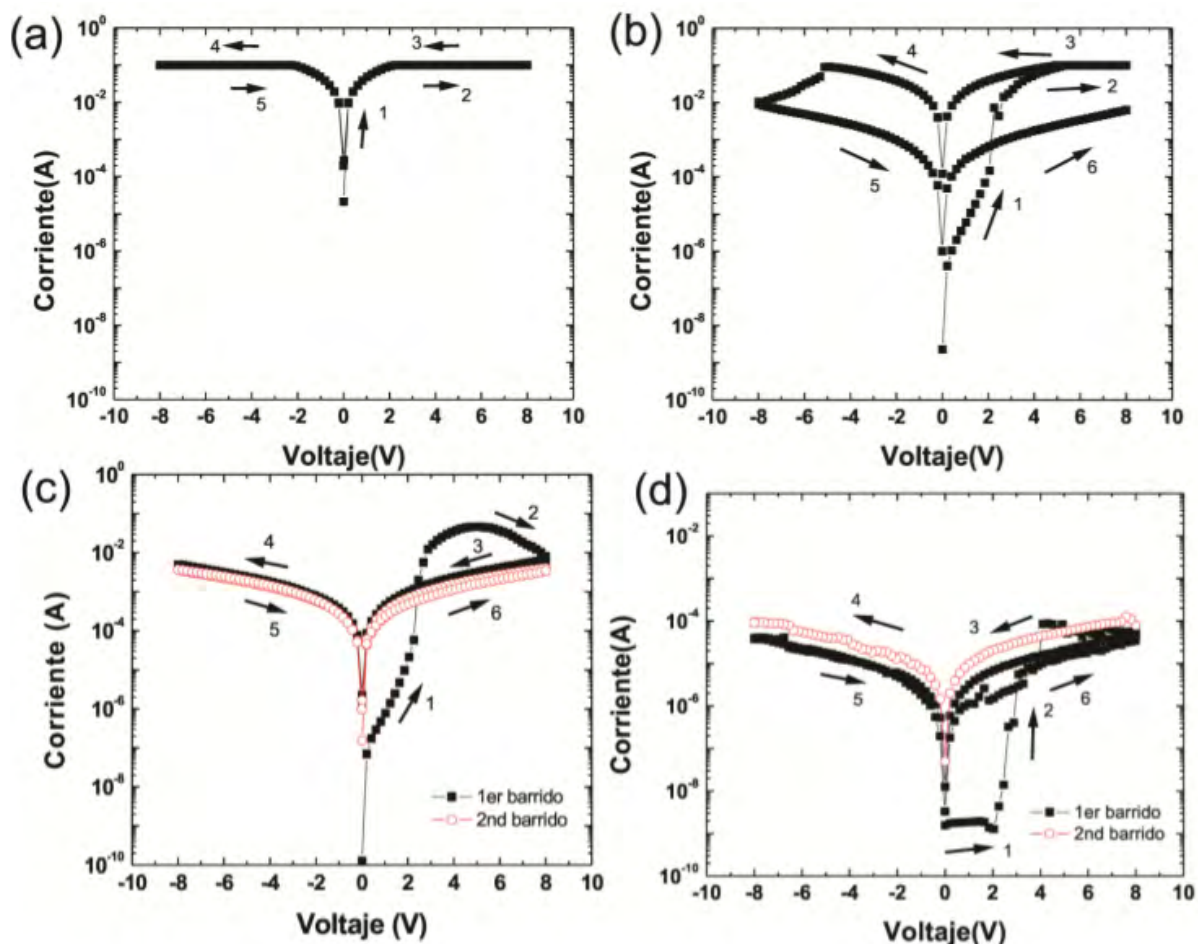


Figura 3.2: Curvas  $I$ - $V$  de los dispositivos Al/PMMA/Al para espesores de la película de PMMA de (a) 7 nm, (b) 14 nm, (c) 22 nm y (d) 40 nm usando CB como solvente.

Sin embargo, con los resultados mostrados en la Tabla 3.1, se puede concluir que los efectos de memoria son dependientes del espesor de la película de PMMA influyendo en la formación de caminos filamentosarios de Al. En general, los comportamientos de memoria se obtienen con barridos de potencial eléctrico entre -8 y 8 V:



- (i) Con grosores menores de 10 nm, se obtiene un comportamiento óhmico.
- (ii) Con grosores entre 11 y 20 nm, se obtiene un comportamiento de memoria WORM mostrando dos estados *ON*.
- (iii) Para grosores entre 20 y 25 nm, se obtiene un comportamiento de memoria WORM con una región de *NDR* muy definida para voltajes positivos.
- (iv) Para grosores entre 26 y 300 nanómetros, se obtiene memoria WORM pero sin una región *NDR* bien definida y con un nivel de corriente en el estado *ON* que disminuye conforme aumenta el grosor de la película de PMMA.
- (v) Para grosores mayores a 300 nm, el dispositivo se comporta como un aislante.

Siendo pioneros en reportar la dependencia del grosor con la respuestas eléctricas.

El comportamiento de memoria WORM también fue estudiado para otros solventes como el CF y el DMSO con constantes dieléctricas de 4.8 y 47 respectivamente, siendo este último polar a diferencia de CF y CB. Este estudio fue con el fin de observar diferencias en los efectos de cristalinidad resultantes entre el PMMA y los solventes, usandó la misma temperatura de secado para los tres solventes, teniendo diferentes puntos de ebullición.

Dichos resultados son prácticamente iguales a los resultados de curvas *I/V* obtenidos al diluir el PMMA en CB, por lo que se puede decir que que no influye considerablemente el tipo de disolvente usado al comportamiento eléctrico del dispositivo, como puede apreciarse en la Tabla 3.1, difiriendo únicamente en la concentración del polímero en el solvente con respecto al espesor de película obtenido y respuestas eléctricas.

La Figura 3.3(a) muestra la cantidad de corriente en el dispositivo al ser leído mil veces en su estado prístino (estado *OFF*) y otras mil veces después de que se le aplicó un potencial eléctrico mayor a 2 V (estado *ON*). La Figura 3.3(b) muestra un dispositivo de literatura del tipo Al/AIDCN-Al-AIDCN-Al con mediciones durante 2 horas<sup>[15]</sup>. Observándose una diferencia favorable en la estabilidad de retención del dispositivo con PMMA, a pesar del decaimiento del estado *ON*) al final de los mil ciclos.

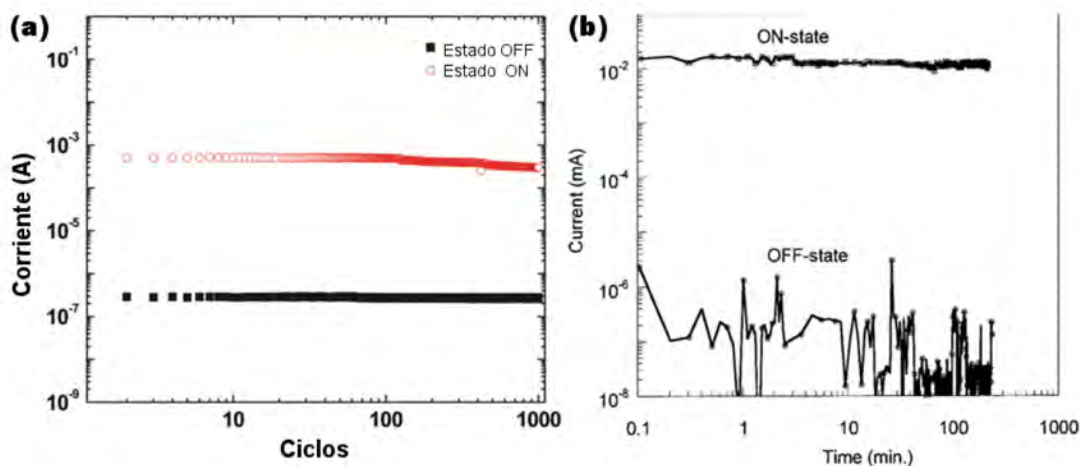


Figura 3.3: Comparación de (a) dispositivo de Al/PMMA(22 nm)/Al durante mil ciclos; con (b) dispositivo literatura Al/AIDCN-Al-AIDCN-Al <sup>[15]</sup>

Así mismo, también se desarrollaron dispositivos con el PS (Al/PS/Al), los cuales presentaron similares comportamientos que los dispositivos utilizando PMMA. El cambio fue en los rangos de espesores antes mencionados, es decir, se obtienen las mismas respuestas eléctricas que los dispositivos Al/PMMA/Al pero con rangos de espesores menores, esto posiblemente a las diferencias de conductividad eléctrica y/o tacticidad del los polímeros, observando estas mínimas diferencias en las respuestas eléctricas debido a la afinidad del sustrato de vidrio con la solución de polímeros depositada.

La Figura 3.4 muestra los resultados obtenidos en los dispositivos Al/PS/Al para grosores de la película de PS de 11 y 20 nm. Dichas curvas tienen el mismo comportamiento en términos generales que las curvas obtenidas en los dispositivos Al/PMMA/Al, como puede apreciarse en la Tabla 3.1.

Para estudiar a detalle el efecto de las memorias con respecto al grosor de la capa aislante, se procedió a estudiar la morfología de las películas de PMMA utilizando el mismo metodo de deposición “spin-coating” sobre sustratos de vidrio a diferentes espesores y disueltas en CB, obteniendo imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM).

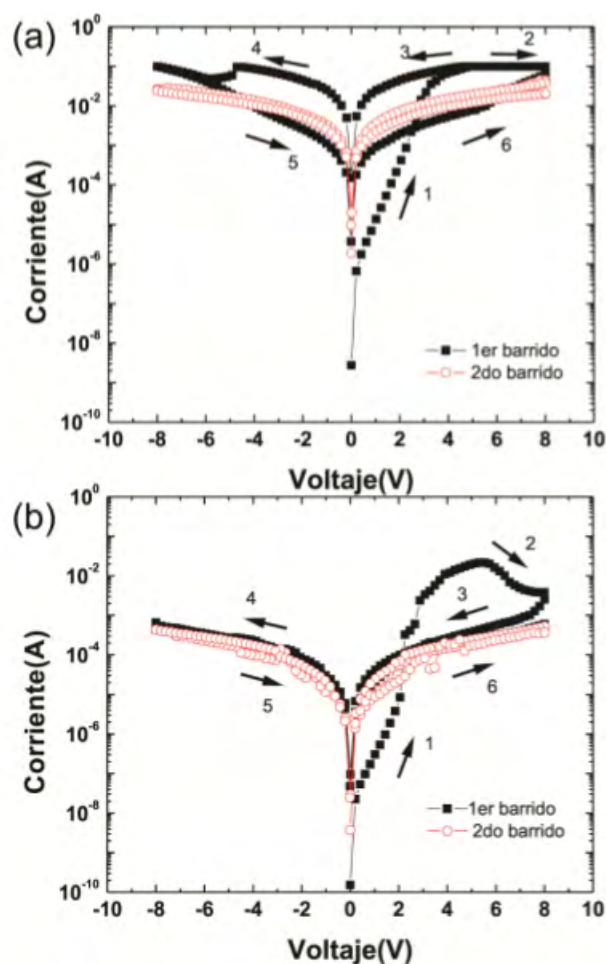


Figura 3.4: Curvas  $I$ - $V$  para los dispositivos Al/PS/Al (a) grosor de 11 nm y (b) de 20 nm. Donde las flechas indican la dirección del primer barrido del potencial eléctrico aplicado.

La Figura 3.5(a) y 3.5(b) muestran imágenes de AFM con películas de PMMA depositadas sobre sustratos de vidrio para dos diferentes espesores, 9 y 15 nm respectivamente. Es posible observar en la Figura 3.5(a) que para este espesor la película presenta huecos en su morfología cuya profundidad es de alrededor de 9 nm, es decir, aproximadamente el tamaño de la película, por lo que se puede considerar una película porosa.

Estos huecos pueden explicar el porqué del comportamiento óhmico de los dispositivos Al/PMMA/Al para estos espesores, puesto que ambos electrodos pueden hacer contacto entre ellos, entonces es muy probable que la corriente pueda fluir libremente entre los electrodos a través de los huecos; tal explicación también fue dado por Pyo *et al.* [29] para películas de AIDCN en el mismo rango de espesores.

En la Figura 3.5(b) se observa la morfología de la película de PMMA para un espesor de 15 nm la cual no presenta huecos, por lo que tanto la morfología, como el comportamiento eléctrico de los dispositivos con estos grosores de PMMA, son diferentes a los menores de 10 nm. La rugosidad promedio de la película es de 0.3 nm y conforme aumenta el grosor de la película de PMMA a partir de los 10 nm, la morfología de la superficie de éstas no cambia.

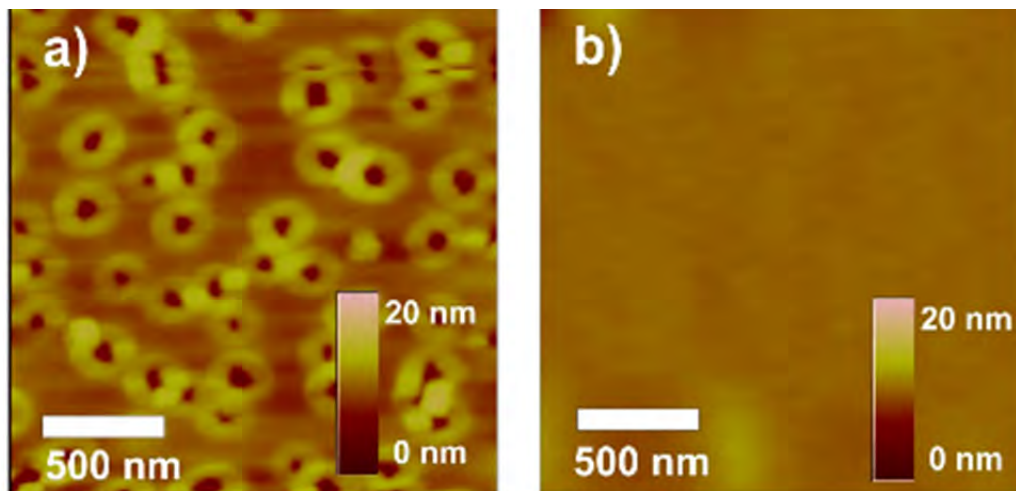


Figura 3.5: Imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) para películas de PMMA de (a) 9 nm y (b) 14 nm. Huecos en la superficie pueden apreciarse en la imagen correspondiente al espesor de 9 nm, lo que puede explicar para este espesor el comportamiento óhmico del dispositivo utilizando películas de PMMA.

De acuerdo a los resultados mostrados hasta ahora, tanto el efecto de memoria como el de conducción eléctrica no son debido a ningún fenómeno interno o a la composición química de las películas orgánicas, por lo que se considera que los electrodos de aluminio pueden tener una relevancia más importante. Es posible que partículas de aluminio provenientes de los electrodos hayan sido dispersadas en formas de islas dentro de la película orgánica ya sea debido a la evaporación del electrodo superior, o al potencial eléctrico aplicado introduciendo partículas de aluminio provenientes de los electrodos en la película orgánica. Además, los decrementos abruptos en la conductividad del primer estado ON al segundo estado ON (Ver Figura 3.2(b)) pueden deberse al calentamiento Joule de los filamentos previamente formados al aplicar un potencial eléctrico mayor (-6 V) en magnitud aún del que formó los filamentos (en este caso 2 V).

Para poder observar con mayor claridad lo acontecido en las películas de PMMA de los dispositivos, serán también estudiadas por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Por lo que partiendo del comportamiento eléctrico de memorias WORM de nuestros dispositivos, siendo consecuencia de los potenciales eléctricos usados, tal que este potencial fue incrementando para poder estudiar los efectos eléctricos y propiedades morfológicas en los dispositivos.

El dispositivo Al/PMMA(22 nm)/Al muestra un comportamiento de memoria WORM a partir de la curva de  $I-V$  (Ver Figura 3.3 a). Para poder observar la película de PMMA antes y después de aplicárseles un potencial superior a 2 V ( $V > V_{th}$ ) fue preciso retirar el electrodo superior de aluminio del dispositivo y observar superficialmente la película de PMMA. Para ello, y puesto que la película de PMMA es hidrofóbica, se depositó sobre ella una película de polímero hidrofílica de poli vinil alcohol (PVA) de 10 nm para que, al sumergir el dispositivo en un recipiente con agua, poder separar la película superior de aluminio y la película de PMMA y poderlas observar mediante SEM separadamente [31].

Cabe señalar que mediante este procedimiento, el electrodo superior de aluminio se desprende del dispositivo, la película de PVA se disuelve en el agua, y por lo tanto, la película de PMMA queda expuesta en la parte superior del dispositivo. Es preciso mencionar que, aunque el diseño del dispositivo varió su respuesta eléctrica, apenas tuvo una pequeña variación en la conductividad del estado  $ON$ ; pero al tener también este dispositivo modificado Al/PVA(10 nm)/PMMA(22 nm)/Al se obtuvo una respuesta de memoria WORM, tal que, se utilizó para este propósito. Además, el espesor total de la película PVA/PMMA es de aproximadamente 32 nm y su respuesta eléctrica fue muy parecida a la obtenida con una película de PMMA de 40 nm (Ver Figura 3.2(d)).

En las Figuras 3.6(a) y 3.6(b) es posible observar que no existe un cambio significativo en las películas tanto de aluminio, como de PMMA al aplicárseles barridos de potencial eléctrico de 0 a 8 V. Es preciso mencionar que ambas imágenes son idénticas a las imágenes de las películas prístinas, no mostradas por la misma razón.

Sin embargo, si aumentamos los barridos de potencial y aplicamos al dispositivo potenciales de hasta 20 V, el daño ocurrido tanto en el electrodo superior como en la película de PMMA es notable. En la Figura 3.6(c) es posible observar un daño ocurrido en la superficie de la película de PMMA, ya que se observan cráteres a lo largo de toda la película.

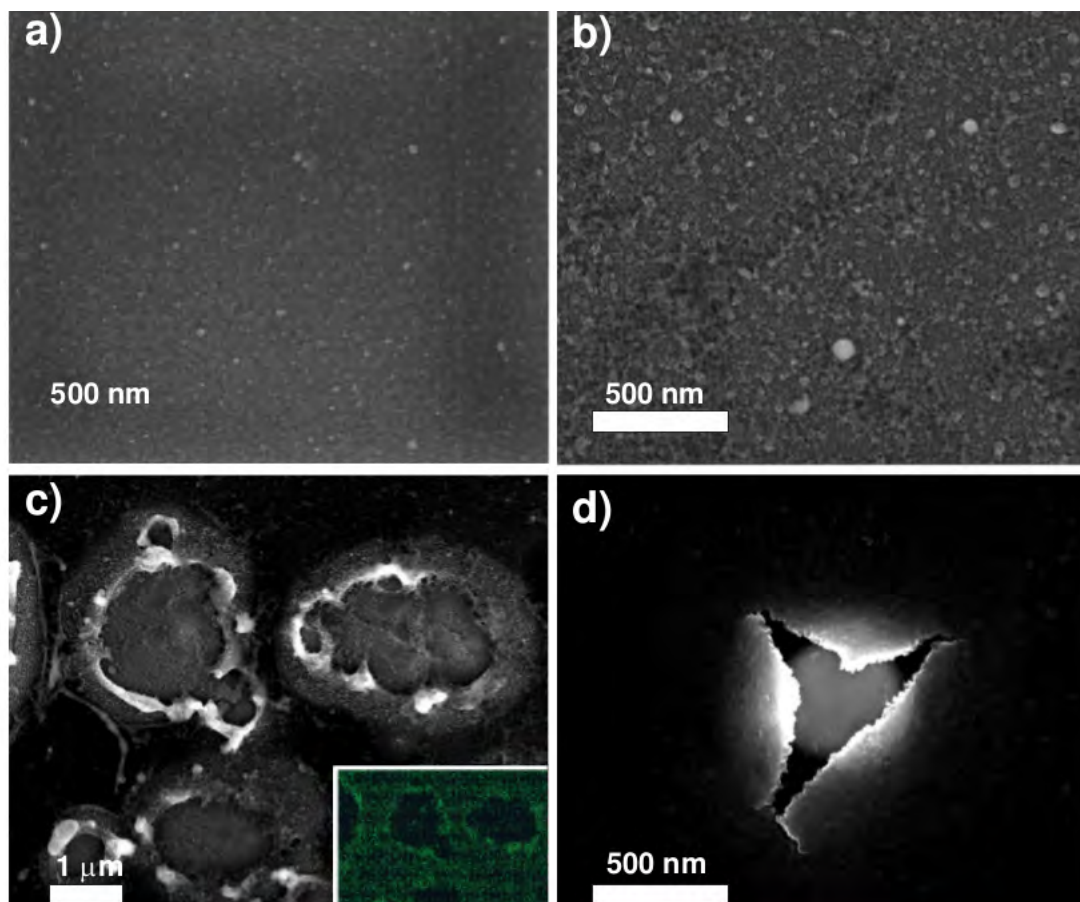


Figura 3.6: Imágenes de SEM. a) Superficie del polímero PMMA y b) Parte inferior del electrodo superior de aluminio después de aplicarle al dispositivo Al/PVA/PMMA/Al potencial eléctricos de 8 V. Las Imágenes (c) polímero y (d) contacto superior, muestran el mismo dispositivo después de aplicarle barridos de potencial hasta 20 V, recuadro dentro la figura (c) muestra que existe inclusiones de aluminio en la película de PMMA (imagen de mapeo elemental).

En un pequeño cuadro de la Figura 3.6(c) se muestra el mapeo elemental de la misma figura y se aprecia como el contorno de estos cráteres está formado principalmente de aluminio, por lo que se comprueba que aluminio está siendo incrustado en la película de PMMA debido al estrés provocado por aplicar barridos de 20 V (de 0 a 20 V, de 20 a -20 V y de -20 a 20 V) al dispositivo Al/PVA/PMMA/Al.

En la Figura 3.6(d) se muestra la imagen de la película de aluminio en la cual se pueden observar también el daño que provoca en el electrodo el estrés debido al potencial aplicado. Cabe mencionar que las imágenes correspondientes al aluminio fueron tomadas de la parte inferior del electrodo, esto es, la que hace interface con la película de PMMA en el dispositivo. Además se realizó un mapeo elemental para la película de PMMA (22 nm) para el dispositivo ITO/PVA/PMMA/Al al aplicársele un barrido de potencial de 0 a 8 V, de 8 a -8 V y de -8 a 8 V (recuadro de la Figura 3.6(c)).

El objetivo de cambiar el electrodo inferior de aluminio a ITO, fue porque interfiere en el mapeo elemental en la película de PMMA. El resultado del mapeo elemental de la película de PMMA utilizada en el dispositivo ITO/PMMA/PVA/Al al ser aplicado barridos de potencial de 8 V muestra que hay aluminio en la película, por lo que se puede concluir que efectivamente el aluminio está penetrando en el PMMA por la aplicación de barridos de potencial de 8 V o por la evaporación del electrodo superior.

Otro resultado importante obtenido en los dispositivos Al/PMMA/Al fue el que se realizó aumentando el rango de potencial eléctrico aplicado para un grosor fijo de película de PMMA (22 nm). La Figura 3.7 muestra la formación de distintos niveles de conducción en el dispositivo al aumentar el rango de potencial aplicado. El primer barrido de potencial (de 0 a 8 V, de 8 a -8 V y de -8 a 8 V), tiene un comportamiento de memoria WORM similar al ocurrido para el mismo grosor de la película de PMMA mostrado en la Figura 3.2(c), mostrando dos estados de conducción con un voltaje umbral en 2 V ( $V_{th1}$ ) y un nivel de estado de alta conductividad  $ON_1$  de  $10^{-4}$  A, leído en 1 V.

El segundo barrido de potencial consistió en aplicar al dispositivo barridos de 0 a -15 V, de -15 a 15 V y de 15 V inmediatamente después de habersele aplicado el primer barrido. En esta segunda curva, es posible observar un decremento en el nivel de conductividad del estado de alta conductividad  $ON_2$  alrededor de los -12 V ( $V_{th2}$ ), cambiando el dispositivo del estado de alta conductividad  $ON_2$  al estado de alta conductividad  $ON_3$  ( $3 \times 10^{-5}$  a 1 V de lectura).

Durante este barrido es posible observar que el dispositivo físicamente se “daña”, este cambio puede ser percibido como el que le ocurrió a los dispositivos Al/PVA/PMMA/Al (Figuras 3.6(c) y 3.6(d)). Esto se debe a que los filamentos previamente creados en la película orgánica sufren un calentamiento de Joule provocando un decremento en la conductividad [25],[26],[32].

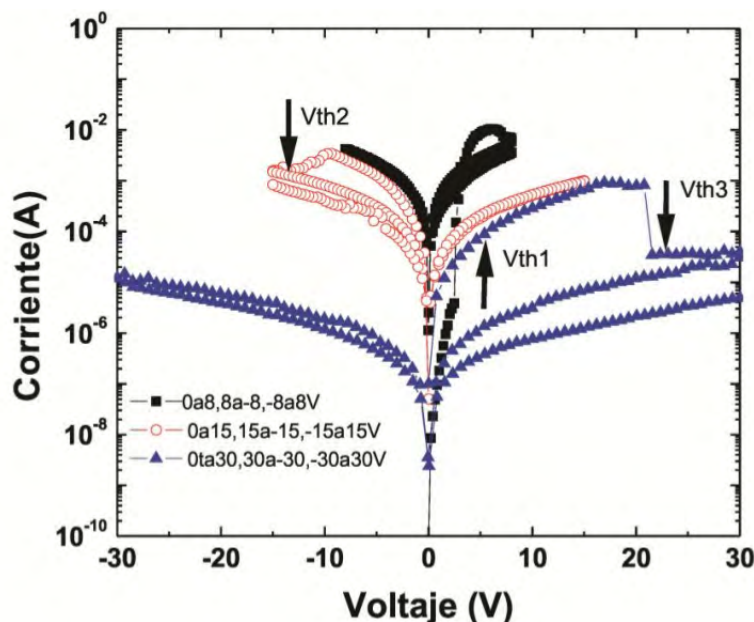


Figura 3.7: Curva  $I$ - $V$  del dispositivo Al/PMMA(22 nm)/Al donde se muestran tres voltajes umbral al aplicarle diferentes barridos de potencial siendo el último de -30 y 30 V. El  $V_{th1}$  cambia del estado  $OFF$  al estado  $ON$  en 2 V, en el  $V_{th2}$  (-12 V) la conductividad del dispositivo cae del estado 2 al estado 3, y finalmente el  $V_{th3}$  donde cae del estado 3 al estado 4 en 20 V.

Finalmente, se le aplica al dispositivo un tercer barrido de 0 a 30 V, de 30 a -30 V y de -30 a 30 V. En este barrido fue posible observar otra caída en la corriente ( $V_{th3}$ ) alrededor de los 20 V, pasando a un estado de alta conductividad  $ON_4$  ( $1 \times 10^{-7}$  A) el cual ya no cambiará por más que se le aumente el potencial eléctrico al dispositivo. Es posible que al aplicar -12 V al dispositivo, haya ocurrido un calentamiento de Joule en los filamentos previamente formados (cambio del dispositivo del estado de alta conductividad  $ON_1$  al estado de alta conductividad  $ON_2$ ). Podemos observar también que, una vez que los filamentos se rompen, es imposible reformarlos. Este tipo de respuesta fue observada tanto para polaridades positivas como negativas.



Cuando son aplicados diferentes barridos hasta -30 V al dispositivo Al/PMMA(20 nm)/Al (Figura 3.7), se observan tres voltajes umbral diferentes en donde hay caídas abruptas de corriente en -6, -12 y -20 V formándose así tres diferentes tipos de estados; cabe mencionar que el dispositivo ya había sido formado con un potencial eléctrico de 2 V previamente, por lo que estaba en el estado  $ON_1$  al principio de la medición, demostrándose que el comportamiento observado en la Figura 3.7 se debe al daño que se ocasiona en el dispositivo al aumentar de potencial aplicado a través del dispositivo sin importar la polaridad.

Otra importante variable en cuanto a la teoría de conducción filamentaria es la corriente de saturación utilizada en el dispositivo de medición. En la Figura 3.8, se hace una comparación del efecto de la corriente de saturación en las propiedades de un dispositivo de memoria Al/PMMA(17 nm)/Al. Después de “electroformar” el dispositivo al aplicar un barrido de potencial eléctrico de 0 a 8 V con una corriente de saturación de 20 mA. Después de eso, se observó como la formación y ruptura de los filamentos depende del nivel de corriente que se suministra al dispositivo y del barrido de potencial aplicado. Todos los experimentos fueron realizados en el mismo dispositivo.

Cuando la corriente de saturación del dispositivo es baja (40 mA), la curva  $I-V$  se mantiene igual a lo mostrado anteriormente (Figura 3.8(a)). Esto tal vez ocurra porque para esta corriente de saturación no existan rupturas ni creación de filamentos.

Otra posible explicación es que el número de filamentos rotos sea el mismo que el número de filamentos creados. Al incrementar la corriente de saturación a 60 mA (Figura 3.8(b)) se observan resultados similares a reportados para 40 mA, pero en el primer barrido de potencial eléctrico, se crean nuevos filamentos y posiblemente, la ruptura de los más débiles. Cuando la corriente de saturación se incrementa a 80 mA (Figura 3.8(c)), se observa la formación de nuevos filamentos en el primer barrido de potencial, pero a partir del segundo barrido de potencial, la destrucción de los filamentos debido al calentamiento de Joule es mayor que la formación de nuevos filamentos. Entonces, la conductividad de los dispositivos decrece bruscamente. Se realizaron 5 barridos de potencial y no se pudo observar la recuperación de la conductividad inicial.

Esto indica que a una corriente de saturación alta, una vez que los filamentos se hayan destruido debido al calentamiento de Joule, por lo que se observa filamentos, una vez rotos o formados, no pueden reconstruirse. Además, se estudió la posibilidad de que se incrementara la razón entre filamentos formados y filamentos destruidos. Para esto, se le aplicó al dispositivo un barrido entre 0 y 12 V, y se disminuyó la corriente de saturación de 80 mA a 60 mA.

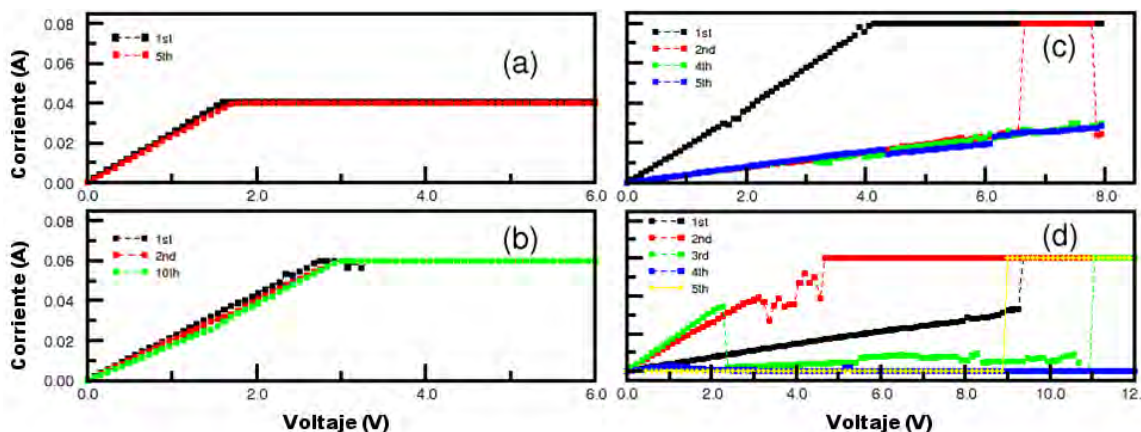


Figura 3.8: Respuestas  $I$ - $V$  para el dispositivo Al/ PMMA(17 nm)/ Al en función con la corriente de saturación. La “electroformación” del dispositivo fue realizada utilizando una corriente de saturación de 20 mA y un barrido de potencial eléctrico de 0 a 8 V. Se estudió la formación y ruptura de los filamentos en el dispositivo variando la corriente de saturación en: a) 40 mA, b) 60 mA, c) 80 mA y d) 60 mA.

La Figura 3.8(d) nos muestra un incremento en la conductividad en el primer y segundo barrido. Indicando que fue mayor la creación de filamentos que su destrucción. Esta recuperación de la conductividad está relacionada a la influencia de partícula metálicas incrustadas en el polímero provenientes de fracturas de los electrodos debido a un campo eléctrico y, en consecuencia, en la formación de nuevos filamentos. En el tercer barrido de potencial eléctrico, los filamentos destruidos son más que los formados, por lo que la conductividad comienza a decrecer. En el cuarto barrido, casi todos los filamentos fueron destruidos y la conductividad es mínima. La formación de filamentos es inicializada una vez más en el siguiente barrido de potencial.

### 3.4. Conclusiones

Se obtuvieron memorias WORM con dispositivos Al/PMMA/Al y dispositivos Al/PS/Al, los cuales no muestran cambios significativos al cambiar el polímero o el solvente utilizado, teniendo respuestas electricas muy similares. Los cambios interesantes se observan en las curvas  $I-V$ , obteniendo distintos comportamientos en función del espesor de la película:

- (i) Comportamiento óhmico, espesores menores a 10 nm;
- (ii) Comportamiento de memoria WORM con dos estados  $ON$ , espesor entre 11 y 20 nm;
- (iii) Comportamiento de memoria WORM con NDR, espesor entre 20 y 25 nm;
- (iv) Comportamiento de memoria WORM, espesor entre a 25 y 250 nm y;
- (v) Comportamiento aislante, espesores mayores a 300 nm.

Siendo pioneros en reportar el estudio de las curvas  $I-V$  en función del grosor de los OMDs.

Otro parametro importante que se obtuvo fue la estabilidad eléctrica, teniendo dispositivos que muestran buena retención del estado  $ON$  durante 1000 ciclos de medición. Por el tipo de polímeros aislantes usados, se puede atribuir el efecto memoria de los dispositivos estudiados a los electrodos metálicos. Consideramos que pequeñas partículas metálicas son introducidas durante el proceso de evaporación térmica de el electrodo superior y/o durante la aplicación de potenciales eléctricos. La introducción de estas partículas es el mecanismo responsable de la conmutación de conductividad en los dispositivos y de la formación de filamentos metálicos. De esta forma la existencia de algunos dispositivos con dos estados  $ON$  y con región NDR es obtenida de algunos filamentos metálicos débiles los cuales son irreversiblemente rotos debido al calentamiento Joule.

# Bibliografía

- [1] J. C. Scott and L. D. Bozano, *Nonvolatile memory elements based on organic materials*, *Advanced Materials* **19**, (2007) 1452-1463.
- [2] Q. D. Ling, D. J. Liaw, E. Y. H. Teo et al., *Polymer memories: bistable electrical switching and device performance*, *Polymer* **48**, (2007) 5182-5201.
- [3] Y. Yang, J. Y. Ouyang, L. Ma, R. J. H. Tseng, and C. W., *Electrical switching and bistability in organic/polymeric thin films and memory devices*, *Advanced Functional Materials* **16**, (2006) 1001-1014.
- [4] D. Tondelier, K. Lmimouni, D. Vuillaume, C. Fery, and G. Haas, *Metal/organic/metal bistable memory devices*, *Applied Physics Letters* **85**, (2004) 5763-5765.
- [5] M. Cölle, M. Büchel, and D. M. de Leeuw, *Switching and filamentary conduction in non-volatile organic memories*, *Organic Electronics*, **7**, (2006) 305-312.
- [6] F. Verbakel, S. C. J. Meskers, R. A. J. Janssen *et al.*, *Reproducible resistive switching in nonvolatile organic memories*, *Applied Physics Letters* **91**, (2007) 192103.
- [7] Y. S. Lai, C. H. Tu, D. L. Kwong, and J. S. Chen, *Bistable resistance switching of poly(*N*-vinylcarbazole) films for nonvolatile memory applications*, *Applied Physics Letters* **87**, (2005) 122101
- [8] H. S. Majumdar, A. Bolognesi, and A. J. Pal, *Memory applications of a thiophene-based conjugated polymer: capacitance measurements*, *Journal of Physics D* **36**, (2003) 211-215,

- [9] M. Beinhoff, L. D. Bozano, J. C. Scott, and K. R. Carter, *Design and synthesis of new polymeric materials for organic nonvolatile electrical bistable storage devices: poly(biphenylmethylene)*, *Macromolecules* **38**, (2005) 4147-4156.
- [10] M. Lauters, B. McCarthy, D. Sarid, and G. E. Jabbour, *Multilevel conductance switching in polymer films*, *Applied Physics Letters*, **89**, (2006) 013507.
- [11] A. R. Elsharkawi and K. C. Kao, *Switching and memory phenomena in anthracene thin films*, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **38**, (1977) 95-96.
- [12] C. H. Tu, Y. S. Lai, and D. L. Kwong, *Memory effect in the current-voltage characteristic of 8-hydroquinoline aluminum salt films*, *IEEE Electron Device Letters* **27**, (2006) 354-356.
- [13] M. Terai, K. Fujita, and T. Tsutsui, *Electrical bistability of organic thin-film device using Ag electrode*, *Japanese Journal of Applied Physics* **45**, (2006) 3754-3757,
- [14] S. Baek, D. Lee, J. Kim, S. H. Hong, O. Kim, and M. Ree, *Novel digital nonvolatile memory devices based on semiconducting polymer thin films*, *Advanced Functional Materials* **17**, (2007) 2637-2644.
- [15] L. P. Ma, J. Liu, and Y. Yang, *Organic electrical bistable devices and rewritable memory cells*, *Applied Physics Letters* **80**, (2002) 2997-2999.
- [16] T. Ouisse and O. Stéphan, *Electrical bistability of polyfluorene devices*, *Organic Electronics*, (2004) 251-256.
- [17] L. D. Bozano, B. W. Kean, V. R. Deline, J. R. Salem, and J. C. Scott, *Mechanism for bistability in organic memory elements*, *Applied Physics Letter*. **84**, (2004) 607-609.
- [18] J. Y. Ouyang, C. W. Chu, C. R. Szmanda, L. Ma, and Y. Yang, *Programmable polymer thin film and non-volatile memory device*, *Nature Materials* **3**, (2004) 918-922.
- [19] C. W. Chu, J. Y. Ouyang, J. H. Tseng, and Y. Yang, *Organic donor-acceptor system exhibiting electrical bistability for use in memory devices*, *Advanced Materials* **17**, (2005) 1440-1443.

- [20] J. K. Baral, H. S. Majumdar, A. Laiho *et al.*, *Organic memory using [6,6]-phenyl-C<sub>61</sub> butyric acid methyl ester: morphology, thickness and concentration dependence studies*, *Nanotechnology* **19**, (2008) 035203.
- [21] H. S. Majumdar, J. K. Baral, R. Österbacka, O. Ikkala, and H. Stubb, *Fullerene-based bistable devices and associated negative differential resistance effect*, *Organic Electronics* **6**, (2005) 188-192.
- [22] J. A. Ávila-Niño, E. Segura-Cárdenas, A. O. Sustaita, I. Cruz-Cruz, R. López-Sandoval, and M. Reyes-Reyes, *Nonvolatile write-once-read-many-times memory device with functionalized-nanoshells/PEDOT:PSS nanocomposites*, *Materials Science and Engineering B* **176**, (2011) 462-466.
- [23] G. Simmons and R. R. Verderber, *New conduction and reversible memory phenomena in thin insulating films*, *Proceedings The Royal Society A* **301**, (1967) 77-102.
- [24] R. E. Thurstans and D. P. Oxley, *The electroformed metal-insulator-metal structure: a comprehensive model*, *Journal of Physics D* **35**, (2002) 802-809.
- [25] H. Carchano, R. Lacoste, and Y. Segui, *Bistable electrical switching in polymer thin films*, *Applied Physics Letters*, (1971) 414-415.
- [26] Y. Segui, B. Ai, and H. Carchano, *Switching in polystyrene films: transition from on to off state*, *Journal of Applied Physics* **47**, (1976) 140-143.
- [27] L. F. Pender and R. J. Fleming, *Memory switching in glow discharge polymerized thin films*, *Journal of Applied Physics* **46**, (1975) 3426-3431.
- [28] W. J. Joo, T. L. Choi, J. Lee *et al.*, *Metal filament growth in electrically conductive polymers for nonvolatile memory application*, *Journal of Physical Chemistry B* **110**, (2006) 23812-23816.
- [29] G. Dearnaley, A. M. Stoneham, and D. V. Morgan, *Electrical phenomena in amorphous oxide films*, *Reports on Progress in Physics*, **33**, no. 3, (1970) 1129-1191.

- [30] S. Pyo, L. Ma, J. He, Q. Xu, Y. Yang, and Y. Gao, *Experimental study on thickness-related electrical characteristics in organic/metal-nanocluster/organic systems*, Journal of Applied Physics, **98**, no. 5, Article ID 054303, 6 pages, (2005).
- [31] **D. C. Prime**, *Switching mechanisms, electrical characterization and fabrication of nanoparticle based non-volatile polymer polymer memory devices*, Ph.D. thesis, De Montfort University, Leicester, UK, (2010).
- [32] W. L. Kwan, B. Lei, Y. Shao, S. V. Prikhodko, N. Bodzin, and Y. Yang, *Direct observation of localized conduction pathways in photocross-linkable polymer memory*, Journal of Applied Physics, **105**, no. 12, Article ID 124516, (2009).

# Capítulo 4

## Memorias Orgánicas WORM con Nanoestructuras Esféricas de Carbono en PVP

<sup>1</sup>†

### 4.1. Introducción

Los estilos de vida modernos exigen una enorme capacidad de procesamiento y almacenamiento de información en diferentes campos de aplicación, demandando la necesidad de diferentes tipos de dispositivos con distintos requerimientos de rendimiento y rentabilidad [1]. Motivados por los costos potencialmente bajos de producción, se han propuesto y demostrado distintos tipos de memoria basados en semiconductores orgánicos y composites relacionados en los últimos años, [1]–[11],[29] incluyendo varios dispositivos de memoria WORM basados en nanoestructuras de carbono embebidas en películas poliméricas [12]–[15]. En algunos dispositivos, es necesario realizar una transición irreversible de la conductancia del dispositivo, que permita pasar de un estado estable *OFF* a un estado estable *ON* por una energía eléctrica controlada.

---

<sup>1</sup>† A.O. Sustaita et al. *Functionalized Spherical Carbon Nanostructure/Poly(vinylphenol) Composites for Application in Low Power Consumption Write-Once-Read-Many Times Memories*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology **13**, (2013) 1-7.



El uso de los dispositivos de memoria es a causa de la reducción en cuanto al esfuerzo para controlarlos, junto con una filosofía más general del ahorro de energía y la tendencia a generar accesibilidad económica y ecológica [16]. En cuanto a las memorias WORM, la energía de operación más intensa es la de escritura “write”, la cual promueve un cambio de conductancia en el dispositivo de memoria y el de lectura “read”, es cuando está el dispositivo en la alta conductividad. El consumo de energía de este último puede ser minimizado por el uso de un pulso de lectura de un voltaje bajo y de una corta duración, sin embargo el pulso de voltaje y el tiempo de duración del proceso de escritura son impuestos y restringidos por el mecanismo físico que conlleva el estado de transición de constancia.

Recientemente, se reportaron dispositivos de memoria WORM con un potencial económico basados en un composites de nanoestructuras de carbono y matriz polimérica, [12]–[15] en el cual la transición del estado *OFF* al *ON*, puede ser irreversiblemente inducida en 10  $\mu$ s por un pulso de voltaje de 5 V. A pesar del rendimiento superior de estos dispositivos, la aglomeración de las nanoestructuras de carbono, en la matriz polimérica, fueron una limitante para la reducción de tamaño del dispositivo. Esto a partir de las necesidades de las dimensiones del dispositivo las cuales necesitan ser más grandes que el tamaño de la aglomeración para una mejor propagación y repercute en las caracterizaciones eléctricas. Las aglomeraciones influyen en la corriente del estado *ON*, que son altas, lo que genera la utilización de grandes corrientes durante el proceso de lectura y escritura del estado *ON*, que constituye un problema debido a la gran potencia requerida para su funcionamiento.

## 4.2. Método experimental

Los materiales utilizados fueron obtenidos de Sigma-Aldrich sin ninguna purificación adicional a excepción de las nanoestructuras de carbono esféricas funcionalizadas. Las f-CNSs fueron sintetizadas por el método de “spray pirolisis” con un 5 wt % de ferroceno ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ), con una mezcla de metanol y etanol (1:0.6 razón volumen). Esta solución fue colocada en un baño ultra-sónico durante 20 minutos y después se transfirió a un matraz de depósito, con una configuración para el método de CVD, conectada a un tubo de cuarzo.

La solución fue después inyectada por un atomizador “pyrex atomizer” [13],[17] dentro de un tubo de cuarzo para la reacción de pirólisis bajo una atmosfera controlada de argón a 850°C. Las f-CNSs fueron depositadas sobre sustratos de vidrio a 300°C, la temperatura que corresponde a la parte final del tubo de cuarzo dentro del horno [13]. La solución fue inyectada continuamente por 15 minutos y después el producto se dejó a la misma temperatura en la atmosfera de argón (0.8 L/min) por otros 15 min. El gas de argón se mantuvo a un flujo constante durante y después del proceso de pirólisis hasta que el horno alcanzo la temperatura ambiente.

Las f-CNSs fueron caracterizadas por TEM usando un JEOL JEM-1230TEM operado a 120 kV. La caracterización Raman fue realizada usando un espectrómetro Jobin-Yvon T64000 en un cuarto a temperatura ambiente a 514.5 nm con un laser de Ar-ion. El detector que se utilizó fue un dispositivo multicanal, enfriado a 140 K usando nitrógeno líquido.

Las CSs fueron obtenidas mediante el proceso de pirólisis haciendo pasar una mezcla de gas acetileno (300 mL/min) como la fuente de carbono y gas de argón (240 mL/min) como el gas portador por 10 minutos a 900°C a través de un tubo de cuarzo, colocado verticalmente en el horno de tal manera para permitir el flujo de arriba hacia abajo a través del tubo. El material de carbono fue colocado en un matraz de fondo redondo de 500 mL conectado a la parte inferior del tubo de cuarzo.

Las CSs sintetizadas fueron caracterizadas por TEM usando un microscopio FEI Tecnai G2 Spirit a 120 kV. El método de síntesis fue adaptado por Jin *et al.* [18]. El producto después se purifico por extracción “Soxhlet” con tolueno por 48 horas y después permaneció por 48 horas a temperatura ambiente. La funcionalización de las CSs fue realizada a partir de reflujo las CSs (0.5 g) en acido nítrico concentrado (30 mL) por 3 horas. Las f-CSs se filtraron, se lavaron varias veces con agua destilada y durante la noche se colocaron a una temperatura de 110°C.

La Figura 4.1 muestra la arquitectura del dispositivo. Para la preparación del composito, PVP y polímero poli(melamina-co-formaldeído) (PMF) como “cross-linker”, la concentración en peso fue igual a 7% y 2.5%, respectivamente, fue disuelto en monometil éter de propileno glicol (MEPG).

Se dejó la mezcla en agitación, para la disolución del PVP. Las f-CNSs o f-CSs se añadieron a la solución para ser preparadas como muestras madre [(f-CNSs o f-CSs)+(PVP+PMF)] de 10 % w/w de concentración. Las concentraciones fueron colocadas en un baño ultrasónico por 3 horas a temperatura ambiente. Después se tomó la muestra de concentración madre de 10 % y de esta se tomaron pequeñas cantidades mezclándose con PVP+PMF, obteniendo soluciones finales de 0.01 %, 0.1 % y 1 % de cada una de las f-CNSs o f-CSs.

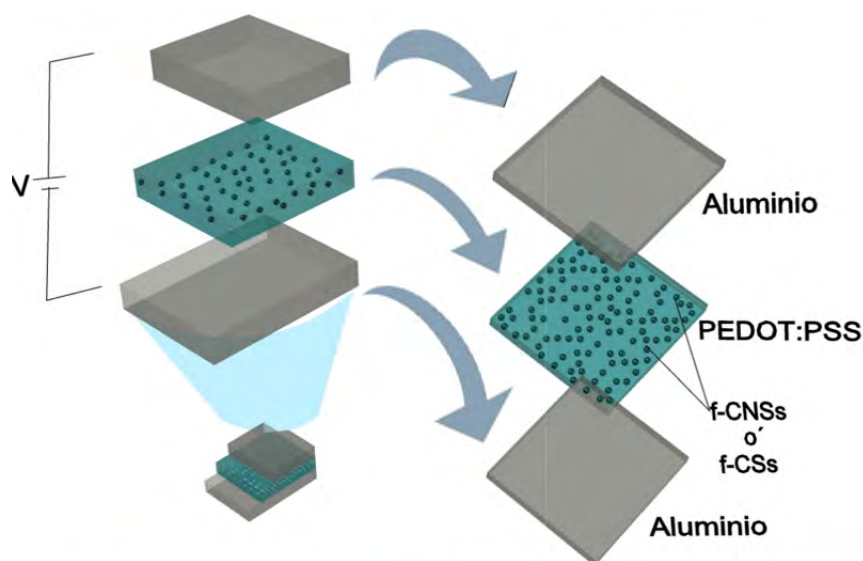


Figura 4.1: Estructura del dispositivo de memoria Al/c-PVP+(f-CNSs o f-CSs)/Al.

Cada solución fue filtrada con una membrana de  $0.45 \mu\text{m}$  antes de la deposición mediante “spin-coating”. En todas las deposiciones se utilizaron  $100 \mu\text{L}$  de solución, con una velocidad de 2000 rpm sobre el contacto inferior de Au o Al. Los electrodos de Al y Au fueron depositados mediante evaporación térmica sobre sustratos previamente lavados de  $10 \times 25 \text{ mm}^2$  a una presión de  $10^{-4} \text{ Pa}$  usando una mascarilla que origino los patrones requeridos. Los sustratos fueron colocados en un horno en aire para el “annealing” a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  por una hora con el fin de que el polímero culminara su proceso “cros-link” [24]–[26]. En seguida, se depositó el contacto superior de Al o In, por el mismo proceso de evaporación térmica descrito anteriormente para los contactos inferiores. La elección de los contactos metálicos fue en base a los resultados obtenidos en un trabajo previamente estudiado de memorias WORM [12].

Las imágenes de las películas depositadas fueron realizadas usando un microscopio confocal de laser Olympus LEXT OLS4000. El área activa del dispositivo, correspondiente al “traslapamiento” del contacto superior e inferior y entre ellos la película polimérica, fue de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ . El espesor de la película final (c-PVP) fue de  $\sim 300 \text{ nm}$  la cual fue estimada por mediciones de capacitancia, asumiendo una constante dieléctrica relativa igual a 3.5 [22].

### 4.3. Resultados y discusión

Las imágenes de TEM de las esferas de carbono se muestran en la Figura 4.2, demostrando que el material producido después de la pirólisis consiste en esferas de carbono con un diámetro promedio de  $\sim 200 \text{ nm}$ . El espectro Raman de las CSs sintetizadas, donde se observa la presencia de las bandas D y G, centradas en  $1256.3$  y  $1591.3 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente, esto reportado en una publicación [23]. La funcionalización de las CSs fue realizada por reflujo en ácido nítrico [24]–[26].

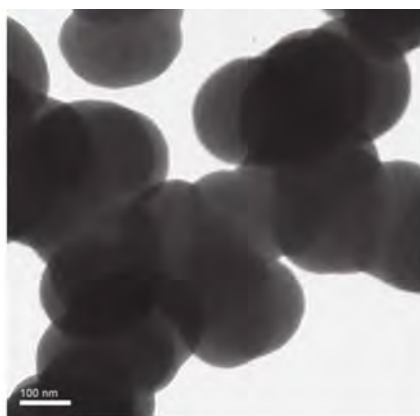


Figura 4.2: Imagen TEM de las CSs.

Las nanoestructuras esféricas cubiertas de carbono fueron preparadas como se describió previamente, en la parte de metodología experimental. La reacción de spray-pirólisis da como resultado un polvo negro que consiste de f-CNSs [13],[27], las cuales fueron caracterizadas por TEM, partir de este estudio se obtuvieron mediciones de las nanoestructuras esféricas con diámetro de  $\sim 100 \text{ nm}$  [13].

La espectroscopia Raman (Figura 4.3) muestra la presencia de la banda G en el espectro Raman indica la existencia de material gráfitico en las f-CNSs, redes de carbono-sp<sup>2</sup>, mientras que la banda D está relacionada con defectos, redes de carbono-sp<sup>3</sup>. Encontrándose la banda G centrada en 1576 cm<sup>-1</sup>, mientras que la banda D se encuentra a 1350 cm<sup>-1</sup>. Una caracterización detallada de los grupos funcionales del producto obtenido por medio de espectroscopia FTIR ha sido reportada antes [13].

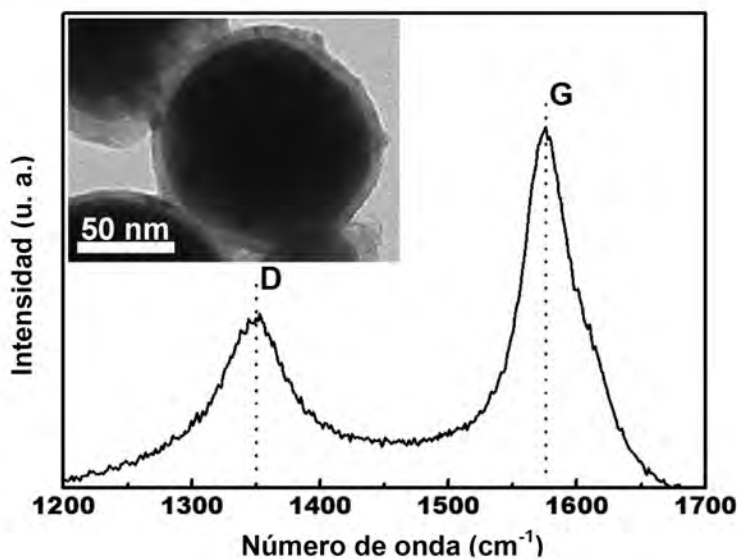


Figura 4.3: Espectro Raman e imagen TEM de las f-CNSs.

La insolubilidad de los materiales de carbono (nanotubos de carbono, CSs, etc.) en casi todos los solventes, los hace difíciles de manipular. Aunque la dispersión de estos materiales por sonicación en algunos solventes es posible, la precipitación ocurre inmediatamente cuando este proceso es interrumpido.

Para poder superar esta dificultad se debe hacer una modificación superficial, el método más común superficial es la reacción de funcionalización carboxílica, este típicamente se consigue en una reacción de oxidación mediante el uso de un ácido oxidante, una combinación de ácidos, tales como una mezcla concentrada de ácido nítrico y sulfúrico [24]–[26]. Sin embargo, la funcionalización de las nanoestructuras de carbono pueden ser formadas durante el proceso de síntesis usando alcohol como fuentes de oxígeno y carbono [13],[27],[28].

La funcionalización de ambas CNSs y CSs mejora la dispersión del material de carbono en compositos de polímeros. La Figura 4.4 a) de microscopia confocal de la películas del compositos con f-CNSs muestra que la película no presentan ninguna aglomeración significativa. Un resultado el cual es diferente comparando con esferas no funcionalizadas, las cuales muestran grande aglomerados [15].

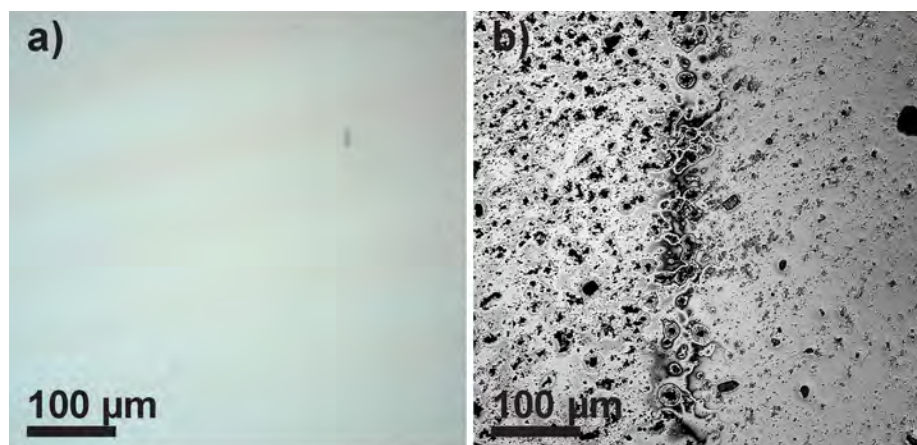


Figura 4.4: Imagen confocal de las películas preparadas con: a) 0.1 w/w % de f-CNSs y; b) 0.1 w/w % de las f-CSs.

Hablando de una serie de dispositivos con similares películas delgadas, es necesario tener un composito de película con prácticamente las mismas características en cada uno de los dispositivos para obtener un comportamiento similar. En el caso de un material no homogéneo como el composito que contiene grandes aglomeraciones, necesita la preparación del dispositivo con grandes áreas activas, tal que, debido a la gran cantidad de aglomeraciones distribuidas en el dispositivo la distribución promedio tiende a ser representativa en toda la muestra.

Esta condición es en el caso de los dispositivos con área activa más grande que las aglomeraciones, justo para cubrir las grandes cantidades donde se aglomeran las nanoestructuras. Por esta razón, es importante reducir el tamaño de las nanoestructuras. Idealmente si se logra esta condición los dispositivos podrían reducir su tamaño, con la condición de que el área activa sea más grande que las aglomeraciones y por supuesto que las nanoestructuras esféricas. Como se puede ver en la Figura 4.4 a), donde esta condición se cumple.

Los dispositivos fabricados con estructura tipo MIM depositando el compuesto entre electrodos de Al. Fueron estudiadas las curvas características  $I-V$  de los dispositivos con 0.1, 1 y 10 w/w% de f-CNSs y f-CSs contenidas en el compuesto. Observándose un comportamiento similar en todos los casos, mostrando todos biestabilidad eléctrica, presentando claramente dos estados de conductividad. Esta biestabilidad de la conductividad eléctrica es debido a la incorporación dentro del compuesto de polímero de las f-CNSs y f-CSs.

Las concentraciones de f-CNSs o f-CSs en el compuesto fueron de 0.1 w/w%, mostrando curvas  $I-V$  que comienzan con una baja conductividad, después la corriente incrementa gradualmente cuando aumenta la aplicación del potencial eléctrico (Ver Figura 4.5). Observando que la corriente del dispositivo basado en c-PVP+f-CNSs sigue siendo baja hasta llegar a un potencial eléctrico de 4 V ( $V_{th}$ ), aquí la corriente incrementa abruptamente de  $10^{-7}$  a  $10^{-2}$  A (Figura 4.5 a), transición del estado *OFF* al estado *ON*.

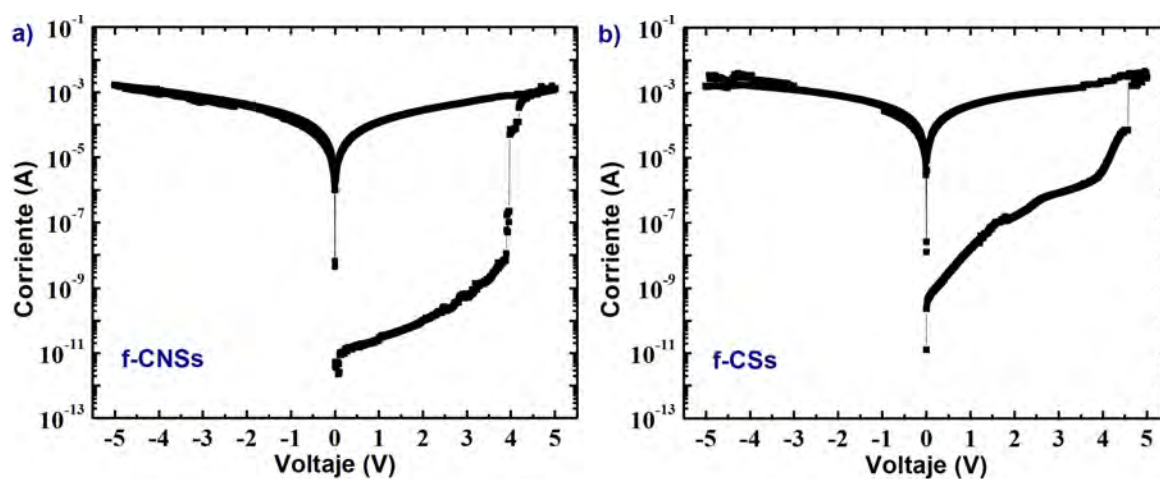


Figura 4.5: Caracterizaciones eléctricas de: a) dispositivo Al/c-PVP+f-CNS/Al y; b) dispositivo Al/c-PVP+f-CSs/Al.

Dispositivos similares también fueron producidos con f-CSs (Figura 4.5 b)). Es interesante que el  $V_{th}$  ( $\sim 4.6$  V) sea muy cercano al que se observa en los dispositivos basados en f-CNSs sin embargo la razón  $I_{ON}/I_{OFF}$  es menor ( $10^4$ ) que los dispositivos basados en f-CNSs teniendo diferencia de los estados *ON* y *OFF* a 1V de  $10^{-3}$  y  $10^{-7}$ . Esto puede ser atribuido a la distribución del tamaño promedio y cristalinidad de las f-CSs ( $\sim 200$  nm) que son más grandes en comparación con las f-CNSs ( $\sim 100$  nm) [30],[31].

Se midieron dispositivos con las mismas condiciones y parámetros a excepción de que no se incorporaron nanoestructuras, teniendo dispositivos del tipo Al/c-PVP/Al los cuales presentaron comportamientos eléctricos tipo aislante (Figura 4.6), concluyendo que para tener comportamientos eléctricos de memoria en los dispositivos es a partir de concentraciones de 0.1 w/w % (f-CNSs o f-CSs) en el c-PVP.

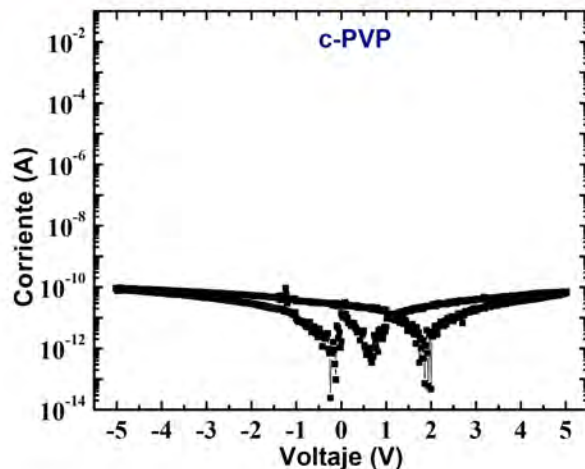


Figura 4.6: Caracterizaciones eléctricas del dispositivo Al/c-PVP/Al.

Cabe señalar, de que después de que se hace el primer barrido de voltaje, el dispositivo permanece en el estado *ON*, teniendo una razón de corriente *ON/OFF* de  $10^5$ - $10^6$  cuando se lee a 1 Volt. La transición desde el estado *OFF* al estado *ON* corresponde al proceso de escritura del dispositivo de memoria. Después de un barrido de un voltaje inverso (de 5 V a -5 V) el estado de alta conductividad permanece e irreversible; lo cual demuestra que el dispositivo presenta un comportamiento de memoria de una escritura y muchas lecturas (dispositivo de memoria WORM). El comportamiento se observa independientemente de la elección de polaridad del primer barrido de voltaje.

Se prepararon dispositivos con diferentes tipos de metales, tanto para el electrodo superior como para el electrodo inferior. Donde el dispositivo Al/c-PVP-CNS/Al se tomo como dispositivo patrón para modificar los electrodos, tal que se trabajo con:

- (i) Au y Al como electrodo inferior y electrodo superior, respectivamente, teniendo un dispositivo del tipo Au/c-PVP+f-CNSs/Al y



- (ii) Al como electrodo inferior e In como electrodo superior, teniendo un dispositivo del tipo Al/c-PVP+f-CNSs/In .

En ambos casos se observaron comportamientos de memoria WORM, lo que implica que este comportamiento de memoria es independiente del tipo de metal evaporado usado para los electrodos superior e inferior (ver Figura 4.7). Estos dispositivos, sin embargo, muestran valores distintos de voltaje de transición y razones de corriente  $I_{ON}/I_{OFF}$ , también la baja reproducibilidad y alto promedio de fallas, presentando muchos casos de inestabilidad y ruido eléctrico. De tal manera, que se observo un comportamiento superior de memoria WORM con los dispositivos con ambos electrodos de Aluminio.

El diferente comportamiento en cuanto a la comparación con los electrodos de Al, pudiéndose asignar a las diferentes funciones de trabajo de los metales, diferente factor de humedad del electrodo inferior por la dispersión del composito de polímero con consecuencias en el espesor de la película y la homogeneidad, y diferencias de difusión del metal durante la evaporación del electrodo superior sobre el composito.

La biestabilidad en el dispositivo Au/c-PVP+f-CNSs/Al (Figura 4.7 (b)) no presenta al  $Al_2O_3$  como el principal fenómeno del efecto de memoria y demuestra que la presencia de las nanoestructuras es fundamental para que se efectuó el efecto de memoria. Según lo propuesto por otros dispositivos basados en compositos con esferas de carbono [12],[14],[15], tal que se puede considerar que la transición al estado  $ON$  ocurre debido también a las esferas produciendo altas densidades de corriente. Esta corriente implica una alta densidad de disipación de la energía, que incrementa la temperatura, degradando el polímero que separa a las esferas y a las esferas de los electrodos. De esta manera se producen filamentos permanentes de alta conductividad.

También se aumento la cantidad en el composito de polímero de ambas estructuras, tanto de las f-CNSs como de las f-CSs, estudiando el voltaje de transición y la razón  $I_{ON}/I_{OFF}$ . Los resultados indicaron que aumentando las f-CNSs o f-CSs en el composito de polímero, disminuyo el  $V_{th}$  y la razón  $I_{ON}/I_{OFF}$ .

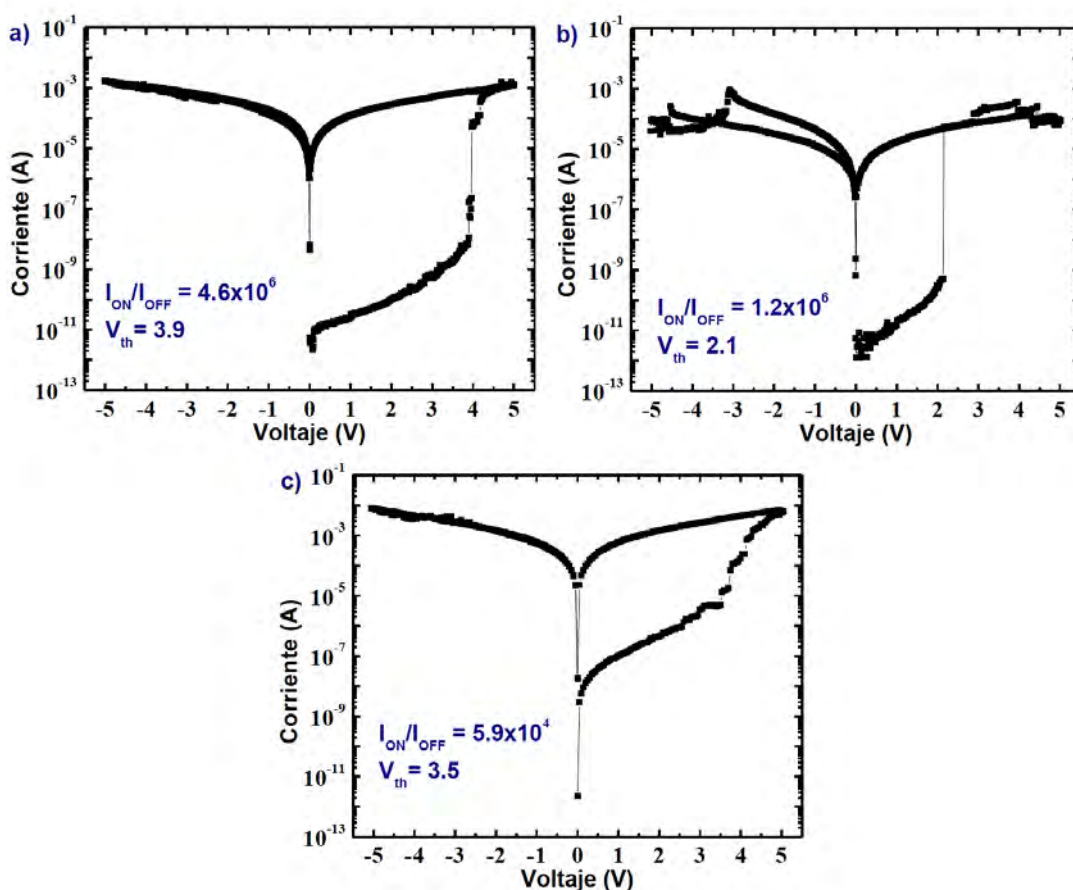


Figura 4.7: Curvas  $I$ - $V$  de: a) dispositivo Al/c-PVP-f-CNS/Al; b) dispositivo Au/c-PVP+f-CNS/Al y; c) dispositivo Al/c-PVP+f-CNS/In.

El tiempo de retención del estado de alta conductividad  $ON$  es una de las propiedades más importantes para que el dispositivo funcionen como memoria WORM. La Figura 4.8 muestra el resultado de medición de los ciclos de retención en los estados  $ON$  a  $OFF$  del dispositivo Au/c-PVP+f-CNSs/Al. La estabilidad de los estados  $ON$  y  $OFF$  bajo la aplicación de un voltaje eléctrico al dispositivo, fue estudiado sometándolo a pulsos continuos de lectura a 1 V durante un segundo cada dos minutos intercalando las lecturas de los estados  $ON$  y  $OFF$  durante más de 27 horas. La transición del estado  $OFF$  al  $ON$  fue realizada a través de un pulso de 5 V. Observándose en la Figura 4.8 que no hay una degradación significativa y que la memoria presenta una excelente estabilidad durante  $10^5$  ciclos en ambos estados  $OFF$  y  $ON$ .

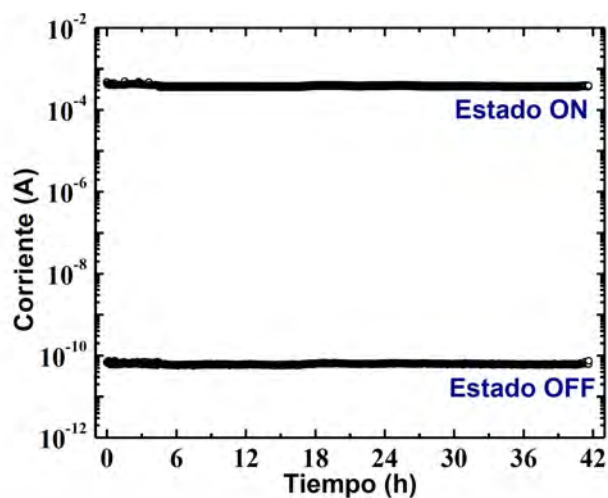


Figura 4.8: Estabilidad de los estados de conductividad *ON* y *OFF* del dispositivo Al/c-PVP+f-CNSs/Al.

## 4.4. Conclusiones

En resumen, se concluye en este capítulo que la comparación y aplicación de distintas nanoestructuras funcionalizadas (f-CNSs y f-CSs) en el compositio, dieron como resultado la obtención de memorias WORM. Las cuales mostraron altas razones  $I_{ON}/I_{OFF}$  y una estabilidad prolongada de retención, respecto al capítulo anterior. Las películas fueron obtenidas de manera homogénea, debido a la muy buena dispersión de las f-CNSs en la matriz polimérica de poli(vinil fenol), incluso a escalas submicrométricas, en principio permitiendo la miniaturización de los dispositivos para aplicaciones de escalabilidad en memorias.

# Bibliografía

- [1] J. C. Scott and L. D. Bozano, *Advanced Materials*, **19**, (2007) 1452-1463.
- [2] D. Ma, M. Aguiar, J. A. Freire, and I. A. Hümmelgen, *Adv. Mater.* **12**, (2000) 1063.
- [3] S. Möller, C. Perlov, W. Jackson, C. Taussig, and S. R. Forrest, *Nature* **426**, (2003) 166.
- [4] A. Bandyopadhyay and A. J. Pal, *Appl. Phys. Lett.* **84**, (2004) 999.
- [5] M. Caironi, D. Natali, E. Canesi, A. Bianco, C. Bertarelli, G. Zerbi, and M. Sampietro, *Thin Solid Films* **516**, (2008) 7680.
- [6] B. C. Das and A. J. Pal, *Philos. Trans. Royal Soc. A* **367**, (2009) 4181.
- [7] D. Prime and S. Paul, *Phil. Trans. Royal Soc. A* **367**, (2009) 4141.
- [8] J. Ouyang and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **96**, (2010) 063506.
- [9] S. Paul and I. Salaoru, *Thin Solid Films* **519**, (2010) 587.
- [10] W. K. Lee, K. C. Aw, H. Y. Wong, K. Y. Chan, M. Leung, and N. Tjitra Salim, *Thin Solid Films* **519**, (2011) 5208.
- [11] K. K. Park, J. H. Jung, and T. W. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **98**, (2011) 193301.
- [12] M. A. Mamo, W. S. Machado, W. A. L. van Otterlo, N. J. Coville, and I. A. Hümmelgen, *Org. Electron.* **11**, (2010) 1858.
- [13] J. A. Ávila-Nino, E. Segura-Cárdenas, A. O. Sustaita, I. Cruz-Cruz, R. López-Sandoval, and M. Reyes-Reyes, *Mater. Scienc. Eng. B* **176**, (2011) 462.

- [14] S. Song, T. W. Kim, B. Cho, Y. Ji, and T. Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11**, (2011) 4492.
- [15] W. S. Machado, M. A. Mamo, N. J. Coville, and I. A. Hümmelgen, *Thin Solid Films* **520**, (2012) 4427.
- [16] *The Transition to a Green Economy: Benefits, Challenges and Risks from a Sustainable Development Perspective-Report by a Panel of Experts to Second Preparatory Committee Meeting for United Nations Conference on Sustainable Development*
- [17] M. Reyes-Reyes, N. Grobert, R. Kamalakaran, T. Seeger, D. Golberg, M. Ruhle, Y. Bando, H. Terrones, and M. Terrones, *Chem. Phys. Lett.* **396**, (2004) 167.
- [18] Y. Z. Jin, C. Gao, W. H. Hsu, Y. Zhu, A. Huczko, M. Bystrzejewski, M. Roe, C. Y. Lee, S. Acquah, H. Kroto, and D. R. M. Walton, *Carbon* **43**, (2005) 1944.
- [19] T. F. Guo, Z. J. Tsai, S. Y. Chen, T. C. Wen, and C. T. Chung, *J. Appl. Phys.* **101**, (2007) 124505.
- [20] J. Zhou, F. Zhang, L. Lan, S. Wen, and J. Peng, *Appl. Phys. Lett.* **91**, (2007) 253507.
- [21] K. Sethuraman, S. Ochiai, K. Kojima, and T. Mizutani, *Appl. Phys. Lett.* **92**, (2008) 183303.
- [22] F. C. Chen, C. W. Chu, J. He, Y. Yang, and J. L. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **85**, (2004) 3295.
- [23] M. A. Mamo, W. S. Machado, N. J. Coville, and I. A. Hümmelgen, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **23**, (2012) 1332.
- [24] B. X. Yang, J. H. Shi, K. P. Pramoda, and S. H. Goh, *Nanotechnology* **18**, (2007) 125506.
- [25] H. W. Goh, S. H. Goh, G. Q. Xu, K. P. Pramoda, and W. D. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **373**, (2003) 277.
- [26] T. Ramanathan, F. T. Fisher, R. S. Ruoff, and L. C. Brinson, *Chem. Mater.* **17**, (2005) 1290.

- [27] M. Reyes-Reyes, E. Segura-Cárdenas, A. Y. Gorbachev, and R. López-Sandoval, J. Nanosci. Nanotechno. **10**, (2010) 4352.
- [28] E. Segura-Cárdenas, M. Reyes-Reyes, and R. López-Sandoval, J. Phys. Chem. C **116**, (2012) 9783.
- [29] J. A. Ávila-Niño, W. S. Machado, A. O. Sustaita, E. Segura-Cárdenas, M. Reyes-Reyes, R. López-Sandoval, and Ivo A. Hümmelgen, Org. Electron. **13**, (2012) 2582.
- [30] F. Tuinstra and J. L. Koenig, J. Chem. Phys. **53**, (1970) 1126.
- [31] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio, and R. Saito, Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, (2007) 1276.

# Capítulo 5

## Memorias Orgánicas Regrabables de bajo Voltaje basadas en PEDOT:PSS/f-MWCNTs

<sup>1\*</sup>

### 5.1. Introducción

Diversas configuraciones de dispositivos basados en semiconductores orgánicos y aislantes que muestran biestabilidad, se están estudiando actualmente con el objetivo de desarrollar dispositivos de memoria orgánica económicos. Algunos de estos dispositivos construidos en la arquitectura MIM donde el electrodo superior de aluminio (Al) es considerado el protagonista principal y responsable del comportamiento biestable [1]–[5]. Está bien establecido en la literatura que la pasivación no intencional del electrodo de Al o una deliberada oxidación juega un papel importante [6] y diversas estrategias han sido desarrolladas para usar este efecto de una forma controlable para el beneficio del mecanismo del dispositivo. Verbakel *et al.* [7],[8] encontraron que la eficiencia en el funcionamiento del dispositivo MIM se incrementa por la inserción de una película delgada depositada de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ellos también encontraron que un pulso de formado de 15 V era necesario para lograr el comportamiento tipo memoria: antes de la aplicación de este pulso de formado el dispositivo se comporta de forma óhmica.

---

<sup>1\*</sup> A. Avila-Niño, A.O. Sustaita et al. *Organic low voltage rewritable memory device based on PEDOT:PSS/f-MWCNTs thin film*, Organic Electronics **13**, (2012) 2582-2588.

Este comportamiento fue observado pocas décadas atrás por Simmons y Verderber en dispositivos del tipo Au/SiO<sub>2</sub>/Al [9]. El voltaje de formado fue asociado con una ligera ruptura de la capa de oxido Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10]. Estos resultados probaron que en algunos casos la estructura de la película de oxido de metal tiene un rol preponderante y determinante para el comportamiento del tipo memoria. Entre los dispositivos de memoria reportados, algunos de estos son basados en nanoestructuras de carbón embebidas en una matriz polimérica [11]–[16] o específicamente en películas de poli(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS [17]–[20]. Algunos dispositivos presentan reversibilidad o irreversibilidad al serle aplicado un pulso de voltaje, cambiando la resistencia eléctrica. En principio estas características lo hacen potencialmente adecuado para su uso en dispositivos de memorias del tipo regrabables o memorias WORM. Algunos autores han mostrado que dopando la matriz polimérica con nanotubos de carbono multicapa (MWCNTs) a 1 wt. % el funcionamiento de las memorias WORM puede ser mejorado [14]; mientras que en los dispositivos con contenido en peso de MWCNTs al 2 wt. %, es posible observar un comportamiento de memoria regrabable [15].

En este capítulo mostramos que dispositivos basados en películas de PEDOT:PSS y MWCNTs funcionalizados (f-MWCNTs) depositados sobre un substrato de oxido de indio estaño (ITO) muestran un comportamiento de memoria regrabable. El hecho de que estos nanotubos se encuentren funcionalizados, facilita su dispersión en la matriz de PEDOT:PSS y trae como consecuencia que la película tenga una muy buena calidad y que con una pequeña cantidad (< 0.01 wt %) de f-MWCNTs se puede obtener memorias regrabables y con excelente reproducibilidad. Los voltajes aplicados necesarios para formar los ciclos WRER son muy bajos y son totalmente compatibles con la electrónica actual. Esta manipulación de los dispositivos de memoria a bajos voltajes es muy importante porque está relacionado con un consumo de baja energía [21],[22], tal que, facilita la no degradación rápida del dispositivo polimérico [23],[24]. Por otra parte, la transición del voltaje umbral del estado *OFF* al estado *ON*, que es un parámetro de memoria importante cuando se consideran aplicaciones reales, puede ser controlado a través de cambios de la composición del composito PEDOT:PSS+f-MWCNTs.



## 5.2. Método experimental

Los dispositivos ITO/(PEDOT:PSS+f-MWCNT)/Al (Figura 5.1) fueron preparados sobre substratos de óxido de indio-estaño (ITO)/vidrio (cuya resistencia  $R = 8 - 12 \Omega\text{cm}^{-1}$ , suministrada por Delta Technologies). Utilizando como matriz polimérica el poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(sulfonato de estireno) (PEDOT:PSS). Nanotubos multicapa de carbón, fueron sintetizados por el método descrito en el capítulo 3 [25],[26].

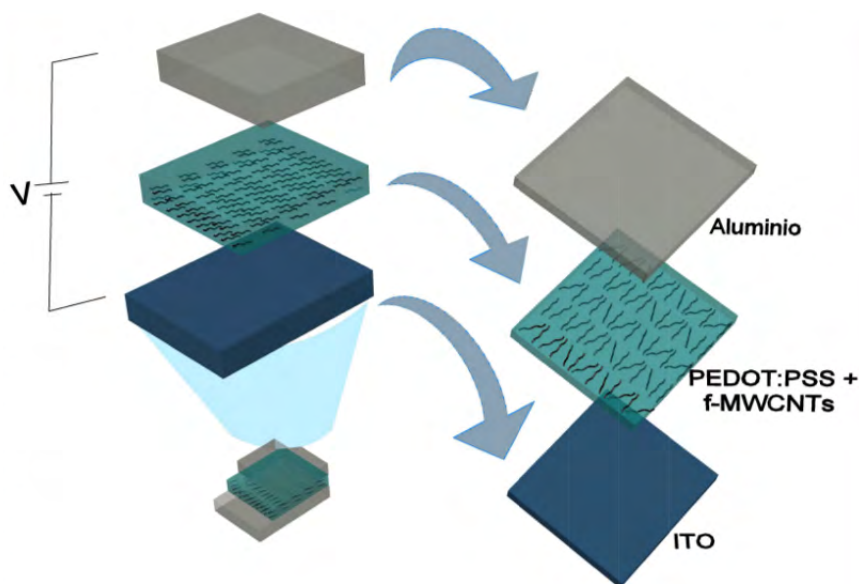


Figura 5.1: Estructura del dispositivo de memoria del tipo ITO/PEDOT:PSS+f-MWCNTs/Al.

El composito PEDOT:PSS+f-MWCNTs fue preparado usando el siguiente procedimiento: Los f-MWCNTs fueron dispersados en alcohol isopropilico y la dispersión de estos fue realizada a través de ultrasonido por 40 minutos. Después, la solución dispersada con los f-MWCNTs fue mezclada con el PEDOT:PSS, previamente filtrado con un poro de  $1 \mu\text{m}$  de tamaño y después ultrasonido por 1 hora. Las muestras con diferentes concentraciones fueron preparadas como se muestra en la Tabla 5.1. Finalmente, este composito fue depositado mediante la técnica de spin-coating a 2500 rpm durante 40 segundos sobre el electrodo de ITO y puesto a secar en un horno a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 15 minutos.

Muestra	f-MWCNTs (wt.%)	Espesor nm ( $\pm 2$ nm)
A	0.01000	79
B	0.00050	83
C	0.00020	85
D	0.00010	92
E	0.00005	98
F	0	100

Tabla 5.1: Concentración wt. % de los f-MWCNTs del compuesto en las películas, usada en cada muestra.

Esta serie de condiciones fue elegida con el fin de obtener en lo posible superficies de las películas muy homogéneas. El electrodo superior (pudiendo ser Al, Ag o In) de 2 mm de ancho y 100 nm ( $\pm 2$  nm) de espesor, fue evaporado térmicamente a una presión de  $10^{-6}$  Torr usando una mascarilla para ser depositado en el dispositivo, dando como resultado un área activa de 8 mm<sup>2</sup>, que corresponde a la zona donde interaccionan la parte inferior del dispositivo (electrodo ITO) y la parte superior del dispositivo (electrodo superior). El grosor del compuesto depositado fue medido por un perfilometro (Tencor Alpha-Step 500 surface profiler). Las mediciones de corriente contra voltaje ( $I$ - $V$ ) fueron llevadas a cabo por una fuente de medición programable (Keithley 2602) en condiciones ambientales, con el electrodo de ITO funcionando como electrodo a tierra.

### 5.3. Resultados y discusión

La curva característica  $I$ - $V$  del dispositivo pristino ITO/(PEDOT:PSS+f-MWCNTs)/Al (dispositivo medido sin aplicar un pulso de potencial eléctrico, Figura 5.2), donde este comportamiento es en principio esperado, debido a que el PEDOT:PSS es un material semiconductor orgánico transportador de huecos.

Sin embargo, cuando el dispositivo ITO/(PEDOT:PSS+f-MWCNT)/Al es sometido a un pulso de potencial eléctrico de aproximadamente -4.5 V, se puede observar una reducción abrupta de corriente. Este comportamiento solamente ocurre con los dispositivos en los cuales el Al es utilizado como el electrodo superior y los dispositivos con electrodos superiores de Ag e In no presentaron este efecto.

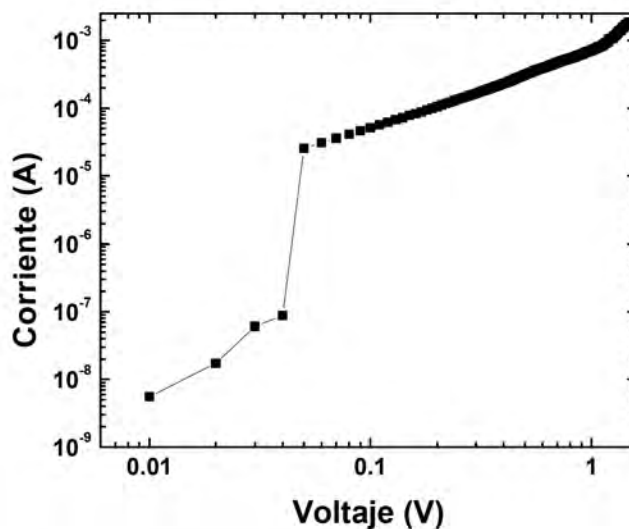


Figura 5.2: Curva característica  $I$ - $V$ , la cual ilustra un comportamiento óhmico, a excepción por los puntos de muy bajo voltaje; dada por  $\frac{d \log |I|}{d \log |V|} \cong cte$ .

Después de la aplicación de este potencial eléctrico de aproximadamente -4.5 V, las curvas características  $I$ - $V$  del dispositivo ITO/(PEDOT:PSS+f-MWCNTs)/Al cambian completamente mostrando un comportamiento biestable. Para investigarlo, se eligió un potencial de -5 V aplicado durante 2 segundos para todos los experimentos reportados en este capítulo. Este valor se adoptó a pesar de la observación de la biestabilidad después de pulsos negativos de menor magnitud, ya que en algunas de las caracterizaciones eléctricas se pudo observar casos de inestabilidad. Para aplicaciones prácticas, sin embargo, el voltaje de formación debe ser pequeño para simplificar la circuitería y reducir la disipación de energía, por esta razón, el pulso de potencial eléctrico para el proceso de formación del dispositivo se mantuvo constante en todos los experimentos a -5 V (pulso de formación).

Una consecuencia del proceso de formado del dispositivo puede observarse en el área activa del dispositivo que cambia su reflectancia después de la aplicación del pulso de formado. La Figura 5.3 muestra una micrografía óptica de la parte superior del dispositivo antes (Figura 5.3a)) y después (Figura 5.3b)) de la aplicación de un pulso de formado, indicando que el cambio de la resistencia va acompañada de una modificación en el electrodo superior.

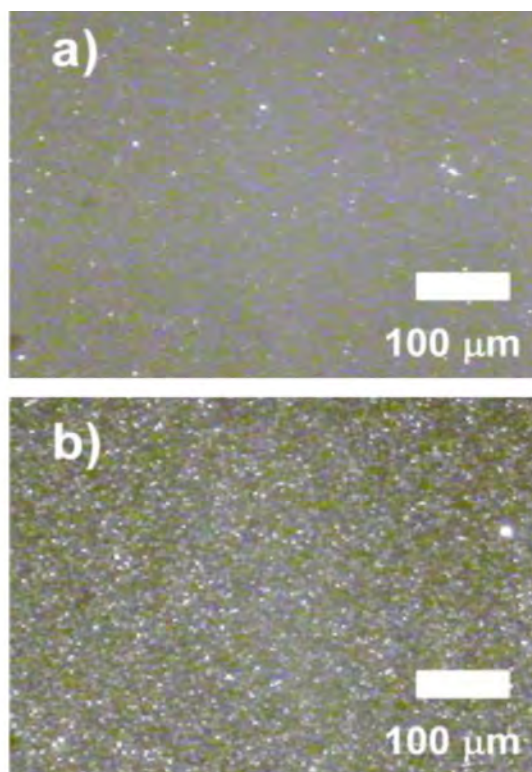


Figura 5.3: Micrografías del electrodo superior del dispositivo ITO/PEDOT:PSS+f-MWCNTs/Al muestra D: (a) antes y; (b) después de ser aplicado el pulso de -5 V.

La curva característica  $I-V$  del dispositivo ITO/(PEDOT:PSS+f-MWCNTs)/Al que muestra formación de biestabilidad regrabable se muestran en la Figura 5.4(a), donde la numeración indica el camino seguido de la curva  $I-V$ . De igual forma se muestran los dispositivos, con electrodos superiores de Ag Figura 5.4(b) e In 5.4(c), los cuales no muestran biestabilidad, esto implica que la biestabilidad regrabable observada está relacionada al Al.

Las características importantes en las curvas de los dispositivos ITO/(PEDOT:PSS+f-MWCNTs)/Al están en los barridos de voltaje, la corriente permanece baja  $I < 10^{-7}$  A hasta que alcanza el  $V_{th}$ , después el sistema cambia a un nivel de alta conductividad  $I > 10^{-5}$  A (estado *ON*). Cuando el voltaje es reducido, el sistema sigue permaneciendo en el estado *ON* hasta que el voltaje es igual a cero ( $V=0$ ). Después de esto el mismo ciclo puede ser repetido, esta secuencia ocurre tanto para el caso donde el ciclo inicia en voltajes positivos así como para negativos, teniendo  $V_{th}$  y niveles de corriente parecidos.

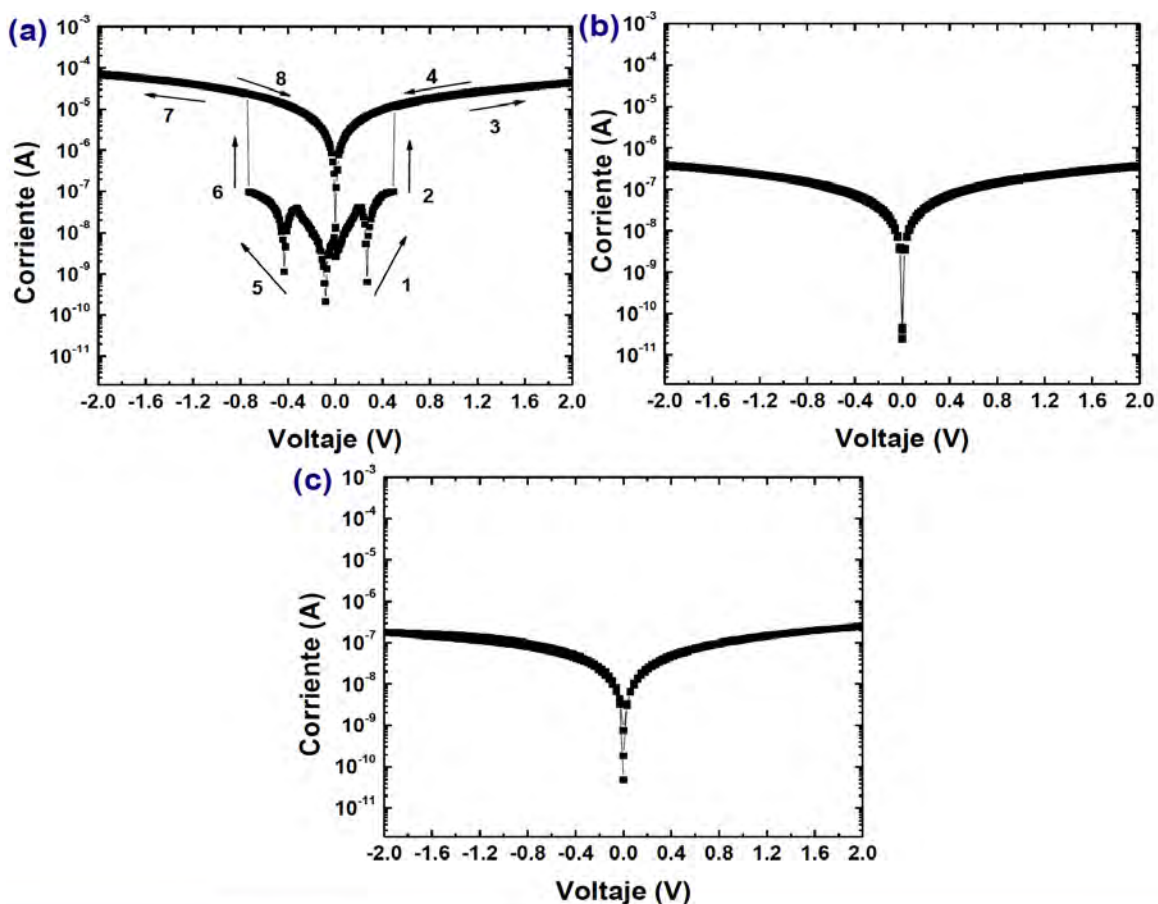


Figura 5.4: Curva característica  $I$ - $V$  de: (a) dispositivo ITO/PEDOT:PSS+f-MWCNTs/Al (Mediciones siguiendo la secuencia numerica indicadas en la grafica); (b) dispositivo ITO/PEDOT:PSS+f-MWCNTs/Ag y; (c) dispositivo ITO/PEDOT:PSS+f-MWCNTs/In. Mediciones realizadas con muestra D, despues de la aplicaci3n del pulso de formado de -5 V.

Se considera que la memoria es funcional si el dispositivo permanece en el estado  $ON$  incluso si el voltaje aplicado se reduce por debajo del  $V_{th}$ . Cuando el potencial eléctrico es igual a cero, el dispositivo regresa al estado  $OFF$ , esta transición del dispositivo reversible del estado  $ON$  al estado  $OFF$  permite obtener un comportamiento de memoria regrabable, donde la operación de escritura se logra para potenciales eléctricos por encima del  $V_{th}$ ; el proceso de borrado se realiza aplicando un potencial igual a cero; y la información en el dispositivo de memoria puede ser leída aplicando un potencial eléctrico  $> 0$  y  $< V_{th}$  con respecto a la corriente, para saber en qué estado conductivo se encuentra el dispositivo.

Este comportamiento es estable si ciclos sucesivos WRER son aplicados. En la Figura 5.5 se muestran los valores de  $I-V$  desde el inicio hasta el final de 573 ciclos WRER; donde la secuencia de los ciclos consiste de un pulso de escritura de 0.5 V durante 3 segundos, un pulso de lectura de 0.2 V durante 3 segundos, un pulso de borrado de 0 V durante 3 segundos y otro pulso de lectura de 0.2 V durante 3 segundos.

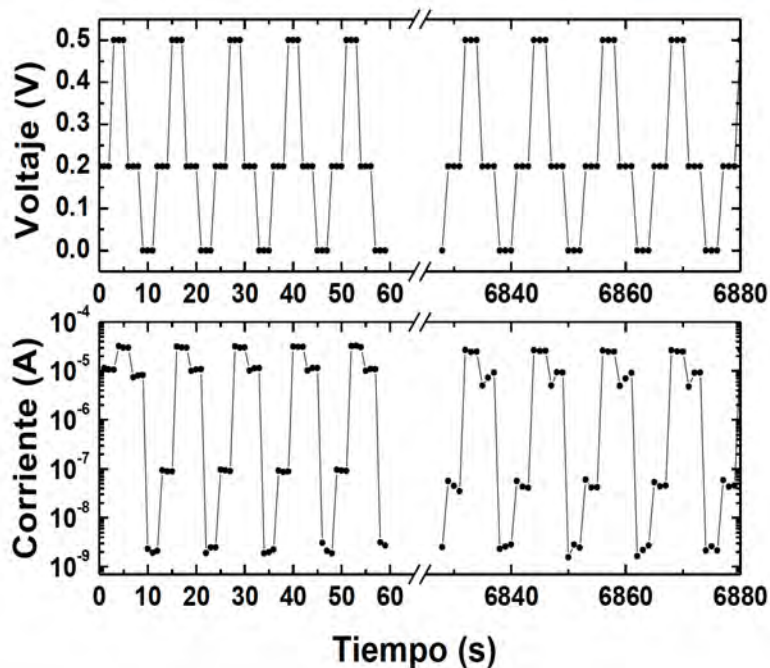


Figura 5.5: Ciclos WRER con periodos de 12 s del dispositivo ITO/PEDOT:PSS+f-MWCNTs/Al realizados sobre la muestra D.

Nótese que los potenciales que se utilizaron para realizar estos ciclos WRER son muy bajos, dando como resultado un mínimo consumo de energía y un pequeño potencial eléctrico lo cual puede ocasionar nula o poca degradación en el dispositivo polimérico, después del proceso inicial de formado. Se puede observar que el nivel de corriente en el voltaje de lectura se mantiene constante para el estado *ON* ( $I=10^{-5}$  A) y para el estado *OFF* presenta un pequeño decremento ( $I\approx 10^{-7}$  A). Este pequeño decremento, sin embargo, mejora la razón *ON/OFF*, el cual es un parámetro importante que determina la eficiencia de un dispositivo de memoria orgánica.

La Figura 5.6 muestra que los estados *ON* y *OFF* permanecen sin cambio bajo un potencial constante de 0.2 V, el cual también es usado como el potencial de lectura. Las mediciones fueron realizadas cada 12 segundos durante 2 horas. A partir de estas mediciones se observa una razón de corriente *ON/OFF* ( $I_{ON}/I_{OFF}$ ) más grande que dos órdenes de magnitud. Una ligera reducción en la corriente del estado *OFF* ocurre progresivamente, lo que beneficia el rendimiento del dispositivo, ya que mejora la razón  $I_{ON}/I_{OFF}$ .

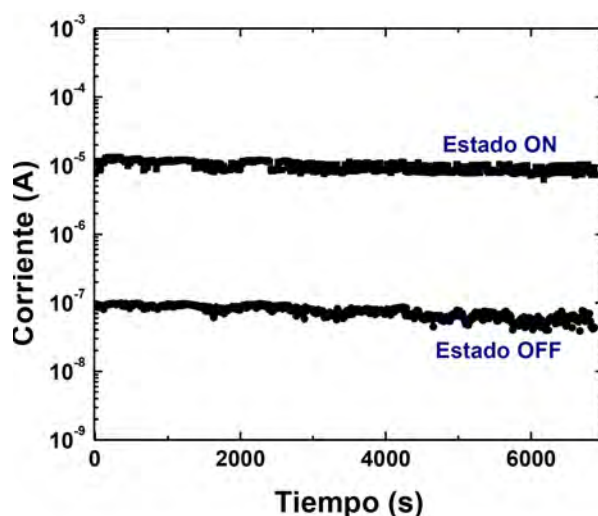


Figura 5.6: Caracterización de la estabilidad eléctrica del dispositivo ITO/PEDOT:PSS+f-MWCNTs/Al (Muestra D), bajo un voltaje de lectura constante de 0.2 V, en ambos estados.

La Figura 5.7 muestra caracterizaciones *I-V* de dispositivos de ITO/(PEDOT:PSS+f-MWCNTs)/Al a diferentes concentraciones en el compuesto evidenciando la dependencia de diversos parámetros en función de la concentración de los f-MWCNTs. De la figura puede observarse que incluso una concentración muy pequeña de los f-MWCNTs, es suficiente para la obtención de biestabilidad en estos dispositivos.

Comenzando a partir de una concentración de 0.01 wt. % de f-MWCNTs (Figura 5.7(a)) donde se observa que la disminución de la concentración de f-MWCNTs da origen a un aumento de  $V_{th}$  (Figuras 5.7(a-e)), de esta forma esto permite el control en este importante parámetro de operación de la memoria. En el caso de los dispositivos preparados sin f-CNTs (Figura 5.7(f)), los cuales no presentaron un comportamiento biestable regrabable.

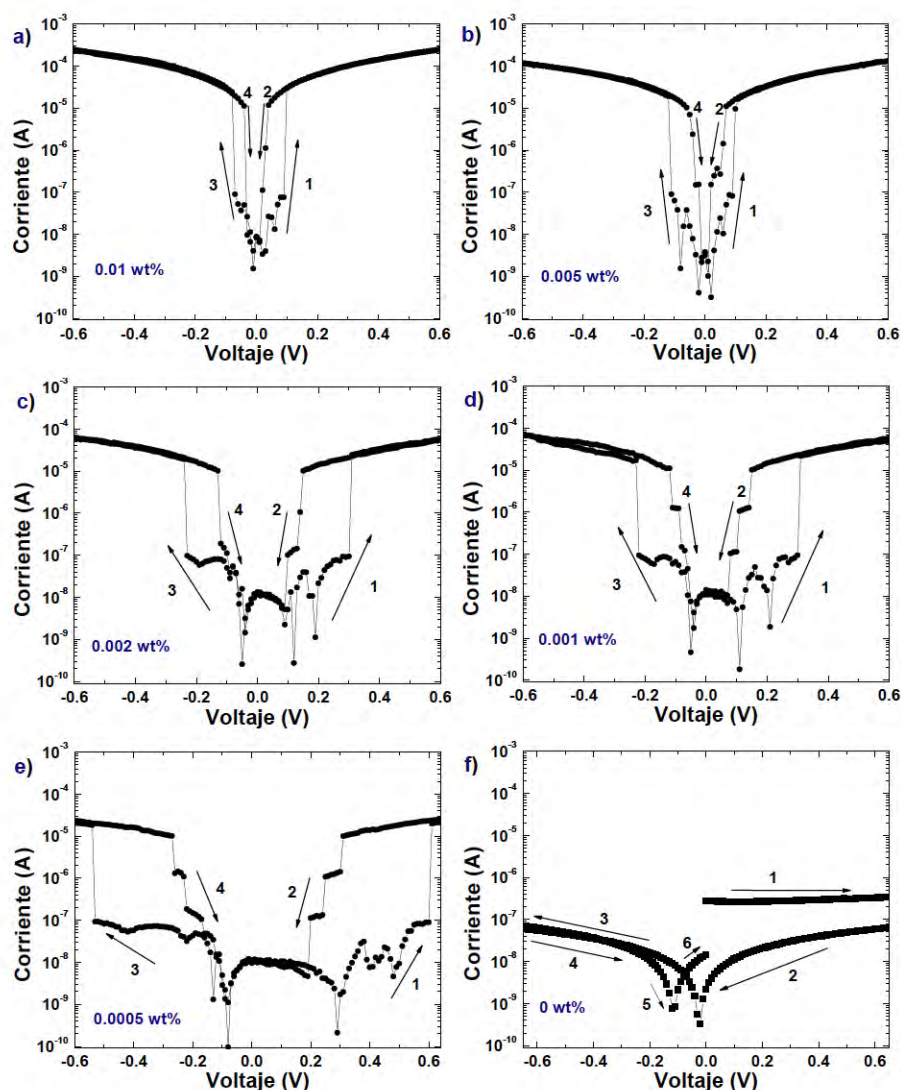


Figura 5.7: Curva característica  $I$ - $V$  de los dispositivos ITO/PEDOT:PSS+f-MWCNTs/Al, preparados con diferentes concentraciones de f-MWCNTs, a excepción del dispositivo sin f-MWCNTs (f).

Estos dispositivos ITO/PEDOT:PSS/Al muestran una histéresis en la curva  $I$ - $V$ , la cual es muy pequeña en comparación con los otros dispositivos presentados en la Figura 5.7, que se encuentra restringida a bajos valores de corriente, del orden de los de la corriente del estado *OFF* de los dispositivos que muestran biestabilidad. Esta histéresis sugiere que hay algo de retención de carga en la capa del material durante los barridos de voltaje.



La dependencia del  $V_{th}$  con el grosor de la película del compuesto PEDOT:PSS+f-MWCNTs, se encuentra resumido en la Figura 5.8(a) y la dependencia de la razón  $I_{ON}/I_{OFF}$  con el grosor de la película del compuesto PEDOT:PSS+f-MWCNTs se muestra en la Figura 5.8(b). A partir de los datos de la Figura 5.8(c) es posible observar que la variación de la razón  $I_{ON}/I_{OFF}$  (Figura 5.8(b)) esta determinada principalmente por la corriente del estado  $ON$ , la cual es mayor para los compuestos de los dispositivos preparados con una mayor concentración de f-MWCNTs.

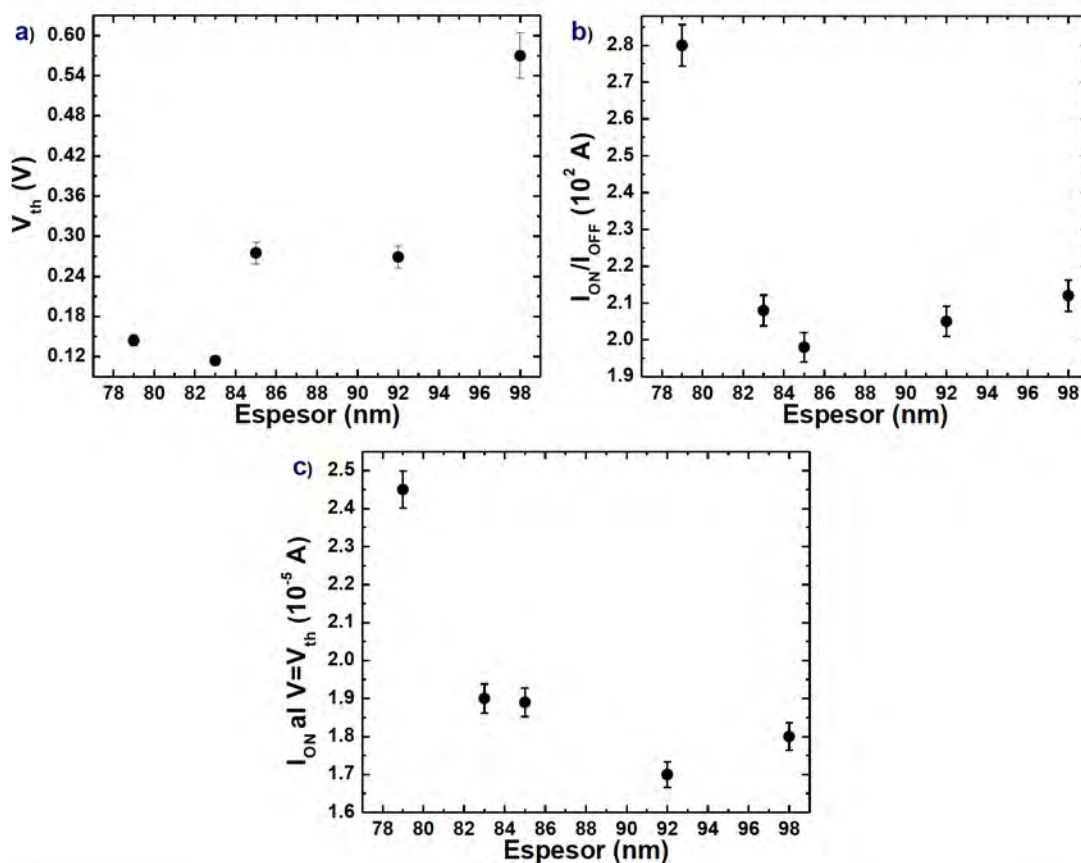


Figura 5.8:  $V_{th}$  (a) razón de corriente  $I_{ON}/I_{OFF}$ , (b)  $I_{ON}$  a  $V=V_{th}$  y (c) dependencia del compuesto PEDOT:PSS+f-MWCNTs con el espesor de la película.

Estos dispositivos también presentan un grosor de la película del compuesto PEDOT:PSS+f-MWCNTs mas pequeño. A partir de las Figuras 5.7(a-c) se puede observar que la corriente del estado  $ON$  a un valor constante de  $V$ , *e.g.*  $V=-0.6$ , disminuye por un factor de 10. Esta reducción de corriente no puede ser atribuido al incremento del espesor que es igual a 27%.

La dependencia sugiere que los nanotubos contribuyen al transporte de carga a través de la película del composito, a pesar de la dependencia lineal aparente del  $V_{th}$  y del espesor del composito ( $\delta$ ), la razón  $V_{th}/\delta$  no es independiente de  $\delta$ , indicando que el cambio del estado *OFF* al *ON* no simplemente ocurre a un constante campo eléctrico crítico entre los electrodos de ITO y Al.

## 5.4. Conclusiones

La variación de la reflectividad en la superficie del contacto superior y la consecuente disminución repentina en la densidad de corriente durante el proceso de formado, sugiere la formación de una barrera de potencial que impone limitaciones al transporte de carga. El óxido de aluminio formado en la interface Al/(PEDOT:PSS+f-MWCNTs) es la fuente más probable de este comportamiento debido que  $Al_2O_3$  es un material aislante y que este efecto no se observa cuando el material del electrodo superior de Al es substituido por Ag o In, a pesar de que las funciones de trabajo respectivas son similares para estos materiales.

Un pulso de voltaje de formación de 10 V, se reporto recientemente como requisito para un comportamiento del tipo memoria en dispositivos preparados con electrodos de Al/ $Al_2O_3$  [7] y dicho formado fue atribuido a la ruptura suave de la capa de  $Al_2O_3$  que cubre el electrodo de Al [8]. Asumiendo la validez de este mecanismo, la transición observada del estado *OFF* al *ON* en el  $V_{th}$ , se debería a una intensidad de campo eléctrico crítico dentro de la capa de  $Al_2O_3$ , en la que una leve ruptura toma lugar.

La necesidad de presencia de f-MWCNTs en el composito del dispositivo para observar esta biestabilidad puede, en principio, ser comprendida considerando las bajas razones de concentración de los f-MWCNTs. Si los nanotubos transportan carga, los valores del voltaje se incrementan y elevados campos eléctricos se producen en las proximidades de los nanotubos, los cuales entonces son sitios privilegiados para que procesos redox sucedan en el composito.

En este contexto, los nanotubos son necesarios para la producción de una distribución no homogénea del campo eléctrico en el dispositivo, principalmente en la interface de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /(PEDOT:PSS+f-MWCNTs), interface generada deliberadamente por un pulso de potencial eléctrico inducido (- 5V).

En resumen, se demostró que una pequeña cantidad de f-CNTs embebidos en una matriz polimérica semiconductora PEDOT:PSS, muestran un comportamiento de memoria regrabable, con la condicionante de que sea utilizado como electrodo superior el Al. Los potenciales eléctricos de operación utilizados para la realización de ciclos WRER son muy bajos; por lo tanto, estos dispositivos de memoria orgánicos tienen bajo consumo de energía y una degradación del dispositivo reducida. Finalmente, es posible cambiar el  $V_{th}$  para la transición de estado *OFF/ON*, a partir de la concentración de nanotubos en el composito.

# Bibliografía

- [1] S. Karthäuser, B. Lüssem, M. Weides, M. Alba, A. Behmeh, R. Oligschlaeger, R. Waser, *J. Appl. Phys.* **100**, (2006) 094504.
- [2] T. Oyamada, H. Tanaka, K. Matsushige, H. Sasabe, A. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **83**, (2003) 1252.
- [3] C. Sato, S. Wakamatsu, K.T.K. Ishii, *J. Appl. Phys.* **68**, (1990) 6535.
- [4] A. Beck, J.G. Bednordz, Ch. Gerbor, C. Rossel, D. Widmer, *Appl. Phys. Lett.* **77**, (2000) 139.
- [5] H.L. Gomes, A.R.V. Benheva, D.M. de Leeuw, M. Cölle, D. Stallinga, F. Verbakel, D.M. Taylor, *Org. Electron.* **9**, (2008) 119.
- [6] M. Cölle, M. Büchel, D.M. de Leeuw, *Org. Electron.* **7**, (2006) 305.
- [7] F. Verbakel, S.C.J. Meskers, R.A.J. Janssen, H.L. Gomes, A.J.M. van der Biggelaar, M.D.M. de Leeuw, *Org. Electron.* **9**, (2008) 829.
- [8] F. Verbakel, S.C.J. Meskers, R.A.J. Janssen, H.L. Gomes, M. Cölle, M. Büchel, D.M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.* **91**, (2007) 192103.
- [9] J.G. Simmons, R.R. Verderber, *Proc. R. Soc. Lond. A* **301**, (1967) 77.
- [10] T.W. Hickmott, *J. Appl. Phys.* **88**, (2000) 2805.
- [11] J.B. Cui, R. Sordan, M. Burghard, K. Kern, *Appl. Phys. Lett.* **81**, (2002) 3260.
- [12] C.E. Cava, R. Possagno, M.C. Schnitzler, P.C. Roman, M.M. Oliveira, C.M. Lepiensky, A.J.G. Zarbin, L.S. Roman, *Chem. Phys. Lett.* **444**, (2007) 304.

- [13] (a) M.A. Mamo, W.S. Machado, W.A.L. van Otterlo, N.J. Coville, I.A. Hümmelgen, *Org. Electron.* **11**, (2010) 1858; (b) W.S. Machado, M.A. Mamo, N.J. Coville, I.A. Hümmelgen, *Thin Solid Films* **520**, (2012) 4427.
- [14] G. Liu, Q.D. Ling, E.T. Kang, K.G. Neoh, D.J. Liaw, et al., *J. Appl. Phys.* **102**, (2007) 024502.
- [15] G. Liu, Q.D. Ling, E.Y.H. Téó, Ch.X. Zhu, D.S.H. Chan, K.G. Neoh, E.T. Kang, *ACS Nano* **3**, (2009) 1929.
- [16] J.A. Ávila-Nino, E. Segura-Cárdenas, A.O. Sustaita, I. Cruz-Cruz, R. López-Sandoval, M. Reyes-Reyes, *Mater. Sci. Eng. B* **176**, (2011) 462.
- [17] S. Moller, S.R. Forrest, C. Perlow, W. Jackson, C. Taussig, *J. Appl. Phys.* **94**, (2003) 7811.
- [18] H. Ha, O. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **93**, (2008) 033309.
- [19] X. Liu, Z. Ji, D. Tu, L. Shang, J. Liu, M. Liu, C. Xie, *Org. Electron.* **10**, (2009) 1191.
- [20] J. Yang, F. Zeng, Z.S. Wang, C. Chen, G.Y. Wang, Y.S. Lin, F. Pan, *J. Appl. Phys.* **110**, (2011) 114518.
- [21] J. Campbell Scott, L.D. Bozano, *Adv. Mater.* **19**, (2007) 1452.
- [22] Ch.V.V. Ramana, M.K. Moodely, V. Kannan, A. Maity, J. Jayaramudu, W. Clarke, *Sens. Act. B* **161**, (2012) 684.
- [23] W.L. Kwan, B. Lei, Y. Shao, Y. Yang, *Curr. Appl. Phys.* **10**, (2010) e50.
- [24] J.A. Avila-Niño, A.O. Sustaita, M. Reyes-Reyes, R. Lopez-Sandoval, *J. Nanotech.* **2011**, (2011) 702464.
- [25] E. Segura-Cárdenas, M. Reyes-Reyes, R. Lopez-Sandoval, *J. Phys. Chem. C* **116**, (2012) 9783.
- [26] M. Reyes-Reyes, N. Grobert, R. Kamalakaran, T. Seeger, D. Golberg, M. Rühle, Y. Bando, H. Terrones, M. Terrones, *Chem. Phys. Lett.* **396**, (2004) 126.

# Apéndice A

## Densidad de corriente

Para detectar y saber que acontecerá con la densidad de estados de la Figura A.1. El cual consiste en determinar el flujo de electrones entre 2 electrodos (materiales similares), separados por un aislante.

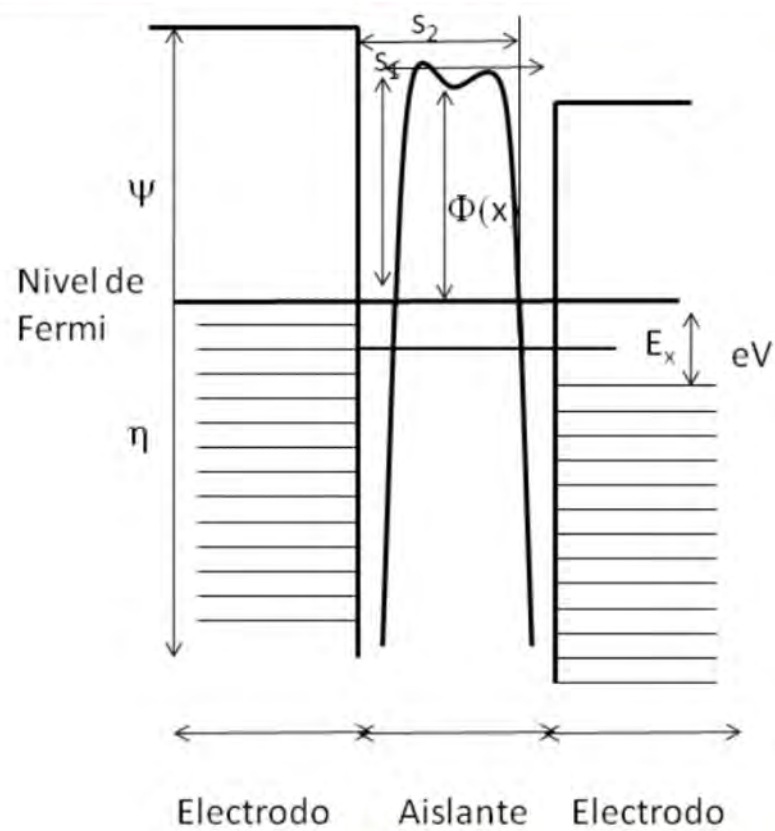


Figura A.1: Interface MIM para metales con similar función de trabajo

### Notación

$m$	= masa del electrón
$e$	=carga del electrón
$h$	=constante de Planck
$s$	=espesor de la película aislante
$s_1, s_2$	=dimensiones de la barrera
$\Delta_s$	= $s_1 - s_2$
$J$	=densidad de corriente
$V$	=voltaje
$f(E)$	=función de Fermi-Dirac
$\psi$	=función de trabajo del electrodo metálico
$\varphi_0$	=altura de la barrera
$\bar{\varphi}$	=altura promedio de la barrera

Se identificara el material1 (M1), como el electrodo 1 y el material2 (M2), como segundo electrodo, cuyo nivel de femi es  $f = (E)$ , la distancia del potencial  $\phi(x)$  del M1 al vacio,  $V(x)$  es la distancia del potencial completo.

Básicamente se puede tomar el potencial del material aislante como una barrera de potencial, con una altura y ancho definido, de manera que los electrones libres del M1 salten la barrera o tengan la energía suficiente para hacer efecto túnel y así obtener una densidad de corriente. Por otra parte, si se quiere el flujo de corriente en las otras direcciones los electrones libres del M2, tendrán primero que vencer una cantidad de energía  $eV$ , mas la misma cantidad de energética que tiene que vencer el M1.

Por lo tanto, se puede comenzar el análisis obteniendo la densidad de estados para cada uno de los materiales, la cual se puede obtener a partir de:

$$D(E_x) = exp \left\{ -\frac{4\pi}{h} \int_{s_1}^{s_2} [2m(V(x) - E_x)]^{\frac{1}{2}} dx \right\}, \quad (A.1)$$

donde la Ec. A.1 viene a partir de la aproximación WBK <sup>1</sup>.

Donde  $E_x = mv_x^2/2$  es la componente de energía en dirección  $x$ , tal que, para saber el número de electrones que pasan por efecto túnel a través de la barrera entre los materiales M1 y M2 viene dado por  $N_1$ , siendo:

---

<sup>1</sup>Aproximación Wentzel-Kramers-Brillouin

$$N_1 = \int_0^{v_m} v_x n(v_x) D(E_x) dv_x. \quad (\text{A.2})$$

Iniciando de un cambio de límites en la integral, a partir de:

$$E_x = \frac{1}{2} m v_x^2, \quad (\text{A.3})$$

y derivando respecto a  $v_x$ , se tiene que:

$$\frac{dE_x}{dv_x} = m v_x, \quad (\text{A.4})$$

teniendo por lo tanto:

$$\frac{1}{m} dE_x = v_x dv_x. \quad (\text{A.5})$$

Sustituyendo lo diferenciales y los límites de integración, tal que:

$$N_1 = \frac{1}{m} \int_0^{E_m} n(v_x) D(E_x) dE_x. \quad (\text{A.6})$$

Donde  $E_m$  es la energía máxima de los electrones en el electrodo, y  $n(v_x)dv_x$  es el número de electrones por unidad de volumen con velocidad entre  $v_x$  y  $v_x + dv_x$  y  $m$  es la masa de la partícula incidente. Para una distribución de velocidad isotrópica, la cual se asume que existe entre los electrones, el número de electrones por unidad de volumen entre los límites de velocidad, con relación a la  $f(E)$  viene dada por:

$$n(v_x)dv_x dv_y dv_z = \frac{2m^4}{h^2} f(E) dv_x dv_y dv_z. \quad (\text{A.7})$$

Desarrollando la doble integral, para hacer el cambio de coordenadas cartesianas a polares,

$$\int \int dA = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} v_r dv_r dv_\theta \quad (\text{A.8})$$

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} v_r dv_r [\theta]_0^{2\pi} = 2\pi \int_0^{\infty} v_r dv_r. \quad (\text{A.9})$$

Tomando ahora la energía  $E_r$ , se tiene que:

$$E_r = \frac{1}{2} m v_r^2, \quad (\text{A.10})$$

y derivando respecto de  $v_r$ , se tiene que:

$$\frac{dE_r}{dv_r} = m v_r, \quad (\text{A.11})$$



por lo tanto:

$$\frac{1}{m}dE_r = v_r dv_r, \quad (\text{A.12})$$

quedando la Ec. A.9 como:

$$A = 2\pi \int_0^\infty \frac{1}{m}dE_r. \quad (\text{A.13})$$

Tal que, sustituyendo A.13 en A.7, se obtiene:

$$n(v_x) = \frac{2m^4}{h^3} \int_0^\infty f(E_r)dE_r, \quad (\text{A.14})$$

teniendo como resultado:

$$n(v_x) = \frac{2\pi m^3}{h^3} \int_0^\infty f(E)dE_r. \quad (\text{A.15})$$

Por lo que sustituyendo A.15 en  $N_1$  (Ec. A.6), se tiene que:

$$N_1 = \frac{4\pi m^2}{h^3} \int_0^{E_m} D(E_x)dE_x \int_0^\infty f(E)dE_r. \quad (\text{A.16})$$

Teniendo la ecuación que describe el número de electrones que pasan del M1 al M2, para obtener ahora los electrones que pasan del M2 al M1 se calcula de la misma manera que A.16. Donde la probabilidad de  $D(E_x)$ , es la misma en cualquier dirección. Pero para el caso del M2 respecto al M1, se debe aplicar un potencial positivo eV, tal que la ecuación para obtener el número de electrones que va del M2 al M1 se define como:

$$N_1 = \frac{4\pi m^2}{h^3} \int_0^{E_m} D(E_x)dE_x \int_0^\infty f(E + eV)dE_r. \quad (\text{A.17})$$

donde ahora la distribución de Fermi-Dirac viene dada por  $f(E_r + eV)$ . Por lo que el flujo neto de electrones a través de la barrera es  $N = (N_1 - N_2)$ :

$$N = \frac{4\pi m^2}{h^3} \int_0^{E_m} D(E_x)dE_x \int_0^\infty [f(E) - f(E + eV)]dE_r. \quad (\text{A.18})$$

Donde a partir de la ecuación A.18 se pueden definir dos variables  $\xi_1$  y  $\xi_2$  :

$$\xi_1 = \frac{4\pi m^2 e}{h^3} \int_0^\infty f(E)dE_r, \quad (\text{A.19})$$

$$N = \frac{4\pi m^2}{h^3} \int_0^\infty f(E + eV)dE_r. \quad (\text{A.20})$$

Por lo que, considerando el flujo neto de electrones como  $\xi = \xi_1 - \xi_2$ , se puede llegar a obtener el flujo total de carga eléctrica:

$$J = \int_0^{E_m} D(E_x) \xi dE_x, \quad (\text{A.21})$$

tal que si se sustituye  $V(x) = \eta + \varphi(x)$ , en la ecuación A.1, con referencia a la Figura A.1, se obtiene:

$$D(E_x) = \exp \left[ -\frac{4\pi}{h} (2m)^{\frac{1}{2}} \int_{s_1}^{s_2} (\eta + \varphi(x) - E_x)^{\frac{1}{2}} dx \right], \quad (\text{A.22})$$

inherentemente se asume que el potencial de barrera  $\varphi(x)$  en el rango  $E_x > V(x) > \eta$ , es una constante e igual al ancho de barrera en el nivel de Fermi. Esta suposición se justifica para barreras simples, porque  $\Delta s$  varía lentamente por debajo del nivel de Fermi, y la integral tiene valores eficaces sólo cuando  $E_x \simeq \eta$ . Por lo que, integrando la ecuación A.22 resulta:

$$D(E_x) \simeq \exp \left[ -A(\eta + \bar{\varphi}(x) - E_x)^{\frac{1}{2}} dx \right], \quad (\text{A.23})$$

donde A es una constante y  $\bar{\varphi}(x)$  es la barrera de potencial promedio, sobre el nivel de Fermi, las cuales vienen definidas como:

$$\bar{\varphi}(x) = \frac{1}{\Delta s} \int_{s_1}^{s_2} \varphi(x) dx, \quad (\text{A.24})$$

donde  $\Delta s$  es el ancho de barrera con límites en  $s_1$  y  $s_2$ , y

$$A = \left( -\frac{4\pi\beta\Delta s}{h} \right) (2m)^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{A.25})$$

donde  $\beta$  viene definido a partir de la integración de una función arbitraria  $f^{\frac{1}{2}}(x)$  que es,

$$\int_{s_1}^{s_2} f^{\frac{1}{2}}(x) dx. \quad (\text{A.26})$$

Tal que una función  $\hat{f}$  es definida como:

$$\hat{f} = \frac{1}{\Delta s} \int f(x) dx, \quad (\text{A.27})$$

siendo  $\hat{f}$  el valor promedio de  $f(x)$ . La ecuación A.26 entonces se escribe como:

$$\int_{s_1}^{s_2} f^{\frac{1}{2}}(x) dx = \hat{f}^{\frac{1}{2}} \int_{s_1}^{s_2} \left\{ 1 + \frac{[f(x) - \hat{f}]}{\hat{f}} \right\}^{\frac{1}{2}} dx. \quad (\text{A.28})$$

Entonces utilizando y partiendo de la expansión:

$$(1+x)^n = 1 + nx + n\frac{(n-1)x^2}{2!} + n\frac{(n-1)(n-2)x^3}{3!} + \dots \quad (\text{A.29})$$

siendo

$$x = \frac{[f(x) - \hat{f}]}{\hat{f}}; \quad (\text{A.30})$$

y sin tomar terminos a altas energías:

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{f(x) - \hat{f}}{\hat{f}}\right)^{\frac{1}{2}} &= 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \frac{f(x) - \hat{f}}{\hat{f}} + \left(\frac{1}{2}\right) \frac{\left(-\frac{1}{2}\right) \left(\frac{f(x) - \hat{f}}{\hat{f}}\right)^2}{2} \\ &= 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \frac{f(x) - \hat{f}}{\hat{f}} + \left(\frac{1}{4}\right) \left(-\frac{1}{2}\right) \left(\frac{f(x) - \hat{f}}{\hat{f}}\right)^2 \\ &= 1 + \left(\frac{1}{2}\right) \frac{f(x) - \hat{f}}{\hat{f}} + \left(-\frac{1}{8}\right) \left(\frac{f(x) - \hat{f}}{\hat{f}}\right)^2. \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

Tomando la Ec. A.40 y sustituyendola en la Ec. A.28:

$$\int_{s_1}^{s_2} f^{\frac{1}{2}}(x)dx = \hat{f}^{\frac{1}{2}} \int_{s_1}^{s_2} \left\{ 1 + \frac{[f(x) - \hat{f}]}{2\hat{f}} - \frac{[f(x) - \hat{f}]^2}{8\hat{f}^2} \right\} dx. \quad (\text{A.32})$$

Donde la integral del segundo término se hace 0, por lo tanto la ecuación A.32 se integra como:

$$\int_{s_1}^{s_2} f^{\frac{1}{2}}(x)dx \simeq \hat{f}^{\frac{1}{2}} \frac{1}{8\hat{f}^2\Delta s} \int_{s_1}^{s_2} [f(x) - \hat{f}]^2 dx \simeq \beta \hat{f}^2 \Delta s, \quad (\text{A.33})$$

donde  $\Delta = s_2 - s_1$  y  $\beta = \text{factor de corrección} = 1 - \frac{1}{18\hat{f}^2\Delta s} \int_{s_1}^{s_2} [f(x) - \hat{f}]^2 dx$ . Tal que a temperatura de 0 °K,  $\xi_1 = (E_r) \leq E_F$  y  $\xi_2 = (E_r) \geq E_F$ , se tiene que las integrales de las expresiones A.19 y A.20 resultan:

$$\xi_1 = \frac{4\pi m^2 e}{h^3} (\eta - E_x), \quad (\text{A.34})$$

y

$$\xi_2 = \frac{4\pi m^2 e}{h^3} (\eta - E_x - eV). \quad (\text{A.35})$$

Por lo tanto se dividirán en tres integrales, esto debido a las 3 secciones horizontales, generadas en la Figura A1:

$$\xi = \left\{ \begin{array}{l} \frac{4\pi m^2 e}{h^3} (eV) = 0 < E_x < \eta - eV \\ \frac{4\pi m^2 e}{h^3} (\eta - E_x) = \eta - eV < E_x < \eta - eV \\ 0 = E_x > 0 \end{array} \right\} \quad (\text{A.36})$$

Ahora, sustituyendo la densidad de estados (Ec. A.23) y las expresiones de A.36, en la ecuación del flujo eléctrico (Ec. A.21) se puede reescribir el flujo eléctrico como:

$$J = \frac{4\pi m^2 e}{h^3} \left\{ \begin{array}{l} eV \int_0^{\eta-eV} \exp \left[ -A(\eta + \bar{\varphi} - E_x)^{\frac{1}{2}} \right] dE_x \\ + \int_{\eta-eV}^{\eta} (\eta - E_x) \exp \left[ -A(\eta + \bar{\varphi} - E_x)^{\frac{1}{2}} \right] dE_x \end{array} \right\}. \quad (\text{A.37})$$

Tal que, sumando un cero ( $\bar{\varphi} - \bar{\varphi} = 0$ ), para dividir en 2 la segunda integral de la ecuación A.37:

$$\int_{\eta-eV}^{\eta} (\eta - E_x + \bar{\varphi} - \bar{\varphi}) \exp \left[ -A(\eta + \bar{\varphi} - E_x)^{\frac{1}{2}} \right] dE_x, \quad (\text{A.38})$$

dividiendo A.38 en dos integrales, donde la primera es:

$$-\bar{\varphi} \int_{\eta-eV}^{\eta} (\eta - E_x) \exp \left[ -A(\eta + \bar{\varphi} - E_x)^{\frac{1}{2}} \right] dE_x \quad (\text{A.39})$$

y la segunda:

$$\int_{\eta-eV}^{\eta} (\eta - E_x + \bar{\varphi}) \exp \left[ -A(\eta + \bar{\varphi} - E_x)^{\frac{1}{2}} \right] dE_x. \quad (\text{A.40})$$

Por lo que la densidad de corriente resultara:

$$J = \frac{4\pi m^2 e}{h^3} \left\{ \begin{array}{l} eV \int_0^{\eta-eV} \exp \left[ -A(\eta + \bar{\varphi} - E_x)^{\frac{1}{2}} \right] dE_x \\ -\bar{\varphi} \int_{\eta-eV}^{\eta} (\eta - E_x) \exp \left[ -A(\eta + \bar{\varphi} - E_x)^{\frac{1}{2}} \right] dE_x \\ + \int_{\eta-eV}^{\eta} (\eta + \bar{\varphi} - E_x) \exp \left[ -A(\eta + \bar{\varphi} - E_x)^{\frac{1}{2}} \right] dE_x \end{array} \right\}. \quad (\text{A.41})$$

Por lo tanto a partir de lo anterior, se tienen tres densidades de corriente  $J = J_1 + J_2 + J_3$ .

Teniendo a  $J_1$ :

$$J_1 = \frac{4\pi m^2 e}{h^3} \cdot eV \left[ (2) \frac{\exp \left\{ -A(\eta + \bar{\varphi} - E_x)^{\frac{1}{2}} \right\}}{A^2} (1 + A(\eta + \bar{\varphi} - E_x)^{\frac{1}{2}}) \right]_0^{\eta-eV} \quad (\text{A.42})$$

El segundo término cuando se evalúa en 0 se omite, ya que es demasiado grande ( $\eta + \bar{\varphi}$ ) por lo que  $\exp[-A(\eta + \bar{\varphi})^{\frac{1}{2}}] = e^{-\infty}$ . Por lo tanto evaluando los dos términos se obtiene:

$$J_1 = \frac{8\pi m^2 e}{h^3} \cdot \left( \frac{e^2}{A^2} \right) \left\{ \exp \left[ -A(\bar{\varphi} + eV)^{\frac{1}{2}} \right] \left[ 1 + A(\eta + \bar{\varphi} - E_x)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (\text{A.43})$$

El segundo termino de la ecuación A.41 ( $J_2$ ) se evalua similar a  $J_1$ , pero con  $\bar{\varphi}$  en lugar de  $eV$ , por lo que:

$$J_2 = \frac{8\pi m^2 e}{h^3} \cdot \left( \frac{\bar{\varphi}}{A^2} \right) \left\{ \begin{array}{l} \exp\left(-A\bar{\varphi}^{\frac{1}{2}}\right) \cdot \left(1 + A\bar{\varphi}^{\frac{1}{2}}\right) - \dots \\ -\exp\left[-A(\bar{\varphi} + eV)^{\frac{1}{2}}\right] \cdot \left(1 + A(\bar{\varphi} + eV)^{\frac{1}{2}}\right) \end{array} \right\}. \quad (\text{A.44})$$

Y por último  $J_3$  será diferente con respecto ha  $J_1$  y  $J_2$ , por lo que se integrará de la siguiente forma:

$$J_3 = \int z^2 e^{-Az} dE_x \quad (\text{A.45})$$

tal que se desarrolla:

$$\begin{aligned} z^2 &= \eta + \bar{\varphi} - E_x \\ &= (\eta + \bar{\varphi} - E_x)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (\text{A.46})$$

derivando lo anterior respecto a  $dE_x$ , se obtiene lo siguiente:

$$\begin{aligned} \frac{dz}{dE_x} &= -\frac{1}{2}(\eta + \bar{\varphi} - E_x)^{-\frac{1}{2}} \\ dz &= (\eta + \bar{\varphi} - E_x)^{\frac{1}{2}} dE_x \\ dE_x &= -\frac{2}{(\eta + \bar{\varphi} - E_x)^{-\frac{1}{2}}} dz \end{aligned} \quad (\text{A.47})$$

Por lo tanto, sustituyendo en A.54 se obtiene:

$$\begin{aligned} J_3 &= \int z^2 e^{-Az} \left[ \frac{-2}{(\eta + \bar{\varphi} - E_x)^{-\frac{1}{2}}} dz \right] \\ &= -2 \int z^2 \cdot e^{-Az} \cdot z dz \\ &= -2 \int z^3 \cdot e^{-Az} \cdot z dz \end{aligned} \quad (\text{A.48})$$

desarrollando la integral se obtiene finalmente:

$$J_3 = 2 - e^{-Az} \left( \frac{z^3}{A} + \frac{3z^2}{A^2} + \frac{6z}{A^3} + \frac{6}{A^4} \right) \quad (\text{A.49})$$

donde el tercer y cuarto termino se desprecian, ya que son demasiado pequeños comparados con los dos primeros términos, tal que sustituyendo  $z$  se tiene que  $J_3$

$$\begin{aligned} J_3 &= -\frac{8\pi m^2 e}{h^3 A^2} \left\{ \bar{\varphi}^{\frac{3}{2}} \exp\left(-A\bar{\varphi}^{\frac{1}{2}}\right) - \left(\bar{\varphi} + eV\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-A(\bar{\varphi} + eV)^{\frac{1}{2}}\right] \right\} \\ &\quad + \frac{8\pi m^2 e}{h^3 A^2} \left( \frac{3}{A} \right) \left\{ \bar{\varphi} \exp\left(-A\bar{\varphi}^{\frac{1}{2}}\right) - \left(\bar{\varphi} + eV\right) \exp\left[-A(\bar{\varphi} + eV)^{\frac{1}{2}}\right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.50})$$

Sumando los tres términos de densidad de corriente (A.43, A.44 y A.50), se obtiene que la densidad de corriente total que es:

$$J = -\frac{e}{2\pi h}(\beta\Delta s)^{-2} \left\{ \bar{\varphi} \exp\left(-A\bar{\varphi}^{\frac{1}{2}}\right) - (\bar{\varphi} + eV) \exp\left[-A(\bar{\varphi} + eV)^{\frac{1}{2}}\right] \right\} \quad (\text{A.51})$$

Donde la ecuación A.51 puede ser expresada de la siguiente forma.

$$J = J_0 \left\{ \bar{\varphi} \exp\left(-A\bar{\varphi}^{\frac{1}{2}}\right) - (\bar{\varphi} + eV) \exp\left[-A(\bar{\varphi} + eV)^{\frac{1}{2}}\right] \right\} \quad (\text{A.52})$$

siendo:

$$J_0 = -\frac{e}{2\pi h(\beta\Delta s)^2}. \quad (\text{A.53})$$