



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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Dependencia de la respuesta eléctrica de dispersiones
de PSS+NCNTs aplicadas a memorias resistivas.**

Tesis que presenta

José Daniel Sánchez Vásquez

Para obtener el grado de

Doctor en Nanociencias y Materiales

Codirectores de la Tesis:

Dr. Román López Sandoval

Dra. Marisol Reyes Reyes

San Luis Potosí, S.L.P., 30 de mayo de 2023



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**(Nombre completo de la tesis)**” presentada para obtener el Grado de Doctor(a) en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **José Daniel Sánchez Vásquez** y aprobada el **día de mm de año** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Román López Sandoval
Director/Codirectores de la tesis

Dra. Marisol Reyes Reyes
Director/Codirectores de la tesis

Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Haret-Codratián Rosu Barbus
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Fabricación de Dispositivos de Almacenamiento de Energía de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. y el Laboratorio de Nanoestructuras y Dispositivos Orgánicos Electroactivos del Instituto de Investigación en Comunicación Óptica de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, bajo la codirección de los doctores Román López Sandoval y Marisol Reyes Reyes.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (707791) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

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

Agradecimientos

Agradecemos al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) por facilitar el uso de sus instalaciones, así como a la coordinadora del mismo Dra. Gladis Labrada delgado y los técnicos académicos M. en C. Beatriz Adriana Rivera Escoto, M. en C. Ana Iris Peña Maldonado, Dr. Héctor Gabriel Silva Pereyra y al Dr. Ignacio Guadalupe Becerril Juárez.

A los miembros del comité evaluador de este trabajo, Dr. Vladimir Alonso Escobar Barrios y Dr. Haret-Codratian Rosu Barbus.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de maestría otorgada con número de registro 707791.

A los miembros del laboratorio Laboratorio de Fabricación de Dispositivos de Almacenamiento de Energía M. en C. César Eduardo Sánchez Martínez, M. en C. Erick Daniel Padilla Martinez, Dr. Eduardo Tovar Martínez y Dr. Benjamín López Portillo

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Agradecimientos	v
Resumen	viii
Abstract	ix
1. Introducción	1
1.1 Compuertas lógicas	1
1.2 Memorias de acceso aleatorio	7
1.3 Memorias resistivas	11
Referencias	17
2. Síntesis de nanoestructuras para su aplicación en memorias resistivas	22
2.1 Introducción	22
2.2 Metodología Experimental	28
2.3 Resultados y discusión	29
Referencias	44
3. Fabricación de memorias orgánicas resistivas	48
2.2 Experimental	52
2.3 Resultados y discusión	53
Referencias	62
Apéndice A: Redes computacionales	A-1
A.1 Computación convencional: Historia y funcionamiento	A-1
A.2 Sistemas numéricos y sistema binario	A-6
A.2.1 Sistemas numéricos	A-6
A.2.2 Suma de números binarios	A-7
A.3 Memorias computacionales	A-9
A.3.1 Almacenamiento magnético	A-9
A.3.2 Almacenamiento óptico	A-10
A.3.3 Flash	A-11
A.3.4 Memristores	A-12
A.4 Computación neuromórfica	A-14
A.4.1 El sistema nervioso y circuitos biológicos	A-14
A.4.2 Transmisión sináptica	A-16
A.4.3 Computación analógica y redes neuromórficas	A-17
Referencias	A-22
Apéndice B: Circuitos electrónicos y mecanismos de transporte	B-1
B.1 Fundamentos de electromagnetismo	B-1
B.1.1 Corriente	B-1
B.1.2 Campo eléctrico	B-1
B.1.3 Resistor	B-1

B.1.4 Capacitor	B-3
B.1.5 Inductor	B-4
B.1.6 Memristor	B-5
B.1.7 Amplificadores operacionales	B-6
B.2 Mediciones de corriente-voltaje	B-8
B.3 Modelos de transporte de carga	B-12
B.3.1 Transporte Óhmico	B-12
B.3.2 Barrera Schottky	B-12
B.3.3 Emisión Schottky	B-13
B.3.4 Corriente limitada por carga espacial	B-14
B.3.5 Poole-Frenkel	B-16
Referencias	B-17
Anexo 1: Productos científicos derivados de este trabajo	
Artículo: Resistive organic memory devices based on nitrogen- doped CNTs/PSS composites	

Resumen

Dependencia de la respuesta eléctrica de dispersiones de PSS+NCNTs aplicadas a memorias resistivas.

PALABRAS CLAVE: Memristores, nanotubos de carbono, electrónica orgánica.

Sistemas computacionales en la actualidad requieren continuamente una incorporación estratégica con elementos físicos de inteligencia artificial. Una propuesta interesante surge en memorias resistivas inspiradas en la forma que se transmite la información en nuestro sistema nervioso. Este concepto permite una arquitectura mucho más sencilla que la utilizada en la computación basada en transistores. Algunas importantes ventajas de las memorias resistivas son su flexibilidad de uso, como su nativa incorporación en sistemas neuromórficos y también su posible implementación como elementos de memoria no volátil en sistemas digitales.

Una memoria resistiva se compone principalmente de dos electrodos metálicos arriba y abajo, y en medio de ellos, una capa activa responsable del cambio de resistencia del dispositivo. Esta capa es dependiente del voltaje que se aplique a través de los electrodos y el cambio en la resistencia se guarda en el dispositivo para ser leído posteriormente como unos y ceros en un dispositivo digital.

Los nanotubos de carbono (CNTs) han encontrado desde su descubrimiento y síntesis una gran cantidad de aplicaciones. Las memorias resistivas no han sido la excepción. Cuando estos son usados como componente de la capa activa, permiten el paso controlado de portadores de carga de un electrodo a otro. Para lograr un control preciso, es prioritario, obtener una dispersión homogénea de los nanotubos en esta capa.

Este trabajo se concentra en la respuesta electrónica de memorias resistivas con una capa activa de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (NCNTs) en una matriz de poliestireno sulfonado (PSS) entre dos electrodos de aluminio. En este trabajo se encontró una dependencia de las concentraciones de CNTs con la respuesta de los dispositivos. Si la concentración de NCNTs es del 1% en peso, los dispositivos muestran un comportamiento de memoria regrabable. Este comportamiento de memoria se basa en procesos de atrapamiento/liberación de carga. Mientras que con una concentración de NCNTs del 3 % en peso, su comportamiento reescribible está relacionado con la generación de vacantes de oxígeno (VO) en la delgada capa de óxido de Al nativo (AlOx) del electrodo inferior durante el primer barrido de voltaje.

Abstract

Electrical response dependence of PSS+NCNTs dispersions applied on resistive memories.

KEY WORDS: Memristors, Carbon Nanotubes, Organic Electronics.

Artificial intelligence is here to stay, and not only as a software responsible for so many debates, but in the hardware as the incorporation of neuromorphic chips in computers—devices based in the way the information is transmitted in our brain. One interesting component in the brain-inspired computing is the so called memristor—from memory resistor and called resistive memories as well—such devices have the capability to *remember* its resistance state according to the voltage applied across the device. Some important advantages of this kind of devices are their flawless incorporation onto neuromorphic computing because biological neuron interconnections (synapses) work the same way as resistive memories.

A resistive memory is mainly composed of two metal electrodes top and bottom, and in between them, an active layer responsible for the change of resistance of the device. This layer is dependent on the voltage applied across the electrodes and the change in resistance is stored in the device to be read later as 1's and 0's in a digital device.

Carbon nanotubes (CNTs) have found since their discovery and synthesis many applications. Resistive memories have not been the exception. When these are used as a component of the active layer, they allow the controlled passage of charge carriers from one electrode to another. To achieve precise control, it is a priority to obtain a homogeneous dispersion of the nanotubes in this layer.

This work focuses on the electronic response of resistive memories with an active layer of nitrogen-doped carbon nanotubes (NCNTs) in a sulfonated polystyrene (PSS) matrix between two aluminum electrodes, where a dependence of the NCNTs concentrations on the response of the devices was found. If the concentration of NCNTs is greater than 1% by weight (wt%), the devices show rewritable memory behavior. This memory behavior is based on charge trapping/detrapping processes. While at 3 wt% NCNTs concentration, their rewritable behavior is related to the generation of oxygen vacancies (VO) in the thin native Al oxide (AlOx) layer of the bottom electrode during the first voltage sweep.

Capítulo 1. Introducción

El progreso tecnológico impulsa a la humanidad en la necesidad de desarrollar dispositivos que sean capaces de almacenar una gran cantidad de información, las así llamadas memorias. Además, se pide que el acceso a la información a las memorias sea veloz, que soporten un gran número de ciclos de escritura/borrado/lectura, que la densidad de almacenamiento sea alta y que la energía consumida por estos dispositivos sea la menor posible[1]. En la actualidad, existen dos tipos de memorias: las de almacenamiento volátil (como la DRAM de un ordenador común) y las de almacenamiento no volátil (Discos de estado sólido, memorias flash, discos duros magnéticos, cintas magnéticas). Las primeras solo mantienen el estado (los datos) mientras reciban un suministro continuo de energía eléctrica mientras que las últimas son capaces de mantener la información. aun sin recibir energía eléctrica [2].

Las compuertas lógicas son la unidad fundamental de construcción de los componentes en un sistema computacional digital. Dada cierta configuración entre ellas, estas pueden realizar operaciones aritméticas, almacenar datos y procesar información a partir de señales, pulsos o conjuntos de pulsos eléctricos[2]. En este capítulo se expone su principio de funcionamiento y su composición a partir de interruptores, su migración a transistores y las nuevas alternativas emergentes para su complementación en sistemas computacionales de mayor rendimiento energético y operacional. Entre las alternativas emergentes, las memorias orgánicas resistivas son una de las más interesantes, puesto que sus propiedades fundamentales brindan una nueva perspectiva complementaria al campo de la electrónica orgánica debido a su facilidad de fabricación, bajo costo y su flexibilidad.

1.1 Compuertas lógicas

Los bits son cantidades medibles, es decir analógicas, en un circuito electrónico como el voltaje o la resistencia (véase el Apéndice A donde se desarrolla a mayor detalle la teoría de números binarios, su interpretación matemática y algunas de las operaciones principales). Con los bits es posible realizar ciertas operaciones por medio de elementos de un circuito electrónico que modifican el estado de un voltaje de salida o bit, o bien, un conjunto de bits específicos [3]. Uno de estos circuitos es el denominado compuerta AND mostrado en la Fig. 1.1, —también se suele denominarse usando su

traducción al español como compuerta “Y”. Para evitar confusiones contextuales utilizaremos el término AND a lo largo del texto, así como a la compuerta O le llamaremos OR—. En el circuito de la Fig. 1.1, si se desea encender el diodo emisor de luz (LED) a la derecha del circuito (llevarlo al estado ON o al estado lógico “1”) es necesario que ambos interruptores (S1 y S2) se encuentren cerrados, dejando libre el paso de la corriente hacia el LED, y permite que exista una diferencia de potencial entre las terminales del LED. Cuando un interruptor cierra el circuito también se le puede denominar estado ON (encendido). Por otro lado, el estado OFF (apagado) es cuando el interruptor está abierto. A medida de evitar que los términos entre los dos diferentes estados lógicos generen confusiones, la Tabla 1.1 muestra los diferentes nombres que en este texto se pueden asignar a los estados encendido o apagado, tanto en circuitos lógicos como memorias resistivas.

De las cuatro posibles combinaciones de encendido-apagado entre los interruptores del circuito de la Fig. 1.1 se construye la tabla de verdad. Para cada combinación posible entre los interruptores (encendido/apagado) se obtiene una salida que interpretamos como ON o “1”, para el LED encendido, y OFF o “0”, para cuando el LED permanece apagado.

La compuerta lógica OR, en contraparte con la compuerta AND, tiene una respuesta donde el LED permanece encendido (ON), siempre y cuando alguno (cualquiera) de los dos interruptores S1 y S2 permanezca encendido [4]. Si ambos interruptores se encuentran en estado OFF, la salida del LED será OFF (Fig. 1.2a), dando como resultado la tabla de verdad de la Fig. 1.2b. Específicamente, este tipo de compuertas se conocen como OR inclusivo porque en sus valores de la tabla de verdad, si ambos interruptores se encuentran encendidos, la salida corresponde a encendido. Para la construcción de algunos circuitos complejos se utiliza la compuerta OR exclusivo, donde para ambos valores S1 y S2 como encendidos, la salida permanece en apagado, esta nueva compuerta se abrevia como XOR [3].

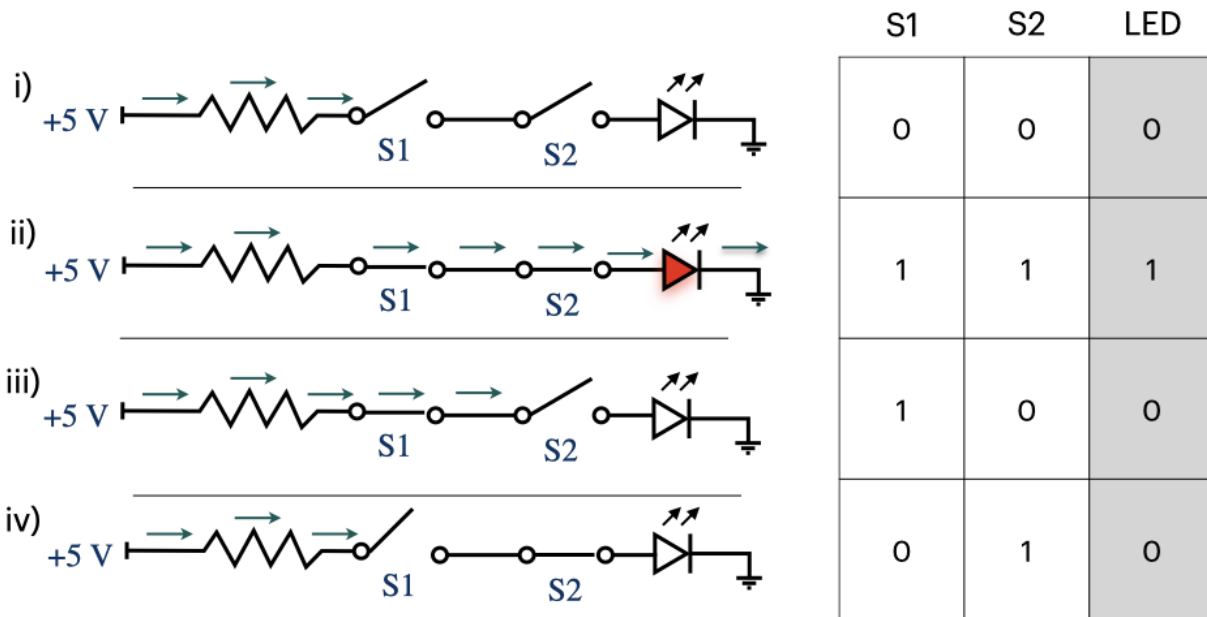


Figura 1.1. Diagrama esquemático de compuerta lógica AND y la tabla de verdad para los elementos del circuito lógico, los circuitos mostrados (i-iv) representan las cuatro posibles configuraciones de los interruptores S1 y S2 entre apagado y encendido.

Circuitos lógicos			Álgebra Booleana	Memorias resistivas	
Encendido	ON	Estado lógico 1	Verdadero	Estado de baja resistividad (LRS)	Estado de alta conductividad
Apagado	OFF	Estado lógico 0	Falso	Estado de alta resistividad (HRS)	Estado de baja conductividad

Tabla 1.1. Diferentes nombres para los estados encendido, apagado en circuitos lógicos, operadores Booleanos y memorias resistivas.

En matemática Booleana, la expresión dada por la operación realizada por la compuerta OR se denota por el signo de suma, dando la expresión Booleana: $A+B=Q$. Donde A y B son las señales binarias de entrada y Q es la señal de salida.

La compuerta NOT (Fig. 1.3) tiene solo un valor de entrada, es decir, solo un interruptor donde el voltaje de entrada es invertido al bit contrario. si se tiene una señal ON, la compuerta NOT cambiará el valor a OFF y viceversa [4], como lo muestra la tabla de verdad para el circuito NOT en la Fig. 1.3b.

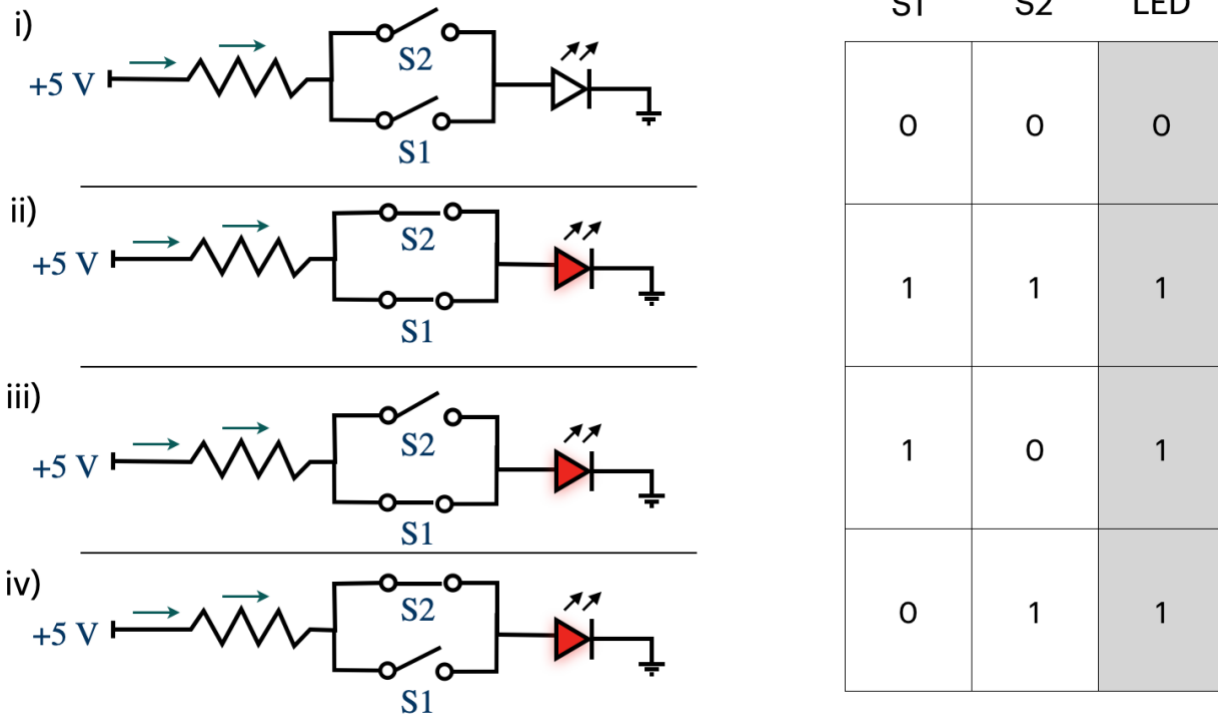


Figura 1.2. (a) Diagrama esquemático de compuerta lógica OR y (b) su tabla de verdad para los elementos del circuito lógico, los circuitos mostrados (i-iv) representan las cuatro posibles configuraciones de los interruptores S1 y S2 entre apagado y encendido.

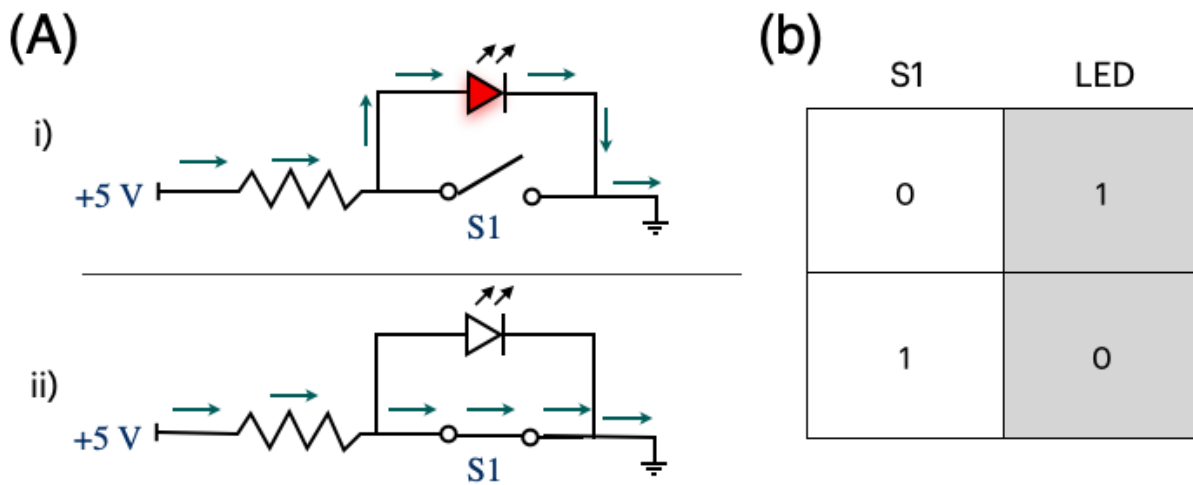


Figura 1.3. (a) Diagrama esquemático de circuito para la compuerta NOT con sus posibles configuraciones para el circuito con S1 en estado OFF (i) y en estado ON (ii); y (b) su tabla de verdad.

Las puertas lógicas NOT proporcionan el complemento de su señal de entrada y se llaman así porque cuando su señal de entrada es "1" su estado de salida será el

inverso, es decir, 0. Del mismo modo, cuando su señal de entrada es "0", su estado de salida será 1.

Una de las aplicaciones más fundamentales de un transistor es utilizarlo para controlar el flujo de portadores de carga hacia otra parte de un circuito, es decir, utilizarlo en lugar de interruptores físicos [5]. El transistor puede crear el efecto binario de encendido/apagado de los interruptores mencionados en los circuitos anteriores por medio de un control de voltaje. En el Apéndice B se describe detalladamente el funcionamiento de los transistores y otros elementos de un circuito electrónico.

Si cambiamos el interruptor físico de la compuerta NOT de la Fig. 1.3a con un transistor obtenemos el circuito mostrado en la Fig. 1.4a, donde se hace uso de un transistor NPN para controlar el paso de la corriente hacia la salida llamada Q [2], haciendo las veces del LED. Cuando la diferencia de potencial entre las salidas de Q es de 5V, se considera el estado lógico "1", y cuando la diferencia de potencial es 0 V entre las salidas Q, el estado lógico es "0". Mientras que un interruptor normal requeriría un actuador físico para ser apagado/encendido, este interruptor es controlado por el voltaje en el pin base del transistor, lo que hace fluir la corriente eléctrica del colector hacia el emisor. La tabla de verdad del circuito con transistores (Fig.1.4b) es idéntica a la tabla de verdad del circuito mostrado en la fig. 1.3b. Si hay 5 V aplicados a la base del transistor—o sea el estado lógico de "1" en la entrada A del circuito—el flujo de corriente eléctrica en el transistor será del colector hacia el emisor, cerrando el circuito, y la salida Q permanece en estado "0" (circuito *ii* de la Fig. 1.4a). Si la base del transistor se encuentra aterrizada—conectada a 0V, o estado lógico "0"—la compuerta se mantiene en 0—análogo a mantener el switch apagado o en estado lógico "0"—el flujo de la corriente será a través del lado opuesto del circuito electrónico, es decir, donde se encuentra el LED (circuito *i* de la Fig. 1.4a) encendiéndolo.

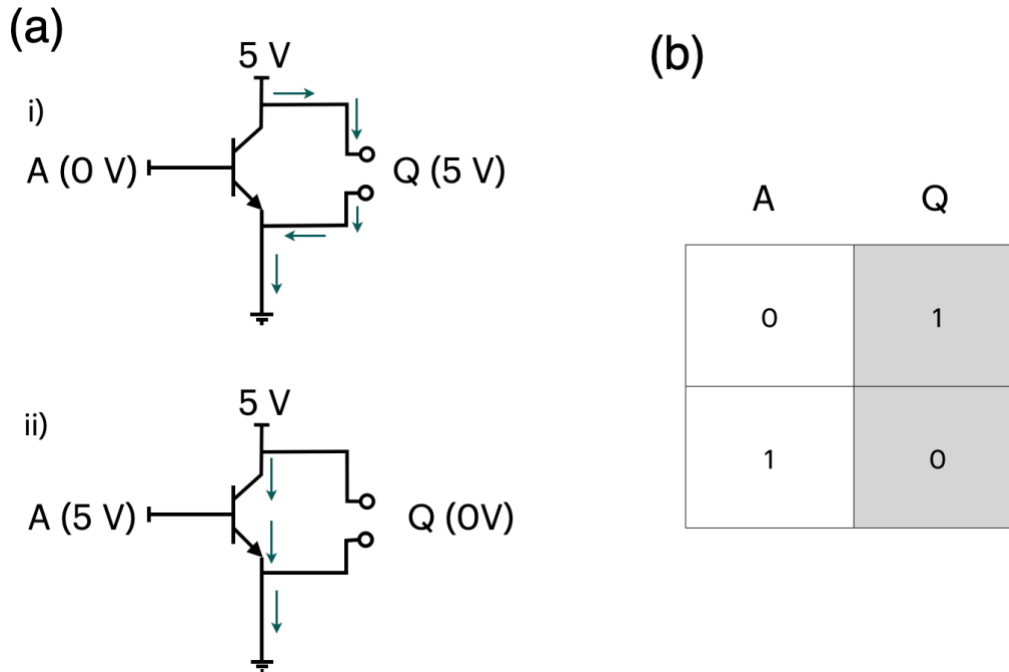


Figura 1.4. (a) Diagrama esquemático de circuito lógico para la compuerta NOT utilizando transistores; y (b) su tabla de verdad.

Una forma simplificada del arreglo en los circuitos electrónicos anteriores se puede realizar a partir del uso de las compuertas como elementos de un circuito lógico. Las señales se interpretan y se transmiten como “1s” y “0s”, siendo los valores de 5 V y 0 V denotados como ON (“1”) y OFF (“0”). Se vuelve, entonces, más fácil interpretar el valor de salida Q en un circuito lógico conociendo la tabla de verdad para cada elemento. Las salidas Q de cada elemento pueden tener alguno de los dos estados binarios 1 y 0, dependiendo de sus valores de entrada A y B (Fig. 1.5).

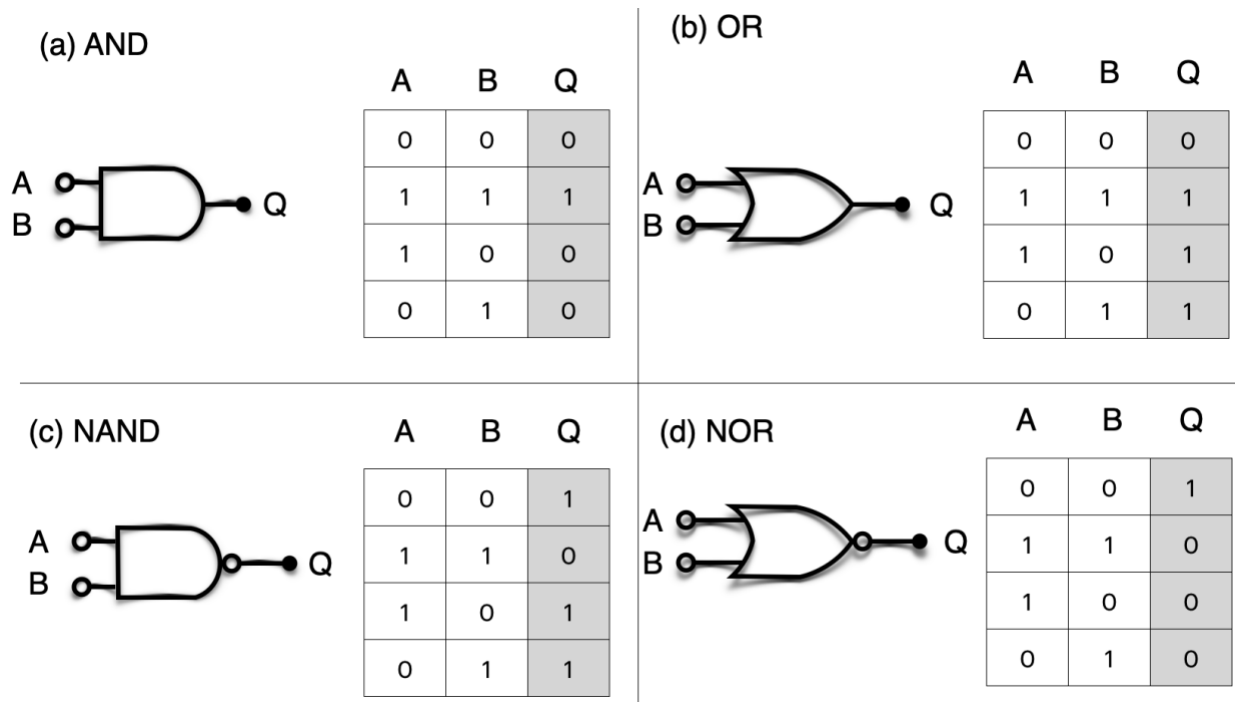


Figura 1.5. Símbolos utilizados en circuitos lógicos correspondientes a las compuertas lógicas y sus respectivas tablas de verdad. (a) AND y (b) OR; y sus contrapartes “negadas” es decir, con una compuerta NOT a la salida que invierte el valor de Q, llamadas (c) NAND y (d) NOR.

1.2 Memorias de acceso aleatorio

A partir del punto donde los circuitos conformados por transistores cuyas entradas y salidas de voltaje se pueden tomar como estados binarios “1” y “0”, los componentes de un circuito lógico se pueden simplificar por medio de símbolos. Estos componentes forman la base que fundamenta todos los sistemas digitales de información [2], [6]. Por lo tanto, la construcción de un sistema de cómputo moderno se vuelve la ampliación de los conceptos entre las operaciones que se pueden realizar con números binarios. La implementación física de estos circuitos lógicos sirve para desarrollar componentes más complejos que cumplan con las funciones básicas de una computadora, tales como sumar o restar dos números. En la sección 1 del apéndice A se expone en detalle, el proceso de algunas de estas operaciones entre números binarios en matemática booleana aplicada a circuitos lógicos. Pero para realizar estas operaciones, un proceso fundamental es llevado a cabo por las computadoras: el almacenamiento temporal de información para el uso de los datos en operaciones subsecuentes. La

parte encargada de almacenar esta información en la computadora se le conoce como memoria principal.

Una tarea específica de la memoria principal, entre otras, de una computadora es que, durante la ejecución de una tarea, los estados de un bit de memoria “1” o “0” se mantienen “flotando” o almacenados temporalmente, hasta ser utilizados nuevamente en algún proceso recursivo. Cuando una nueva tarea es ejecutada por el sistema, comúnmente estos datos almacenados de forma temporal ya no son necesarios, nueva información es almacenada para ser utilizada en algún otro proceso [6], [7]. Debido a que el número de bits donde se almacena la información es limitado, los datos anteriores deben borrarse continuamente entre varios procesos cuando una nueva tarea así lo requiera. La forma en que los datos de la memoria principal son escritos y leídos se realiza de forma aleatoria, sin importar los bits anteriores o los que rodean a los bits utilizados para un proceso específico, es decir, no importa qué bit de memoria se use en particular [7], [8]. De esta manera, si cierto proceso requiere más espacios de almacenamiento, se pueden elegir “bloques” compuestos de más bits de memoria donde se pueda almacenar esta información temporalmente, sin una secuencia específica. A este tipo de memorias se les conoce como de acceso aleatorio o RAM (por sus siglas en inglés de *Random Access Memories*) término que no debe ser confundido con el álbum homónimo de música electrónica de la banda francesa Daft Punk (Fig. 1.6)[9].



Figura 1.6. Carátula del cuarto álbum de estudio del grupo francés de música electrónica Daft Punk.

El arreglo mostrado en la Fig. 1.7 es un circuito utilizado en algunas tecnologías de memoria RAM, que tiene dos posibles estados y se utiliza para almacenar información. Los valores de S y R representan los bits de entrada SET y RESET, respectivamente. La tabla en la figura 1.7b muestra el valor de salida para cada combinación de S y R, la salida Q' representa el complemento de Q, donde si Q se encuentra en 1, Q' se encuentra en 0, y viceversa como si a Q se le aplicara una compuerta [2].

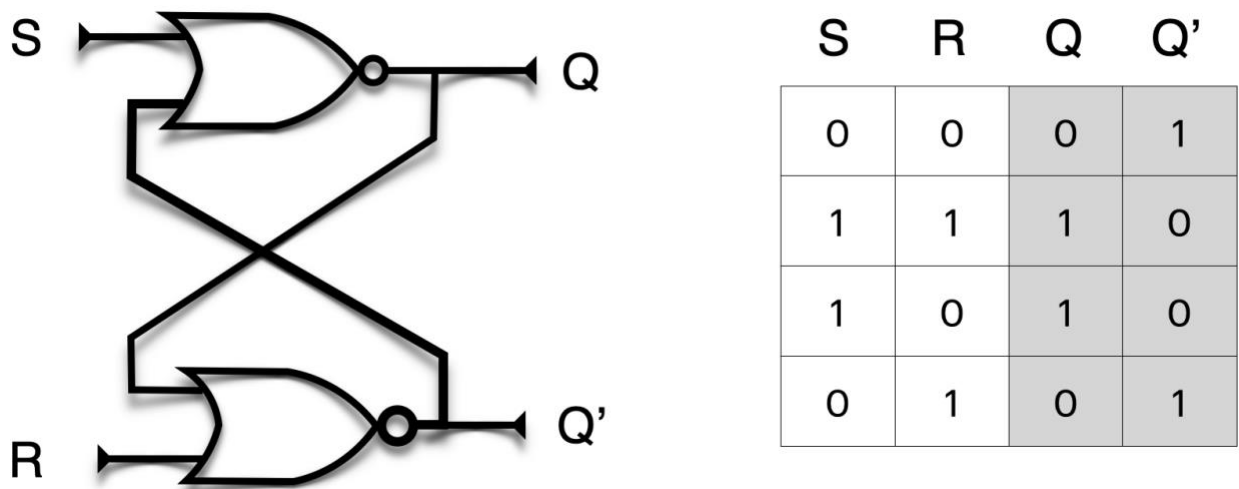


Figura 1.7. Diagrama esquemático del circuito lógico S-R Latch y su tabla de verdad.

A este arreglo se le conoce como S-R Latch, cuando los estados de lectura-escritura son libres de elegirse en cualquier momento como en este ejemplo. Cuando los estados de lectura-escritura son gobernados por la sincronía de un reloj, se les conoce como flip-flop. Los flip-flops, son elementos fundamentales de los sistemas electrónicos digitales que se utilizan en ordenadores, comunicaciones y muchos otros tipos de sistemas. Incluyendo las memorias de acceso aleatorio, siendo cada circuito flip-flop, la unidad fundamental de un bit de memoria en un dispositivo de memoria flash [10], como memorias USB y discos de estado sólido.

Los transistores comunes son elementos de un circuito que requieren constantemente energía para operar y mantener guardada la información, es decir, recordar. En cuanto la energía es retirada, la información guardada se pierde; a ese tipo de memorias se les conoce como volátiles. Una gran desventaja de la característica de la volatilidad es que

además de su constante consumo de energía para mantener almacenado su estado de memoria, los datos son borrados cada vez que el ordenador se apaga, cuando entra a un estado de ahorro de energía o simplemente falla. Esto ralentiza el reinicio del sistema porque la información debe ser cargada nuevamente. Una gran ventaja de esta arquitectura y la razón por la que son utilizadas como memoria principal, es la facilidad y rapidez con la que los datos se escriben y se accede a ellos, permitiendo altas velocidades de lectura y escritura [11].

Además de la memoria principal en las computadoras, una memoria auxiliar es necesaria para leer o escribir datos que requieren ser almacenados de forma permanente. Esta memoria auxiliar debe además cumplir con la necesidad de poder acceder a ésta, incluso cuando el equipo haya perdido energía, o simplemente para transferir información de un computador a otro sin la necesidad de un enlace físico en tiempo real para la transferencia de datos. Este tipo de función la realizan, por ejemplo: las memorias USB, discos ópticos (CD, DVD, etc.) y los discos duros externos. Estos dispositivos tienen tecnologías diferentes, de acuerdo con las necesidades de operabilidad. En el Apéndice A se describen más a detalle las tecnologías y la forma de lectura de algunos de estos medios de almacenamiento de información. A este tipo de memorias se les conoce como no volátiles, debido a que no requieren energía constantemente para mantener su estado de memoria. Una desventaja, en general presente en estos medios, es su baja velocidad de lectura-escritura, comparada con las memorias de acceso aleatorio volátiles. Este inconveniente se vuelve más importante conforme los procesos computacionales requieren más volumen de datos por proceso individual para llevar a cabo ciertas operaciones. Por ejemplo, tareas de encriptación, compresión digital o modelado gráfico, siendo esta última en ocasiones realizada por una tarjeta gráfica dedicada para reducir la carga de trabajo del CPU. La velocidad del reloj interno en el procesador es también un factor limitante, porque durante cada ciclo se realiza una tarea. Es decir, a mayor frecuencia, mayor es el número de procesos efectuados por segundo. El límite físico de esta propiedad surge a medida que se incrementa la frecuencia de procesamiento, debido al efecto de calentamiento Joule en las conexiones internas del procesador como resultado de la alta tasa de movimiento de electrones [12], [13]. Además de la dependencia de respuesta que componentes

electrónicos tienen con respecto a la frecuencia de oscilación de voltaje a altas frecuencias [14].

1.3 Memorias Resistivas

Un dispositivo de memoria completo e ideal debería tener las siguientes características: bajo voltaje de funcionamiento (<1 V), larga resistencia a los ciclos (>1000 ciclos), mayor tiempo de retención de datos (>10 años), bajo consumo de energía (\sim fJ/bit) y escalabilidad del orden de nanómetros (<10 nm) [15]–[17]. Sin embargo, hasta la fecha no existe ninguna memoria que satisfaga estas características ideales. Varias tecnologías de memoria emergentes se encuentran en etapas de investigación para satisfacer una parte de estas características ideales de la memoria. Algunas de las tecnologías más investigadas de memoria son aquellas que dependen de un cambio de la resistencia eléctrica, en lugar de la carga, para almacenar la información. Entre estas se encuentran las memorias de cambio de fase (PCM) [18], [19] y las memorias resistivas de acceso aleatorio (RRAM, por sus siglas en inglés) [1]. En la memoria de cambio de fase, el medio de conmutación resistiva consiste en un material que presenta una diferencia de resistencia entre la fase cristalina y la fase amorfa para conseguir el almacenamiento de información. La fase cristalina denota el estado de baja resistencia (LRS, por sus siglas en inglés), estado ON del dispositivo o el estado lógico 1, mientras que la fase amorfa denota el estado de alta resistencia (HRS, por sus siglas en inglés), estado OFF o estado lógico 0. La conmutación resistiva se lleva a cabo calentando el material en su fase amorfa por encima de su temperatura de cristalización al aplicar un campo eléctrico. Para la operación inversa, se hace pasar una corriente eléctrica mayor a través de la memoria y luego se corta abruptamente para fundir y luego apagar el material con el fin de alcanzar el estado amorfo [18].

La RRAM consiste en una capa aislante intercalada entre los dos electrodos metálicos. La RRAM se basa en la formación y la ruptura de filamentos conductores correspondientes a LRS y HRS, respectivamente, en el aislante entre dos electrodos [20]. A este tipo de memoria, en ocasiones, se les denomina como memristor—término acuñado por Leon O. Chua en 1971 proveniente de la unión de dos palabras en inglés: *memory resistor* [21], [22]. En el Apéndice A se describe más a detalle sobre el uso de

los memristores como elementos de redes computacionales que imitan el funcionamiento del cerebro en sistemas biológicos, denominadas redes neuromórficas.

Además de la ventaja del uso de los memristores en circuitos analógicos como lo son las redes neuromórficas [23], [24], también tienen un futuro prometedor en circuitos digitales—basados en la lógica binaria [17]—a través de la reducción de elementos en los circuitos computacionales. Es decir, para almacenar un solo bit con el circuito S-R Latch, mostrado en la Fig. 1.7, son necesarios seis transistores. Una estimación sencilla de órdenes de magnitud nos permite calcular que, para obtener 1 Tb de almacenamiento, se requieren alrededor de $\sim 10^{13}$ transistores—teniendo en cuenta que el prefijo *tera* significa 1×10^{12} . Por otro lado, utilizando memorias resistivas solo se requiere un elemento por bit de memoria, reduciendo a un orden de magnitud la cantidad de elementos necesarios para la misma capacidad de almacenamiento.

En materiales aislantes, se ha observado que el cambio de resistencia se produce bajo la aplicación de un campo eléctrico. Particularmente, este cambio se produce de forma permanente cuando el campo aplicado es lo suficientemente grande. En otras ocasiones este cambio sucede de manera reversible al invertir la polaridad del campo [25]. Este fenómeno de cambio de resistencia reversible se ha observado en una variedad de óxidos. En particular, los óxidos metálicos binarios se han estudiado como material de conmutación para futuras aplicaciones de memoria no volátil [26]–[28]. Diversos materiales basados en óxidos metálicos presentan la conmutación de resistencia no volátil. Entre estos, el óxido de hafnio (HfO_x) [29], el óxido de titanio (TiO_x) [30], el óxido de níquel (NiO) [31], el óxido de zinc (ZnO) [32] y el óxido de aluminio (AlO_x) [33], [34] son algunos que más han llamado la atención, y se han estudiado ampliamente en los años recientes. Estos óxidos metálicos se depositan comúnmente por deposición láser pulsada (PLD, de sus siglas en inglés) [35], evaporación térmica, a veces también denominada deposición física de vapores (PVD, de sus siglas en inglés) [36], [37] y pulverización catódica (más conocida por su nombre en inglés: *sputtering*) [38]. Sin embargo, el PVD es el método preferido debido a su capacidad para controlar con una gran precisión el espesor y la uniformidad de la película delgada además de su simple configuración experimental comparada con otras técnicas.

Una memoria de acceso aleatorio resistiva (RRAM) consiste en una estructura metal-aislante-metal (MIM, por sus siglas en inglés) [15], [39] constituida en forma de sándwich. En la Fig. 1.8 se muestran el esquema y la vista en sección de una celda RRAM, respectivamente.

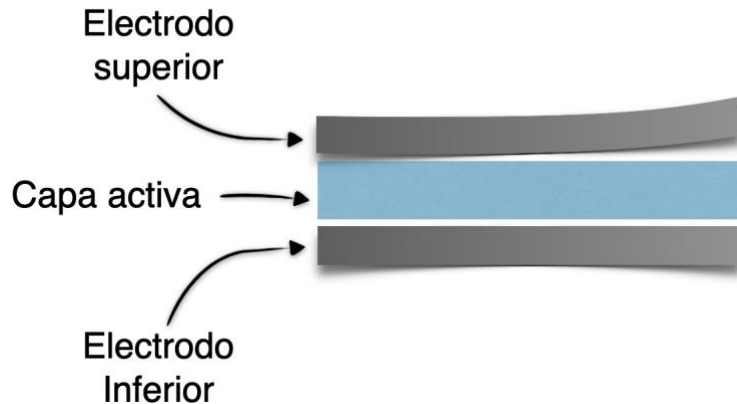


Figura 1.8. Figura de celda de memoria resistiva.

La aplicación de un pulso de voltaje externo a través de la RRAM permite una transición del dispositivo desde un estado HRS, o estado OFF generalmente referido como valor lógico 0 a un estado LRS, o estado ON generalmente referido como valor lógico 1 y viceversa. Para cambiar el dispositivo del HRS al LRS, la aplicación del pulso de alto voltaje permite la formación de caminos conductores en la capa aislante y la RRAM pasa al estado LRS. Este proceso, que se produce debido a la ruptura suave de la estructura MIM, suele denominarse "electroformado"[26] y el voltaje en el cual se produce este proceso se denomina voltaje de formado (V_f). El V_f depende del área transversal de la celda y del grosor del óxido debido a que la magnitud del campo aplicado sobre la celda es inversamente proporcional al área transversal, incrementando varios órdenes de magnitud la densidad de corriente conforme celdas más pequeñas son fabricadas (Fig. 1.9) [12, Pt. 4].

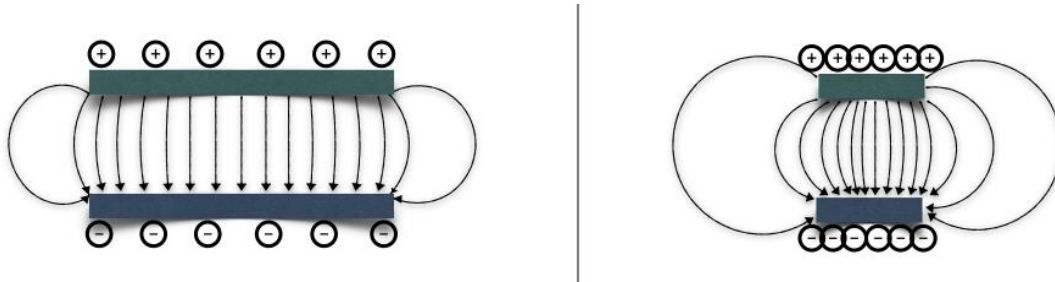


Figura 1.9. Diagrama de líneas de campo producidas por una diferencia de potencial entre dos placas paralelas: (a) si las placas son lo suficientemente grandes, el campo se asume constante en el centro, (b) pero si se reduce el tamaño de las placas, los efectos de frontera comienzan a ser más importantes y esquemáticamente la magnitud del campo aumenta entre ambas placas al reducir su tamaño puesto que la carga se concentra en un área más pequeña.

Ahora, para cambiar la RRAM de LRS a HRS, se aplica el pulso de voltaje permite esta transición de conmutación y el proceso se denomina "RESET". El voltaje al que se produce la transición de HRS a LRS se denomina voltaje SET (V_{set}). Para leer eficazmente los datos de la celda RRAM, se aplica un pequeño voltaje de lectura que no perturbe el estado actual de la celda para determinar si ésta se encuentra en estado lógico 0 (HRS) o en estado lógico 1 (LRS). Dado que tanto el LRS como el HRS conservan sus respectivos valores incluso después de retirar la tensión aplicada, la RRAM es una memoria no volátil. Dependiendo de la polaridad de la tensión aplicada, la RRAM puede clasificarse en dos tipos de modos de conmutación: (i) conmutación unipolar y (ii) conmutación bipolar. En la conmutación unipolar, el cambio de estado de resistencia (proceso de set y reset) del dispositivo entre varios estados de resistencia no depende de la polaridad de la tensión aplicada, es decir, la conmutación puede producirse al aplicar una tensión de la misma polaridad, pero de diferente magnitud. En la conmutación bipolar, en cambio, la conmutación del dispositivo entre varios estados de resistencia depende de la polaridad del voltaje aplicado, es decir, una transición de un HRS a un LRS, se produce con una polaridad (ya sea positiva o negativa) y la polaridad opuesta conmuta la RRAM de nuevo al HRS [15], [40]. En la conmutación unipolar, el calentamiento Joule se interpreta como el mecanismo físico responsable de la ruptura de un filamento conductor durante la operación de restablecimiento [25]. En la conmutación bipolar, por otro lado, el movimiento de portadores de carga entre un electrodo a otro es la principal fuerza impulsora de la formación del filamento conductor, aunque el calentamiento Joule sigue contribuyendo a acelerar la migración de portadores de carga. Para garantizar que no se produzca una ruptura permanente

de la capa dieléctrica de conmutación durante el proceso de SET/RESET de la RRAM, se suele imponer un corriente límite (de compliancia, I_{cc}) a través de la celda de memoria, esto permite limitar la cantidad de portadores de carga que migran dentro de los electrodos [15], [40].

La conmutación resistiva de las RRAM se basa en el crecimiento de filamentos conductores dentro de un material dieléctrico [41]. Se obtiene un estado de baja resistencia (LRS) con alta conductividad cuando el filamento está conectado. La alta resistencia (HRS) resulta cuando el filamento está desconectado con un espacio entre los electrodos. Basándose en la composición del filamento conductor, la RRAM puede clasificarse en los dos tipos siguientes: (i) RRAM basada en iones metálicos, también denominada memoria de acceso aleatorio de puente conductor (CBRAM, por sus siglas en inglés) y (ii) RRAM basada en filamentos de vacantes de oxígeno, denominada "OxRRAM" [ref]. Cabe señalar aquí que la CBRAM se denomina a veces memoria de metalización electroquímica (ECM, por sus siglas en inglés), mientras que la "OxRRAM" se conoce también a veces como memoria de cambio de valencia (VCM, por sus siglas en inglés) [27].

En las RRAM basadas en vacantes de oxígeno (OxRRAM), el mecanismo físico responsable de la conmutación resistiva se asocia generalmente a la generación de vacantes de oxígeno (V_o) y la subsiguiente reubicación de los iones de oxígeno (O^{2-}), permitiendo así la formación de un filamento conductor entre los electrodos superior e inferior de la celda RRAM [34]. Inicialmente, es esencial el proceso de formación, es decir, una ruptura suave del material dieléctrico. Donde una vez que se realiza esta ruptura, los átomos de oxígeno se desprenden de la red al aplicar un campo eléctrico elevado hacia el ánodo y se convierten en iones de oxígeno (O^{2-}), mientras que las vacantes de oxígeno (V_o^{2+}) quedan en la capa de óxido. Los iones de oxígeno (O^{2-}) reaccionan con los materiales del cátodo o se liberan fuera de la celda [33]. La acumulación de vacantes de oxígeno (V_o^{2+}) cambia la celda al estado de baja resistencia (LRS), ya que se forman filamentos conductores entre ánodo y cátodo y la corriente fluye en el dispositivo. Para que el dispositivo vuelva al estado de alta resistencia (HRS), se produce el proceso de reset durante el cual los iones de oxígeno (O^{2-}) migran de nuevo al cátodo desde la interfaz del ánodo y se combinan con las

vacantes de oxígeno ($V_{O^{2+}}$) y así romper parcialmente los filamentos conductores pasando al estado de alta resistencia HRS. En el caso de las memorias que presentan conmutación unipolar, la difusión de los iones de oxígeno (O^{2-}) se activa térmicamente mediante calentamiento Joule y los iones de oxígeno se difunden desde la interfaz o la región alrededor del filamento conductor debido al gradiente de concentración. Además, hay que tener en cuenta que en las RRAM de conmutación unipolar se requiere una corriente de reposición relativamente mayor para elevar la temperatura local alrededor del filamento conductor. Por otro lado, en las RRAM de conmutación bipolar, los iones de oxígeno (O^{2-}) deben ser ayudados por el campo eléctrico inverso, ya que la capa interfacial del cátodo puede presentar una barrera de difusión significativa y la difusión térmica pura no es suficiente. Estos procesos de set/reset pueden repetirse durante muchos ciclos, siempre que los cambios entre estados HRS y LRS no sean tan abruptos para generar una ruptura abrupta del dieléctrico. Un proceso de acondicionamiento utilizado en los dispositivos de memoria puede constar en colocar una capa de material sobre la capa de óxido del ánodo, un material que permita una ruptura suave del dieléctrico en presencia de campos eléctricos de mayor magnitud para mejorar el rendimiento de la celda de memoria bajo diversas condiciones. Es decir, reducir el tamaño de la celda al guiar/restringir el paso directo de la corriente a través de los electrodos, o bien poder utilizar voltajes medibles por instrumentos cuya resolución sea menor, reduciendo la complejidad de los sistemas en general. Un excelente prospecto para ello resultan ser los polímeros por su facilidad de implementación en la arquitectura de memorias resistivas, en conjunción con materiales nanométricos capaces de conducir por medio de su inserción a la matriz polimérica. Dando lugar a una migración controlada de portadores de carga entre electrodos [34], [42]–[44].

En este trabajo se describe la implementación de nanotubos de carbono embebidos a una matriz polimérica como material interfacial entre ánodo y cátodo para permitir el paso de iones de oxígeno entre electrodos. Para esta metodología varias consideraciones son importantes: la compatibilidad de los nanotubos en el polímero y la incorporación interfacial del compuesto (polímero + nanotubos) con los materiales de los

electrodos, su interacción electrodinámica y la respuesta de estos dispositivos con un campo eléctrico aplicado.

Referencias

- [1] F. Pan, S. Gao, C. Chen, C. Song, y F. Zeng, “Recent progress in resistive random-access memories: Materials, switching mechanisms, and performance”, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 83, núm. 1, pp. 1–59, sep. 2014, doi: 10.1016/J.MSER.2014.06.002.
- [2] D. Patterson y J. Hennessy, *Computer Organization and Design: The Hardware/Software Interface*, 3a Ed. Elsevier, 2004.
- [3] Thomas L. Floyd, *Digital Fundamentals*, 11va Ed. Pearson Education, 2015.
- [4] S. S. Epp, *Discrete Mathematics with Applications*, 4a ed, 2011.
- [5] W.-K. Chen, *The Electrical Engineering Handbook*, 1a ed. Elsevier Academic Press, 2005.
- [6] F. C. Williams, T. Kilburn, y G. C. Tootill, “Universal High-Speed Digital Computers: A Small-Scale Experimental Machine”, *Proc. IEE*, vol. 98, núm. 61, pp. 13–28, feb. 1951, doi: 10.1049/pi-2.1951.0004.
- [7] A. Singh, “Computer Organization - Control Unit and design”, *GeeksforGeeks*, Consultado: el 25 de febrero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.geeksforgeeks.org/computer-organization-control-unit-and-design/>
- [8] M. Yoshimoto *et al.*, “A 64Kb full CMOS RAM with divided word line structure”, *1983 IEEE International Solid-State Circuits Conference. Digest of Technical Papers*, vol. XXVI, pp. 58–59, mar. 1983, doi: 10.1109/ISSCC.1983.1156503.
- [9] “Spotify – Random Access Memories”. <https://open.spotify.com/album/4m2880jivSbbyEGAKfITCa> (consultado el 25 de febrero de 2023).
- [10] A. Kandel, G. Langholz, y J. L. Mott, *Foundations Of Digital Logic Design*, 1a ed. World Scientific Publishing Company, 1998.
- [11] R. Bez, E. Camerlenghi, A. Modelli, y A. Visconti, “Introduction to flash memory”, *Proceedings of the IEEE*, vol. 91, núm. 4, pp. 489–501, 2003, doi: 10.1109/JPROC.2003.811702.
- [12] R. A. Serway y J. W. Jewett, *Physics for scientists and engineers, with modern physics*, 11th ed., 2011.
- [13] K. S. Varghese, M. C. Pandey, K. Radhakrishna, y A. S. Bawa, “Technology, applications and modelling of ohmic heating: a review”, *J Food Sci Technol*, vol. 51, núm. 10, pp. 2304–2317, oct. 2014, doi: 10.1007/s13197-012-0710-3.
- [14] “Nonlinear Electronic Circuits”, *Chaos*, pp. 211–230, dic. 2008, doi: 10.1007/978-3-540-74867-0_10.

- [15] F. Zahoor, T. Z. Azni Zulkifli, y F. A. Khanday, “Resistive Random Access Memory (RRAM): an Overview of Materials, Switching Mechanism, Performance, Multilevel Cell (mlc) Storage, Modeling, and Applications”, *Nanoscale Research Letters*, vol. 15, núm. 1. Springer, 2020. doi: 10.1186/s11671-020-03299-9.
- [16] B. Cho, S. Song, Y. Ji, T. W. Kim, y T. Lee, “Organic resistive memory devices: Performance enhancement, integration, and advanced architectures”, *Adv Funct Mater*, vol. 21, núm. 15, pp. 2806–2829, ago. 2011, doi: 10.1002/adfm.201100686.
- [17] M. A. Lastras-Montaña, O. Del Pozo-Zamudio, L. Glebsky, M. Zhao, H. Wu, y K. T. Cheng, “Ratio-based multi-level resistive memory cells”, *Sci Rep*, vol. 11, núm. 1, dic. 2021, doi: 10.1038/s41598-020-80121-7.
- [18] G. W. Burr *et al.*, “Phase change memory technology”, *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 28, núm. 2, p. 223, mar. 2010, doi: 10.1116/1.3301579.
- [19] D. Krebs, S. Raoux, C. T. Rettner, G. W. Burr, M. Salinga, y M. Wuttig, “Threshold field of phase change memory materials measured using phase change bridge devices”, *Appl Phys Lett*, vol. 95, núm. 8, 2009, doi: 10.1063/1.3210792.
- [20] J. J. Yang, M. D. Pickett, X. Li, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart, y R. S. Williams, “Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices”, *Nature Nanotechnology* 2008 3:7, vol. 3, núm. 7, pp. 429–433, jun. 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.160.
- [21] L. O. Chua, “Memristor—The Missing Circuit Element”, *IEEE Transactions on Circuit Theory*, vol. 18, núm. 5, pp. 507–519, 1971, doi: 10.1109/TCT.1971.1083337.
- [22] L. Chua, “Resistance switching memories are memristors”, *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 102, núm. 4, pp. 765–783, 2011, doi: 10.1007/s00339-011-6264-9.
- [23] N. K. Upadhyay, H. Jiang, Z. Wang, S. Asapu, Q. Xia, y J. Joshua Yang, “Emerging Memory Devices for Neuromorphic Computing”, *Adv Mater Technol*, vol. 4, núm. 4, abr. 2019, doi: 10.1002/ADMT.201800589.
- [24] S. H. Jo, T. Chang, I. Ebong, B. B. Bhadviya, P. Mazumder, y W. Lu, “Nanoscale memristor device as synapse in neuromorphic systems”, *Nano Lett*, vol. 10, núm. 4, pp. 1297–1301, abr. 2010, doi: 10.1021/nl904092h.
- [25] S. Menzel, U. Böttger, M. Wimmer, y M. Salinga, “Physics of the Switching Kinetics in Resistive Memories”, *Adv Funct Mater*, vol. 25, núm. 40, pp. 6306–6325, oct. 2015, doi: 10.1002/adfm.201500825.
- [26] J. J. Yang *et al.*, “The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches”, *Nanotechnology*, vol. 20, núm. 21, p. 215201, may 2009, doi: 10.1088/0957-4484/20/21/215201.

- [27] S. Nigo *et al.*, “Conduction band caused by oxygen vacancies in aluminum oxide for resistance random access memory”, *J Appl Phys*, vol. 112, núm. 3, p. 033711, ago. 2012, doi: 10.1063/1.4745048.
- [28] Y. Liu *et al.*, “Sub-band transport mechanism and switching properties for resistive switching nonvolatile memories with structure of silver/aluminum oxide/p-type silicon”, *Appl Phys Lett*, vol. 106, núm. 6, p. 063506, feb. 2015, doi: 10.1063/1.4908540.
- [29] Y. M. Kim y J. S. Lee, “Reproducible resistance switching characteristics of hafnium oxide-based nonvolatile memory devices”, *J Appl Phys*, vol. 104, núm. 11, p. 114115, dic. 2008, doi: 10.1063/1.3041475.
- [30] H. Y. Jeong, J. Y. Lee, S. Y. Choi, y J. W. Kim, “Microscopic origin of bipolar resistive switching of nanoscale titanium oxide thin films”, *Appl Phys Lett*, vol. 95, núm. 16, p. 162108, oct. 2009, doi: 10.1063/1.3251784.
- [31] J. F. Gibbons y W. E. Beadle, “Switching properties of thin Nio films”, *Solid State Electron*, vol. 7, núm. 11, pp. 785–790, nov. 1964, doi: 10.1016/0038-1101(64)90131-5.
- [32] Q. Mao, Z. Ji, y J. Xi, “Realization of forming-free ZnO-based resistive switching memory by controlling film thickness”, *J Phys D Appl Phys*, vol. 43, núm. 39, p. 395104, sep. 2010, doi: 10.1088/0022-3727/43/39/395104.
- [33] J. A. Ávila-Niño, M. Reyes-Reyes, O. Núñez-Olvera, y R. López-Sandoval, “A simple method for fabrication of antifuse WORM memories”, *Appl Surf Sci*, vol. 454, pp. 256–261, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.05.126.
- [34] I. Rosales-Gallegos, J. A. Ávila-Niño, D. Hernández-Arriaga, M. Reyes-Reyes, y R. López-Sandoval, “Flexible rewritable organic memory devices using nitrogen-doped CNTs/PEDOT:PSS composites”, *Org Electron*, vol. 45, pp. 159–168, jun. 2017, doi: 10.1016/J.ORGEL.2017.03.014.
- [35] H. Koinuma, H. Nagata, T. Tsukahara, S. Gonda, y M. Yoshimoto, “Ceramic layer epitaxy by pulsed laser deposition in an ultrahigh vacuum system”, *Appl Phys Lett*, vol. 58, núm. 18, pp. 2027–2029, may 1991, doi: 10.1063/1.105002.
- [36] R. C. Jaeger, *Introduction to Microelectronic Fabrication*, 2nd ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2002.
- [37] “Evaporation (deposition) - Wikipedia”. [https://en.wikipedia.org/wiki/Evaporation_\(deposition\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Evaporation_(deposition)) (consultado el 25 de febrero de 2023).
- [38] Nucl. Instrum. M. Phys. Res. B. P. Sigmund, “Mechanisms and theory of physical sputtering by particle impact”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, vol. 27, núm. 1, pp. 1–20, jun. 1987, doi: 10.1016/0168-583X(87)90004-8.
- [39] R. Waser y M. Aono, “Nanoionics-based resistive switching memories”, *Nature Materials* 2007 6:11, vol. 6, núm. 11, pp. 833–840, nov. 2007, doi: 10.1038/nmat2023.

- [40] D. S. Jeong *et al.*, “Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status”, *Reports on Progress in Physics*, vol. 75, núm. 7, p. 076502, jun. 2012, doi: 10.1088/0034-4885/75/7/076502.
- [41] W. P. Lin, S. J. Liu, T. Gong, Q. Zhao, y W. Huang, “Polymer-based resistive memory materials and devices”, *Advanced Materials*, vol. 26, núm. 4, pp. 570–606, el 29 de enero de 2014. doi: 10.1002/adma.201302637.
- [42] M. W. C. C. Greenshields *et al.*, “Composites of polyvinyl alcohol and carbon (coils, undoped and nitrogen doped multiwalled carbon nanotubes) as ethanol, methanol and toluene vapor sensors”, *J Nanosci Nanotechnol*, vol. 11, núm. 11, pp. 10211–10218, 2011, doi: 10.1166/jnn.2011.4991.
- [43] J. A. Ávila-Niño, E. Segura-Cárdenas, A. O. Sustaita, I. Cruz-Cruz, R. López-Sandoval, y M. Reyes-Reyes, “Nonvolatile write-once-read-many-times memory device with functionalized-nanoshells/PEDOT:PSS nanocomposites”, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 176, núm. 5, pp. 462–466, mar. 2011, doi: 10.1016/J.MSEB.2011.01.006.
- [44] J. A. Ávila-Niño *et al.*, “Organic low voltage rewritable memory device based on PEDOT:PSS/f-MWCNTs thin film”, *Org Electron*, vol. 13, núm. 11, pp. 2582–2588, nov. 2012, doi: 10.1016/J.ORGEL.2012.07.034.

Capítulo 2. Memorias resistivas basadas en nanotubos de carbono

2.1 Introducción

Las memorias resistivas son dispositivos de estructura apilada donde un material activo es emparedado por dos electrodos metálicos, los cuales permiten el paso de portadores de carga, ya sean electrones o huecos [1]. Generalmente, los materiales y la actividad entre las interfaces de los electrodos y capa activa es lo que se le conoce como memristor, en este capítulo se utilizará principalmente el término de memoria resistiva para referirse a todo dispositivo capaz de variar el valor de su resistividad (o conductividad) a través de la aplicación de una diferencia de potencial entre los electrodos [2] (Fig. 2.1a). El material o materiales denominados capa activa son quienes se encargan de este cambio de resistividad por medio de diversos mecanismos mencionados con más detalle en este capítulo.

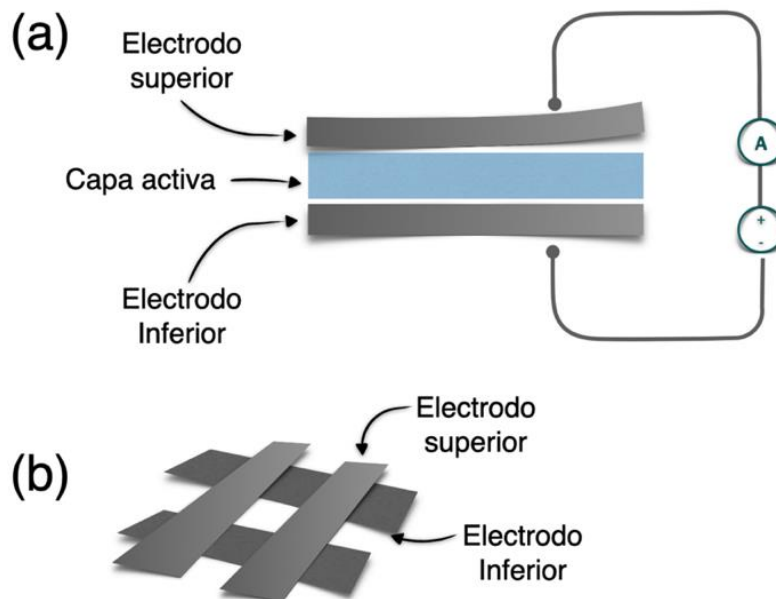


Figura 2.1. (a) Diagrama esquemático de construcción (arquitectura) de una memoria resistiva tradicional en sección transversal y su conexión eléctrica para pruebas de corriente-voltaje. (b) Arreglo cruzado de cuatro memorias resistivas, la capa activa se encuentra entre el empalme de los electrodos superior e inferior.

Unas de las ventajas prometedoras de los dispositivos de memoria resistiva basadas en polímeros y/o nanoestructuras de carbono viene de la simpleza en su diseño y disponibilidad de los materiales a gran escala [3], [4], lo cual contrasta con algunos de los materiales utilizados en la electrónica basada en silicio. Adicionalmente, su flexibilidad intrínseca también representa un importante beneficio para su desarrollo en aplicaciones comerciales. Esto es debido a que el sustrato donde se fabrican estos dispositivos puede ser plástico, permitiendo el libre flexionamiento del dispositivo entero bajo ciertas condiciones [5]–[7]. La implementación de estos dispositivos en arreglos cruzados es una ingeniosa metodología para aumentar la densidad de dispositivos por unidad de área. Adicionalmente, las memorias resistivas pueden ser diseñadas en esta configuración sin mayor modificación de su arquitectura, simplemente colocando un puerto común y la lectura se realiza de forma individual entre cada dispositivo por medio del electrodo superior [8] (Fig. 2.1b). Además, las memorias resistivas poseen un gran potencial para implementar una alta capacidad de almacenamiento de datos, una rápida tasa de transferencia de estos, un corto tiempo de acceso a la información en los dispositivos, un bajo consumo de energía [9] y la implementación en computación inspirada en el cerebro, también denominada computación neuromórfica [10]–[12].

En memorias resistivas cuando un bit de memoria en cierto tiempo está *grabado*, ya sea “1” o “0” se conoce como estado. El cambio de estados dentro de los dispositivos de memoria resistiva viene de la interpretación de los memristores en la electrónica, i.e. «*un dispositivo pasivo que para un instante de tiempo su valor de resistencia sigue la ley de Ohm*» [13]. El estado de alta resistencia puede ser considerado como un bit “0” y viceversa para el estado de baja resistencia, el cual es considerado bit “1”. Para entender mejor este proceso, en la Fig. 2.2 se ilustra paso a paso como cada barrido de voltaje va modificando el movimiento de portadores de carga en el interior de la memoria. Esto modifica a su vez su respuesta de conducción, como mencionan Misner, Wheeler y Thorne en el libro *Gravitation: «la materia le dice al espacio-tiempo cómo curvarse, y el espacio-tiempo curvado le dice a la materia cómo moverse*» [14]. Para el caso de los dispositivos electrónicos, el voltaje le dice a las cargas cómo moverse, y las cargas en movimiento le dicen a la corriente cuánto se resisten a este movimiento.

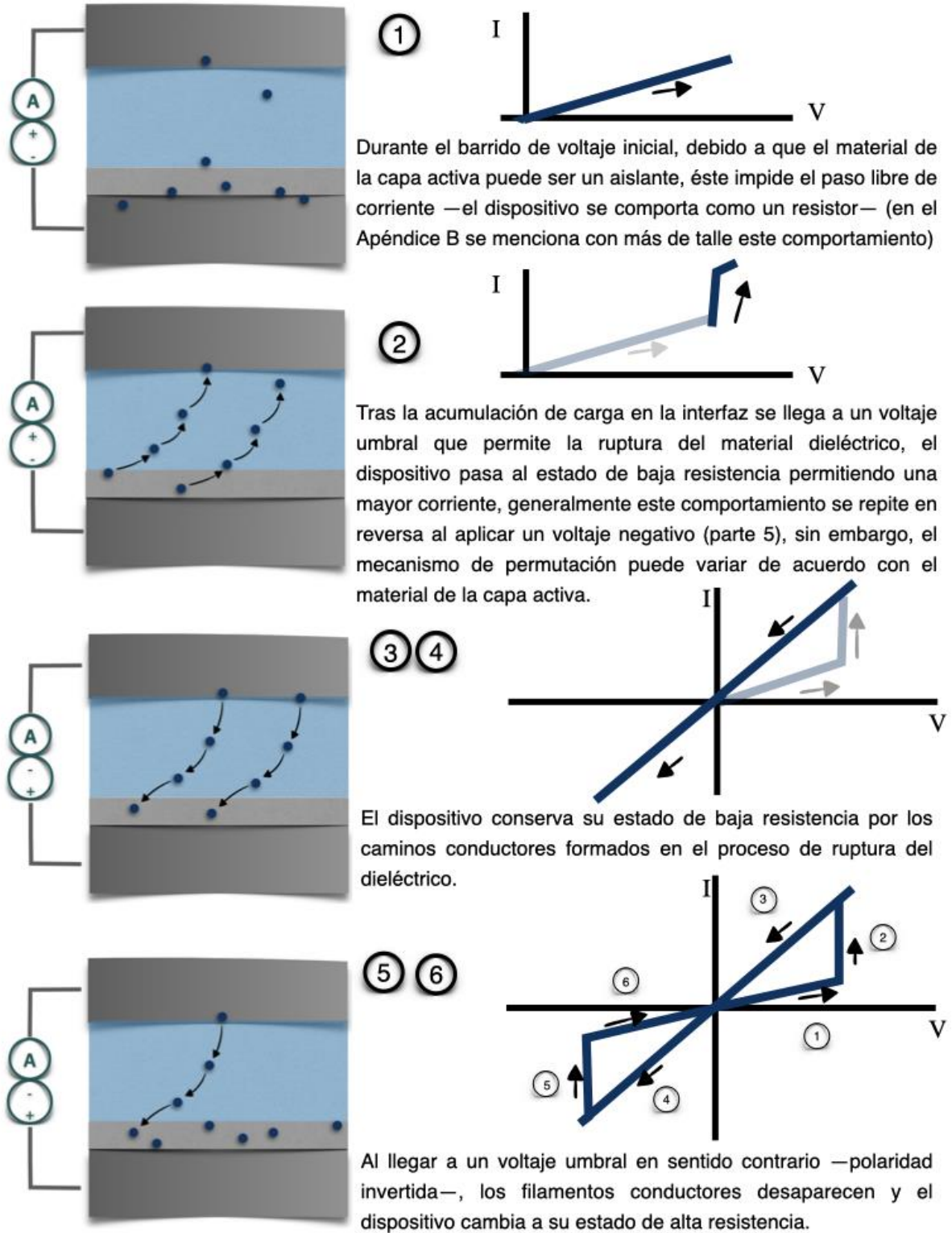


Figura 2.2. Diagrama de funcionamiento de una celda de memoria resistiva cuyo estado inicial es de alta resistencia (estado OFF) y mecanismo de permutación resistiva.

El fenómeno de cambio de resistencia en el dispositivo, conocido más comunmente como *conmutación resistiva*, ha sido estudiado en diversas configuraciones y combinaciones de materiales. Principalmente, el cambio de resistividad se asocia a la repetida formación y ruptura de caminos o filamentos conductivos locales que permiten el paso de corriente a través de los electrodos originados, ya sea por un electrodo metálico (Ag, Au o Cu, por ejemplo) o debido a vacancias de oxígeno en las interfaces de los materiales [15], en el caso de las memorias tipo OxRAM mencionadas previamente en el Capítulo 1 de esta tesis.

Históricamente en la literatura se hace referencia que el primer memristor físico, fue el desarrollado por los laboratorios HP en 2008 [16]. Este dispositivo consta de una capa activa de dióxido de titanio entre dos electrodos de platino. La conmutación resistiva se logra por medio del dopaje/dedopaje de la capa activa por medio de la inyección de portadores de carga, los cuales permiten una oxidación y reducción del dióxido de titanio de forma parcial. Dado que la diferencia de conductividad que presenta el titanio metálico y el dióxido de titanio es notable, un cambio de resistencia entre ambos estados se puede observar en cuando se le aplica un voltaje entre los electrodos (Fig. 2.3).

Del primer memristor, importantes aportaciones se pueden tomar en consideración para la construcción de un dispositivo de memoria óptimo: el material de la capa activa debe ser capaz de variar su estado resistividad con el campo eléctrico aplicado por el voltaje. Entre más *contrastante* sea este cambio mayor será la diferencia entre el estado ON y OFF de la memoria y por ende, será más fácil será diferenciar entre ambos estados. Lo más deseable es que este cambio sea de varios órdenes de magnitud. Bajo este contexto, los óxidos metálicos como material de conmutación resistiva resultan ser candidatos adecuados –e incluso lógicos– debido a que los grupos oxígeno pueden ser insertados y removidos de la molécula con un campo eléctrico lo suficientemente grande.

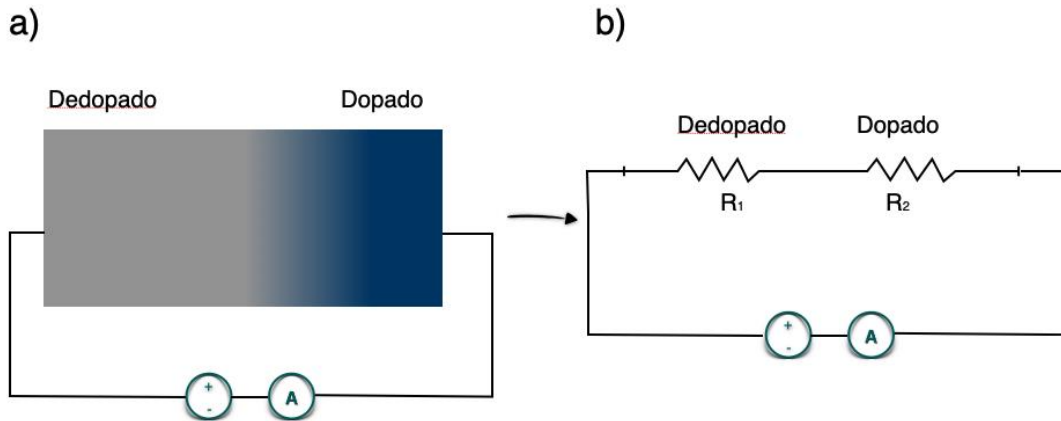


Figura 2.3. Diagrama esquemático del memristor fabricado en los laboratorios HP. (a) Debido al voltaje aplicado, el oxígeno sale de la molécula de óxido de titanio permitiendo dos fases dentro de la capa activa.

Por otro lado, el platino en los electrodos del dispositivo desarrollado por Strukov et. al. [16], tiene como función la de servir de donador y aceptor de electrones hacia y desde la capa activa. Además, en los dispositivos de memoria resistiva basados en óxidos metálicos también se ha encontrado que el platino tiene la función de no permitir que iones oxígeno (O^{2-}) escapen del dispositivo en forma de gas (O_2) [17]. De esta manera se asegura la recuperación de estos iones para que la permutación resistiva vuelva a suceder en otro ciclo de escritura-borrado.

En particular, compuestos del polímero poli(3,4-etilen dioxitiofeno):poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS) y nanotubos de carbono (CNT) como capa activa en dispositivos de memoria orgánica resistiva han sido estudiados por nuestro grupo de investigación [5], [18]. El PEDOT:PSS se utiliza generalmente como polímero conductor y elastómero transparente en su aplicación en dispositivos de electrónica flexible basada en polímeros[19].

El primer polímero conductor reportado fue el poliacetileno en 1971 por Shirakawa y colaboradores [20], su desarrollo fue impulsado por una posible aplicación de este nuevo tipo de polímero en electrónica. A pesar de no tener aplicaciones comerciales actuales, su estudio ayudó a entender algunos mecanismos de dopaje y conducción. Polímeros conductores subsecuentes desarrollados en los últimos 25 años como

polianilinas, polipirroles, politiofenos, polifenilenos, por nombrar algunos, han ido abriendo campo en el estudio de la electrónica orgánica [21].

El polímero PEDOT fue sintetizado por primera vez por la compañía Bayer en 1989 [22]. Este presenta una baja solubilidad en solventes orgánicos polares y en el agua. La forma de mejorar la solubilidad del PEDOT es uniéndose a las cadenas de PSS mediante una interacción electrostática, lo cual permite la dispersión del PEDOT en agua y una conductividad de alrededor de 1 S/cm al ser depositado como película sobre sustratos [23], [24]. En algunos casos, esta conductividad eléctrica no es precisamente la más adecuada para su uso en dispositivos electrónicos orgánicos, donde el transporte de portadores de carga es la principal razón para su implementación en dichos dispositivos. Por lo tanto, se requiere la adición de diferentes materiales para mejorar sus propiedades eléctricas, como la incorporación de CNT en los diodos orgánicos emisores de luz (OLED) disponibles en el mercado [25], la adición de moléculas dopantes o dedopantes en los transistores orgánicos [26], la adición de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (NCNT) en las memorias resistivas [5], y la adición de grafeno en los sistemas de captación de energía [27]. Estos dispositivos se basan por completo en las propiedades electrónicas del PEDOT, dejando al PSS sólo para mejorar la dispersabilidad del PEDOT [28]. El PSS es un ionómero cuya unidad de repetición es el estireno sulfonado. El grupo ácido sulfónico (SO_3H) del PSS hace que este polímero sea dispersable en disolventes orgánicos y en agua (Fig. 2.2a).

Dispositivos de memoria basados en PEDOT:PSS NCNTs fueron fabricados por nuestro grupo previo a este trabajo [5]. Una pequeña capa de óxido de aluminio (AlOx) en el electrodo inferior fue crucial para la conmutación resistiva biestable en las memorias fabricadas. Esta capa de AlOx se obtiene de forma natural al exponer el electrodo inferior de aluminio al medio ambiente y tiene un grosor de unos pocos nanómetros. Durante el primer barrido de voltaje, se crean vacantes de oxígeno en la capa de AlOx . Por otro lado, una buena dispersión de NCNT en la matriz polimérica es crucial para permitir que la ruptura de la capa dieléctrica en la interfase entre el aluminio metálico y la capa de óxido de aluminio en el electrodo inferior se produzca de forma controlada y suave, a medida que aumenta el voltaje aplicado en el dispositivo. Esta suposición se verificó utilizando oro como electrodo inferior en una configuración

de dispositivo similar. Los dispositivos de memoria Au/PEDOT:PSS-NCNTs/Al no mostraron un cambio en el estado de resistividad del dispositivo tras varios barridos de voltaje debido a la ausencia de una capa de óxido en el electrodo inferior.

El papel del PEDOT:PSS en la capa activa es el servir como anfitrión a los NCNTs para generar estabilidad en el dispositivo de memoria. De esta propuesta surgió el de fabricar memorias orgánicas resistivas utilizando únicamente PSS y NCNTs como capa activa. En este trabajo describimos la fabricación de dispositivos de memoria en una configuración que no requiere PEDOT en la capa activa, es decir, utilizamos PSS como matriz polimérica. El uso de PSS tiene la ventaja de un menor coste y una mejor solubilidad en disolventes polares y agua en comparación con el polímero conjugado PEDOT:PSS.

2.2 Metodología Experimental

Los sustratos de vidrio Dow Corning se limpiaron lavándolos en acetona, metanol e isopropanol, respectivamente, en baños ultrasónicos durante 20 minutos cada uno y, a continuación, se secaron durante 40 minutos en un horno de vacío a 60 °C. Posteriormente, tras la evaporación de los disolventes, los sustratos se mantuvieron en un ambiente de UV-ozono durante 25 min. A continuación, se depositó un electrodo inferior de Al de 90 nm mediante evaporación térmica a una presión de vacío de 10^{-6} Torr utilizando una plantilla. Los electrodos de óxido de indio y estaño (indium tin oxide -ITO, por sus siglas en inglés) se limpiaron con el mismo procedimiento aplicado a los sustratos utilizados para la deposición de los electrodos de Al, es decir, depende de si el ITO está sobre vidrio (Delta technology, $R_s = 8-12 \Omega/\text{in}$). La solución de poli(4-estireno sulfonato) (PSS, Sigma-Aldrich, $M_w \approx 75.000$, 18 % en peso en H_2O) se diluyó en agua desionizada para obtener una dispersión acuosa de PSS de 1.3 % en peso y se agitó mediante baño ultrasónico durante 20 min. Paralelamente, se sometió a ultrasonidos durante 60 min una suspensión de NCNTs en isopropanol (1 mg/mL). A continuación, la suspensión de NCNTs se mezcló con la solución acuosa de PSS y se sometió a ultrasonidos durante 30 min. Estas mezclas de PSS-NCNTs se depositaron mediante recubrimiento por rotación –*Spin-Coating*– (2500 rpm durante 40 s) sobre el electrodo

inferior de Al (o ITO). A continuación, las películas de PSS-NCNTs se secaron durante 20 min a 80 °C en un horno de vacío. Por último, el electrodo superior de Al con un grosor de ~80 nm se depositó sobre la capa compuesta mediante evaporación térmica a una presión de vacío de 10^{-6} Torr.

El área activa de los dispositivos corresponde al área de traslape entre los electrodos inferior y superior (~6 mm²). Para cada concentración de NCNTs (0, 0.3, 1 y 3 % en peso), se obtuvieron 48 dispositivos Al/AlOx/PSS + NCNTs/Al y 48 con la configuración ITO/PSS + NCNTs/Al; y se caracterizaron mediante medidas de corriente-voltaje (I-V). Las medidas I-V se realizaron, en condiciones ambientales, utilizando una unidad de medición y fuente Keithley 236. El voltaje de polarización se aplicó a las celdas de memoria. El voltaje de polarización se aplicó al electrodo superior y la masa se conectó al electrodo inferior en todas las mediciones I-V realizadas en este trabajo.

2.3 Resultados y discusión

Se fabricaron cuatro tipos diferentes de dispositivos con distintas proporciones de NCNTs (Figs. 2.4-2.7) para identificar los dispositivos de memoria orgánica con las mejores características eléctricas. El primer dispositivo se fabricó utilizando como capa activa, únicamente la película de PSS (Fig. 2.4). Los siguientes dispositivos (Figs. 2.5-2.7) se fabricaron utilizando mezclas de PSS:NCNTs como capa activa con diferentes porcentajes en peso de NCNTs (0.3 wt.%, 1 wt.%, y 3 wt.%). La caracterización eléctrica I-V de estos dispositivos se realizó de la siguiente manera: el voltaje de polarización aplicado se realizó por medio de barridos de 0 a 4 V, de 4 a -4 V, y de -4 a 0 V sin un proceso de electroformación previo. El dispositivo sin CNTs (Fig. 2.4) no muestra un comportamiento de memoria bien definido, es decir, es difícil identificar los estados ON y OFF.

Cuando se comienza el primer barrido de voltaje (de 0 a 4 V), el dispositivo comienza en el estado OFF y pasa de forma continua al estado ON. Sí el voltaje comienza a disminuir, es decir, 4 a 0 V, se observa que en el intervalo de 0-1 V, la corriente eléctrica no disminuye linealmente, sino que su valor oscila y muy cerca de 0 V, el dispositivo no permanece en estado ON.

Algo similar ocurre en el barrido de voltaje contrario de 0 a -4 y de vuelta a 0 V. Por lo tanto, es difícil determinar de forma predecible bajo qué condiciones, el dispositivo es capaz de permutar del estado ON al estado OFF y viceversa. Durante los siguientes ciclos de barridos de voltaje, el dispositivo muestra un patrón de igual manera errático, con la diferencia de que el umbral que distingue la corriente medida en los esperados estados ON y OFF disminuye en varios órdenes de magnitud, lo que se debe a daños físicos en el dispositivo, causados por una ruptura abrupta del material dieléctrico.

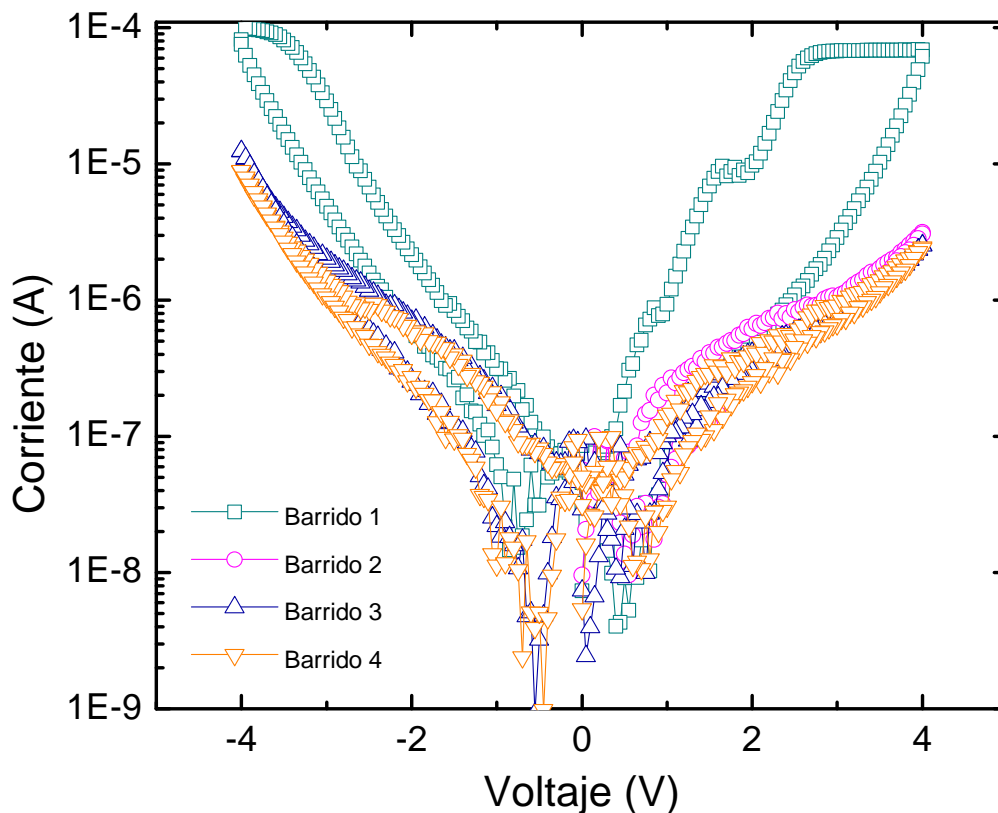


Figura 2.4. Curvas I-V para la memoria fabricada con PSS como capa activa en los primeros tres barridos de voltaje de 0 a 4 V, 4 hasta -4 V y de -4 a 0 V.

El dispositivo con una pequeña cantidad de NCNTs 0.3% en la matriz de PSS, muestra un comportamiento de memoria del tipo «*escribe una vez, lee muchas veces*» (*Write Once Read Many*, WORM, por sus siglas en inglés) (Fig. 2.5a), con voltaje umbral de alrededor de 3 V desde el estado OFF al estado ON. Cuando el primer barrido se realiza con polaridad inversa (Fig. 2.4b), también se obtiene una memoria WORM, pero

es necesario realizar múltiples barridos de voltaje para obtener este comportamiento eléctrico. Sin embargo, en algunos dispositivos fabricados del mismo lote no es posible obtener un comportamiento similar al de la memoria, y se obtiene un comportamiento eléctrico similar al obtenido de la película de PSS –sin nanotubos añadidos–. Esto indica la ausencia de NCNTs en la capa activa de algunos dispositivos de memoria a baja concentración de NCNTs.

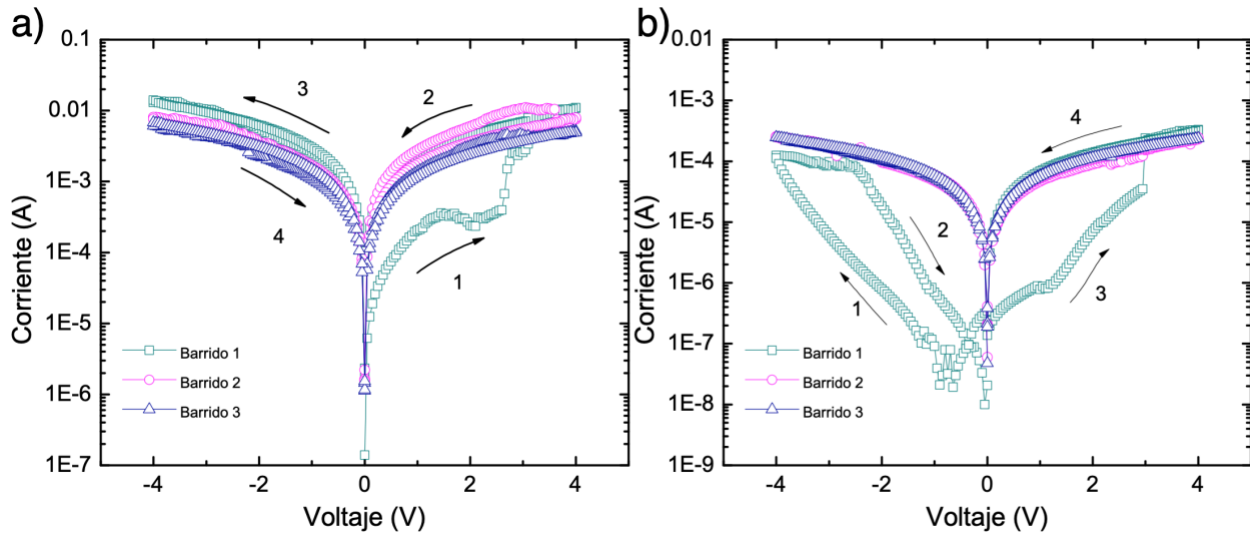


Figura 2.5. Curvas de barridos de corriente contra voltaje para memorias fabricadas con PSS + 0.3 wt. % NCNTs. (a) primeros cuatro barridos en polaridad directa: 0 a 4 V, 4 a -4 V y -4 a 0 V y (b) primeros cuatro barridos en polaridad invertida: 0 a -4 V, -4 a 4 V y 4 a 0 V.

El dispositivo de memoria con un 1% en peso de NCNTs muestra un comportamiento regrabable (Fig. 2.6a). El dispositivo pasa del estado OFF al ON, pero es difícil identificar un voltaje umbral bien definido para la conmutación eléctrica. Algo similar ocurre cuando el dispositivo pasa del estado ON al estado OFF. Por otra parte, cuando se realiza el primer barrido de voltaje utilizando una polaridad invertida, de nuevo, se obtiene un comportamiento reescribible (Fig. 2.6b), pero la biestabilidad eléctrica desaparece en unos pocos barridos de voltaje.

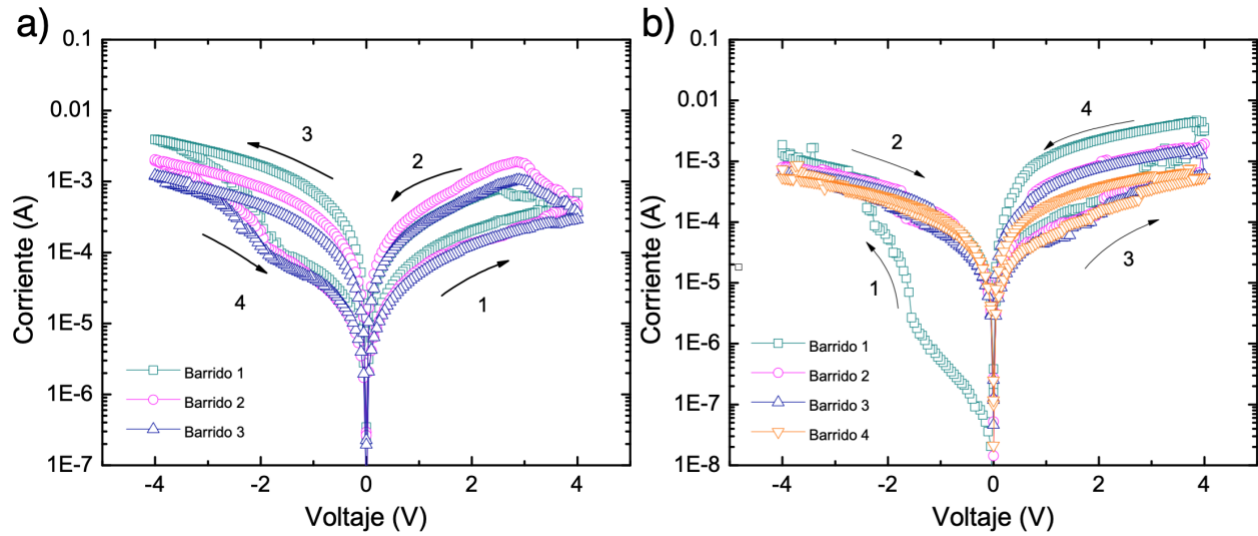


Figura 2.6. Curvas de barridos de corriente contra voltaje para memorias fabricadas con PSS + 1 wt. % NCNTs. (a) primeros tres barridos en polaridad directa: 0 a 4 V, 4 a -4 V y -4 a 0 V y (b) primeros cuatro barridos en polaridad invertida: 0 a -4 V, -4 a 4 V y 4 a 0 V.

Al medir la respuesta eléctrica de los dispositivos cuya concentración es de 3% en peso de NCNTs, las memorias muestran un comportamiento regrabable estable tras múltiples ciclos de barrido de voltaje (Fig. 2.7) –i.e., pueden pasar del estado ON al estado OFF bilateralmente tras realizar diversos barridos de voltaje—. Este tipo de memoria reescribible muestra características eléctricas muy diferentes a la obtenida utilizando 1 wt% de NCNTs, de tal forma que los voltajes umbrales de escritura y borrado están bien definidos. Además, las memorias que utilizan un 3% en peso de NCNTs comienzan en estado ON durante el barrido de tensión de 0 a 4 V y, aproximadamente a los 3 V, el dispositivo pasa al estado OFF. Durante el barrido de voltaje de 0 a -4 V, aproximadamente a -2 V, el dispositivo pasa al estado ON. Cuando en estos dispositivos el primer barrido de tensión de polarización se realiza con polarización inversa, los dispositivos de memoria comienzan en el estado OFF (Fig. 2.6b), y los voltajes en los que se produce la permutación resistiva de escritura y borrado se producen a los mismos voltajes obtenidos anteriormente, y los estados ON y OFF son estables durante muchos ciclos. Las caracterizaciones eléctricas de los dispositivos muestran que para tener un comportamiento de memoria una cierta cantidad de NCNT en la matriz polimérica es necesario.

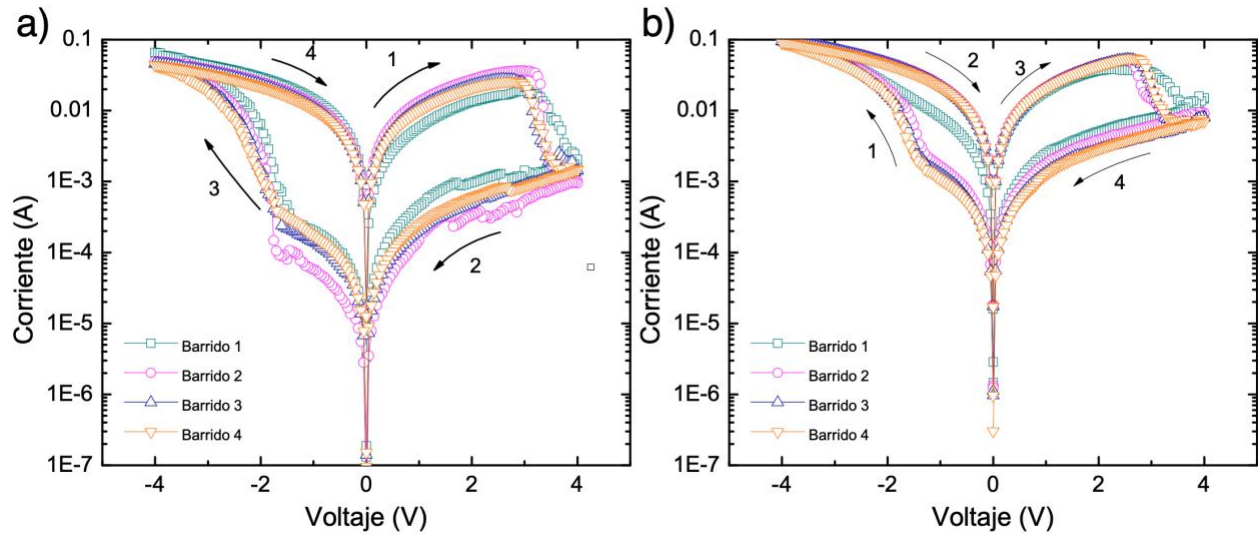


Figura 2.7. Curvas de barridos de corriente contra voltaje para memorias fabricadas con PSS + 3 wt. % NCNTs. (a) primeros cuatro barridos en polaridad directa: 0 a 4 V, 4 a -4 V y -4 a 0 V y (b) primeros cuatro barridos en polaridad invertida: 0 a -4 V, -4 a 4 V y 4 a 0 V.

El mecanismo propuesto para las memorias regrabables consiste en el atrapamiento y la liberación de electrones en la red de NCNTs interconectados. Por encima de una determinada concentración de NCNTs (~ 1.5 % en peso), las nanoestructuras de carbono tienen contacto físico directo con los electrodos superior e inferior. La diferencia energética en la función trabajo de ambos materiales (~ 4.3 eV para el Al y ~ 5.1 eV para los NCNTs) impide que las cargas se liberen cuando el voltaje es retirado entre los electrodos, lo que da lugar a memorias no volátiles. Al cambiar la polaridad del voltaje aplicado, las cargas atrapadas en los NCNTs se liberan y, en consecuencia, el dispositivo vuelve a su estado de baja conductividad.

A partir de la discusión anterior, los dispositivos de memoria cuyo mecanismo responsable del comportamiento memoria es la captura/liberación de carga, es necesario un proceso de cargado inicial. La introducción de carga en la capa activa de PSS/NCNTs se produce durante el primer ciclo de barrido, cuando los dispositivos de memoria pasan del estado OFF al estado ON, lo que implica que los dispositivos prístinos o con baja concentración de NCNTs comienzan en estado OFF. Observamos este comportamiento en nuestros dispositivos Al/AIOx/PSS+NCNTs/Al cuando la concentración de NCNTs se sitúa entre el 0.3 y el 1% en peso en la matriz polimérica, el mecanismo responsable del comportamiento de la memoria está relacionado con un

proceso de captura y liberación de carga, como se ha descrito anteriormente [29]. Por otro lado cuando la concentración de NCNTs en la matriz de PSS es de 3 wt.%, el comportamiento de memoria Al/AIO_x/PSS+3 wt.% NCNTs /Al comienza en estado ON, cuando se realiza el primer barrido de voltaje de 0 a 4 V, y alrededor de los ~3 V, el dispositivo pasa al estado OFF. Esto implica que para estos dispositivos, el mecanismo principal de este comportamiento de la memoria es diferente al encontrado en los dispositivos con baja concentración de NCNTs. El comportamiento memoria de estos dispositivos no puede explicarse a través del mecanismo de atrapamiento/liberación de carga. Por otra parte, cuando el voltaje de polarización inicial en estos dispositivos se inicia con un barrido de 0 a - 4 V, los dispositivos Al/AIO_x/PSS + 3 wt% NCNTs/Al comienzan en estado OFF (Fig. 2.7b). Un posible mecanismo para la biestabilidad eléctrica y la conmutación bipolar en estos dispositivos de memoria podría estar relacionado con la presencia de una fina capa de AIO_x nativo en la interfaz Al/PSS + NCNTs [5], que es extremadamente fina (alrededor de 2 a 4 nm), y durante el proceso de electroformado se crean vacantes de oxígeno (V_O) en la capa de AIO_x [17], [30]. Para la creación de estas vacantes de oxígeno en la capa nativa de AIO_x, es necesario electroformar el dispositivo con procesos controlados por corriente, es decir, se hace pasar una corriente eléctrica controlada (>10 mA) a través del dispositivo para activar el comportamiento de memoria.

Se ha reportado de que el mecanismo de conmutación resistiva basado en la creación de V_O está relacionado con los cambios en la barrera electrónica en la interfaz metal/óxido de metal causados por el movimiento de iones de oxígeno o vacantes de oxígeno al aplicar un campo eléctrico opuesto [17], [30]. La conmutación resistiva proviene de la creación de vacancias en la interfaz produciendo vías conductoras, cambiando la barrera electrónica en la interfaz al estado ON, mientras que la aplicación de un voltaje inverso genera un desplazamiento de las vacantes lejos de la interfaz, cambiando la barrera electrónica en la interfaz al estado OFF. Este mecanismo se ha utilizado para explicar la conmutación eléctrica en los dispositivos de memoria Al/TiO₂/Al [31].

Para dilucidar la importancia de la capa de óxido de aluminio en el electrodo inferior de Al, un material sin capa de óxido nativa, como ITO (~4.8 eV función de trabajo), puede

ser utilizado como material para el electrodo inferior. Para ello, hemos fabricado dispositivos ITO/PSS + NCNTs/Al utilizando concentraciones de NCNTs del 0.3% en peso (Fig. 2.8a) y del 1 wt% (Fig. 2.8b) para corroborar la presencia del mecanismo de carga en la capa activa. activa. Ambos dispositivos de memoria muestran un comportamiento regrabable. Por el contrario, el dispositivo ITO/PSS+3 wt.%NCNTs/Al (Fig. 2.8c) muestra una conductividad óhmica (sin comportamiento de memoria). Por lo tanto, el comportamiento regrabable de los dispositivos Al/AIOx/PSS + 3 wt.% NCNTs/Al puede estar relacionado con el uso de Al como electrodo inferior. No obstante, debe tenerse en cuenta que el comportamiento de los dispositivos ITO/PSS + 0.3 wt.% NCNTs/Al, el cual resultó ser un resultado inesperado debido a la baja concentración de NCNTs incrustados en la matriz de PSS, mientras que en otros reportes, el comportamiento reescribible se obtiene cuando estas memorias se fabrican con una concentración de CNT de ~ 2 wt% [29]. Este resultado es muy interesante porque comportamiento regrabable se obtiene con una muy baja concentración de NCNTs en la matriz polimérica.

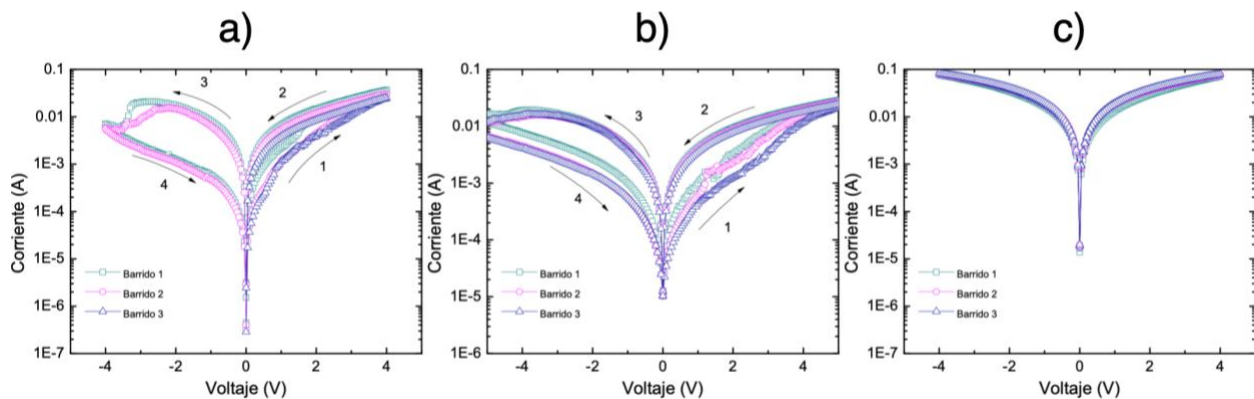


Figura 2.8. Curvas I-V para dispositivos fabricados con ITO como electrodo inferior. (a) Medición del dispositivo ITO/PSS + 0.3 wt.%NCNTs/Al, (b) dispositivo ITO/PSS + 1 wt.%NCNTs/Al, (c) dispositivo ITO/PSS + 3 wt.%NCNTs/Al.

Sin embargo, el ITO es un material costoso debido a la escasez del Indio en la naturaleza, y la fabricación de dispositivos de memoria utilizando ITO como electrodo inferior sería poco costoso a escala industrial. A partir de estos resultados podemos concluir que la solución Al/AIOx/PSS + NCNTs/Al fabricados con diferentes concentraciones de NCNTs presentan ambos mecanismos, el cambio del

comportamiento eléctrico de la capa activa en función de la concentración de NCNTs y la creación de vacantes de oxígeno, porque cuando no hay capa de óxido de aluminio en el electrodo inferior, es decir, el caso cuando se utiliza ITO como electrodo inferior, el ITO/PSS + 3 wt.% NCNTs/Al presenta un comportamiento óhmico.

En consecuencia, el tipo de comportamiento de la memoria dependerá de la cantidad de NCNTs utilizados en el proceso de fabricación de los dispositivos de memoria Al/AIOx/PSS + NCNT/Al. Si los NCNTs no se embeben en la matriz de PSS, los dispositivos no muestran un comportamiento de memoria bien definido. A medida que se incrementa la concentración de NCNTs, el comportamiento de la memoria cambia de WORM, para concentraciones muy bajas de NCNTs (~ 0.3 wt.%), a un comportamiento reescribible para 1 wt.% de NCNTs. En el caso de una concentración de 3 wt.% de NCNTs, el dispositivo comienza en el estado ON y este estado conductor es óhmico, lo que indica que debido a una gran cantidad de NCNTs incrustados en la matriz polimérica, se alcanza el umbral percolativo, y el compuesto PSS + NCNTs es conductor. Sin embargo, a ~3 V, el dispositivo presenta una conmutación eléctrica al estado OFF, mostrando la existencia de otro mecanismo de conmutación, que está relacionado con la presencia de una pequeña capa de AIOx nativo. Ambos mecanismos están presentes en dispositivos fabricados utilizando diferentes concentraciones de NCNTs, aunque, el mecanismo relacionado con la existencia de la capa de AIOx sólo se hace predominante en concentraciones de >3 wt.% de NCNTs. Esto puede entenderse considerando los casos extremos, 3 wt.% y 0.3 wt.% de NCNTs, ambos pueden mostrar la presencia de deformaciones (burbujas) en el electrodo superior (Fig. 2.9) si se hace pasar una corriente de complianza superior a 10 mA a través del dispositivo [32], mientras que un dispositivo virgen no muestra la formación de dichas burbujas (Fig. 2.10).

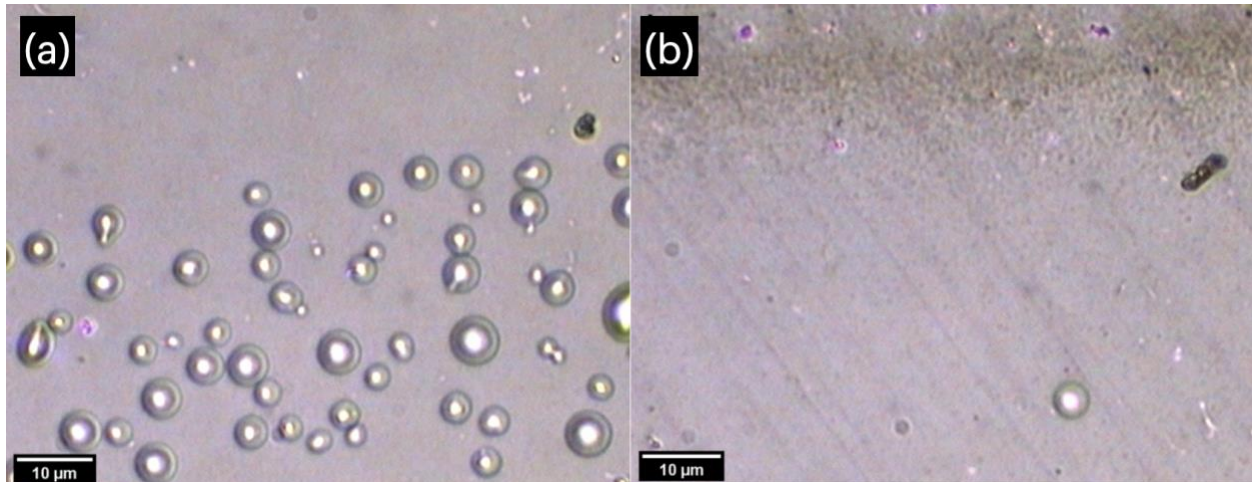


Figura 2.9. Micrograffías ópticas en el electrodo superior de Al de dispositivos de (a) PSS + 0.3 wt.% NCNTs y (b) PSS + 0.3 wt.% NCNTs tras un barrido completo de voltaje (0 V a 4 V, 4 V a -4 V, -4 V a 0 V).

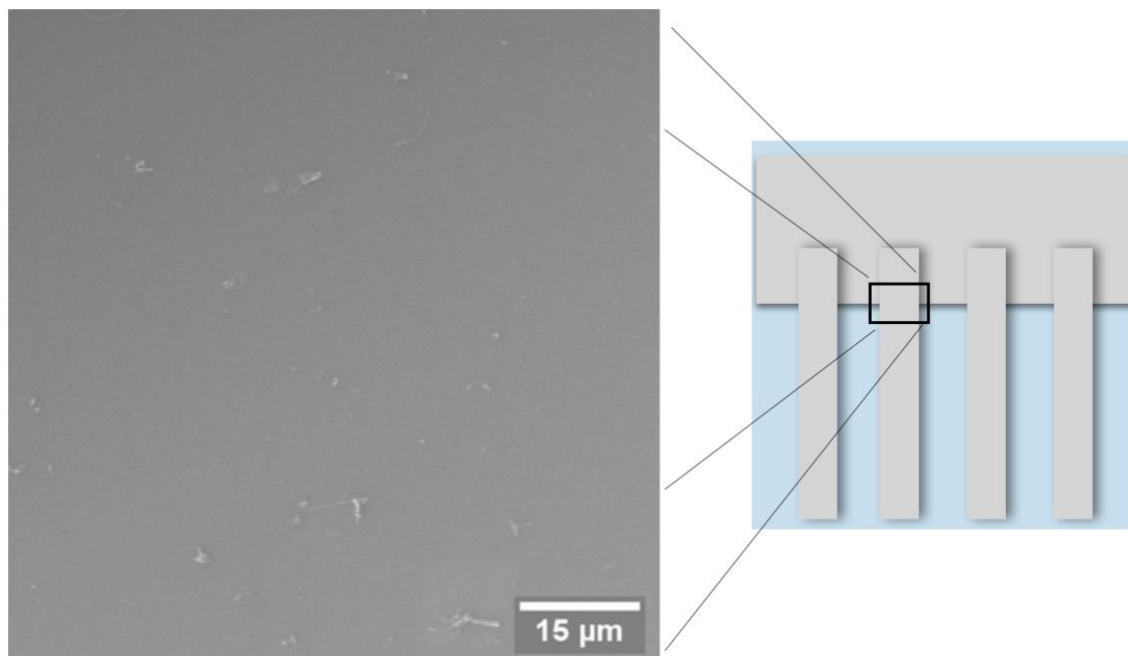


Figura 2.10. Imagen SEM de un dispositivo virgen (sin electroformado) de PSS + 3wt% NCNTs.

El papel de los NCNTs en la matriz polimérica es proporcionar canales conductores para el transporte de electrones y reducir el atrapamiento de carga en la interfase polímero-AIOx. Por lo tanto, es esencial una buena dispersión de los NCNT en la matriz polimérica. Además de mejorar la conductividad del compuesto, la presencia de NCNTs induce una ruptura dieléctrica suave en la capa de AIOx. En el caso de que la

dispersión de NCNTs no sea homogénea, la ruptura dieléctrica se produciría bruscamente, modificando las propiedades eléctricas de los dispositivos de memoria e impidiendo la conmutación resistiva biestable de los dispositivos. Como se ha comentado anteriormente, la inserción de átomos de nitrógeno en las paredes gráficas de los CNTs mejora su conductividad, y el contacto de los átomos de nitrógeno directamente sobre la capa de AlOx da lugar a dispositivos de memoria libres de electroformación, como se ha demostrado anteriormente.

Para identificar el mecanismo de conmutación de los dispositivos de memoria Al/AlOx/PSS + 3 wt.% NCNT/Al, ajustamos las curvas I-V para ambos estados de conductividad utilizando diferentes modelos de transporte de portadores de carga (En el Apéndice B se mencionan con mayor detalle la teoría y las ecuaciones características de estos mecanismos).

En la Fig. 2.11, las curvas de I-V de los estados ON y OFF se representan mediante gráficos logarítmicos. La pendiente de la curva ajustada del estado OFF sugiere que el mecanismo de transporte podría estar relacionado con el modelo de transporte de corriente limitada por carga espacial (SCLC, por sus siglas en inglés). La pendiente del estado OFF cambia de $m=0.9$ a 8; una pendiente mayor que $m=2$ implica trampas de portadores de carga más profundas [33]. Además, se trazó la curva I-V de los estados OFF utilizando $\ln(I)$ vs $V^{1/2}$, el mecanismo de transporte de emisión Schottky [34], [35], y $\ln(I/V)$ vs $V^{1/2}$, el mecanismo de transporte Poole-Frenkel [34]. A partir de la Fig. 2.12, observamos que el estado OFF no siguió el mecanismo de emisión Schottky, mientras que el estado OFF se puede ajustar muy bien con la conducción Poole-Frenkel.

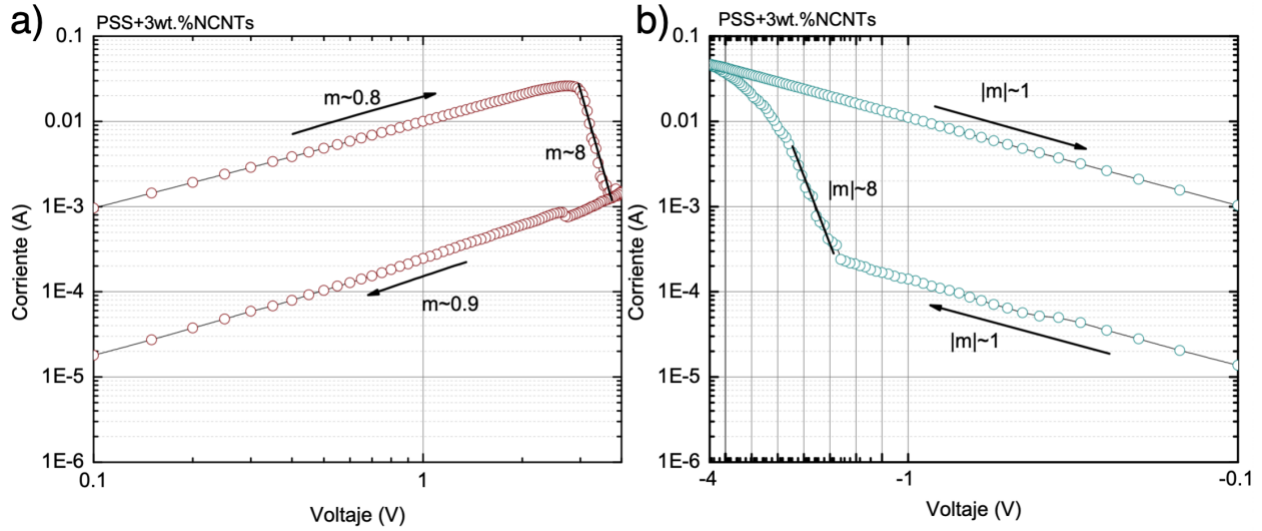


Figura 2.11. Curvas $\log_{10}(I)$ vs $\log_{10}(V)$ para PSS + 3 wt.% NCNTs con (a) polaridad directa y (b) polaridad inversa

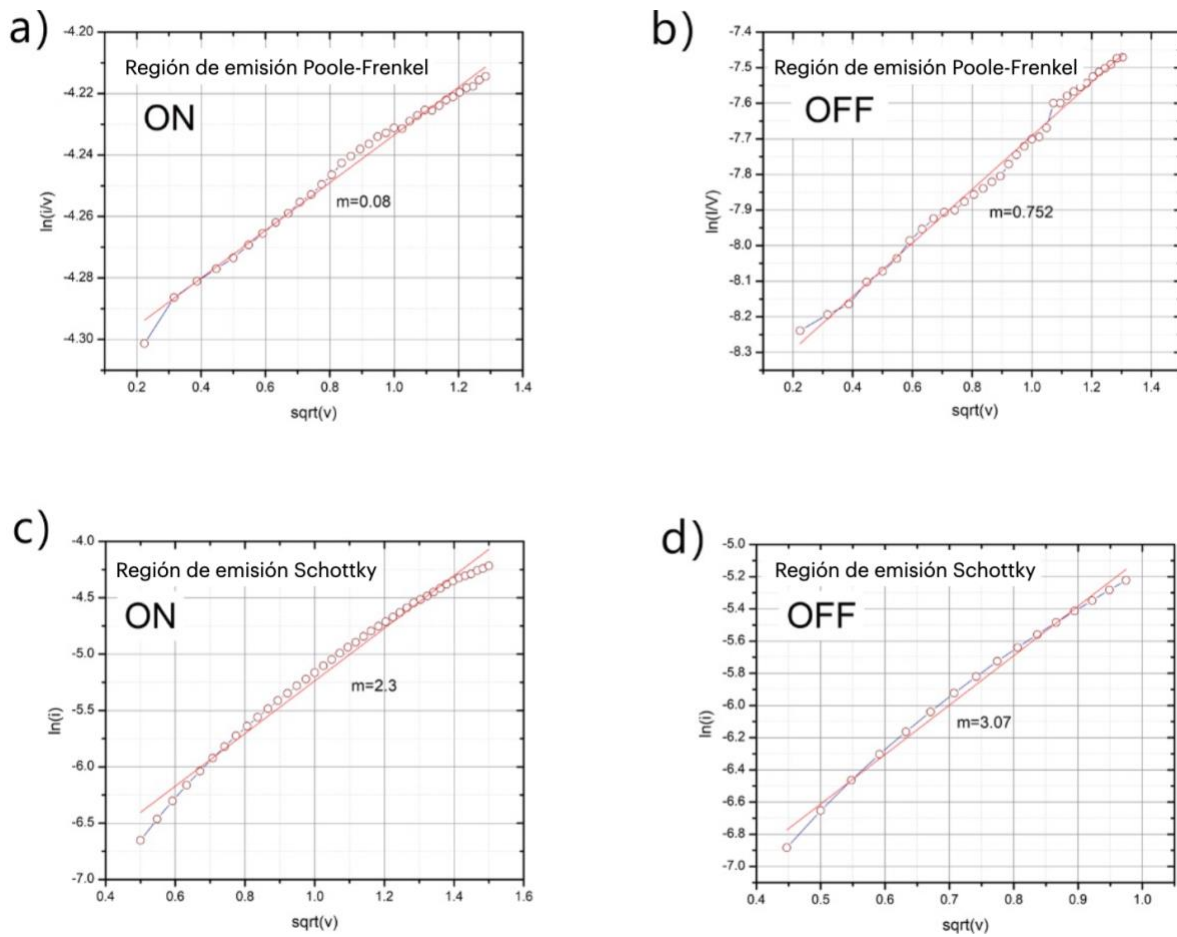


Figura 2.12. Curvas de ajuste para los estados OFF y ON del dispositivo de PSS + 3 wt.% NCNTs con el mecanismo de transporte de Poole-Frenkel (a y b) y de emisión de Schottky (c y d).

Aunque los mecanismos SCLC y Poole-Frenkel describen adecuadamente el estado OFF, consideramos, basándonos en los resultados experimentales, que el modelo Poole-Frenkel es el mecanismo más adecuado para describir el mecanismo de transporte en el estado OFF, donde el efecto Poole-Frenkel describe el aumento de portadores de carga libres procedentes de cargas atrapadas en trampas coulómbicas debido al aumento del voltaje de polarización. Nótese que en el mecanismo Poole-Frenkel, la pendiente de la curva $\ln(I/V)$ vs $V^{1/2}$ está relacionada con la constante dieléctrica de las películas. En las películas Al/AIOx/PSS + 3 wt.% NCNT/Al, estas trampas coulómbicas se deben a la creación de vacantes de oxígeno en la capa nativa de AIOx. Por otro lado, el estado ON muestra un comportamiento óhmico con $m=1$, lo que demuestra la formación de canales conductores o filamentos a través de la capa del dispositivo [36], [37]. Se ha reportado que en los dispositivos de memoria, cuyo mecanismo de conmutación implica el movimiento de vacantes de oxígeno o iones de oxígeno, los estados ON no muestran un comportamiento de tipo óhmico [17], [38]. Además, durante la creación de V_O en el electrodo inferior, los iones de oxígeno (O^{2-}) se mueven hacia el ánodo y generan gas oxígeno (O_2). El gas O_2 puede deformar y crear grietas en los electrodos, y escapar del dispositivo de memoria. Por lo tanto, es poco probable que al cambiar la polaridad del voltaje, estos iones O^{2-} , que se transformaron en gas O_2 , puedan reintroducirse en la capa de AIOx y provocar una conmutación resistiva.

Al contrario de lo que se reporta en los dispositivos de memoria Pt/TiO₂/Pt [17], [31], las deformaciones físicas (burbujas) creadas en los electrodos del dispositivo son permanentes y no desaparecen ni se contraen [32] en función de la polaridad del voltaje. Por otro lado, en algunas memorias resistivas cuyo mecanismo de conmutación resistiva depende de la capa de AIOx, el cambio de estados de conductividad está relacionado con la creación (destrucción) de una subbanda intermedia debido al cambio de Vo^{2+} a Vo^{1+} por inyección (eyección) de electrones. Por lo tanto, concluimos que el mecanismo de conmutación resistiva en nuestro sistema Al/AIOx/PSS + 3wt.% NCNTs/Al es la creación/destrucción de una subbanda causada por un aumento/disminución de la densidad electrónica presente en la capa de AIOx del electrodo inferior. Recordando que la capa nativa de AIOx tiene un grosor de entre 2 y 4

nm, mientras que el grosor medido de la capa de NCNTs incrustados en el PSS es de aproximadamente 60 nm. Por lo tanto, otro factor importante para la biestabilidad eléctrica de los dispositivos es la incrustación de los NCNTs en la matriz de PSS. Por último, en un trabajo anterior [5] en el que se utilizaba PEDOT:PSS como matriz polimérica, fue necesario añadir una pequeña cantidad de NCNTs a la matriz de PEDOT:PSS para obtener un comportamiento regrabable en el que el mecanismo responsable del comportamiento de memoria está relacionado también con la presencia de la capa nativa de AlO_x. Esto se debe a que el PEDOT:PSS (Clevios P) es un polímero conductor, tiene buenas propiedades conductoras (~1 S/cm), y el uso de una pequeña cantidad de NCNTs en la fabricación de los dispositivos de memoria resistiva fue suficiente para una ruptura suave de la capa dieléctrica de AlO_x. Por otro lado, las curvas $\log_{10} I$ vs $\log_{10} V$ de ITO/PSS + 0.3 wt.% NCNTs/Al se muestran en la Fig. 2.13 en donde observamos que las pendientes de las curvas del estado OFF presentan un cambio de pendiente de $m = 1$ a 2, relacionado con el mecanismo de transporte de corriente de carga espacial limitada (SCLC) con trampas poco profundas [39]. El estado ON presentó un comportamiento óhmico con $m=1$, que muestra la formación de filamentos conductores. Además, observamos que en estos dispositivos el electrodo superior de Al no muestra (o sólo unas pocas) deformaciones físicas (Fig. 2.15), lo que es indicativo de que el mecanismo de memoria se debe al mecanismo de atrapamiento/liberación de carga.

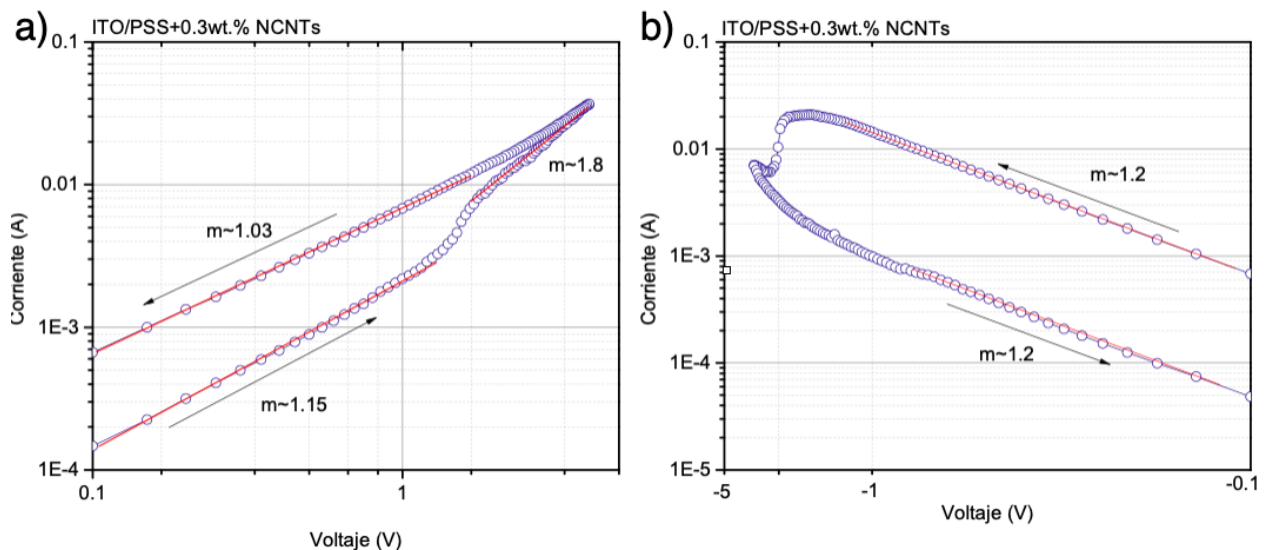


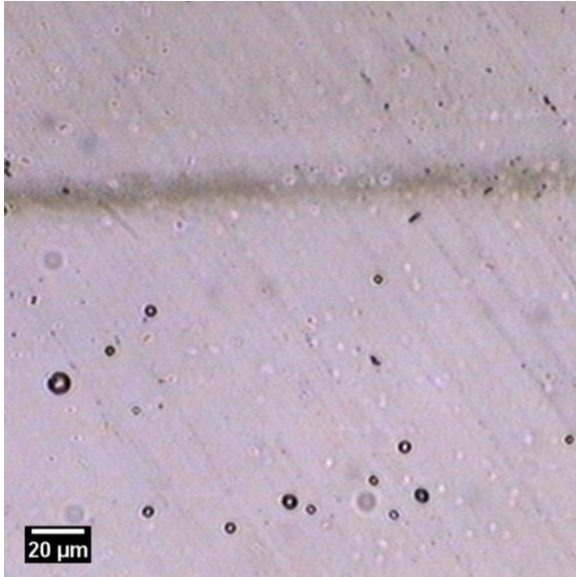
Figura 2.14. curvas $\log_{10} I$ vs $\log_{10} V$ de ITO/PSS + 0.3 wt.% NCNTs/Al.

Figura 2.15. Micrografía óptica en el electrodo superior de Al de dispositivo ITO/PSS + 0.3 wt.% NCNTs/Al.

Las propiedades de retención del Al/AIOx/PSS + 3 wt% NCNT/Al de los estados de conductividad de los dispositivos de memoria son también una característica importante de los dispositivos de memoria. La Fig. 2.16 muestra que los estados ON y OFF leídos a 1 V se mantuvieron durante al menos 10^4 s con una relación ON/ OFF de alrededor de un orden de magnitud, lo que indica un comportamiento razonablemente estable en términos de capacidad de almacenamiento de información. Para obtener los ciclos de escritura-lectura-borrado-lectura (WRER), los estados ON y OFF se obtuvieron aplicando un pulso de 1 V (Fig. 2.17a). El proceso de borrado se realizó aplicando un pulso de 4 V, pasando el dispositivo del estado ON al estado OFF mientras que el proceso de escritura se realizaba 4 V, pasando del estado OFF al estado ON. Estos dispositivos de memoria NCNT al 3 wt.% con electrodos inferiores de Al mostraron al menos 1000 ciclos WRER (Fig. 2.17c).

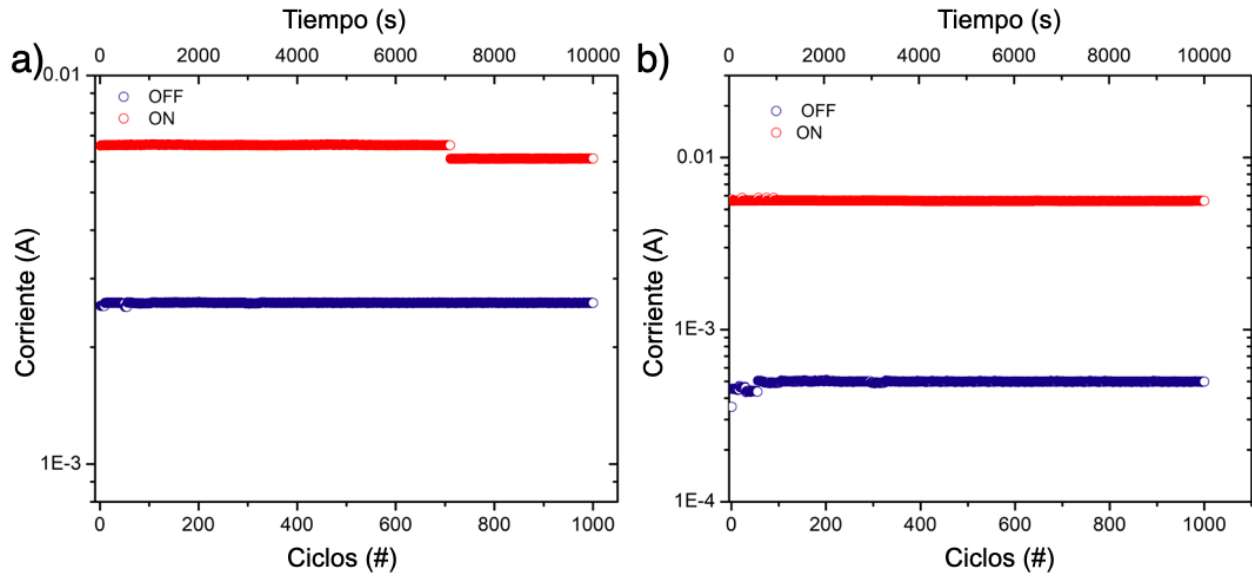


Figura 2.16. Propiedades de retención para los dispositivos (a) ITO/PSS + 0.3 wt.% NCNT/Al y (b) Al/AIOx/PSS + 3 wt. % NCNT/Al.

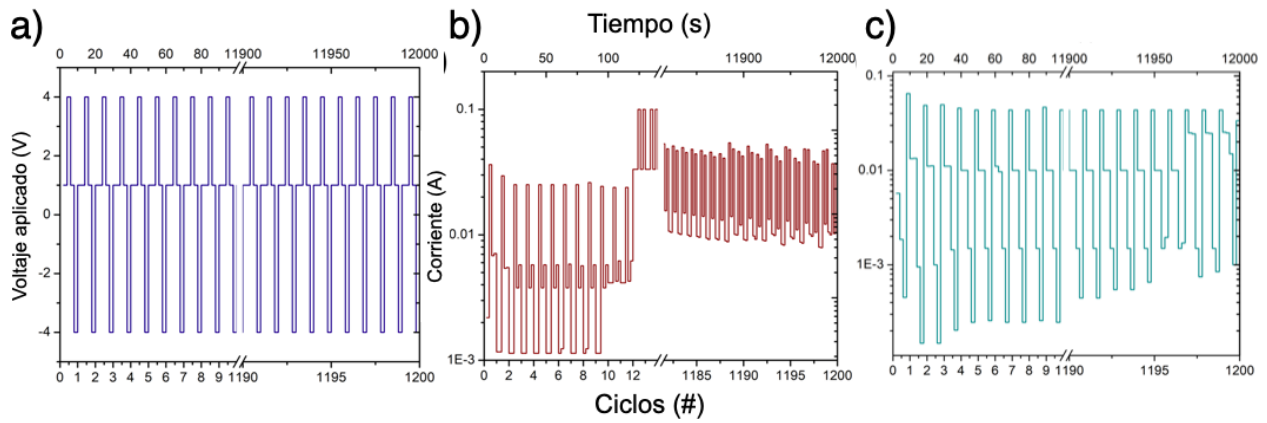


Figura 2.17. Ciclos de Escritura – Lectura – Borrado – Lectura (WRER) para los dispositivos. (a) Voltaje aplicado, (b) Corriente obtenida tras cada ciclo para el dispositivo ITO/PSS + 0.3 wt.% NCNT/Al y (c) para el dispositivo ITO/PSS + 0.3 wt.% NCNT/Al..

Referencias

- [1] W. P. Lin, S. J. Liu, T. Gong, Q. Zhao, and W. Huang, “Polymer-based resistive memory materials and devices,” *Advanced Materials*, vol. 26, no. 4, pp. 570–606, 2014, doi: 10.1002/adma.201302637.
- [2] L. Chua, “Resistance switching memories are memristors,” *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 102, no. 4, pp. 765–783, 2011, doi: 10.1007/s00339-011-6264-9.
- [3] W. P. Lin, S. J. Liu, T. Gong, Q. Zhao, and W. Huang, “Polymer-based resistive memory materials and devices,” *Advanced Materials*, vol. 26, no. 4, pp. 570–606, Jan. 29, 2014. doi: 10.1002/adma.201302637.
- [4] Q. D. Ling, D. J. Liaw, C. Zhu, D. S. H. Chan, E. T. Kang, and K. G. Neoh, “Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms,” *Prog Polym Sci*, vol. 33, no. 10, pp. 917–978, Oct. 2008, doi: 10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2008.08.001.
- [5] I. Rosales-Gallegos, J. A. Ávila-Niño, D. Hernández-Arriaga, M. Reyes-Reyes, and R. López-Sandoval, “Flexible rewritable organic memory devices using nitrogen-doped CNTs/PEDOT:PSS composites,” *Org Electron*, vol. 45, pp. 159–168, Jun. 2017, doi: 10.1016/J.ORGEL.2017.03.014.
- [6] M. T. Ghoneim and M. M. Hussain, “Review on Physically Flexible Nonvolatile Memory for Internet of Everything Electronics,” *Electronics 2015, Vol. 4, Pages 424-479*, vol. 4, no. 3, pp. 424–479, Jul. 2015, doi: 10.3390/ELECTRONICS4030424.
- [7] Y. C. Lai *et al.*, “Rewritable, moldable, and flexible sticker-type organic memory on arbitrary substrates,” *Adv Funct Mater*, vol. 24, no. 10, pp. 1430–1438, 2014, doi: 10.1002/adfm.201302246.
- [8] J. K. Eshraghian *et al.*, “Maximization of Crossbar Array Memory Using Fundamental Memristor Theory,” *IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs*, vol. 64, no. 12, pp. 1402–1406, 2017, doi: 10.1109/TCSII.2017.2767078.
- [9] M. A. Lastras-Montaña and K. T. Cheng, “Resistive random-access memory based on ratioed memristors,” *Nature Electronics 2018 1:8*, vol. 1, no. 8, pp. 466–472, Aug. 2018, doi: 10.1038/s41928-018-0115-z.
- [10] S. H. Jo, T. Chang, I. Ebong, B. B. Bhadviya, P. Mazumder, and W. Lu, “Nanoscale memristor device as synapse in neuromorphic systems,” *Nano Lett*, vol. 10, no. 4, pp. 1297–1301, Apr. 2010, doi: 10.1021/nl904092h.

- [11] K. Byun *et al.*, “Recent Advances in Synaptic Nonvolatile Memory Devices and Compensating Architectural and Algorithmic Methods Toward Fully Integrated Neuromorphic Chips,” *Adv Mater Technol*, 2022, doi: 10.1002/ADMT.202200884.
- [12] N. K. Upadhyay, H. Jiang, Z. Wang, S. Asapu, Q. Xia, and J. Joshua Yang, “Emerging Memory Devices for Neuromorphic Computing,” *Adv Mater Technol*, vol. 4, no. 4, Apr. 2019, doi: 10.1002/ADMT.201800589.
- [13] Y. Wu, X. Wang, W. D. Lu, and L. Chua, “Memristor, Hodgkin–Huxley, and Edge of Chaos,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 38, p. 383001, Sep. 2013, doi: 10.1088/0957-4484/24/38/383001.
- [14] C. Misner, K. Thorne, and J. A. Wheeler, *Gravitation*. Princeton University Press, 2018.
- [15] D. S. Jeong *et al.*, “Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 75, no. 7, p. 076502, Jun. 2012, doi: 10.1088/0034-4885/75/7/076502.
- [16] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “The missing memristor found,” *Nature* 2008 453:7191, vol. 453, no. 7191, pp. 80–83, May 2008, doi: 10.1038/nature06932.
- [17] J. Joshua Yang *et al.*, “The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 21, p. 215201, May 2009, doi: 10.1088/0957-4484/20/21/215201.
- [18] J. A. Ávila-Niño *et al.*, “Organic low voltage rewritable memory device based on PEDOT:PSS/f-MWCNTs thin film,” *Org Electron*, vol. 13, no. 11, pp. 2582–2588, Nov. 2012, doi: 10.1016/J.ORGEL.2012.07.034.
- [19] R. Luo, H. Li, B. Du, S. Zhou, and Y. Zhu, “A simple strategy for high stretchable, flexible and conductive polymer films based on PEDOT:PSS-PDMS blends,” *Org Electron*, vol. 76, p. 105451, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.ORGEL.2019.105451.
- [20] H. Shirakawa and S. Ikeda, “Infrared Spectra of Poly(acetylene),” *Polymer Journal* 1971 2:2, vol. 2, no. 2, pp. 231–244, 1971, doi: 10.1295/polymj.2.231.
- [21] “Polyacetylene - Wikipedia.” <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyacetylene> (accessed Apr. 17, 2023).

- [22] “Espacenet – search results.” <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/025867291/publication/EP0339340A2?q=pn%3DEP0339340A2> (accessed Apr. 17, 2023).
- [23] L. V. Kayser and D. J. Lipomi, “Stretchable Conductive Polymers and Composites Based on PEDOT and PEDOT:PSS,” *Advanced Materials*, vol. 31, no. 10, p. 1806133, Mar. 2019, doi: 10.1002/ADMA.201806133.
- [24] I. Cruz-Cruz, M. Reyes-Reyes, M. A. Aguilar-Frutis, A. G. Rodriguez, and R. López-Sandoval, “Study of the effect of DMSO concentration on the thickness of the PSS insulating barrier in PEDOT:PSS thin films,” *Synth Met*, vol. 160, no. 13–14, pp. 1501–1506, Jul. 2010, doi: 10.1016/J.SYNTHMET.2010.05.010.
- [25] Z.-Z. Gu *et al.*, “Highly conductive sandwich-structured CNT/PEDOT:PSS/CNT transparent conductive films for OLED electrodes,” *Applied Nanoscience 2019 9:8*, vol. 9, no. 8, pp. 1971–1979, Mar. 2019, doi: 10.1007/S13204-019-01006-4.
- [26] S. T. Keene *et al.*, “Enhancement-Mode PEDOT:PSS Organic Electrochemical Transistors Using Molecular De-Doping,” *Advanced Materials*, vol. 32, no. 19, p. 2000270, May 2020, doi: 10.1002/ADMA.202000270.
- [27] J. Wu, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, and P. Peumans, “Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes,” *Appl Phys Lett*, vol. 92, no. 26, p. 263302, 2008, doi: 10.1063/1.2924771.
- [28] D. Yoo, J. Kim, J. H. Kim, and S.-V. Berlin, “Direct synthesis of highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)/graphene composites and their applications in energy harvesting systems”, doi: 10.1007/s12274-014-0433-z.
- [29] G. Liu *et al.*, “Electrical Conductance Tuning and Bistable Switching in Poly(N-vinylcarbazole)–Carbon Nanotube Composite Films,” *ACS Nano*, vol. 3, no. 7, pp. 1929–1937, Jul. 2009, doi: 10.1021/NN900319Q.
- [30] J. J. Yang, M. D. Pickett, X. Li, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices,” *Nature Nanotechnology 2008 3:7*, vol. 3, no. 7, pp. 429–433, Jun. 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.160.

- [31] C. C. Lin, J. W. Liao, and W. Y. Li, “Resistive switching properties of TiO₂ film for flexible non-volatile memory applications,” *Ceram Int*, vol. 39, no. SUPPL.1, pp. S733–S737, May 2013, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2012.10.171.
- [32] J. A. Ávila-Niño, M. Reyes-Reyes, and R. López-Sandoval, “Study of the presence of spherical deformations on the Al top electrode due to electroforming in rewritable organic resistive memories,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 37, pp. 25691–25696, Sep. 2017, doi: 10.1039/C7CP04975G.
- [33] M. A. Lampert, “Simplified Theory of Space-Charge-Limited Currents in an Insulator with Traps,” *Physical Review*, vol. 103, no. 6, p. 1648, Sep. 1956, doi: 10.1103/PhysRev.103.1648.
- [34] S. Munjal and N. Khare, “Valence Change Bipolar Resistive Switching Accompanied With Magnetization Switching in CoFe₂O₄ Thin Film,” *Scientific Reports 2017 7:1*, vol. 7, no. 1, pp. 1–10, Sep. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-12579-x.
- [35] S. Cho *et al.*, “Self-assembled oxide films with tailored nanoscale ionic and electronic channels for controlled resistive switching,” *Nature Communications 2016 7:1*, vol. 7, no. 1, pp. 1–10, Aug. 2016, doi: 10.1038/ncomms12373.
- [36] Y. Liu *et al.*, “Sub-band transport mechanism and switching properties for resistive switching nonvolatile memories with structure of silver/aluminum oxide/p-type silicon,” *Appl Phys Lett*, vol. 106, no. 6, p. 063506, Feb. 2015, doi: 10.1063/1.4908540.
- [37] S. Nigo *et al.*, “Conduction band caused by oxygen vacancies in aluminum oxide for resistance random access memory,” *J Appl Phys*, vol. 112, no. 3, p. 033711, Aug. 2012, doi: 10.1063/1.4745048.
- [38] H. Y. Jeong *et al.*, “Graphene Oxide Thin Films for Flexible Nonvolatile Memory Applications,” *Nano Lett*, vol. 10, no. 11, pp. 4381–4386, Nov. 2010, doi: 10.1021/NL101902K.
- [39] A. Rose, “Space-Charge-Limited Currents in Solids,” *Physical Review*, vol. 97, no. 6, p. 1538, Mar. 1955, doi: 10.1103/PhysRev.97.1538.

Capítulo 3: Compatibilidad de nanotubos de carbono para su aplicación en memorias resistivas

En el Capítulo 1 vimos cómo las memorias resistivas constituyen un nuevo nicho de investigación hacia la computación moderna con el uso de unidades de memoria no volátiles con mejor rendimiento y menor consumo energético. La hibridación de estos sistemas con sistemas analógicos inspirados en la transmisión sináptica constituye una parte importante en la investigación que algunas grandes compañías tecnológicas ya están desarrollando hacia esta modernización[1], [2].

Como se mencionó en el Capítulo 2, las memorias resistivas son dispositivos electrónicos que constan de una arquitectura conformada por una estructura tipo emparedado de una capa activa entre dos electrodos metálicos. La tarea de la capa activa es cambiar su estado de conductividad para permitir/impedir el paso de portadores de carga desde un electrodo al otro. Diversas configuraciones para los materiales de los electrodos/capa activa han sido estudiados en la literatura, desde el mencionado memristor fabricado en 2008 en los laboratorios de la compañía HP[3], hasta combinaciones de polímeros con nanoestructuras de carbono[4], siendo estos últimos de general interés por su facilidad de manejo, bajo costo, la amplia disponibilidad de sus componentes. En general, se busca que estos nuevos dispositivos sean amigables con el medio ambiente. Un ejemplo es que el PSS puede ser obtenido tras un proceso de lavado y sulfonación del material de desecho[5] mejor conocido como unicel. El poliestireno es solo una pequeña parte de un problema mundial de residuos mucho más grande[6], [7]. Año con año se producen cientos de millones de toneladas de polímeros, una gran mayoría de los cuales se desecha tras un solo uso. Debido a la estabilidad química y durabilidad de los polímeros industriales, los residuos plásticos no pueden ser degradados fácilmente en basureros y a menudo son quemados, lo que produce dióxido de carbono y otros gases peligrosos. Para detener la creciente avalancha de residuos de polímeros y reducir las emisiones de dióxido de carbono, hay que reciclar los plásticos o convertirlos en nuevos productos de valor añadido.

En diversos contextos ha quedado en claro que los plásticos de un solo uso representan un riesgo ambiental. Por lo tanto, en los últimos años se he venido tratando de resolver este problema. Para darle una solución a esta y otras problemáticas sociales, la ONU puso a disposición de todos los 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS)[8]. Ahora bien, bajo el contexto de este estudio y de nuestro grupo de investigación se busca que desde el laboratorio se brinde solución a algunos de estos ODS, entre ellos, 7: *Energía Asequible y No Contaminante* y 11: *Producción y consumo responsables*.

Otro componente importante en nuestros dispositivos son los nanotubos de carbono (CNTs, por sus siglas en inglés). Los CNTs son estructuras nanométricas compuestas de hojas de grafeno enrolladas. Su mayor atractivo ha sido su incorporación para su uso en diversas aplicaciones por sus propiedades interesantes, tal como su gran resistencia mecánica y su excelente conductividad. Sin embargo, en años recientes se ha puesto en duda su nivel de toxicidad debido a su elevada relación superficie/peso, lo cual incrementa su nivel de reactividad, es decir, su capacidad de anclarse a otras moléculas. A nivel biológico esto no es lo más deseado porque podría llegar a causar modificaciones irreversibles en la cinética celular en los tejidos de seres vivos[9].

Cuando se argumenta sobre la aplicación de nanoestructuras de carbono hacia dispositivos electrónicos, un mayor nivel de reactividad es crucial para su adecuada incorporación en estos dispositivos, ya sea para poder realizar reacciones controladas deseadas, para lograr una dispersión uniforme que permita su reproducibilidad, o bien, para lograr una sinergia adecuada con otros componentes del dispositivo. Esto genera un argumento paradójico, mientras nos planteemos el cuidado de la salud y el medio ambiente, se hace uso de materiales que pudieran causar daños mayores. Hacer conciencia de esto es, en esencia, gran parte del quehacer de la ciencia hoy en día. La concientización es un factor clave para el desarrollo de la investigación.

Las propiedades físicas y químicas de los CNTs permiten su uso en un mayor número de aplicaciones. Por lo tanto, más grande se vuelve la necesidad de poder

modular dichas propiedades para encarar tareas en específico. El caso especial de este trabajo se centra en la aplicación de los CNTs en dispositivos electrónicos que tengan capacidades superiores a los dispositivos utilizados en la actualidad, más específicamente, su integración en memorias resistivas. Esto conlleva a superar algunos desafíos, como la dificultad que estas nanoestructuras tienen al tratar de dispersarse principalmente en agua. Algunos grupos de investigación han logrado encontrar algunas soluciones, la más evidente son el uso de un agente tensoactivo¹. Los tensoactivos son moléculas capaces de adsorber superficies sólidas o interfaces en fluidos, propiedad que les permite actuar como ingredientes multifuncionales (agentes de mojabilidad y dispersión, emulsificantes, espumadores, lubricantes, etc.)[10].

Pero entonces se genera la pregunta: ¿qué es lo que realmente permite que estas nanoestructuras se dispersen en un medio? La respuesta está en la energía necesaria para crear un enlace entre los componentes de una dispersión, es decir, la energía libre superficial. A grandes rasgos, la energía de superficie es el sobrante que moléculas tienen cuando un enlace no es creado, i.e., en una estructura cristalina idealmente infinita, todos los enlaces están completados con las moléculas que le rodean. Sin embargo, en la realidad, existen átomos de la superficie de los materiales que pueden tener enlaces incompletos. La capacidad que tienen los electrones de los átomos en la superficie a formar enlaces con otros átomos tiende a dar lugar a esta energía de superficie[11]. Entre mayor sea la energía de estos enlaces incompletos, mayor será la tendencia de estas superficies de intentar enlazarse a otros compuestos, siempre y cuando el otro material también tenga una disrupción en sus enlaces que permita la unión entre ambos.

El estudio de las energías de superficie o también denominadas energías interfaciales se puede llevar a cabo de manera teórica. La metodología más directa consta de resolver la ecuación de Schrödinger para la energía en las moléculas de la superficie de un material[12]. Sin embargo, para situaciones realistas, se requiere

¹ Muy comúnmente llamados *surfactantes* por el acrónimo en inglés *Surfactant: Surface Active Agent*.

un gran número de átomos en la simulación, lo cual requiere una capacidad de cómputo enorme.

Ultimadamente, nuestro interés en el desarrollo de este trabajo es conocer la compatibilidad que dos materiales –un soluto y un disolvente– tienen al combinarse en solución. En este caso en particular nos enfocamos en CNTs en suspensión con disolventes orgánicos y, principalmente, agua. La medida con la que estos materiales tiendan a combinarse dependerá entonces de la energía superficial de estos compuestos. Como se mencionó anteriormente, el uso de agentes tensoactivos puede permitir la incorporación de materiales que originalmente no son compatibles entre sí. Sin embargo, esto puede provocar cambios indeseados en sus propiedades electrónicas, modificando así la conductividad de la solución y, consecuentemente, de la película formada en el dispositivo. Note que los nanotubos funcionan como vías de conducción para los portadores de carga, desde un electrodo hacia otro, en la aplicación específica de las memorias resistivas.

Otra metodología interesante para lograr una buena dispersión de nanomateriales, en específico CNTs, es por medio de la funcionalización de su superficie exterior, es decir, anclar moléculas a sus paredes que modifiquen su interacción con otros compuestos. Esto se puede lograr a través de dos metodologías:

1. *In situ*. Es el proceso donde durante la síntesis se generan los compuestos necesarios para que la nanoestructura se funcionalice.
2. *Ex situ*. Proceso externo a la síntesis donde se modifican las propiedades estructurales a partir de una metodología controlada.

Un proceso *Ex Situ* ampliamente utilizado para lograr el anclaje de grupos funcionales en las paredes de CNTs son tratamientos ácidos [13]. Sin embargo, la modificación superficial de las nanoestructuras de carbono puede provocar cambios indeseables o el deterioro de las propiedades electrónicas de estas nanoestructuras. Con la finalidad de mejorar su conducción, existen varias metodologías que permiten el acomodamiento estructural de las capas gráficas de los materiales basados en carbono[14]. Al contrario de los tratamientos ácidos, este proceso puede llegar a remover los grupos funcionales de oxígeno, que en gran

medida impiden el libre transporte de electrones. El uso de agentes reductores que contienen nitrógeno puede llegar a restaurar las propiedades gráficas y dopar con nitrógeno estas nanoestructuras de carbono[15]–[18]. Esto da lugar a cambios en el transporte electrónico, como el aumento de la conductividad, el incremento de portadores de carga disponibles electrones disponibles[16] y modificaciones de la función trabajo. En el presente estudio, la buena solubilidad y conductividad de los CNTs dopados con átomos de nitrógeno (NCNTs) se atribuye a la funcionalización con grupos oxigenados de las paredes de los nanotubos y el dopaje con nitrógeno mediante el uso de alcohol etílico y bencilamina en la solución precursora.

3. Experimental

La síntesis de los NCNT se llevó a cabo mediante el método de deposición química de vapor asistida por aerosol descrito en la literatura[19]. Brevemente, el proceso de síntesis de los nanotubos de carbono se llevó a cabo de la siguiente manera: se introdujo una mezcla de reacción de etanol:bencilamina (EB) (9:1 o 1:1 v/v con 1 wt.% de ferroceno como catalizador) en un reactor de cuarzo a una temperatura de reacción de 850 °C con argón como gas portador. Después de 20 minutos, se dejó enfriar el reactor hasta la temperatura ambiente y se recuperó el material necesario rascando las paredes interiores del tubo de cuarzo con una espátula de acero inoxidable. Para seleccionar el tipo específico de nanotubos de carbono sintetizados utilizados en este trabajo, se han tenido en cuenta dos parámetros: (a) una buena solubilidad de las muestras sintetizadas en un disolvente polar, como el etanol y el isopropanol (Fig 3.1), y (b) una buena conductividad de las películas de NCNTs fabricadas. Los NCNT con estas características óptimas fueron los sintetizados utilizando la mezcla de reacción EB11.

La conductividad de los NCNTs se midió mediante el método de cuatro puntas y la concentración de átomos de nitrógeno y carbono se obtuvo utilizando un sistema de combustión elemental CHNS-O ECS-4010. El análisis de la morfología se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM y HRTEM) utilizando un microscopio FEI TECNAI F30 con un voltaje de funcionamiento de 300 kV. Las muestras para la caracterización TEM y HRTEM se prepararon disolviendo una

pequeña cantidad de polvo de carbono en isopropanol y se ultrasonico durante 20 minutos. Se goteó una gota de la solución sobre rejillas recubiertas de carbono con encaje de cobre. Las preparaciones de muestras Raman no requirieron ningún tratamiento adicional y las mediciones se realizaron en condiciones ambientales utilizando un RENISHAW InVia Micro- Raman con una línea láser de 532 nm a una magnificación de 50×. Los patrones de difracción de rayos X (XRD) de los NCNTs se obtuvieron utilizando un difractómetro SmartLab Rigaku con un generador de rayos X de tubo de cobre ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) y un detector de NaI. Las mediciones de DRX se realizaron en condiciones ambientales en pasos de 0.01° en un rango de 20 a 80° . Los gránulos de KBr para la caracterización FTIR de los NCNTs se prepararon utilizando el siguiente procedimiento: los NCNTs en solución de isopropanol (0.5 mg mL^{-1}) se sonicaron durante 20 min en un baño de ultrasonidos, después se pesó 1 g de polvo seco de KBr. Se gotearon $100 \mu\text{L}$ de la solución de NCNTs en el polvo de KBr. A continuación, el polvo de KBr/NCNTs se secó a 80°C durante 24 h. Las muestras se mezclaron a fondo en un mortero, se introdujeron en una matriz de pellets y se prensaron con una presión de 1.5 toneladas durante 20 s. Las mediciones FTIR se registraron con un instrumento Thermo scientific NICOLET iS10.

3.3 Resultados y discusión

La variación entre la compatibilidad de los materiales que componen la arquitectura de una memoria resistiva puede resultar en drásticos cambios en su comportamiento electrónico y generar deficiencias en su estabilidad, así como la reproducibilidad de los dispositivos fabricados. Esto debido a que la adecuada inmersión de los CNTs en la matriz polimérica permite su dispersión en el área activa de la memoria. Generalmente, se pueden anclar grupos funcionales en las paredes de los CNTs para mejorar su compatibilidad con las matrices poliméricas mediante diferentes métodos.

Por otra parte, reportes en la literatura indican que dispersiones estables de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno pueden crearse con disolventes de energías superficiales similares a las de los CNTs. La interacción entre la superficie

de los CNTs y el disolvente compensa la disolución de ambas especies[20], [21]. Cuando los disolventes cuya energía superficial difiere enormemente respecto a la de los nanotubos de carbono, la cantidad de nanomaterial que puede dispersarse disminuye bruscamente, por ejemplo, para el isopropanol con una energía de superficie de 52.3 mJ m^{-2} , la mayoría de los NCNT pueden dispersarse hasta una concentración del 0.5% en peso. En la contraparte del soluto —los NCNTs— es posible modificar la química superficial utilizando diferentes concentraciones de bencilamina en las mezclas de reacción etanol:bencilamina.

En esta parte del trabajo, se realizaron pruebas de solubilidad en dos muestras en particular de NCNTs sintetizados para evaluar el fenómeno de la solubilidad de los nanotubos y su impacto en las memorias resistivas. Utilizamos dos disolventes polares, etanol (51.4 mJ m^{-2}) e isopropanol (52.3 mJ m^{-2}). Para realizar los ensayos de dispersión de NCNTs, se dispersaron 0.5 mg de muestra EB11 (EB91) en 1 mL de estos disolventes polares, y la mezcla se sometió a agitación ultrasónica durante 20 minutos a temperatura ambiente. Después de este proceso, se tomaron fotos a los 5 min y 120 min del baño ultrasónico.

Transcurridos 120 min después de se agitadas en el baño ultrasónico (Fig. 3.1), podemos observar que las muestras de NCNTs dispersadas en isopropanol muestran en general una mejor disolución que las disueltas en etanol. En particular, La muestra EB11 muestra una mejor dispersión que la muestra EB91 en ambos disolventes. Aunque los disueltos en etanol muestran una peor disolución, éstos no se sedimentaron completamente.

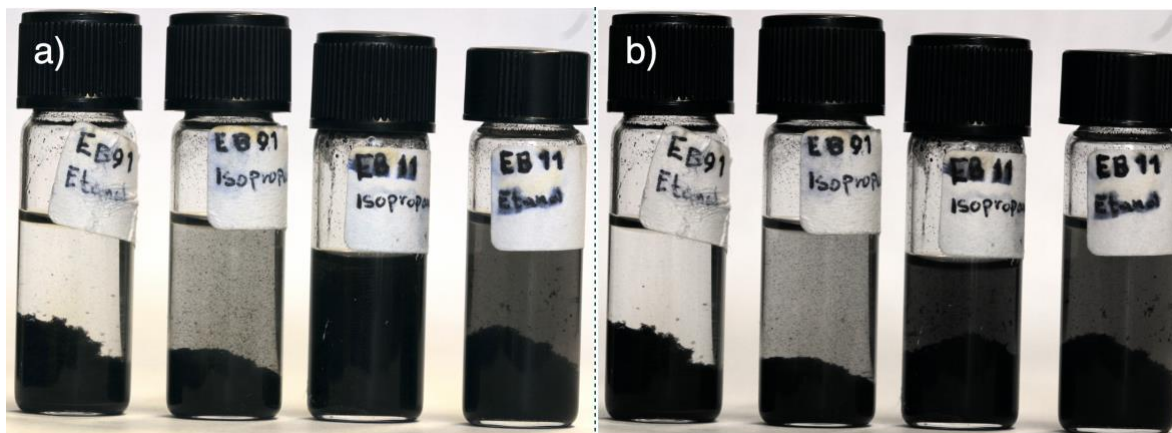


Figura 3.1. Prueba de solubilidad en etanol e isopropanol de las muestras EB91 y EB11 (0.5 mg/mL): (a) 5 minutos y (b) 120 minutos después del baño ultrasónico.

A grandes rasgos, la combinación de bencilamina y etanol en diferentes concentraciones para la síntesis modifica la energía superficial de los NCNTs. Esto generó diferencias en la dispersabilidad de las muestras en los solventes utilizados, al menos durante varios minutos e incluso aun después de varios meses. Algunas de estas muestras siguen en suspensión hasta la fecha.

La explicación de las contrastantes diferencias entre la dispersabilidad de las muestras puede ser que la energía superficial del isopropanol está más cerca de la energía superficial de los NCNTs que la del etanol[21]. La mejor dispersión de la muestra EB11 en comparación con la muestra EB91 podría estar relacionada con su mayor dopaje de nitrógeno en sus láminas de grafeno (Tabla 3.1).

Muestra	N (Wt. %)	C (Wt. %)	Conductividad (S/cm)
EB91	0.11	93.96	6.1
EB11	2.53	91.96	12.3

Tabla 3.1. Contenidos de nitrógeno, así como conductividad de las muestras.

Para entender mejor la química superficial de los nanotubos de carbono se realizó espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) en las muestras de NCNTs (Figs. 3.3 a-b), con la finalidad de determinar los grupos funcionales presentes en los nanotubos de carbono. Observamos que el espectro IR de los NCNTs muestra diferentes bandas en la región $3500-1000\text{ cm}^{-1}$. Ambas muestras presentan una banda IR a 3454 cm^{-1} asociada a la vibración de estiramiento de los grupos O-H[22], [23].

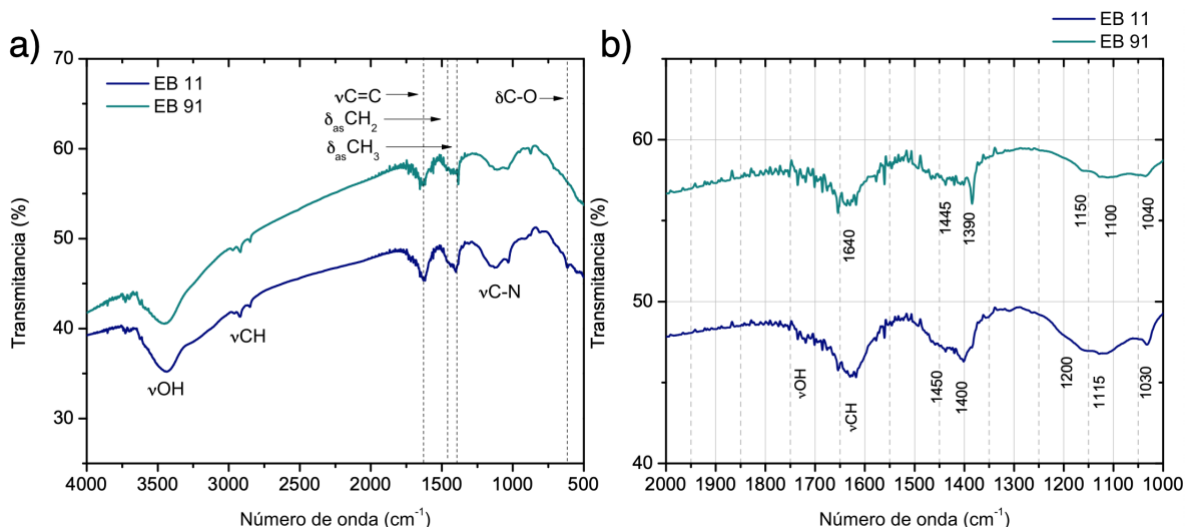


Figura 3.2. Espectros de análisis FTIR de las muestras fabricadas. El gráfico (a) muestra la región de 3700 a 2500 cm^{-1} . Y (b) el intervalo de 2000 a 1000 cm^{-1} .

Las bandas IR a 2958-2850 cm^{-1} corresponden a la vibración de estiramiento de los grupos C-H[23], [24]. Para identificar las diferentes bandas en los espectros FTIR en la región 1000-2000 cm^{-1} , que muestran bandas IR anchas, a estos espectros se les realizó un proceso de deconvolución para determinar las bandas presentes en esta región (Fig. 3.3).

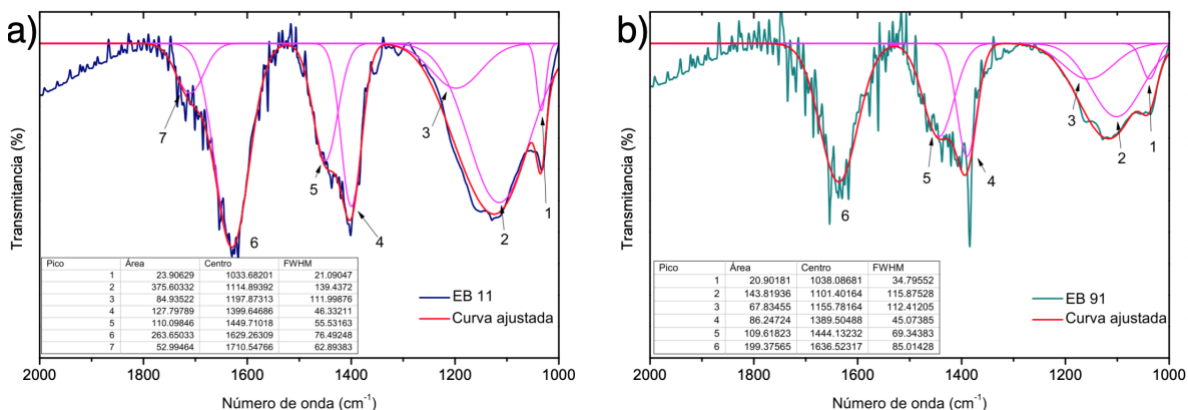


Figura 3.3. Deconvolución de los espectros FTIR en la región 2000-1000 cm^{-1} : (a) muestra EB11 y (b) EB91.

La banda IR a 1710 cm^{-1} se asigna a la vibración de estiramiento de los grupos carbonilo (C=O, y O-C = O, 1750-1850 y 1500-1750 cm^{-1} , respectivamente)[23] en nanoestructuras de carbono. Esta banda está bien definida para la muestra EB11, pero no fue posible identificarla en la muestra EB91. La banda IR a 1630 cm^{-1} podría

corresponder a las vibraciones C-OH del agua adsorbida en las estructuras de carbono[23]. Sin embargo, esta banda desaparece si las muestras se someten a un recocido entre 50 y 100 °C. Para la caracterización IR, los polvos mezclados de KBr + NCNT se secaron a 78 °C durante 24 h previas a la preparación de las pastillas para el análisis con la finalidad de eliminar la humedad. En consecuencia, esta banda IR podría estar asociada a vibraciones aromáticas C=C, donde se ha reportado alrededor de 1580 cm⁻¹[23]. Por otro lado, algunos autores han reportado que la vibración del modo de estiramiento C=N de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno se encuentra en 1620 cm⁻¹[25], mientras que la vibración C=C es débil para los CNTs multipared prístinos, la cual se hace más intensa cuando la superficie de los CNTs se funcionaliza con un grupos oxigenados [36] o se dopa con átomos de nitrógeno[25]. Las bandas IR a 1440 y 1390 cm⁻¹ se han asociado a modos asimétricos de flexión de los grupos CH₂ y CH₃ respectivamente[23], mientras que la banda IR a 1155 cm⁻¹ corresponde a vibraciones C-O-C del grupo epóxido[23], [24] en el óxido de grafeno. Observamos también de la Fig. 3.3 que la banda a 1036 cm⁻¹ se vuelve bien definida a medida que aumenta el dopaje de nitrógeno en los nanotubos de carbono. Por lo tanto, esta banda está relacionada con las vibraciones C-N.

Las imágenes TEM y HRTEM correspondientes a la muestra EB11 se muestran en la Fig. 3.4. Se observa que la composición estructural de la muestra está formada por nanotubos de carbono del tipo bambú. Esta morfología se atribuye a la incorporación de átomos de nitrógeno en la red gráfica de los nanotubos de carbono. El grado de grafitización de las nanoestructuras de carbono se corroboró mediante difractogramas de rayos X (Fig. 3.5a). Observamos que la anchura a media altura (FWHM, por sus siglas en inglés) del pico (002) grafito a $2\theta \approx 26^\circ$ es menor para la muestra EB91 (Fig. 3.5b), mientras que la posición de los picos es similar para ambas muestras. Utilizando esta información, el tamaño de cristalito de grafito L_c de las muestras puede calcularse $L_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$ [26].

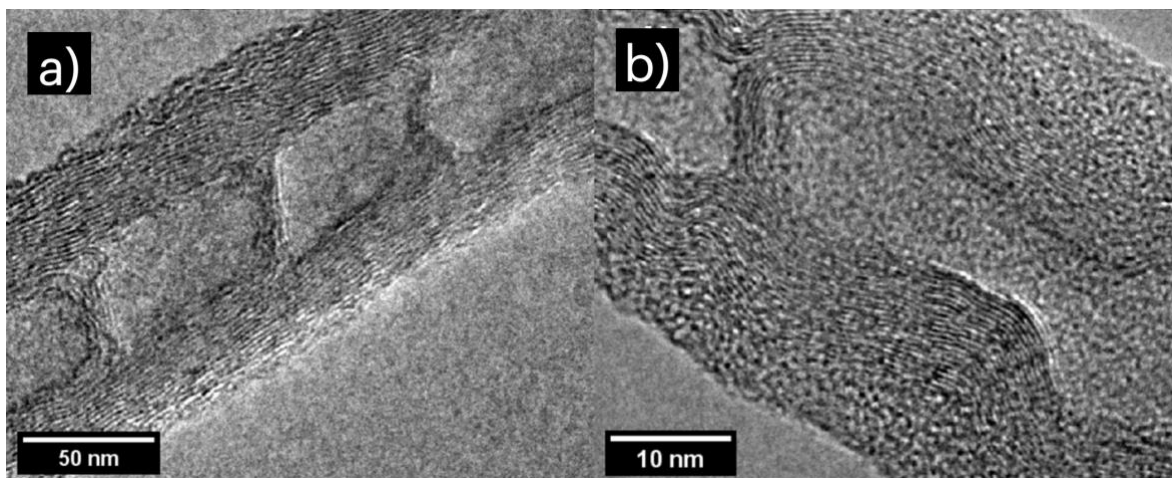


Figura 3.4. Imágenes de HRTEM de las muestras (a) EB11 y (b) EB91.

k es la llamada constante de Scherrer y puede tener valores entre 0.62 y 2.08 y λ es la longitud de onda de los rayos X. En este trabajo se ha utilizado un valor de constante de Scherrer $k = 0.9$, como se suele usar para nanocristales idealmente esféricos. Una discusión interesante sobre factores de forma y la constante k se puede encontrar en el artículo titulado «*Scherrer after sixty years...*»[27]. Los resultados obtenidos con la ecuación de Scherrer se muestran en la Tabla 3.2. De ella observamos que el tamaño L_c de cristalito de grafito de la muestra EB91 es mayor que el de la muestra EB11, lo que implica que la muestra EB91 es más cristalina.

Muestra	Pico (002)			
	Centro (°)	Semi-ancho (°)	L_c (nm)	d (nm)
EB91	26.3	1.2	7	0.34
EB11	26.1	2.0	4	0.34

Tabla 3.2. Parámetros principales de los picos de grafito 002 para las muestras EB11 y EB91 obtenidos mediante funciones de ajuste. El tamaño de cristal se obtuvo mediante la ecuación de Scherrer y la distancia interplanar d se obtuvo mediante la ley de Bragg.

Por otro lado, el tamaño promedio de los cristalitos en el plano de las láminas de grafeno, L_a , puede determinarse con espectroscopia Raman[28]. Esta técnica permite estudiar el ordenamiento estructural de materiales de carbono nanoestructurado. Los espectros Raman de las muestras sintetizadas se presentan en la Fig. 3.5b. Estos espectros muestran dos bandas en posiciones alrededor de 1358 cm^{-1} y 1590 cm^{-1} denominadas bandas D y G , respectivamente[28]. Los

defectos topológicos espaciales a lo largo de los planos gráficos rompen la simetría entre los enlaces que originan la banda D en el espectro Raman[28]. La banda G está asociada a la vibración interplanar de los enlaces sp^2 de los átomos de carbono enlazados.

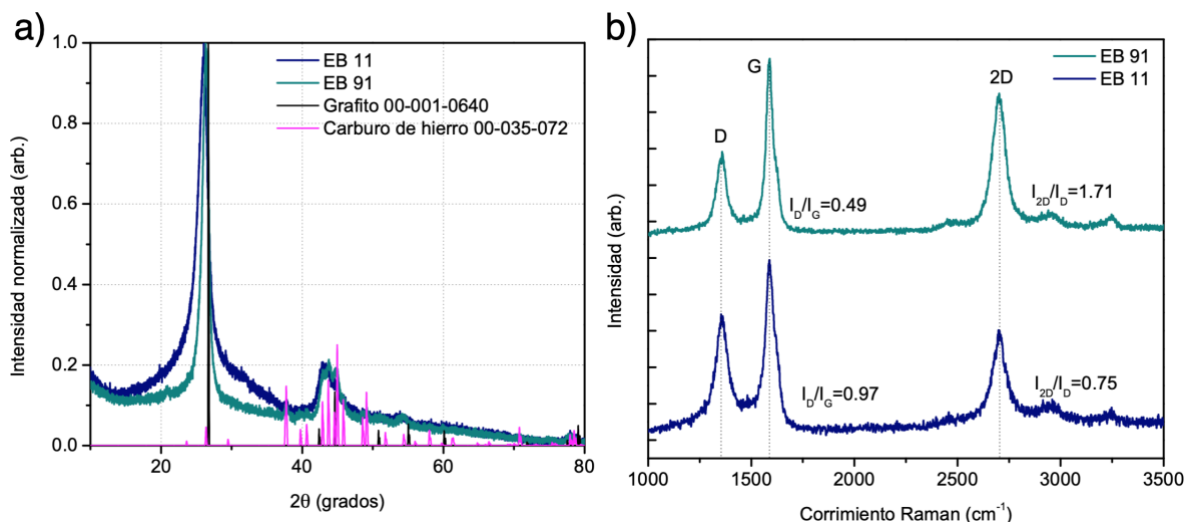


Figura 3.5. Caracterizaciones estructurales de las muestras sintetizadas. (a) Difractogramas de rayos X y (b) espectros Raman.

Utilizando las bandas D y G el tamaño de L_a puede calcularse mediante la relación entre sus áreas totales ($L_a \propto A_G/A_D$) o sus intensidades ($L_a \propto I_G/I_D$)[28]. Para hallar esta relación es necesario considerar otras bandas relacionadas con los modos Raman D y G [29]. $D4$ situada alrededor de 1180 cm^{-1} ha sido asignado a impurezas y a la presencia de carbono con hibridación sp^3 , $D3$ a $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ está relacionada con el carbono amorfo de los nanotubos, mientras que la banda situada alrededor de 1620 cm^{-1} (D') corresponde a las capas de grafito en la superficie de los nanocristales [29]. Además, los espectros Raman muestran otras bandas en la región de $2400\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$. La banda $2D$ corresponde al primer armónico de la banda D , utilizada principalmente para identificar el orden estructural de largo alcance de las capas gráficas [28]. Otras bandas asociadas con los armónicos de primer orden en esta región corresponden a $2D'$ o combinaciones de otras bandas de primer orden ($D+D''$ y $D+G$). Generalmente, se utiliza la proporcionalidad I_G/I_D para determinar el número de defectos estructurales en las capas de grafeno y el cociente I_{2D}/I_D representa un indicativo de la calidad cristalina global de la red

gráfitica. Para que la banda $2D$, y las demás bandas de esta región, sean activas en emisión Raman, es necesario el acoplamiento de dos fonones –cuasipartículas que representan el movimiento vibracional de una red cristalina–. Así, el orden a largo alcance es crucial, y la razón por la cual el cociente I_{2D}/I_D es bastante sensible a la calidad cristalina de la muestra [39]. La Tabla 3.3 muestra los resultados de las razones entre intensidades y áreas de las bandas para ambas muestras sintetizadas. En el caso de las bandas D y G , las proporcionalidades de intensidades y áreas en la muestra EB91 son menores que las obtenidas para la muestra EB11. Esto implica que la muestra EB91 tiene un tamaño medio de L_a mayor que la muestra EB11. La mejor calidad cristalina de la muestra EB91 también fue corroborada por difractogramas de rayos X.

Muestra	I_D/I_G	A_D/A_G	I_{2D}/I_D	A_{2D}/A_D
EB91	0.49	0.82	1.71	2.08
EB11	0.97	1.26	0.75	0.98

Tabla 3.3. Proporciones de intensidad y área integrada de las bandas Raman obtenidas tras el ajuste de las funciones.

Por lo tanto, los efectos generados por el mayor dopaje de átomos de nitrógeno en la red gráfitica de los NCNTs, procedentes de la mezcla precursora, son responsables de una disminución de la cristalinidad de la muestra, en las diferencias de las semi-amplitudes del pico de grafito (002), así como en los cambios de las intensidades de la banda $2D$ en la espectroscopia Raman. Además, la presencia de otros picos correspondientes a nanopartículas de carburo de hierro procedentes de la descomposición del ferroceno durante la síntesis de los nanomateriales. También se estudió si la cristalinidad tuviese efectos sobre la conductividad eléctrica de las muestras. Observamos en la Tabla 3.2 que la muestra EB91 presenta mejor cristalinidad, pero una menor conductividad eléctrica, mientras que la muestra EB11, a pesar de tener menor cristalinidad, tiene mejor conductividad eléctrica. Este peculiar resultado es interesante ya que se podría esperar que la mejor ordenación de las capas de grafeno en los nanotubos conduciría a un mejor transporte de electrones. Esto puede entenderse si tenemos en cuenta que la muestra EB11 tiene un mayor dopaje de nitrógeno en la red gráfitica como se muestra en la Tabla 3.1, que contribuye con un electrón en la banda p [30]. A pesar de su menor

crystalinidad, se eligió la muestra EB11 para la fabricación de memorias orgánicas resistivas Al/AIOx/PSS + NCNTs/Al estudiadas previamente en el Capítulo 2 porque presentan una mejor solubilidad en disolventes polares y una mayor conductividad eléctrica.

Referencias

- [1] “Neuromorphic Computing - Next Generation of AI.”
<https://www.intel.com/content/www/us/en/research/neuromorphic-computing.html>
 (accessed May 25, 2023).
- [2] S. Woźniak, A. Pantazi, S. Sidler, N. Papandreou, Y. Leblebici, and E. Eleftheriou, “Neuromorphic Architecture with 1M Memristive Synapses for Detection of Weakly Correlated Inputs,” *IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs*, vol. 64, no. 11, pp. 1342–1346, Nov. 2017, doi: 10.1109/TCSII.2017.2697457.
- [3] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “The missing memristor found,” *Nature* 2008 453:7191, vol. 453, no. 7191, pp. 80–83, May 2008, doi: 10.1038/nature06932.
- [4] I. Rosales-Gallegos, J. A. Ávila-Niño, D. Hernández-Arriaga, M. Reyes-Reyes, and R. López-Sandoval, “Flexible rewritable organic memory devices using nitrogen-doped CNTs/PEDOT:PSS composites,” *Org Electron*, vol. 45, pp. 159–168, Jun. 2017, doi: 10.1016/J.ORGEL.2017.03.014.
- [5] J. E. Coughlin, A. Reisch, M. Z. Markarian, and J. B. Schlenoff, “Sulfonation of polystyrene: Toward the ‘ideal’ polyelectrolyte,” *J Polym Sci A Polym Chem*, vol. 51, no. 11, pp. 2416–2424, 2013, doi: 10.1002/pola.26627.
- [6] “Polystyrene waste is everywhere: Scientists just found a way to break it down -- ScienceDaily.” <https://www.sciencedaily.com/releases/2021/03/210317181624.htm>
 (accessed May 25, 2023).
- [7] V. P. Balema *et al.*, “Depolymerization of polystyrene under ambient conditions,” *New Journal of Chemistry*, vol. 45, no. 6, pp. 2935–2938, Feb. 2021, doi: 10.1039/D0NJ05984F.
- [8] “Objetivos y metas de desarrollo sostenible - Desarrollo Sostenible.”
<https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>
 (accessed May 25, 2023).
- [9] E. Mohammadi, M. Zeinali, M. Mohammadi-Sardoo, M. Iranpour, B. Behnam, and A. Mandegary, “The effects of functionalization of carbon nanotubes on toxicological parameters in mice”, doi: 10.1177/0960327119899988.
- [10] “SURFACE ACTIVE AGENTS.”
https://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t/node36.html
 (accessed May 25, 2023).
- [11] H.-J. Butt, Kh. Graf, and M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- [12] N. E. Singh-Miller and N. Marzari, “Surface energies, work functions, and surface relaxations of low-index metallic surfaces from first principles”, doi: 10.1103/PhysRevB.80.235407.

- [13] T. Saito, K. Matsushige, and K. Tanaka, "Chemical treatment and modification of multi-walled carbon nanotubes," *Physica B Condens Matter*, vol. 323, no. 1–4, pp. 280–283, Oct. 2002, doi: 10.1016/S0921-4526(02)00999-7.
- [14] K. Behler, S. Osswald, H. Ye, S. Dimovski, and Y. Gogotsi, "Effect of thermal treatment on the structure of multi-walled carbon nanotubes," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 8, no. 5, pp. 615–625, Oct. 2006, doi: 10.1007/s11051-006-9113-6.
- [15] S. Seo, Y. Yoon, J. Lee, Y. Park, and H. Lee, "Nitrogen-Doped Partially Reduced Graphene Oxide Rewritable Nonvolatile Memory," *ACS Nano*, vol. 7, no. 4, pp. 3607–3615, Apr. 2013, doi: 10.1021/NN400588U.
- [16] S. K. Hwang *et al.*, "Flexible Multilevel Resistive Memory with Controlled Charge Trap B- and N-Doped Carbon Nanotubes," *Nano Lett*, vol. 12, no. 5, pp. 2217–2221, May 2012, doi: 10.1021/NL204039Q.
- [17] S. Stankovich *et al.*, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide," *Carbon N Y*, vol. 45, no. 7, pp. 1558–1565, Jun. 2007, doi: 10.1016/J.CARBON.2007.02.034.
- [18] J. O. Hwang *et al.*, "Workfunction-Tunable, N-Doped Reduced Graphene Transparent Electrodes for High-Performance Polymer Light-Emitting Diodes," *ACS Nano*, vol. 6, no. 1, pp. 159–167, Jan. 2011, doi: 10.1021/NN203176U.
- [19] E. Tovar-Martinez, J. V. Cabrera-Salazar, D. Hernandez-Arriaga, M. Reyes-Reyes, L. F. Chazaro-Ruiz, and R. López-Sandoval, "Nitrogen doped carbon nanotubes decorated with iron carbide nanoparticles and their electrochemical capacitance," *Mater Today Commun*, vol. 21, p. 100667, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.MTCOMM.2019.100667.
- [20] M. Dutta, V. Nicolosi, E. Obratzsova, A. A. Koós, A. Crossley, and N. Grobert, "Stable Dispersions of Nitrogen Containing Multi-Walled Carbon Nanotubes," *Materials Express*, vol. 1, no. 3, pp. 201–209, Oct. 2011, doi: 10.1166/MEX.2011.1029.
- [21] S. D. Bergin *et al.*, "Towards Solutions of Single-Walled Carbon Nanotubes in Common Solvents," *Advanced Materials*, vol. 20, no. 10, pp. 1876–1881, May 2008, doi: 10.1002/ADMA.200702451.
- [22] E. Segura-Cardenas, M. Reyes-Reyes, and R. López-Sandoval, "Effects of Varying the Content of Alcohol in the Reaction Mixture on the Graphitization of MWCNTs and Their Surface Functionalization," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 17, pp. 9783–9792, May 2012, doi: 10.1021/JP210964J.
- [23] S. Eigler, C. Dotzer, A. Hirsch, M. Enzelberger, and P. Müller, "Formation and Decomposition of CO₂ Intercalated Graphene Oxide," *Chemistry of Materials*, vol. 24, no. 7, pp. 1276–1282, Apr. 2012, doi: 10.1021/CM203223Z.
- [24] J. V. Cabrera-Salazar, E. Tovar-Martínez, M. Reyes-Reyes, and R. López-Sandoval, "Formation and trapping of CO₂ due to the decomposition of amide solvents during the

- chemical reduction of graphene oxide by using the solvothermal method," *Diam Relat Mater*, vol. 108, p. 107966, Oct. 2020, doi: 10.1016/J.DIAMOND.2020.107966.
- [25] Y. Wang *et al.*, "A co-pyrolysis route to synthesize nitrogen doped multiwall carbon nanotubes for oxygen reduction reaction," *Carbon N Y*, vol. 68, pp. 232–239, Mar. 2014, doi: 10.1016/J.CARBON.2013.10.083.
- [26] P. Scherrer, "Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen," *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, pp. 387–409, 1912, doi: 10.1007/978-3-662-33915-2_7.
- [27] J. I. Langford, A. J. C. Wilson, and IUCr, "Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size," *urn:issn:0021-8898*, vol. 11, no. 2, pp. 102–113, Apr. 1978, doi: 10.1107/S0021889878012844.
- [28] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio, and R. Saito, "Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, no. 11, pp. 1276–1290, Mar. 2007, doi: 10.1039/B613962K.
- [29] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, and U. Pöschl, "Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information," *Carbon N Y*, vol. 43, no. 8, pp. 1731–1742, Jul. 2005, doi: 10.1016/J.CARBON.2005.02.018.
- [30] J. Kim, J. S. Jang, D. H. Peck, B. Lee, S. H. Yoon, and D. H. Jung, "Control of nitrogen content and its effects on the electrochemical behavior of nitrogen-doped carbon nanofibers," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 768, pp. 34–40, May 2016, doi: 10.1016/J.JELECHEM.2016.02.032.

Apéndice A: Redes computacionales

El funcionamiento básico y la comunicación entre los componentes internos de una computadora, y otros sistemas informáticos, se basa en una interconexión común. Este tipo de interconexión se encuentra en una amplia variedad de aparatos electrónicos, no sólo en las computadoras, como en celulares, tabletas y los recientemente llamados dispositivos inteligentes: televisores, relojes, aparatos de ejercicio, entre otros[1], [2]. Para entender mejor el funcionamiento de las nuevas tecnologías emergentes de cómputo, como los sistemas inspirados en el cerebro, resulta bastante útil saber cómo es qué funciona la arquitectura utilizada por las computadoras convencionales, para entonces contrastar con estas nuevas tecnologías. En esta sección se presenta brevemente la historia y fundamentos de la computación, para después migrar a las nuevas propuestas de computación, su origen, ventajas y lo más actual. Resulta particularmente interesante el uso de memorias resistivas (*memristores*) en sistemas que mimetizan la dinámica electrónica de las señales cerebrales. Estos presentan diversas bondades tales como su bajo consumo de energía, los sistemas fácilmente se pueden densificar creando arreglos bidimensionales o en estructuras apiladas que ocupan poco espacio, lo cual permite mejorar la capacidad de cómputo por su naturaleza bioinspirada.

A. 1 Computación convencional: Historia y funcionamiento

En la actualidad pasamos horas frente a las computadoras. Sin embargo, para muchos es desconocido su funcionamiento y se considera, en lo más elemental, como una caja negra cuya función resulta dependiente de los datos que el usuario introduzca. Desde su desarrollo como máquinas para hacer sumas, las computadoras han ido en constante desarrollo. Diversos dispositivos electrónicos utilizados comúnmente no difieren, en gran medida, de las computadoras en términos de su arquitectura (organización e interconexión de sus componentes internos). En estos sistemas podemos encontrar algunos componentes utilizados en cualquier otro sistema de cómputo, como lo es: una memoria de

almacenamiento, procesador y puertos de comunicación o interfaces de usuario. Por ejemplo, celulares, relojes inteligentes, videojuegos, etc., aunque sus componentes no siempre son intercambiables entre sí, su función es la misma.

El ábaco es considerado por algunos autores como el primer instrumento de cómputo en la historia[3]. Este consta de cuencas que se pueden desplazar de un lado a otro para contar y/o realizar operaciones aritméticas. La posición de cada cuenca representa una cifra específica, asignada de acuerdo con la operación que se desea realizar. Este mecanismo es, en principio, una extensión de contar con los dedos para facilitar operaciones mentales. Las operaciones que se pueden realizar en el ábaco pueden ser incluso más complejas que sumar y contar, como divisiones o raíces cuadradas.

Algunos otros sistemas mecánicos más complejos aparecieron antes del siglo XX, donde el desarrollo de contadores electromecánicos culminó en el desarrollo de las primeras calculadoras de usos múltiples[4], [5]. Cabe destacar algunos antecesores que resultaron de la integración de complicados sistemas de engranajes, cuyas funciones se limitaban a realizar una sola operación a la vez. Este fenómeno es común en máquinas que no son capaces de almacenar información para utilizarla en otras operaciones subsecuentes, o incluso para realizar operaciones simultáneas. En la computación actual, los datos se deben almacenar de forma temporal para la realización de diversos cálculos, cuyo resultado depende de un valor previamente calculado[1].

Un instrumento, cuyo valor histórico es de bastante relevancia por haber logrado una secuencia lógica de instrucciones para obtener un resultado deseado, es la máquina de Turing[6], usada en la segunda guerra mundial para descifrar mensajes codificados por los Nazis con otro instrumento, la máquina Enigma. El modo de acción de Enigma, capaz de cifrar la información de un mensaje, se basa en que conforme el operador tecleaba un cierto mensaje, éste se codificaba por medio de la rotación de un sistema de engranes que cambiaba letra por letra, para terminar con una línea de texto de letras aparentemente dispuestas al azar. Este

funcionamiento era relativamente simple, comparado con su contraparte (la máquina de Turing) capaz de descifrar mensajes.

Se puede llegar a pensar que si se conoce el patrón o la frecuencia en que los engranajes giraban, era posible descifrar cada letra manualmente. No obstante, existieron dos razones principales para no hacer esto: primero, además del giro de los engranajes, los decodificadores podían cambiar una letra por otra en el último momento, si alguien sabe qué letras son intercambiadas podría descifrar cualquier mensaje con facilidad. Sin embargo, esta característica era modificada constantemente, dificultando los trabajos de espionaje. La segunda razón para desarrollar un sistema de automatización era porque cientos de mensajes eran interceptados diariamente, algunos más importantes que otros, y sobrepasaban la capacidad humana para descifrarlos todos. El funcionamiento teórico de la máquina de Turing resultó ser muy relevante, al punto que hoy en día todos los lenguajes de programación trabajan y se clasifican de acuerdo con la máquina desarrollada originalmente por Alan Turing.

Antes de desarrollar la máquina de Turing, Alan Turing se encontraba trabajando en un problema de lógica formal. Como parte de sus demostraciones, él llegó a la noción que cualquier algoritmo o máquina, donde cualquier conjunto de datos podría llegar a cualquier otro posible número de datos. Imaginémoslo así, en matemáticas una función es una regla que si introducimos un valor este nos entregará otro valor, es decir, no importa el orden en el cual entreguemos los datos, la instrucción nos dará el mismo conjunto de datos correspondientes a la respuesta[7].

Una máquina de Turing es un ejemplo general de unidad central de procesamiento (CPU) que controla toda la manipulación de datos realizada por una computadora, siendo la máquina como tal, la que utiliza la memoria secuencial para almacenar los datos.

Dentro de los circuitos de una CPU hay una unidad que realiza un conjunto de operaciones básicas, la unidad aritmético lógica o de lógica combinacional (Fig. A1). Estas operaciones pueden consistir, por ejemplo, sumar o restar dos

números, comparar dos números o saltar a una parte diferente de un programa. Cada instrucción está representada por una combinación única de bits. Una instrucción completa en lenguaje de máquina consta de un código específico y, en muchos casos, de bits adicionales que especifican los argumentos de la operación (por ejemplo, los números que hay que sumar en el caso de una operación de suma). Subiendo en la escala de complejidad, un programa de lenguaje de máquina es una colección de instrucciones de lenguaje de máquina que la CPU ejecuta[1], [2], [8], [9].

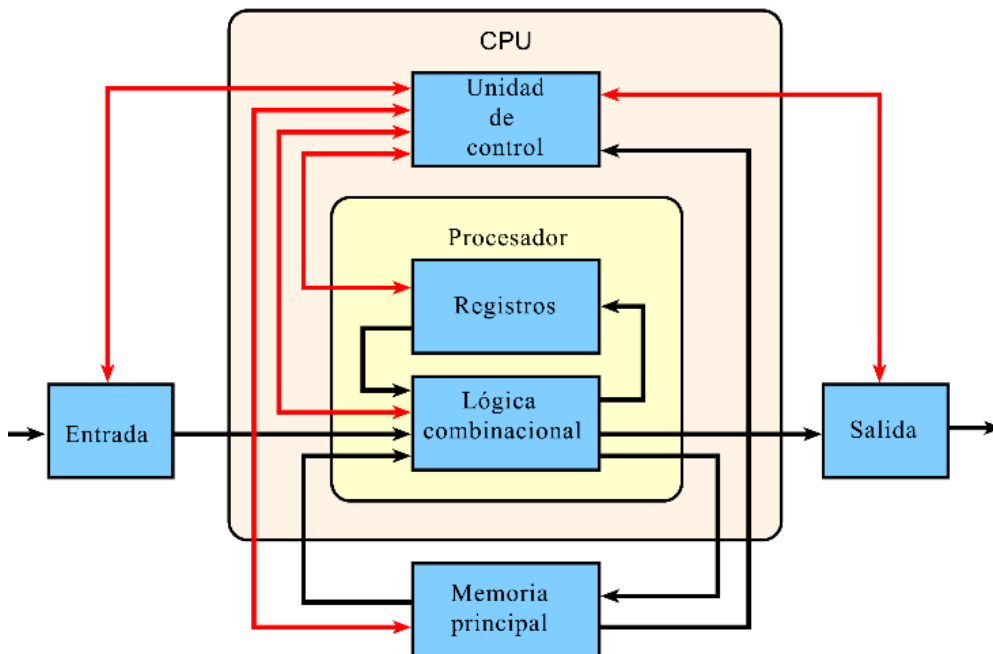


Figura A1. Diagrama de interconexiones de una unidad de procesamiento (CPU). Adaptado de ref. [8].

En general, una CPU ejecuta una instrucción, obteniéndola de la memoria, utilizando su unidad aritmicológica para realizar una operación, almacenando el resultado en la memoria principal. Además de las instrucciones para las operaciones matemáticas y lógicas con números enteros, existen otras instrucciones de máquina, como las que permiten cargar datos de la memoria y almacenarlos de nuevo en otras secciones de la misma memoria principal.

En un sentido conceptual, los procesos que realiza una computadora se pueden entender por medio de una analogía simple con la vida real. El trabajo que

llevamos a cabo en un escritorio sería equivalente a los procesos que realiza la CPU, es decir, la entrada es alguna tarea que se desea realizar, el procesador es la persona que realiza dicha tarea, siendo su mente la unidad de control y la lógica combinacional, los registros son las operaciones y los procedimientos necesarios para realizar la tarea respectivamente, y en la memoria principal es donde se almacena algún tipo de información para realizar otras tareas como hacer operaciones en una hoja de papel. En una extensión del funcionamiento de un ordenador, la memoria de almacenamiento, disco duro en muchos casos, es una memoria que difiere de la principal, porque su función no es crucial para la realización de las operaciones llevadas a cabo por el procesador en ese preciso momento sino de guardar datos que pueden ser utilizados para la ejecución de otros programas o tareas. Además, la memoria de almacenamiento es varios ordenes de magnitud mayor que la memoria principal.

La manera en que la información es almacenada en todos los tipos de memorias en la arquitectura de computación convencional es a través de estados binarios "1" (estado ON) y "0" (estado OFF), los cuales en términos de electrónica pueden representar otros valores medibles por algún instrumento, por ejemplo: un valor de cinco volts para el estado ON y cero volts para el estado OFF. De esta manera, la información al pasar de una instrucción a otra puede ir cambiando sus valores de forma continua para que un conjunto de 1's y 0's termine siendo un conjunto diferente de 1's y 0's, lo cual es similar a lo que la máquina de Turing hace al momento de implementar cierto algoritmo programado.

A. 2 Sistemas numéricos y sistema binario

A.2.1 Sistemas numéricos

El sistema numérico más simple es el sistema unario, donde cada número natural es representado por un número de símbolos seleccionados de manera arbitraria. Si el símbolo "/" se elige para la representación numérica de cierto valor, el

número cuatro se puede escribir como cuatro veces ese símbolo, i.e.: “/ / / /”. En cambio, si el símbolo + se utiliza, se puede escribir el número diez como “+ + + + + + + + + +”. Este sistema de números es lo más natural para la realización de cálculos simples. Por ejemplo, sumar con los dedos es una forma de utilizar el sistema unario para algunas operaciones, incluso el ábaco es una forma de escribir e implementar números unarios. Este sistema tiene la desventaja de ser deficiente cuando se representan números muy grandes. Sin embargo, los símbolos pueden representar distintos valores, comúnmente potencias de diez, si asignamos “%” como uno, “&” como diez y “+” como cien, podemos escribir el valor doscientos catorce como “+ + & % % % %”. A esto se le conoce como la notación de signo-valor, el sistema numérico egipcio es de este tipo y el sistema de números romanos es una modificación de éste[10].

Una forma más elegante de representación numérica y universalmente la más utilizada en la actualidad, es el sistema posicional. En este sistema el número de símbolos permitidos es conocido como base del sistema de numeración. En el sistema decimal, es decir de base diez, se tienen los dígitos del 0 al 9 y cada posición representa la potencia de diez contada desde la derecha, por ejemplo, el número 325 puede ser representado por la suma secuencial $(3 \times 10^2) + (2 \times 10^1) + (5 \times 10^0)$ [10].

Un número binario es un número expresado en el sistema numérico de base 2 o sistema numérico binario, un método de expresión matemática que utiliza sólo dos símbolos: normalmente "0" (cero) y "1" (uno) denominados bits o dígitos binarios[10].

El conteo en sistema binario sigue la misma regla que el sistema decimal, es decir, cada posición tiene un valor que depende de la potencia de la posición que este bit tenga con incrementos de derecha a izquierda en la potencia de dos. Por ejemplo, si se desea representar el número 5, necesitamos sumar cuantas veces sea necesario el número dos a las potencias que corresponden a las posiciones comenzando por la derecha, es decir, $2^2 + 2^0$. Nótese que se omitió la potencia de 2^1 , esto quiere decir que esa posición es cero, entonces el número 5 se expresa

como 101, donde la posición de la derecha representa $2^0 = 1$, la de en medio $2^1 = 2$, y la posición de la izquierda es $2^2 = 4$. A medida que números más grandes se desean representar, mayor es el número de casillas o bits necesarios para representar ese número, por ejemplo, la cifra 325 puede ser representada como 101000101, es decir:

$$(1 \times 2^8) + (0 \times 2^7) + (1 \times 2^6) + (0 \times 2^5) + (0 \times 2^4) + (0 \times 2^3) + (1 \times 2^2) + (0 \times 2^1) + (1 \times 2^0)$$

Debido a su sencilla implementación en los circuitos electrónicos digitales que utilizan compuertas lógicas, el sistema binario es utilizado por casi todos los ordenadores modernos y dispositivos basados en su arquitectura, como sistema preferido de uso debido a la simplicidad del lenguaje binario y la inmunidad al ruido en la implementación física[10].

A.2.2 Suma de números binarios

Para entender cómo se realizan las operaciones en el sistema numérico binario es importante recordar que cada posición de las casillas de la representación binaria representa una potencia de dos. La suma de binarios se expresa semejante a la tabla de verdad de una compuerta lógica OR (Fig. 1.2b en el Capítulo 1), donde $A+B=Q$, como indica la tabla A1.

A	B	Q
1	1	10
1	0	1
0	1	1
0	0	0

Tabla A1. Tabla de verdad para la operación de suma en sistema binario.

Nótese que cuando las dos señales de entrada -representadas por “1” o “0”- son 1, la salida es 10. Esto no se refiere al número “diez” sino al valor decimal “dos” expresado en sistema binario. Lo que esto indica es que la suma booleana entre 1 y 1 da como resultado 2, como es de esperarse de la manera que lo dicta la lógica

matemática. Con ayuda de la tabla A1, la suma de dos números binarios de cuantos bits sea necesario se realiza entre posiciones similares, por ejemplo, si arbitrariamente elegimos dos números a sumar entre sí, $12+8=20$, su representación en números binarios sería 1100 (2^3+2^2) y 1000 (2^3), respectivamente. Comenzamos a sumar de derecha a izquierda utilizando la tabla A1: $0+0=0$, $0+0=0$, $1+0=1$ y $1+1=10$. En el último caso notamos que nos sale un dígito extra (de acarreo), a esto se le conoce en inglés como *carry*, porque es el número que se *acarrea* a la siguiente operación. Para representar el número obtenido de la suma, colocamos simplemente los dígitos obtenidos en el mismo orden en que fue realizada la suma, es decir: 10100 (2^4+2^2).

Para implementar esta operación en un circuito lógico se hace uso de una nueva compuerta lógica, cuya tabla de verdad es bastante semejante a la compuerta OR[11]. Sin embargo, queremos que los dígitos A y B cuando son ambos 1, esta nos entregue el valor 0. A esta nueva compuerta se conoce como XOR u OR exclusivo, porque excluye en su tabla de verdad el caso mencionado. El valor del número de acarreo se maneja por medio de otra compuerta que se encargará de entregar 0, si ambas entradas A y B son 0 o diferentes entre sí, y entregará 1 solo si ambas entradas, A y B son 1. Por lo tanto, resulta lógico usar la compuerta OR mencionada en el capítulo 1, para diferenciarla de la compuerta XOR. A la compuerta OR se le conoce como OR inclusivo, porque incluye como salida 1 el caso donde ambas entradas son 1. La implementación del circuito entonces sería como se muestra en la fig. A.2.

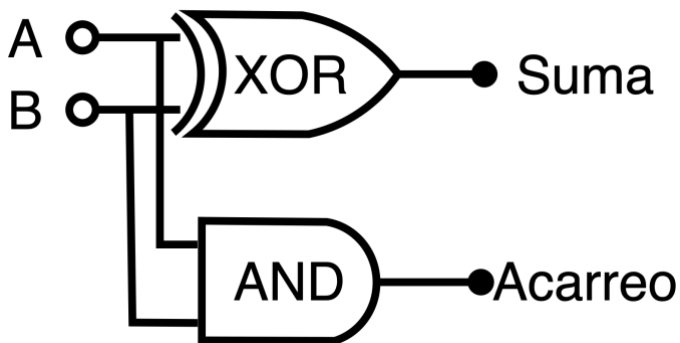


Figura A.2. Diagrama de circuito lógico para suma de las entradas A y B. La salida C representa el número de acarreo en el caso donde ambas entradas, A y B, sean 1.

La fabricación física de los circuitos lógicos requiere el uso de transistores como se menciona en el Capítulo 1. Existen varias alternativas para obtener una compuerta XOR, una de ellas es haciendo uso de las compuertas fundamentales mencionadas en el Capítulo 1. Un circuito de compuerta XOR puede hacerse a partir de cuatro compuertas NAND. De hecho, tanto las compuertas NAND como las NOR son las llamadas "compuertas universales" y cualquier función lógica puede construirse a partir de la lógica NAND o de la lógica NOR únicamente.

A.3 Memorias computacionales

Además de la memoria principal en las computadoras, una memoria auxiliar es necesaria para leer o escribir datos que requieren ser almacenados de forma más permanente. Asimismo, la posibilidad de poder acceder a ella, incluso cuando el equipo haya perdido energía o, simplemente, para transferir información de un computador, a otro sin la necesidad de un enlace físico, en tiempo real para la transferencia de datos, como lo son las memorias USB, discos ópticos (CD, DVD, etc.) y discos duros externos. Cada uno de estos dispositivos tiene tecnologías distintas, de acuerdo con las necesidades de operatividad.

A.3.1 Almacenamiento magnético

Esta tecnología de almacenamiento de información utiliza diferentes patrones de magnetización en un material, cuyas orientaciones magnéticas puedan ser cambiadas por medio de un campo magnético para almacenar datos. Esta es una forma de memoria no volátil, conservando los datos cuando el sistema se apaga. El acceso a la información se realiza mediante uno o varios cabezales de lectura/escritura.

Un disco duro convencional utiliza esta tecnología para almacenar información de forma no volátil magnetizando una película delgada (~20 nm) de material ferromagnético en ambas caras del disco. El sustrato donde es depositado el material magnético de los discos suele ser de un material no magnético, como alguna aleación de aluminio, vidrio o cerámica, y se recubre de una capa

protectora de polímero para su protección. Los cambios secuenciales en la dirección de la magnetización representan bits de datos binarios. Los datos se leen del disco detectando las transiciones en la magnetización[12].

A.3.2 Almacenamiento óptico

Todo tipo de medio digital cuya lectura sea realizada por medio de un láser y un sensor se le conoce como almacenamiento óptico. De manera más general, en un disco compacto (CD) la información es almacenada en pequeños puntos huecos sobre la superficie de una capa del disco. Cuando un láser es apuntado a la superficie, el camino óptico cambia entre las zonas planas y los huecos, haciendo las veces de 1 y 0, cuando el láser es o no reflejado en el detector[13]. La limitante para obtener una mayor densidad de almacenamiento de información es que la longitud de onda de la luz del láser irradiada fuese del orden de la distancia entre dos o más puntos huecos, lo cual hace que la lectura se vuelva imprecisa. Esto puede solucionarse, evidentemente, utilizando longitudes de onda cada vez más pequeñas, pero no tan energéticas, que sean capaces de atravesar el medio de almacenamiento, lo que nos limita al espectro visible y UV cercano al visible. El hecho que la fuente luminosa debe ser también una luz coherente y monocromática limita los medios de fabricación, los cuales deben mantenerse en rangos del espectro visible. Por lo que el medio de almacenamiento óptico con mayor capacidad hoy en día es el sistema *Blu-ray Disc*, el cual utiliza un láser de luz azul como fuente luminosa. En contraste con el color rojo utilizado en los discos compactos convencionales, la luz azul permite capacidades de hasta 128 Gb de almacenamiento, a diferencia de los 700 Mb que un CD puede almacenar[14].

A.3.3 Flash

El almacenamiento de información en estado sólido, sin partes móviles como lo son las memorias de acceso aleatorio basadas en transistores, tienen también una variante del tipo no volátil denominadas memorias Flash. Su nombre es comercialmente conveniente, por su capacidad de alcanzar grandes velocidades de lectura-escritura. Éstas están basadas en una tecnología innovadora

desarrollada a finales de los 80[15], donde se hace uso de un tipo especial de transistores: los transistores de efecto de campo metal orgánicos (MOSFET). La diferencia principal, con respecto a los transistores convencionales de unión bipolar, es que la base y el colector están eléctricamente aislados por una capa que los separa. Las propiedades de esta capa aislante permiten cambiar el comportamiento de transporte de carga entre las terminales, como es el caso especial del MOSFET de compuerta flotante (FGMOS)[15], [16]. Esto puede fabricarse aislando eléctricamente la compuerta de un transistor MOSFET estándar, de modo que no haya conexiones resistivas a su compuerta. Una serie de compuertas secundarias o entradas se depositan por encima de la compuerta flotante (FG) y se aíslan eléctricamente de ella. Estas entradas sólo están conectadas capacitivamente a la FG, ya que la FG está completamente rodeada de material altamente resistivo, lo cual permite el almacenamiento de la carga por largos periodos de tiempo. Las primeras memorias en utilizar estos dispositivos fueron las comercializadas como EPROM (*erasable programmable read only memory*) que como bien lo menciona su nombre, eran memorias de solo lectura borrables. Esta característica es lograda gracias a que las cargas de la capa de aislante que rodea a las compuertas pueden ser extraídas por medio de la exposición a luz ultravioleta por el efecto fotoeléctrico[15].

Una evolución de este tipo de memorias son las EEPROM (*electrically erasable programmable read only memories*). Esta tecnología difiere de la EPROM por la forma en que cada bit es borrado electrónicamente por medio de circuitos[17]. Las memorias USB, tarjetas de memoria (SD, Memory Card, etc.) y discos de estado sólido (SSD) actualmente utilizan variaciones de esta tecnología para el almacenamiento de información. Una de las desventajas en estos dispositivos es que, para borrar la información, y debido a que los bits están ordenados en circuitos, el borrado debe hacerse por bloques, limitando los tiempos de formateo. Razón por la cual, si se decide hacer un formateo completo de información en una memoria flash (SSD, USB o SD), este proceso puede demorar largos periodos de tiempo.

Diversas arquitecturas en memorias RAM son implementadas en las computadoras actuales, dependiendo de la tecnología disponible durante su lanzamiento, siendo las más populares en los ordenadores convencionales actuales las DDR SDRAM (*Double Data Rate Synchronous Dynamic Random-Access Memory*) cuyas diferencias entre cada generación se basan en la metodología de acceso de información, velocidad de escritura-lectura y el manejo del reloj interno en la computadora[2].

A.3.4 Memristores

La historia de los circuitos electrónicos fue descrita a partir de tres elementos pasivos fundamentales: el capacitor, la resistencia y el inductor. En 1745, el alemán Ewald Georg von Kleist encontró que es posible almacenar carga en un frasco de vidrio con agua en su interior[18]. En 1826 Georg Simon Ohm[18] dio una descripción matemática sobre la conducción en circuitos a través del modelo del trabajo sobre conducción de calor de Fourier. En mayor detalle, investigó que el flujo de corriente eléctrica a través de un conductor experimenta una cierta cantidad de resistencia. La magnitud de esta resistencia está dada por las propiedades eléctricas del material y su geometría. La inductancia fue descubierta por primera vez por Michael Faraday en 1831[19] envolviendo un cilindro de papel con un cable, conectando los extremos del cable a un galvanómetro y moviendo un imán en el interior del cilindro, el galvanómetro mostró un cambio en la corriente producida en el cable.

Por casi 140 años, la teoría de circuitos había girado en torno a estos tres principios, hasta 1971 cuando Leon Chua[20], profesor de la Universidad de Berkeley, predijo la existencia de un cuarto elemento electrónico pasivo. Como lo definió desde el punto de vista teórico, los tres elementos están definidos en términos de la relación entre las cuatro variables fundamentales de un circuito: la corriente i , el voltaje v , la carga q y el flujo magnético ϕ . De las seis posibles combinaciones entre las cuatro variables, cinco han conducido a ecuaciones bien conocidas, dos de ellas dadas por las ecuaciones $d\phi = vdt$ y $dq = idt$ mientras las otras tres están representadas por la definición axiomática de los elementos

clásicos de un circuito, es decir, la resistencia, el capacitor y el inductor, la única relación que quedaba indefinida era entre ϕ y q (fig. A.6).

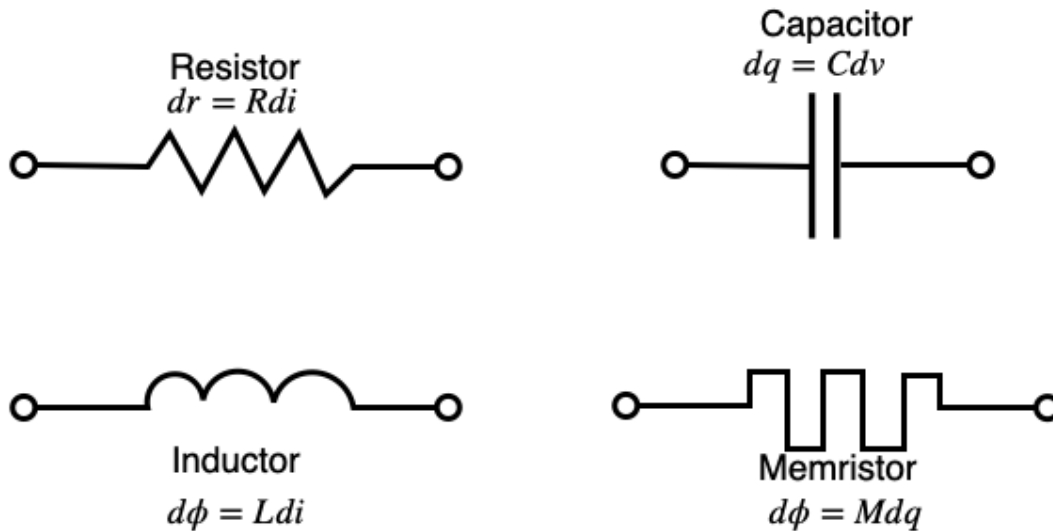


Figura A.6. Relaciones matemáticas de los cuatro principales elementos pasivos de un circuito.

A lo que Chua concluye: *desde el punto de vista lógico y axiomático, es necesario para efectos de completitud, postular la existencia de un cuarto elemento de circuitos que se caracteriza por una curva ϕ - q [20].*

A.4 Computación neuromórfica

El comportamiento humano es dependiente de un sofisticado arreglo de receptores sensoriales conectados a un órgano neuronal altamente flexible, el cerebro. Este constantemente se encuentra organizando la percepción de una amplia gama de señales sensoriales. En algunas ocasiones almacena estas señales para su uso a futuro y, en otras ocasiones, las transforma en acciones inmediatas. Todo esto se logra gracias a una red de células nerviosas interconectadas denominadas neuronas, las cuales son la unidad básica de procesamiento del cerebro[21]. Particularmente, el cerebro humano contiene alrededor de 10^{11} neuronas[21], las cuales pueden ser clasificadas en al menos mil tipos diferentes. Un punto clave de la organización del cerebro es que las células nerviosas, incluso con propiedades similares, pueden producir acciones

totalmente distintas, tan solo cambiando la forma en que se encuentren interconectadas entre sí.

Células individuales son capaces de organizar y transmitir señales. Estas señales entre algunas células interconectadas producen algún comportamiento y el comportamiento puede ser modificado al cambiar la forma en que células específicas son interconectadas[21]. Estas ideas pueden ser migradas hacia una red artificial de interconexiones para procesar una cierta señal y realizar alguna acción, a esta arquitectura de comunicación inspirada en el cerebro humano[22]. A este tipo de arquitectura artificial se le conoce como redes neuronales o redes neuromórficas[23], [24].

A.4.1 El sistema nervioso y circuitos biológicos

Típicamente una neurona tiene cuatro secciones morfológicamente definidas: el cuerpo de la célula, dendritas, axón y terminales presinápticas. Cada una de estas regiones tiene distintos papeles en la generación y en la transmisión de las señales para comunicarse con otras células nerviosas. El cuerpo celular o soma es el centro metabólico de la célula. Contiene el núcleo y otros componentes que brindan energía a la célula.

En el cuerpo celular generalmente convergen dos componentes de la célula nerviosa: algunas dendritas cortas y un axón largo (Fig A.7). Las dendritas se ramifican como árboles y son el principal medio para recibir las señales provenientes de otras células nerviosas[21]. El axón típicamente se extiende cierta distancia del cuerpo celular y lleva señales hacia otras neuronas, el axón puede llevar señales a lo largo de distancias desde 0.1 mm hasta un par de metros. Estas señales eléctricas son llamadas potencial de acción, son iniciadas en una región específica de activación cerca del origen del axón, desde donde las señales son propagadas sin verse distorsionadas a velocidades desde 1 a 100 m/s[21]. La amplitud de este potencial viajando a través del axón se conserva constante a 100 mV debido a que esta señal es un impulso de todo o nada, análogo a las señales digitales de unos y ceros[25], [26].

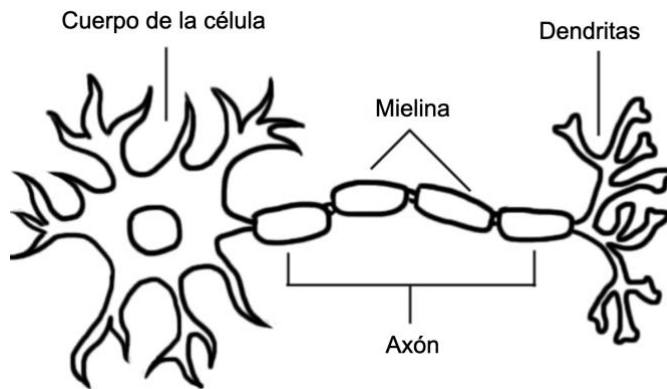


Figura A.7. Componentes de una célula nerviosa o neurona.

Los potenciales de acción son señales con las cuales el cerebro recibe, analiza y transmite información[23]. Estas señales son altamente categorizadas a través del sistema nervioso, incluso cuando son originadas de una amplia variedad de estímulos exteriores que inciden constantemente en nuestro cuerpo, desde luz hasta contacto físico con objetos[21]. Esto significa que incluso las señales que transmiten la información de la visión son idénticas a aquellas que acarrean información sobre olores o hasta el recuerdo de un trauma en el pasado[21]. Aquí aplica un principio clave de la función cerebral: la información transferida a través de un potencial de acción no es determinada por la forma de la señal misma sino del camino que esta señal toma a lo largo de la red de neuronas en el sistema nervioso[21]. El cerebro analiza e interpreta patrones de señales eléctricas recibidas y sus caminos, y a cambio, crea nuestras sensaciones de vista, tacto, gusto, sonido y olor.

En las terminales del axón, éste se divide en finas ramificaciones que contactan a otras neuronas en zonas especiales de comunicación llamadas sinapsis. La célula nerviosa que transmite una señal en la célula presináptica o terminal nerviosa. Las células presinápticas y postsinápticas son separadas por un reducido espacio (hendidura sináptica)[25]. El cual hace las veces de una válvula que permite o no el paso de cierta señal de acuerdo con el estado en que se encuentre, es aquí donde entra en acción el concepto de los memristores en la transmisión de señales en la sinapsis[25].

A.4.2 Transmisión sináptica

Salvo algunas excepciones, la sinapsis consiste en tres componentes principales: (1) la terminal del axón (como se ilustra en la Fig. A.7), (2) el espacio en donde se realiza la transmisión y (3) la terminal presináptica de la siguiente neurona. Los neurotransmisores y sinapsis (señales con las que se comunican las neuronas) pueden tener dos categorías: químicas o eléctricas. Las sinapsis eléctricas son aquellas donde la información entre neuronas se transmite por medio de diferencias de potencial, semejante al mecanismo de un memristor[27]. Dicho de otra forma, si una señal enviada por una neurona no alcanza el potencial umbral para permitir el paso de la corriente, entonces esta señal no será transmitida a la siguiente neurona[23]. En este caso es necesaria una especie de información previa sobre la señal que se desea enviar entre neuronas. A este fenómeno se le conoce como plasticidad neuronal, es decir, cuando el cerebro está “aprendiendo” las señales pueden tomar diferentes rutas, pero un evento puede ocasionar que una señal viaje por otro conjunto de neuronas, generando un camino de comunicación entre ellas y, como se discutió anteriormente, el cerebro interpreta estos patrones como información para llevar a cabo ciertas acciones que corresponden a nuestras experiencias.

A.4.3 Computación analógica y redes neuromórficas

Durante años, los sistemas de cómputo analógico determinaron el desarrollo tecnológico y científico de la humanidad, prediciendo un sinnúmero de fenómenos que a un humano hubiese costado mucho esfuerzo. Cuando los transistores fueron inventados, a mediados del siglo pasado, un *boom* en la era digital se desarrolló imponiendo la forma de manejo de datos, como se discute en el capítulo 1. Hoy en día, todos los ordenadores de uso comercial y doméstico son digitales. Pero a medida que la tecnología presenta avances y la inteligencia artificial comienza a permear en los dispositivos que usamos diariamente, los ordenadores analógicos comienzan a tener de nuevo un lugar en el desarrollo de tecnologías que solucionen los problemas que la computación digital tiene como dificultad.

The analog thing es un tipo de computadora analógica comercial de uso libre sin licencia[28]. Conectando cables de determinadas maneras de un puerto a otro,

esta puede ser programado para resolver toda una serie de ecuaciones diferenciales o simular modelos en la física. Al conectar una de sus salidas a un osciloscopio, es posible observar las gráficas obtenidas de dichas simulaciones y variar los parámetros necesarios con las perillas de control.

Lo que hace que este sea un ordenador analógico es que no hay ceros y unos, sino que un voltaje varía de acuerdo con la configuración que tenga al conectar ciertos puertos entre sí. El circuito eléctrico que se forme de las conexiones es un análogo para cierto problema físico. Esto permite que los procesos de cómputo se lleven a cabo mucho más rápido en comparación con una computadora digital, en la que se tienen que introducir los parámetros, constantes, las fórmulas y compilar un programa (sin mencionar cuando hay errores de sintaxis en la práctica real de la programación). Los ordenadores analógicos son dispositivos de computación potentes, y capaces de realizar una gran cantidad de cálculos rápidamente, además, no necesitan mucha energía para hacerlo.

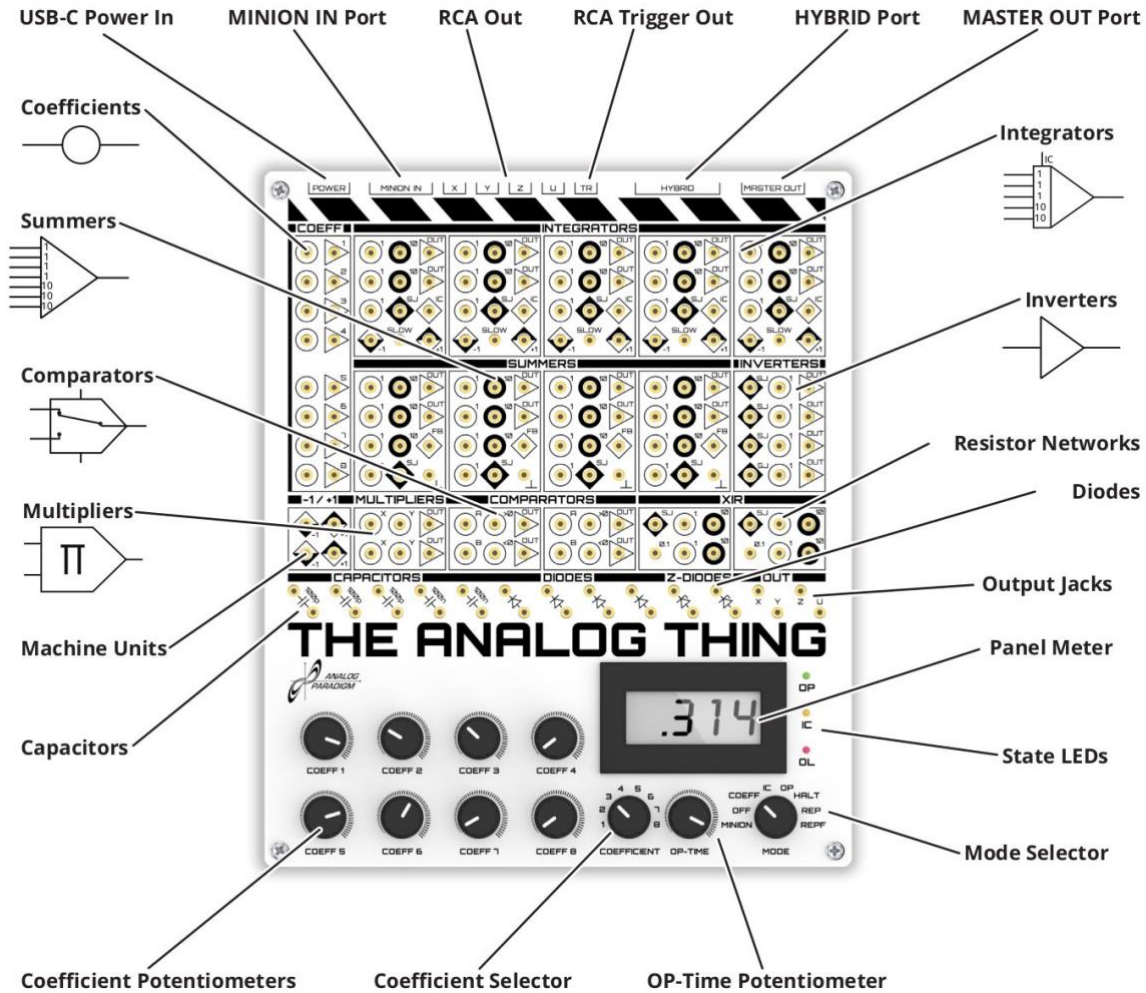


Figura A.8. ordenador analógico comercial [28].

En la computación digital se usan las compuertas lógicas mencionadas anteriormente y cada una de estas compuertas, está compuesta de cuatro transistores, lo que significaría que, si quieres sumar dos números de ocho bits, se requieren unos 50 transistores, mientras que con un ordenador analógico puedes sumar dos corrientes, simplemente conectando dos cables.

Pero los ordenadores analógicos también tienen sus desventajas. Por un lado, no son dispositivos multipropósito. Es decir, no hubiera sido posible escribir esta tesis en uno de ellos. Además, como las entradas y salidas son continuas, no es posible introducir valores exactos, como configurar un valor de resistencia en un potenciómetro. Los ordenadores analógicos son máquinas potentes, rápidas y

eficientes en términos de consumo de energía, pero también de un solo propósito, e inexactas.

Hoy en día, la inteligencia artificial es muy popular oír de ella, por sus altas expectativas en la solución de problemas en los que modelos de algoritmos comunes se quedan cortos. Una visión general de cómo funciona la inteligencia artificial es como un modelo básico del funcionamiento de las neuronas en el sistema nervioso de organismos vivos. Una neurona individual puede disparar o no una señal a otra neurona, por lo que su nivel de activación puede ser representado como un uno o un cero. Y como se mencionó anteriormente, la entrada a una neurona es la salida de otras neuronas, pero el peso que cada conexión tiene con respecto a otras conexiones entre las neuronas varía de acuerdo con un cierto propósito en específico, por lo que a cada una se le puede dar un valor diferente. Algunas conexiones excitan, tienen pesos positivos, mientras otras inhiben, tienen pesos negativos. La forma de averiguar si una neurona en particular se dispara, es tomar la activación de cada neurona de entrada, multiplicar por su peso, y luego sumarlos[29]. Si su suma es mayor que un número llamado sesgo o umbral, entonces la neurona se dispara, pero si es menor que eso, la neurona no se dispara[29]. Un ejemplo puede ser la simulación de un sistema de visión simple, donde se tienen cierto número de píxeles receptores de luz, por simplicidad digamos que solo pueden ser valores binarios entre blanco y negro. Entonces si una matriz de píxeles de 8×8 es presentada, las 64 neuronas receptoras captarán el valor de cada bit entre 0 para negro y 1 para blanco. Se puede entrenar estas neuronas para que la presencia de un círculo de píxeles blancos sea detectada por las neuronas de entrada, simplemente dándole un peso positivo a los bits que corresponden del círculo. Cada interconexión en redes neuromórficas corresponde a un memristor, donde de acuerdo con el voltaje de cambio de resistividad dará lugar a la conducción, es decir a comunicarse con otra neurona y así sucesivamente[23]. En la Fig. A.9 se ilustra una conexión entre neuronas representadas por círculos, cuando éstos se activan su tono es blanco, cabe mencionar que las conexiones entre las neuronas

son aleatorias, pero en la práctica podrían conectarse neuronas específicas para captar cierto tipo de respuesta[22].

Aunque estrictamente hablando, la activación debe ser 0 o 1 (blanco o negro), podemos dejar que tome cualquier valor entre 0 y 1. Todas estas neuronas están conectadas a una única neurona de salida, cada una a través de su propio peso ajustable. Así que para ver si la neurona de salida se dispara, se multiplica la activación de cada neurona por su peso, y se suman[29]. Esto es esencialmente un producto punto de valores vectoriales. Si la respuesta es mayor que el sesgo, la neurona se dispara, y si no, no.

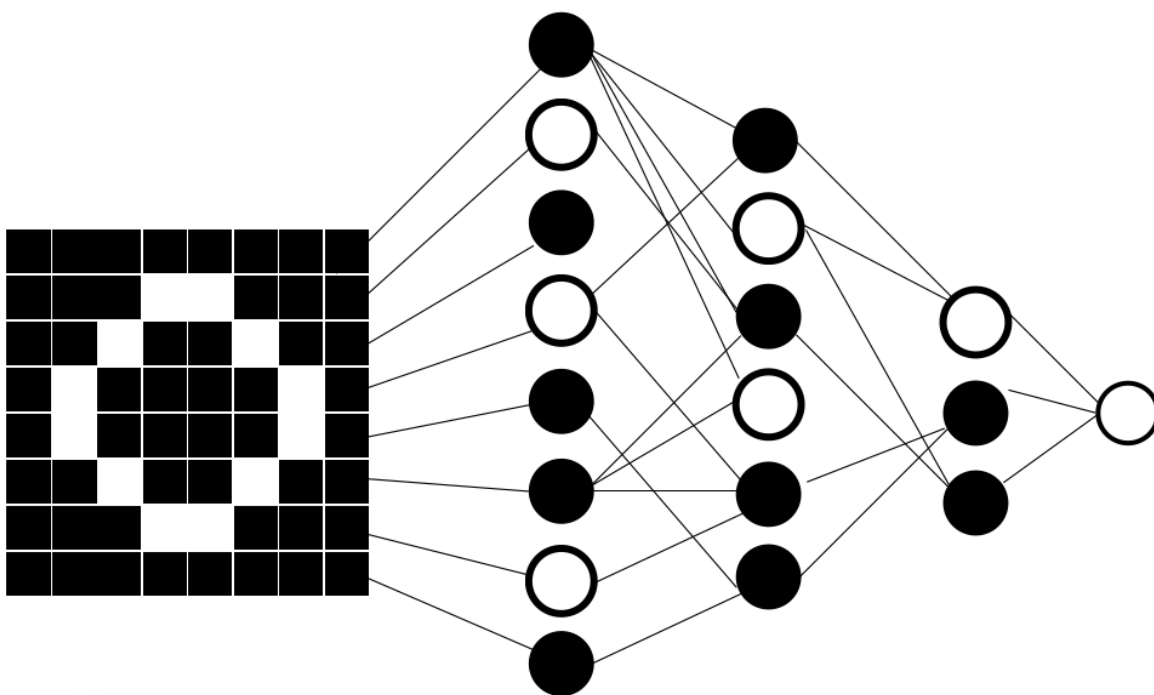


Figura A.9. Diseño de una red neuronal artificial. Cada conjunto de neuronas (círculos) está conectada con la capa anterior, la última correspondería al valor "1" o blanco si en los píxeles se presenta un círculo y "0" o negro si no hay un círculo en los píxeles de entrada.

Todo esto puede conducirnos a una pregunta más filosófica: si el comportamiento humano puede ser simulado a escala de laboratorio, y todas las señales pueden ser descritas por medio de interconexiones neuronales y transmisión de señales ¿de dónde viene la conciencia humana? El autor Benjamin Libet en su artículo titulado: *Do we have free will?*[30] Toma este concepto desde un punto de vista filosófico-experimental: "He adoptado un enfoque experimental de esta cuestión.

Los actos libremente voluntarios van precedidos de un cambio eléctrico específico en el cerebro (el "potencial de acción", PA) que comienza 550 ms antes del acto. Los sujetos humanos son conscientes de la intención de actuar 350-400 ms después del inicio del PA, pero 200 ms. antes del acto motor. El proceso volitivo se inicia, por tanto, de forma inconsciente. Pero la función consciente podría seguir controlando el resultado; puede vetar el acto. Por tanto, no se excluye el libre albedrío. Estas conclusiones limitan la visión de cómo puede operar el libre albedrío; no iniciaría un acto voluntario, pero podría controlar la realización del acto. Las conclusiones también afectan a la visión de la culpa y la responsabilidad. Pero la pregunta más profunda sigue siendo: ¿Están los actos libremente voluntarios sujetos a leyes macrodeterministas o pueden aparecer sin esas limitaciones, no determinados por leyes naturales y "verdaderamente libres"? Presentaré un punto de vista experimentalista sobre estos opuestos filosóficos fundamentales"[30].

Referencias

- [1] A. Singh, “Computer Organization - Control Unit and design,” *GeeksforGeeks*, Accessed: Feb. 25, 2023. [Online]. Available: <https://www.geeksforgeeks.org/computer-organization-control-unit-and-design/>
- [2] D. Patterson and J. Hennessy, *Computer Organization and Design: The Hardware/Software Interface*, 3a Ed. Elsevier, 2004.
- [3] S. K. Stephenson, “Ancient Computers,” Jun. 2012, Accessed: May 29, 2023. [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/1206.4349>
- [4] K. R. Parker and B. Davey, “Reflections on the History of Computing,” *Reflections on the History of Computing*, vol. 387, pp. 166–179, 2012, Accessed: May 29, 2023. [Online]. Available: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-3-642-33899-1>
- [5] “Mechanical computer - Wikipedia.” https://en.wikipedia.org/wiki/Mechanical_computer (accessed May 29, 2023).
- [6] Andrew. Hodges, “Alan Turing : the enigma,” 2014.
- [7] “Turing Machines Explained - Computerphile - YouTube.” <https://www.youtube.com/watch?v=dNRDvLACg5Q> (accessed May 29, 2023).
- [8] “Central processing unit - Wikipedia.” https://en.wikipedia.org/wiki/Central_processing_unit (accessed May 29, 2023).
- [9] “Processor design - Wikipedia.” https://en.wikipedia.org/wiki/Processor_design (accessed May 29, 2023).
- [10] S. S. (DePaul U. Epp, *Discrete Mathematics with Applications*, 4a ed. Richard Stratton, 2011.
- [11] A. Kandel, G. Langholz, and J. L. Mott, *Foundations Of Digital Logic Design*, 1a ed. World Scientific Publishing Company, 1998.
- [12] “Magnetic storage - Wikipedia.” https://en.wikipedia.org/wiki/Magnetic_storage (accessed May 29, 2023).
- [13] R. A. Serway and J. W. Jewett, *Physics for scientists and engineers, with modern physics*.
- [14] “Blu-ray - Wikipedia.” <https://en.wikipedia.org/wiki/Blu-ray> (accessed May 29, 2023).
- [15] F. Masuoka, M. Momodomi, Y. Iwata, and R. Shirota, “NEW ULTRA HIGH DENSITY EPROM AND FLASH EEPROM WITH NAND STRUCTURE CELL.,” *Tech Dig Int Electron Devices Meet*, pp. 552–555, 1987, doi: 10.1109/IEDM.1987.191485.
- [16] C. Kim *et al.*, “A 512Gb 3b/cell 64-stacked WL 3D V-NAND flash memory,” *Dig Tech Pap IEEE Int Solid State Circuits Conf*, vol. 60, pp. 202–203, Mar. 2017, doi: 10.1109/ISSCC.2017.7870331.

- [17] Y. Tarui, Y. Hayashi, and K. Nagai, “ELECTRICALLY REPROGRAMMABLE NONVOLATILE SEMICONDUCTOR MEMORY,” *IEEE J Solid-State Circuits*, vol. SC-7, no. 5, pp. 369–375, 1972, doi: 10.1109/JSSC.1972.1052895.
- [18] “Memristors: Devices, Models, and Applications”, doi: 10.1109/JPROC.2012.2190812.
- [19] E. M. Purcell and D. J. Morin, *Electricity and Magnetism*, 3rd ed. Cambridge University Press, 2013.
- [20] L. O. Chua, “Memristor—The Missing Circuit Element,” *IEEE Transactions on Circuit Theory*, vol. 18, no. 5, pp. 507–519, 1971, doi: 10.1109/TCT.1971.1083337.
- [21] “Principles of Neural Science, 6e | AccessNeurology | McGraw Hill Medical.” <https://neurology.mhmedical.com/book.aspx?bookID=3024> (accessed May 29, 2023).
- [22] X. Zhang and K. Long, “Improved Learning Experience Memristor Model and Application as Neural Network Synapse,” *IEEE Access*, vol. 7, pp. 15262–15271, 2019, doi: 10.1109/ACCESS.2019.2894634.
- [23] D. Ma, G. Wang, C. Han, Y. Shen, and Y. Liang, “A Memristive Neural Network Model with Associative Memory for Modeling Affections,” *IEEE Access*, vol. 6, pp. 61614–61622, 2018, doi: 10.1109/ACCESS.2018.2875433.
- [24] N. K. Upadhyay, H. Jiang, Z. Wang, S. Asapu, Q. Xia, and J. Joshua Yang, “Emerging Memory Devices for Neuromorphic Computing,” *Adv Mater Technol*, vol. 4, no. 4, Apr. 2019, doi: 10.1002/ADMT.201800589.
- [25] Y. Wu, X. Wang, W. D. Lu, and L. Chua, “Memristor, Hodgkin–Huxley, and Edge of Chaos,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 38, p. 383001, Sep. 2013, doi: 10.1088/0957-4484/24/38/383001.
- [26] L. Chua, “Resistance switching memories are memristors,” *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 102, no. 4, pp. 765–783, 2011, doi: 10.1007/s00339-011-6264-9.
- [27] M. P. Sah, H. Kim, and L. O. Chua, “Brains are made of memristors,” *IEEE Circuits and Systems Magazine*, vol. 14, no. 1, pp. 12–36, Mar. 2014, doi: 10.1109/MCAS.2013.2296414.
- [28] “THE ANALOG THING.” <https://the-analog-thing.org/> (accessed May 29, 2023).
- [29] “What are Neural Networks? | IBM.” <https://www.ibm.com/topics/neural-networks> (accessed May 29, 2023).
- [30] B. W. Libet, “Do we have free will?” 1999. Accessed: May 29, 2023. [Online]. Available: <https://philpapers.org/rec/LIBDWH>

Apéndice B: Circuitos Electrónicos y Mecanismos de Transporte de Carga

B.1 Fundamentos de Electromagnetismo y Componentes de un circuito

B.1.1 Corriente

Una corriente eléctrica se define como un flujo de portadores de carga eléctrica. Los portadores de dicha carga son partículas físicas como protones o electrones, los cuales pueden o no estar anclados a objetos más grandes, tales como átomos o moléculas. La naturaleza de los portadores de carga no será considerada como relevantes en esta sección sino las causantes del transporte de la carga neta a través de un medio. La corriente eléctrica que circula a través de un cable es la cantidad de portadores de carga que pasa a través de un punto fijo en el cable por unidad de tiempo siendo la definición de la unidad de ampere en el sistema internacional de unidades (SI) como 1 coulomb/segundo [1].

B.1.2 Campo Eléctrico

Un campo eléctrico es un campo de fuerza que rodea a un objeto cargado eléctricamente. Cuando otro objeto cargado interactúa con este campo, experimenta una fuerza que puede atraerlo o repelerlo, dependiendo de la polaridad de las cargas [2].

Los campos eléctricos son creados por cargas eléctricas. Cualquier objeto con carga eléctrica crea un campo eléctrico a su alrededor. La intensidad del campo eléctrico es proporcional a la cantidad de carga del objeto y a la distancia del objeto. La intensidad de un campo eléctrico se mide en volts por metro (V/m). Esta unidad representa la cantidad de energía potencial eléctrica que existe en un punto determinado del espacio. En otras palabras, describe la cantidad de trabajo que se necesitaría para mover una partícula cargada de un punto a otro dentro del campo.

B.1.3 Resistor

La resistencia es el elemento pasivo más básico en un circuito eléctrico. En 1827, el físico alemán George Ohm publicó un reporte que describía los resultados de uno de los primeros intentos por medir corrientes y voltajes. Además, en este reporte las describía en forma analítica. A pesar de que la relación entre corriente voltaje había sido descubierta antes por Henry Cavendish, a la ecuación que relaciona la corriente que pasa a través de un conductor le llamamos la *ley de Ohm* [3]. Esta ley afirma que el voltaje a través de materiales conductores es directamente proporcional a la corriente que fluye a través del material, o bien:

$$V = RI \tag{B.1}$$

Donde V es voltaje o tensión eléctrica, I es la corriente y la constante de proporcionalidad R es denominada la resistencia cuyas unidades son ohms, que equivale a 1 V/A; tradicionalmente la resistencia de un conductor es abreviada con la letra griega Omega (Ω).

Si se dibuja esta expresión en una gráfica de V contra I –también denominada curva I-V –, se obtiene una recta que pasa por el origen y cuyo valor de la pendiente de la curva I-V es R . Si de esta misma gráfica se calcula el área bajo la curva podemos encontrar la potencia consumida por una resistencia de acuerdo con el voltaje aplicado, tomando en cuenta que para las unidades del S.I.: $1 \text{ V} \cdot \text{A} = 1 \text{ W}$.

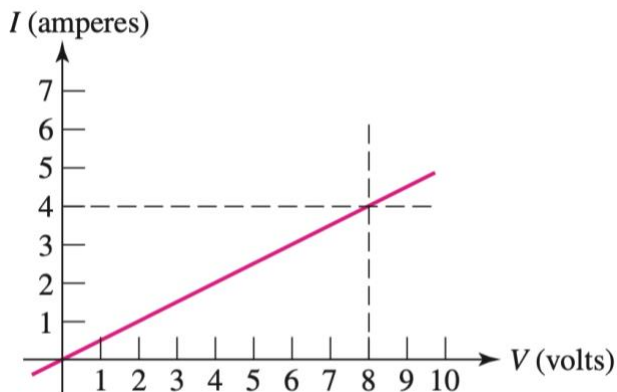


Figura B.1. Respuesta eléctrica de un voltaje aplicado (eje de la abscisa) y la corriente (eje ordenado) en un resistor.

Adicionalmente al valor de resistencia, los circuitos electrónicos que manejan voltajes variables, es necesaria medir la impedancia. La impedancia es una medida de la oposición que un circuito eléctrico ofrece al flujo de una corriente alterna (CA). Es una magnitud compleja que incluye tanto la resistencia como la reactancia. La resistencia es la parte de la impedancia que se opone al flujo de corriente en un circuito, mientras que la reactancia es la parte de la impedancia que surge debido a los efectos de la capacitancia y la inductancia en el circuito.

La impedancia se mide normalmente en unidades de ohmios y se representa con el símbolo Z . Es un parámetro crucial en los circuitos electrónicos porque determina la cantidad de corriente que circula por el circuito para una tensión de entrada dada. Un circuito de alta impedancia permitirá que fluya menos corriente para una tensión dada, mientras que un circuito de baja impedancia permitirá que fluya más corriente.

B.1.4 Capacitor

Un capacitor o condensador es otro componente fundamental de la electrónica que se utiliza para almacenar y liberar energía eléctrica. Consta de dos placas conductoras separadas por un material dieléctrico, como el aire, un aislante con alta constante dieléctrica o el plástico. Las placas pueden ser metálicas, de materiales grafito o de polímeros conductores.

Cuando se aplica un voltaje a través de las placas de un condensador, se crea un campo eléctrico entre ellas, haciendo que los electrones se acumulen en una placa y salgan de la otra placa dejándola con su correspondiente carga positiva. Esta separación de cargas crea una energía potencial eléctrica en el condensador.

La cantidad de energía eléctrica que puede almacenarse en un condensador depende de su capacitancia, que es una medida de la cantidad de carga que puede almacenarse por unidad de voltaje. La capacitancia viene determinada por el tamaño y la separación de las placas, así como por el tipo de material dieléctrico utilizado [1].

La ecuación B.2 define la capacitancia de un condensador:

$$C = \frac{Q}{V} \tag{B.2}$$

Donde C es la capacitancia en faradios (F), Q es la carga almacenada en cada placa del condensador en unidades de coulomb (C), y V es la diferencia de voltaje entre las placas en volts (V).

Esta ecuación muestra que la capacidad es directamente proporcional a la cantidad de carga que puede almacenarse en cada placa del condensador e inversamente proporcional a la diferencia de tensión entre las placas. En otras palabras, un condensador con una capacitancia mayor puede almacenar más carga para una diferencia de tensión dada entre sus placas, mientras que uno con una capacitancia menor almacenará menos carga.

Los condensadores se utilizan en una gran variedad de aplicaciones electrónicas, como filtros, osciladores y fuentes de alimentación. También pueden utilizarse para suavizar las fluctuaciones de tensión en circuitos electrónicos, para almacenar energía en cámaras con flash y como almacenamiento de energía en vehículos híbridos y eléctricos.

B.1.5 Inductor

Un inductor es un componente electrónico pasivo que almacena energía en un campo magnético cuando circula corriente a través de él. Suele estar formado por una bobina de alambre conductor, a menudo enrollada alrededor de un núcleo de material magnético.

Cuando una corriente eléctrica fluye a través de un inductor, se crea un campo magnético alrededor de la bobina. Este campo magnético almacena energía, que puede liberarse cuando cambia la corriente que pasa por el inductor. El inductor resiste los cambios en la corriente que circula por él, de forma similar a como un condensador resiste los cambios de tensión [4].

La cantidad de energía que puede almacenarse en un inductor es proporcional a la corriente que circula por él y al número de vueltas de la bobina. La inductancia de un inductor es una medida de su capacidad para almacenar energía en un campo magnético y se mide en henrys (H).

La función matemática característica que define el comportamiento de un inductor en un circuito eléctrico es la mostrada en la ecuación B.3.

$$V = L \left(\frac{dI}{dt} \right) \tag{B.3}$$

donde V es la tensión a través del inductor, L es la inductancia del inductor y $\frac{dI}{dt}$ es la velocidad de cambio de la corriente a través del inductor.

Esta ecuación muestra que la tensión a través de un inductor es proporcional a la velocidad de cambio de la corriente que lo atraviesa. Si la corriente cambia rápidamente, se inducirá un alto voltaje a través del inductor, mientras que un cambio más lento en la corriente inducirá un voltaje más bajo.

Los inductores se utilizan en diversas aplicaciones electrónicas, como filtros, osciladores y fuentes de alimentación. También pueden utilizarse en combinación con condensadores para crear circuitos resonantes, que se emplean en radiodifusión y televisión.

B.1.6 Memristor

Un memristor es un componente electrónico pasivo de dos terminales cuya resistencia cambia en función de la carga eléctrica que ha circulado por él en el pasado. En otras palabras, un memristor tiene memoria de la cantidad de carga que ha pasado por él, y su resistencia cambia en función de la dirección y magnitud de esta carga.

El comportamiento de un memristor se define por la ecuación B.4.

$$V = M(q) \cdot I \tag{B.4}$$

donde V es la tensión a través del memristor, I es la corriente que circula por él y $M(q)$ es la función de memristancia, que depende de la cantidad de carga eléctrica que ha pasado por el memristor en el pasado (q).

La función de memristancia $M(q)$ es una función no lineal que determina la resistencia del memristor en función de la cantidad de carga que ha pasado por él.

La ecuación característica muestra que el comportamiento de un memristor es similar al de una resistencia, con la resistencia dependiendo de la corriente que fluye a través de él. Sin embargo, a diferencia de una resistencia, la memristancia de un memristor cambia en función de la cantidad de carga que ha pasado por él en el pasado [5]. Esto confiere a los memristores una propiedad de memoria única que puede utilizarse en aplicaciones como el almacenamiento de datos y la computación neuromórfica.

Los memristores son un tipo relativamente nuevo de componente electrónico y aún se están desarrollando para aplicaciones prácticas. Sin embargo, su potencial para revolucionar el campo de la electrónica ha despertado un gran interés en la investigación, y se consideran una tecnología prometedora para el futuro de la informática [4].

B.1.7 Amplificadores operacionales

Un amplificador operacional (en inglés comúnmente conocido como *op-amp*) es un amplificador electrónico de alta ganancia que amplifica la diferencia entre dos voltajes de entrada. Se suele utilizar en circuitos electrónicos para realizar diversas operaciones matemáticas, tales como sumas, restas, diferenciaciones e integraciones [2].

Los amplificadores operacionales tienen una impedancia de entrada muy alta y una impedancia de salida muy baja —no permiten el flujo de corriente hacia sus

entradas, pero corriente si fluye por la salida—, lo que los hace adecuados para su uso en muchas aplicaciones diferentes. Suelen utilizarse como amplificadores de señales, amplificadores de corriente y en circuitos de acondicionamiento de señales.

Los amplificadores operacionales suelen integrarse en sistemas electrónicos más grandes para realizar tareas específicas, como controlar motores, regular fuentes de alimentación o filtrar señales. Se utilizan ampliamente en aplicaciones como amplificadores de audio, amplificadores de instrumentación y filtros activos.

Para entender circuitos que contienen amplificadores operacionales dos simples reglas son aplicadas:

1. La corriente no fluye hacia las entradas del amplificador.
2. El amplificador siempre tratará de que la diferencia de potencial entre las dos entradas sea la misma cuando se conecta su salida hacia alguna de sus entradas, a esta configuración se le conoce como retroalimentación.

Veamos entonces la configuración más simple posible en un amplificador operacional, es decir, no contiene componentes externos solo la salida conectada a la entrada inversora. Alimentamos el voltaje o señal en la entrada positiva no inversora. Haciendo uso de las dos reglas de amplificadores operacionales es posible analizar este circuito. Debido a que los amplificadores operacionales pueden amplificar tanto señales DC como AC, analicemos el circuito de la figura alimentando 1 V DC en la entrada no inversora. La regla número dos siempre se aplica cuando se tiene realimentación en un circuito de amplificador operacional, es decir, que la salida se conecta en cierta manera a alguna de las entradas, entonces, el amplificador trata de mantener sus dos voltajes de entrada idénticos. De esta manera, el voltaje de la entrada inversora va a ser igual al voltaje del pin de salida para conseguir que la entrada coincida. Una vez que tenemos 1V en la salida, por medio del cable se obtiene 1 V en la entrada inversora. A este circuito se le conoce en inglés como *buffer* [6], cuya traducción puede interpretarse como *amortiguador*; este circuito no es un amplificador porque no hay ganancia, sino que permite trasladar una señal desde la entrada del amplificador hacia su salida, debido a la

primera regla que nos dice que la corriente no fluye hacia el amplificador, y con ello aislar o *amortiguar* eléctricamente una señal hacia otra parte del circuito.

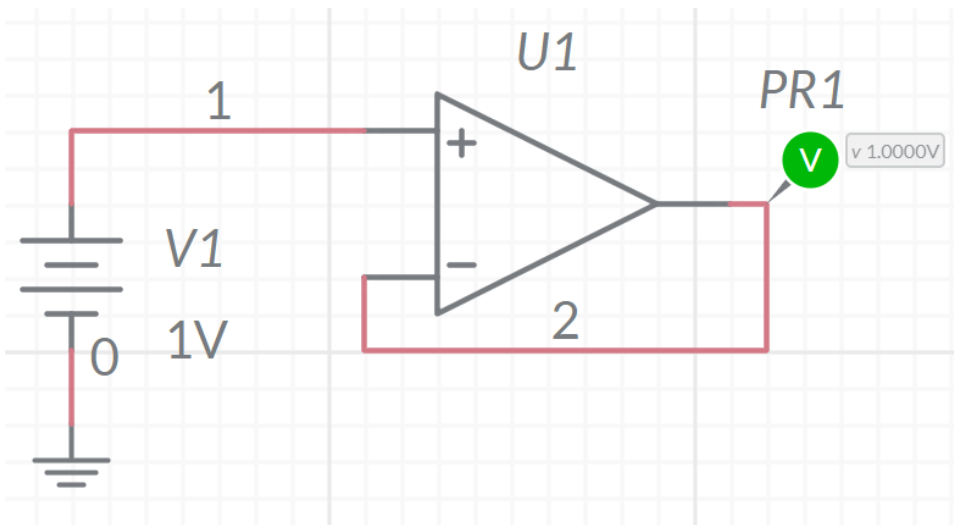


Figura B.2. Diagrama esquemático de circuito buffer utilizando retroalimentación negativa en un amplificador operacional.

B.2 Mediciones de corriente-voltaje

En electrónica, la caracterización eléctrica consiste en analizar el desempeño de un circuito o un elemento del circuito (resistores, capacitores, inductores, etc.) tras aplicar un parámetro, medir alguna propiedad de interés, como puede ser, aplicar un voltaje y medir la corriente, o viceversa, controlar la corriente y medir la caída de tensión (voltaje) entre un punto del circuito hacia otro [2]. Realizar este tipo de mediciones nos permiten medir propiedades de los elementos del circuito, como en el caso de una resistencia, aplicar un voltaje variable y calcular la pendiente de la recta generada al medir la corriente nos entregará el valor de resistencia.

Diversos instrumentos electrónicos pueden ser utilizados para llevar a cabo tareas específicas de medición, entre los más sencillos y utilizados es el multímetro, o más específicamente el multímetro digital. Por medio de dos electrodos, esta herramienta permite medir corriente, voltaje y resistencia, entre otras propiedades de acuerdo con su configuración y la forma en la que se conecte en un circuito.

Una unidad de medición-fuente (Source Measurement-SMU, por sus siglas en inglés), es un instrumento que combina una fuente de voltaje (o corriente) y un multímetro digital en un solo aparato. Es comúnmente utilizado en el análisis y caracterización de semiconductores y como instrumento de medición general en electrónica debido a su capacidad de proveer un voltaje o una corriente hacia sus electrodos y, simultáneamente, medir la corriente o voltaje resultante. También es capaz de medir resistencia, capacitancia y otras propiedades eléctricas, así como obtener las curvas I-V de un dispositivo por medio de una conexión hacia una computadora [7].

Al igual que el SMU, un potencióstato es un instrumento que es capaz de fungir como fuente de voltaje mientras simultáneamente realiza la medición de la corriente. Sin embargo, el potencióstato no es capaz de actuar como fuente de corriente, dicho dispositivo lleva otro nombre, conocido comúnmente como galvanostato. El galvanostato realiza la operación inversa a un potencióstato, es decir, actúa como fuente de corriente mientras se realiza la medición de voltaje.

Generalmente, el potencióstato es un instrumento especializado en electroquímica, porque permite realizar mediciones de reacciones oxido-reducción por medio de la aplicación de campos eléctricos [8]. El uso de este instrumento es de primordial importancia en el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía, tales como baterías o capacitores. Cuando se combina junto con un galvanostato, se obtiene un poderoso instrumento de caracterización electroquímica de materiales, puesto que, de acuerdo con la configuración deseada, es posible realizar mediciones de electrónicas de casi cualquier tipo de dispositivo. Debido a que un SMU conjunta las capacidades de un potencióstato y de un galvanostato, con este dispositivo es posible realizar las mismas mediciones, con la desventaja que un SMU generalmente es mucho más costoso que un potencióstato/galvanostato por su habilidad de realizar mediciones más precisas y tener un mayor rango de voltajes-corrientes a los que se puede trabajar [7].

Esquemáticamente, un potencióstato es también más simple, ya que éste utiliza las propiedades de los amplificadores operacionales para mantener y controlar el

voltaje entre dos electrodos [9], mientras que un tercer electrodo se utiliza para medir la corriente que fluye a través de los dos primeros electrodos.

Se construyó un circuito como se muestra en la Fig. B.3, donde la entrada del primer amplificador operacional proviene de una salida analógica de un microcontrolador Arduino que se controla a través de una interfaz creada en LabVIEW. La salida analógica de Arduino es una señal de modulación de ancho de pulso (PWM) donde el control de voltaje se logra a través de un ciclo de trabajo. En una señal PWM, el ciclo de trabajo representa la relación entre el tiempo de encendido y el período total de la señal. El tiempo de conexión es la duración cuando la señal está a un nivel de tensión alto, mientras que el tiempo de desconexión es la duración cuando la señal está a un nivel de tensión bajo. El ciclo de trabajo se expresa como un porcentaje o una fracción y determina el nivel medio de tensión de la señal.

Por ejemplo, si una señal PWM tiene un ciclo de trabajo del 50%, la señal estará a un nivel de tensión alto durante la mitad del periodo y a un nivel de tensión bajo durante la otra mitad del periodo. El resultado es un nivel de tensión medio que es la mitad del nivel de tensión máximo de la señal.

Las señales PWM suelen ser generadas por microcontroladores u otros dispositivos digitales mediante temporizadores y comparadores. A menudo se utilizan junto con filtros de paso bajo para obtener un nivel de tensión analógico estable y suave que puede utilizarse para controlar diversos componentes electrónicos.

Una señal PWM puede convertirse en una señal analógica mediante un filtro de pasa bajos. Un filtro de pasa bajos es un tipo de circuito electrónico que permite el paso de señales de baja frecuencia mientras atenúa las señales de alta frecuencia.

Cuando se hace pasar una señal PWM a través de un filtro de pasa bajos, se eliminan los componentes de alta frecuencia de la señal, y la salida resultante es una señal analógica continua y suavizada que varía en proporción al ciclo de trabajo de la señal PWM original.

La frecuencia de corte del filtro pasa bajo determina la cantidad de componentes de alta frecuencia que se eliminan. Una frecuencia de corte baja permite que pasen más componentes de alta frecuencia, dando como resultado una señal que cambia

más rápidamente en respuesta a los cambios en el ciclo de trabajo de la señal PWM. Una frecuencia de corte más alta, por otro lado, resulta en una respuesta más lenta a los cambios en el ciclo de trabajo de la señal PWM.

Conectando una impedancia entre el contraelectrodo y el electrodo de referencia, el primer amplificador se retroalimenta a través del segundo amplificador conectado en modo seguidor de voltaje. Esto asegura que el electrodo de referencia tiene la tensión de entrada, y el contraelectrodo suministra la corriente necesaria para mantener esta diferencia de potencial. Además, el electrodo de trabajo está conectado a un tercer amplificador operacional que tiene una configuración de realimentación de seguidor de corriente.

Esto significa que la corriente que fluye a través del electrodo de trabajo es directamente proporcional al valor de la resistencia conectada entre la entrada inversora y la salida a través de la ley de Ohm (ecuación B.1).

Un cuarto amplificador operacional está conectado en configuración de seguidor de tensión como protección para la placa Arduino. En general, el potenciómetro funciona controlando el voltaje entre dos electrodos mientras mide la corriente que fluye a través de ellos.

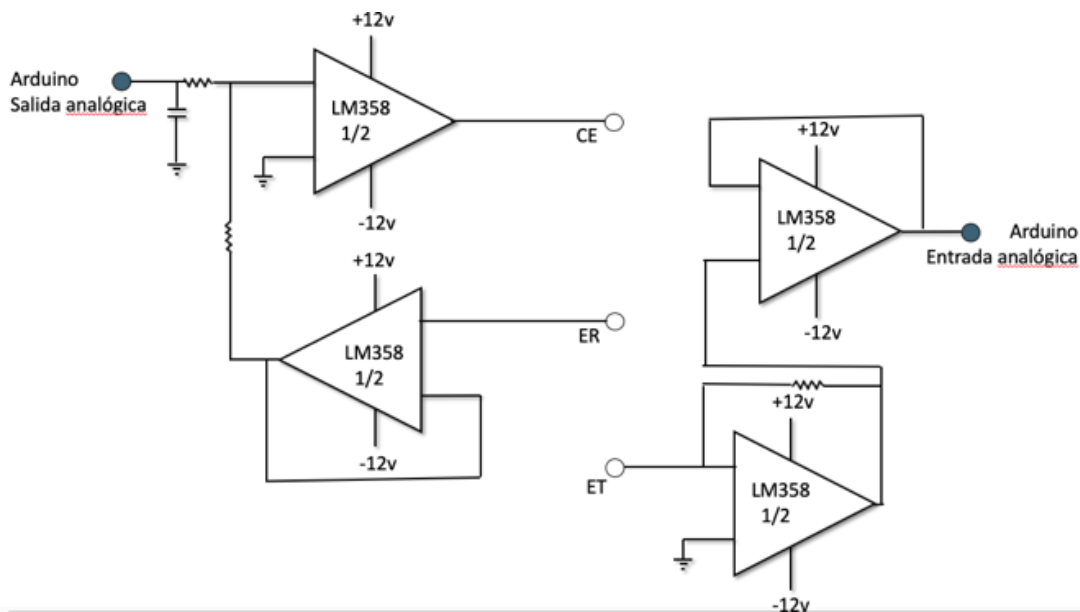


Figura B.3. Diagrama esquemático de potenciómetro construido para la medición y caracterización de dispositivos electrónicos.

B.3 Modelos de transporte de carga

B.3.1 Transporte óhmico

Como se mencionó previamente, la ley de Ohm describe la proporcionalidad de la corriente que fluye en un conductor y el voltaje aplicado como lo describe la ecuación B.1. Esta descripción funciona bien cuando se piensa en electrones viajando a través de un alambre conductor, pero los materiales tridimensionales requieren un concepto más amplio para entender el flujo de portadores de carga. La densidad de corriente es una cantidad física vectorial cuya magnitud se define como la cantidad de corriente eléctrica I que pasa a través de una unidad de área de sección transversal A [3]. En conductores de estado sólido, el transporte óhmico ocurre cuando el tiempo de relajación en el movimiento de portadores de carga es mucho menor que el tiempo de relajación debido a la dispersión con impurezas o defectos en el material. En este régimen, las cargas son capaces de moverse libremente a través del material sin experimentar atrapamiento, lo que resulta en un comportamiento de transporte lineal entre el campo aplicado y la corriente generada, i.e., la respuesta lineal obtenida en el gráfico de corriente vs voltaje; si ambos ejes se grafican logarítmicamente, la respuesta seguirá siendo lineal, i.e.:

$$\ln(I) \propto \ln(V) \tag{B.5}$$

B.3.2 Barrera Schottky

En la interfaz de un contacto eléctrico entre un metal y un semiconductor, una barrera de potencial es creada por la diferencia entre la energía necesaria para extraer un electrón del material, denominada función trabajo de ambos materiales. Esta barrera previene el flujo de electrones –o portadores de carga– desde el metal hacia el material semiconductor debido que, la función trabajo del semiconductor es mayor.

De manera general, cualquier diferencia de función trabajo entre la unión de dos materiales puede generar este efecto. Sin embargo, cuando se trata de la unión entre dos metales, la diferencia energética entre ambos materiales suele ser

relativamente pequeña como se muestra en la tabla B.1. Aunado a ello, si se considera la contribución del efecto túnel, es muy probable que los electrones puedan cruzar libremente la barrera. En cambio, si la diferencia de función trabajo entre ambos materiales es muy grande, el contacto se vuelve rectificador, es decir, solo fluye corriente en una dirección.

Material	Función trabajo (eV)
Al	4.28
Ti	4.33
Au	5.1
ITO	4.7

Tabla B.1. Valores de función trabajo para algunos materiales.

B.3.3 Emisión Schottky

Los procesos de emisión termoiónica son mecanismos de liberación de cargas de un material por medio de la energía térmica que un material puede ganar, cuando el campo eléctrico aplicado genera una corriente que permite el calentamiento del material.

El mecanismo de emisión Schottky se basa en este concepto, donde una barrera Schottky puede ser suprimida cuando un campo eléctrico lo suficientemente elevado se aplica en el inyector de portadores de carga (electrodo).

En el caso de la unión entre metal-semiconductor, el mecanismo de emisión Schottky ocurre cuando el campo eléctrico en la interfaz de la unión de dos materiales es lo suficiente grande para que los electrones pasen la barrera de potencial creada por la diferencia entre sus energías de función trabajo.

La densidad de corriente en el mecanismo de emisión Schottky está dada por la ecuación de Richardson-Dushman [10]

$$J = AT^2 \exp \left[-\frac{q(\phi - \sqrt{qV/4\pi\epsilon d})}{k_B T} \right] \quad (\text{B.6})$$

Donde J es la densidad de corriente, A es la constante de Richardson, T es la temperatura, q es la carga del electrón, ϕ es la altura de la barrera Schottky, V es el voltaje aplicado, ϵ es la constante dieléctrica del material y k_B es la constante de Boltzmann.

La constante de Richardson A es una constante específica del material que depende de la masa efectiva de los electrones dentro del material. Su valor es normalmente del orden de $\sim 10^6 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$ para metales.

El campo eléctrico aplicado depende indirectamente en la ecuación de Richardson-Dushman, debido a su efecto en la modulación de la barrera Schottky al producir cambios en la energía de la función trabajo cuando se aplica un campo eléctrico en una molécula. Este fenómeno fue descrito por Johannes Stark en 1913 [11]. A medida que el campo eléctrico se incrementa, la altura de la barrera disminuye debido al efecto Stark. Esto resulta en un incremento en la densidad de corriente de la emisión Schottky, dando lugar a la proporcionalidad de la ecuación B.8 [12].

$$J \propto e^{\sqrt{V}}$$
(B.7)

$$\ln(I) \propto \sqrt{V}$$
(B.8)

B.3.4 Corriente limitada por carga espacial

También denominada SCLC (Space Charge-Limited Current-SCLC, por sus siglas en inglés), es el fenómeno que describe el movimiento de cargas a través de un material cuando portadores de carga son inyectados a un material en bulto de tal manera que comienza a existir un desbalance entre las cargas inyectadas y las cargas ya existentes en el material. El flujo de corriente en SCLC es entonces modulado por el exceso de acumulación de carga en el material. Este comportamiento es descrito por la ley de Child-Langmuir [13]:

$$J \propto \frac{E^2}{d^3} \mu^2$$

(B.9)

Donde J es la densidad de corriente, E , es el campo eléctrico aplicado, d es la distancia entre electrodos y μ es la movilidad efectiva de los portadores de carga, ya sean electrones, huecos o iones.

El factor μ es una medida de la facilidad con la que los portadores de carga se mueven a través del material y toma en cuenta los procesos de dispersión y atrapamiento de las cargas dentro del material. La dispersión de portadores de carga ocurre cuando estos portadores colisionan con impurezas o defectos en la red cristalina del material, causando pérdidas de energía y cambios de dirección. En el caso de materiales anisotrópicos, incluso se puede observar una diferencia en el efecto de movilidad cuando el campo se aplica en diferentes direcciones. Para la descripción de este mecanismo de transporte también es importante considerar la masa efectiva de los portadores de carga a través del material en cuestión, puesto que la definición newtoniana de la masa inercial es «*la resistencia de un objeto a ser acelerado*» [14]. En este caso, el concepto de masa efectiva no difiere mucho de la idea que Newton definió para la masa inercial; cuando un campo eléctrico es aplicado. Las cargas solo pueden ocupar ciertos valores de energía cuantizados, si niveles de energía están libres, entonces las cargas se mueven con mayor libertad, es decir, pueden ser *aceleradas* con facilidad. Cuando una mayor cantidad de cargas ocupan más niveles de energía permitidos en el material, las cargas no pueden moverse libremente.

Cuando la corriente se limita por SCLC, la densidad de corriente se incrementa conforme a la magnitud del campo eléctrico hasta que se llega a un valor de saturación, después del cual la densidad de corriente se mantiene constante. La densidad de corriente de saturación depende de las propiedades mismas del material, de la cantidad de portadores de carga inyectados previamente y, por supuesto, de la masa efectiva de estos portadores de carga.

La corriente eléctrica obtenida en este efecto se encuentra gobernada por la dependencia al cuadrado del campo aplicado, por lo que un material cuyo transporte

sea modulado por este modelo tendrá una respuesta lineal en una gráfica I vs V^2 por la proporcionalidad derivada de la ley de Child-Langmuir:

$$I \propto V^2 \tag{B.10}$$

B.3.5 Poole-Frenkel

El efecto Poole-Frenkel es un tipo de emisión de campo en el cual electrones son emitidos de un material debido a un campo eléctrico externo. Este mecanismo es observado principalmente cuando el campo es lo suficientemente fuerte para crear distorsiones localizadas en la estructura electrónica del material [15]. Esta distorsión de la estructura electrónica promueve una reducción en la energía requerida para que los electrones escapen del material, resultando en un aumento en la conductividad del material.

El efecto Poole-Frenkel puede conducir a un rompimiento en materiales dieléctricos, cuando el campo aplicado es lo suficientemente fuerte para causar distorsiones significativas en la estructura electrónica del material. Esto puede conducir al fenómeno denominado «*ionización térmica reforzada por el campo*», donde los electrones que se han emitido por el material pueden colisionar con otros átomos o moléculas, resultando en la creación de pares electrón hueco. Esto a su vez promueve la creación de excitones.

Un excitón es formado por el enlace de un electrón y un hueco, el cual es creado como resultado de una perturbación externa tal como la absorción de un fotón o la aplicación de un campo eléctrico aplicado [1]. En el contexto de la emisión Poole-Frenkel, la aplicación del campo eléctrico puede crear pares electrón hueco al promover electrones de la capa de valencia hacia la capa de conducción, dejando huecos en la banda de valencia los cuales pueden interaccionar con electrones permaneciendo en la banda de valencia para formar excitones. La disociación de estos excitones puede conllevar a un incremento en el número de portadores de carga libres en el material. Esto permite un aumento en la conductividad del

material, en presencia de un campo eléctrico fuerte. Estos portadores libres pueden ser acelerados y contribuir a la ionización térmica reforzada por el campo.

Por lo tanto, mientras que el proceso inicial en el efecto Poole-Frenkel es la creación de excitones. La disociación de estos hacia electrones y huecos libres es lo que ultimadamente lidera el incremento de portadores de carga libres en el material resultando en un aumento en la conductividad.

La detección de la conducción por el efecto Poole-Frenkel es comúnmente estudiando la pendiente de la gráfica del logaritmo de la corriente dividida entre el campo aplicado ($\ln(J/E)$) contra la raíz cuadrada del campo aplicado (\sqrt{E}). La idea de este diagrama se origina de la expresión de Poole-Frenkel para la densidad de corriente [10], [12]

$$J \propto E \exp\left(\frac{-q(\phi - \sqrt{qE/(\pi\epsilon)})}{K_B T}\right) \quad (\text{B.11})$$

Donde al despejar y considerando el campo aplicado como el voltaje y la densidad de corriente como la corriente, se obtiene la proporcionalidad:

$$\ln\left(\frac{I}{V}\right) \propto \sqrt{V} \quad (\text{B.12})$$

Referencias

- [1] E. M. Purcell and D. J. Morin, *Electricity and Magnetism*, 3rd ed. Cambridge University Press, 2013.
- [2] W.-K. Chen, *The Electrical Engineering Handbook*, 1a ed. Elsevier Academic Press, 2005.
- [3] R. A. Serway and J. W. Jewett, *Physics for scientists and engineers, with modern physics*.

- [4] “Nonlinear Electronic Circuits,” *Chaos*, pp. 211–230, Dec. 2008, doi: 10.1007/978-3-540-74867-0_10.
- [5] Y. Wu, X. Wang, W. D. Lu, and L. Chua, “Memristor, Hodgkin–Huxley, and Edge of Chaos,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 38, p. 383001, Sep. 2013, doi: 10.1088/0957-4484/24/38/383001.
- [6] “EEVblog #600 - OpAmps Tutorial - What is an Operational Amplifier? - YouTube.” <https://www.youtube.com/watch?v=7FYHt5XviKc&t=585s> (accessed Apr. 19, 2023).
- [7] “Keithley Source Measure Units | Tektronix.” <https://www.tek.com/en/products/keithley/source-measure-units> (accessed Apr. 19, 2023).
- [8] C. G. Zoski, “Handbook of Electrochemistry,” *Handbook of Electrochemistry*, pp. 1–892, Jan. 2007, doi: 10.1016/B978-0-444-51958-0.X5000-9.
- [9] A. W. Colburn, K. J. Levey, D. O’Hare, and J. V. Macpherson, “Lifting the lid on the potentiostat: a beginner’s guide to understanding electrochemical circuitry and practical operation,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 23, no. 14, pp. 8100–8117, Apr. 2021, doi: 10.1039/D1CP00661D.
- [10] S. Cho *et al.*, “Self-assembled oxide films with tailored nanoscale ionic and electronic channels for controlled resistive switching,” *Nature Communications* 2016 7:1, vol. 7, no. 1, pp. 1–10, Aug. 2016, doi: 10.1038/ncomms12373.
- [11] J. Stark, “Observation of the Separation of Spectral Lines by an Electric Field,” *Nature* 1913 92:2301, vol. 92, no. 2301, pp. 401–401, Dec. 1913, doi: 10.1038/092401b0.
- [12] S. Munjal and N. Khare, “Valence Change Bipolar Resistive Switching Accompanied With Magnetization Switching in CoFe₂O₄ Thin Film,” *Scientific Reports* 2017 7:1, vol. 7, no. 1, pp. 1–10, Sep. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-12579-x.
- [13] A. Rose, “Space-Charge-Limited Currents in Solids,” *Physical Review*, vol. 97, no. 6, p. 1538, Mar. 1955, doi: 10.1103/PhysRev.97.1538.

- [14] I. 1643-1727 Newton, *Mathematical principles of natural philosophy*, 2. ed. in Great books of the Western world. Chicago; London: Encyclopaedia Britannica, 1990.
- [15] J. Frenkel, "On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semiconductors," *Physical Review*, vol. 54, no. 8, p. 647, Oct. 1938, doi: 10.1103/PhysRev.54.647.



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

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

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

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

Received: 29 October 2021

Accepted: 9 May 2022

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2022

ABSTRACT

Non-volatile organic memory devices were fabricated using polystyrene sulfonate (PSS) + nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes (NCNTs) composites on glass and PET substrates. The organic memory devices showed different electrical properties depending on the NCNTs concentrations in the PSS matrix and the bottom electrode material. The Al/PSS + NCNTs/Al devices presented WORM-like behavior at low NCNTs concentrations (0.3 wt%). If the NCNTs concentration is 1 wt%, the devices showed rewritable memory behavior. This memory behavior is based on charge trapping/detrapping processes. While with a 3 wt% of NCNTs concentration, their rewritable behavior is related to the generation of oxygen vacancies (V_O) in the thin layer of native Al oxide (AlO_x) on the bottom electrode during the first voltage sweep. The ITO/PSS + NCNTs/Al devices with NCNTs concentrations ≤ 1 wt% showed a rewritable behavior, whose electrical bistability is based on the charge trapping/detrapping mechanism; while those fabricated with 3 wt% NCNTs concentration presented an ohmic behavior. The memory devices with Al as the bottom electrode can show physical deformations (bubbles) on the top electrode, when oxygen vacancies are generated due to electro-reduction of the AlO_x layer, while devices with ITO as the bottom electrode did not show these bubbles. Thus, the charge trapping/detrapping processes and the V_O creations can coexist in the Al/ AlO_x /PSS + NCNTs/Al memory devices, and one of them becomes preponderant, depending on the NCNTs concentration.

Address correspondence to E-mail: sandov@ipicyt.edu.mx

1 Introduction

Organic rewritable resistive memory devices consist of a layer of organic material sandwiched between two metal electrodes. In the memory devices, two different conduction states can be accessed, in general, several times by applying voltage pulses or voltage sweeps [1, 2]. These resistive memory devices are becoming a good alternative to traditional memory devices due to their ease of fabrication and the possibility for more complex and denser crossbar array configurations, their good operability, and lower power consumption [3–6]. Moreover, it is less difficult to obtain flexible devices simply by changing a rigid substrate to a flexible one because of the nature of the organic materials used as the active layers [7–9]. Several organic materials such as polymers [5, 6], polymer + nanoparticles composites [6], graphene [10], or graphene oxide [11, 12] have been used for the fabrication of resistive organic memories, among them the most interesting are the carbon nanostructures [10–17]. These carbon nanostructures are used as the active layer responsible for electrical switching [11, 12], and sometimes these are embedded in polymeric layers where the synergistic interactions of both materials are responsible for resistive switching [13–17]. In particular, composites of the poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) polymer and carbon nanotubes (CNTs) have been used as the active layer in resistive organic memory devices [14, 15, 17]. PEDOT:PSS is generally used as conductive polymer and transparent elastomers in flexible organic electronics [18]. PEDOT shows low solubility in polar organic solvents and water. The way to improve PEDOT solubility is by being bound to PSS chains by electrostatic interaction, which allows the PEDOT dispersion in water and a film conductivity of around 1 S cm^{-1} [19, 20]. In many cases, this electrical conductivity is not suitable for organic electronic devices, thus, the addition of different materials is required, such as the incorporation of carbon nanotubes (CNTs) in commercially available organic light-emitting diodes (OLEDs) [21], the addition of doping or de-doping molecules in organic transistors [22], nitrogen-doped carbon nanotubes (NCNTs) in resistive memories [23] and graphene in energy harvesting systems [24]. These devices rely entirely on the electronic properties of PEDOT, leaving the PSS only to improve

PEDOT dispersibility [24]. PSS is an ionomer whose repeating unit is sulfonated styrene. The sulfonic acid group (SO_3H) in PSS makes this polymer dispersible in organic solvents and water.

Previous to this work, memory devices based on PEDOT:PSS + NCNTs were fabricated by our group [23]. A native small layer of aluminum oxide (AlO_x) on the bottom electrode was crucial for the bistable resistive switching in the fabricated memories. This AlO_x layer is naturally obtained by exposing the aluminum bottom electrode to the environment and has a thickness of a few nanometers. During the first voltage sweep, oxygen vacancies are created in the AlO_x layer. The good dispersion of the NCNTs in the polymer matrix allows for a soft breakdown of this dielectric layer on the Al bottom electrode to happen in a controlled and smooth way, as the applied voltage on the device increases [23]. This assumption was verified using gold as the bottom electrode in a similar device configuration. The Au/PEDOT:PSS + NCNTs/Al memory devices did not show a change in the resistivity state of the device after several voltage sweeps due to the absence of an oxide layer on the bottom electrode. The role of PEDOT:PSS in the active layer is apparently to function as a host for the NCNTs to generate stability in the memory device. Thus, it might be possible to fabricate resistive organic memories using only PSS + NCNTs as the active layer. In this work we describe the fabrication of memory devices in a configuration that does not require PEDOT in the active layer, i.e., we are using PSS as the polymer matrix. The use of PSS has the advantage of lower cost and better solubility in polar solvents and water compared to the PEDOT:PSS conjugated polymer.

2 Experimental

The synthesis of the NCNTs was carried out by the spray-assisted chemical vapor deposition method described elsewhere [25]. Briefly, the synthesis process of the carbon nanotubes was carried out as follows: an ethanol:benzylamine (EB) reaction mixture (9:1 or 1:1 v/v with 1 wt% of ferrocene as a catalyst) was introduced to a quartz reactor at a reaction temperature of $850 \text{ }^\circ\text{C}$ with argon as the carrier gas. After 20 min, the reactor was allowed to cool down to room temperature and the required material was then recovered by scratching the inner walls of the

quartz tube with a stainless-steel spatula. To select the specific type of synthesized carbon nanotubes used in this work, two parameters have been taken into consideration: (a) a good solubility of the synthesized samples in a polar solvent, such as ethanol and isopropanol (Fig. S1 in the supplementary information), and (b) a good conductivity of fabricated CNT films (Table S1 in the supplementary information). The NCNTs with these optimal characteristics were those synthesized using the EB11 reaction mixture.

The conductivity of the NCNTs was measured by a four-point probe method and the concentration of nitrogen and carbon atoms was obtained using a CHNS-O ECS-4010 elemental combustion system. Morphology analysis was carried out with transmission electron microscopy (TEM and HRTEM) using an FEI TECNAI F30 microscope with an operating voltage of 300 kV. The samples for TEM and HRTEM characterization were prepared by dissolving a small amount of carbon powder in isopropanol and ultrasonicated for 20 min. A drop of the solution was dripped on copper lacey carbon-coated grids. Raman sample preparations did not require any additional treatment and the measurements were carried out at room conditions using a RENISHAW InVia Micro-Raman with a 532 nm laser line at a 50 \times magnification. X-ray diffraction (XRD) patterns of NCNTs were obtained using a SmartLab Rigaku diffractometer with a copper tube X-ray generator (Cu K α , $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) and NaI detector. The XRD measurements were performed at room conditions in steps of 0.01 $^\circ$ over a range of 20 to 80 $^\circ$. KBr pellets for FTIR characterization of NCNTs were prepared using the following procedure: NCNTs in isopropanol solution (0.5 mg mL $^{-1}$) were sonicated for 20 min in an ultrasonic bath, then 1 g of KBr dried powder was weighed. 100 μ L of the NCNTs solution was dripped into the KBr powder. Subsequently, the KBr + NCNTs powder was dried at 80 $^\circ$ C for 24 h. The samples were mixed thoroughly in a mortar, put in a pellet die, and pressed with a pressure of 1.5 tons for 20 s. FTIR measurements were recorded using a NICOLET iS10 Thermo-Scientific Instrument.

Dow Corning glass substrates were cleaned by washing them in acetone, methanol, and isopropanol, respectively, in ultrasonic baths for 20 min each and then dried out for 40 min in a vacuum oven at 60 $^\circ$ C. PET (Dupont Teijin Films) substrates were cleaned similarly but excluding the use of acetone.

Subsequently, after the evaporation solvents, the substrates were kept in a UV-ozone ambient for 25 min. After that, a 90 nm patterned Al bottom electrode was deposited by thermal evaporation at 10 $^{-6}$ Torr vacuum pressure using a shadow mask. The ITO electrodes were cleaned with the same procedure applied to the substrates used for the deposition of Al electrodes, that is, it depends if ITO is on glass (Delta technology, $R_s = 8\text{--}12 \text{ \Omega sq}^{-1}$) or PET (Sigma-Aldrich, $R_s = 60 \text{ \Omega sq}^{-1}$). The poly(4-styrene sulfonic acid) solution (PSSH, Sigma-Aldrich, $M_w \approx 75,000$, 18 wt% in H $_2$ O) was diluted in deionized water to obtain a PSSH aqueous dispersion of 1.3 wt% and was stirred by ultrasonic bath for 20 min. In parallel, a suspension of NCNTs in isopropanol (1 mg mL $^{-1}$) was ultrasonicated for 60 min. After that, the NCNTs suspension was mixed with the PSS aqueous solution and ultrasonicated for 30 min. These PSS-NCNTs mixtures were deposited by spin coating (2500 rpm for 40 s) onto the Al (ITO) bottom electrode. Then, the PSS-NCNTs films were dried for 20 min at 80 $^\circ$ C in a vacuum oven. Finally, the Al top electrode with a thickness of ~ 80 nm was deposited onto the composite layer using thermal evaporation at 10 $^{-6}$ Torr vacuum pressure. A scheme of the memory device is shown in Fig. S2 (in the supplementary information). The active area of the devices corresponds to the overlapping area between the bottom and top electrodes ($\sim 6 \text{ mm}^2$). For each NCNTs concentration (0, 0.3, 1 and 3 wt%), 48 Al/AIO $_x$ /PSS + NCNTs/Al (ITO/PSS + NCNTs/Al) memory cells were fabricated on each substrate (glass and PET) and they were characterized using current–voltage (I – V) measurements. The I – V measurements were performed, at room conditions, using a programmable source meter Keithley 236. The bias voltage was applied to the top electrode and the ground was connected to the bottom electrode for every I – V measurement carried out in this work.

3 Results and discussion

It is known that the low compatibility between CNTs and polymeric matrices is largely responsible for composites of these materials having a poor quality for their application in electronics as well as the low reproducibility of the fabricated devices [16, 26]. Generally, functional groups can be anchored on the

CNTs walls to improve their compatibility with polymer matrices through different methodologies, such as acid treatments [16]. However, surface modification of the carbon nanostructures can lead to undesirable changes or deterioration in the properties of these nanostructures [27]. There are also several methodologies to recover the graphitic walls of carbon-based materials partially or completely, removing structural defects and oxygen functional groups that are electron scavengers [26–28]. In all these post-process chemical reductions, the use of reducing agents containing nitrogen can restore the graphitic properties and nitrogen dope these carbon nanostructures [11, 26–28], resulting in electronic transport changes such as the increase in conductivity due to an increase of available electrons [26] and work function modifications. In the present study, the good solubility and conductivity of NCNTs come from the functionalization of the nanotube walls and nitrogen doping by using ethyl alcohol and benzylamine in the precursor solution.

On the other hand, reports in the literature indicate that stable dispersions of nitrogen-doped carbon nanotubes can be created with solvents of different surface energies similar to those of the CNTs; the interaction between the CNTs surface and the solvent compensates for the dissolution of both species [29, 30]. When solvents whose surface energy differs greatly concerning to that of carbon nanotubes, the amount of nanomaterial that can be dispersed decreases abruptly, e.g., for isopropanol with a surface energy of 52.3 mJ m^{-2} , most NCNTs can be dispersed up to a concentration of 0.5 wt%. Therefore, the surface chemistry of the NCNT can be engineered using different concentrations of benzylamine in the ethanol:benzylamine reaction mixtures. In this work, solubility tests were carried out on two samples of synthesized NCNTs to evaluate this phenomenon. The solubility of NCNTs in two polar solvents, ethanol (51.4 mJ m^{-2}) and isopropanol (52.3 mJ m^{-2}), was studied. To perform the NCNTs dispersion tests, 0.5 mg of EB11 (EB91) sample was dispersed in 1 mL of these polar solvents, and the mixture was ultrasonicated for 20 min at room conditions. After this process, the dispersed samples were left alone, and photos were taken at 5 min and 120 min after the ultrasonication bath (Fig. S1). We observe in the figure that NCNTs samples dispersed in isopropanol generally show a better dissolution than those dissolved in ethanol. In particular, the

EB11 sample shows a better dispersion than the EB91 sample in both solvents. Although those dissolved in ethanol show a worse dissolution, these did not sediment completely. Broadly speaking, the combination of benzylamine and ethanol in different ratios modifies the surface energy of the NCNTs, generating differences in the dispersibility of the samples in isopropanol, at least for several minutes. The explanation for these differences may be that the surface energy of isopropanol is closer to the surface energy of NCNTs than that of ethanol [30] or that the Hansen solubility parameters of isopropanol are closer to the optimal parameters of NCTs than those of ethanol

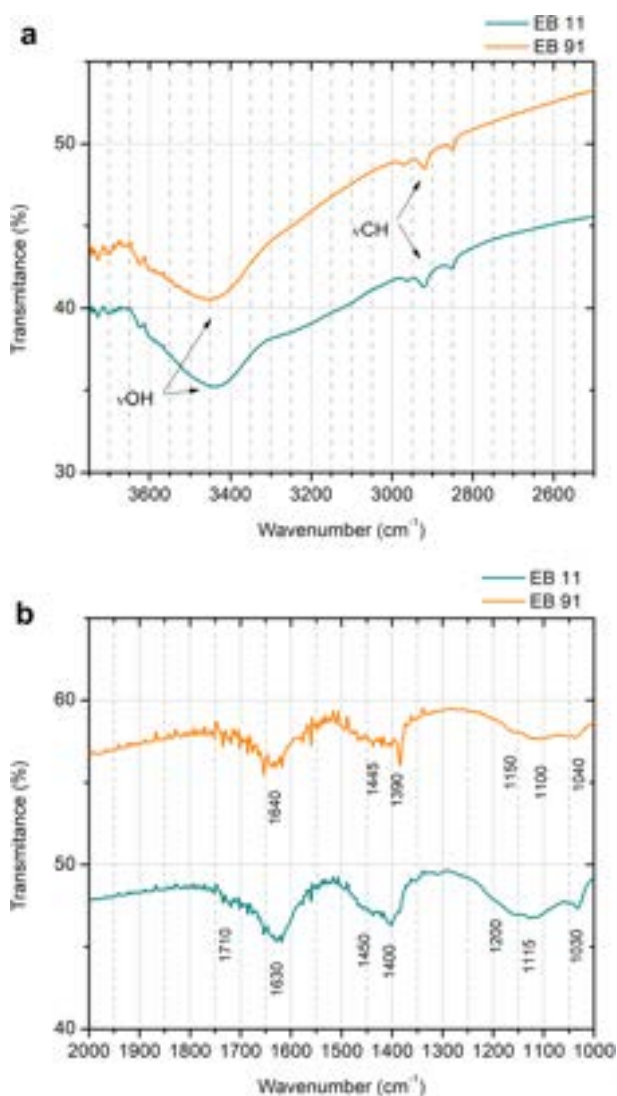


Fig. 1 FTIR spectra of EB11 and EB91 sample in different IR regions: **a** 3900–2400 cm^{-1} IR region and **b** 2000–1000 cm^{-1} IR region

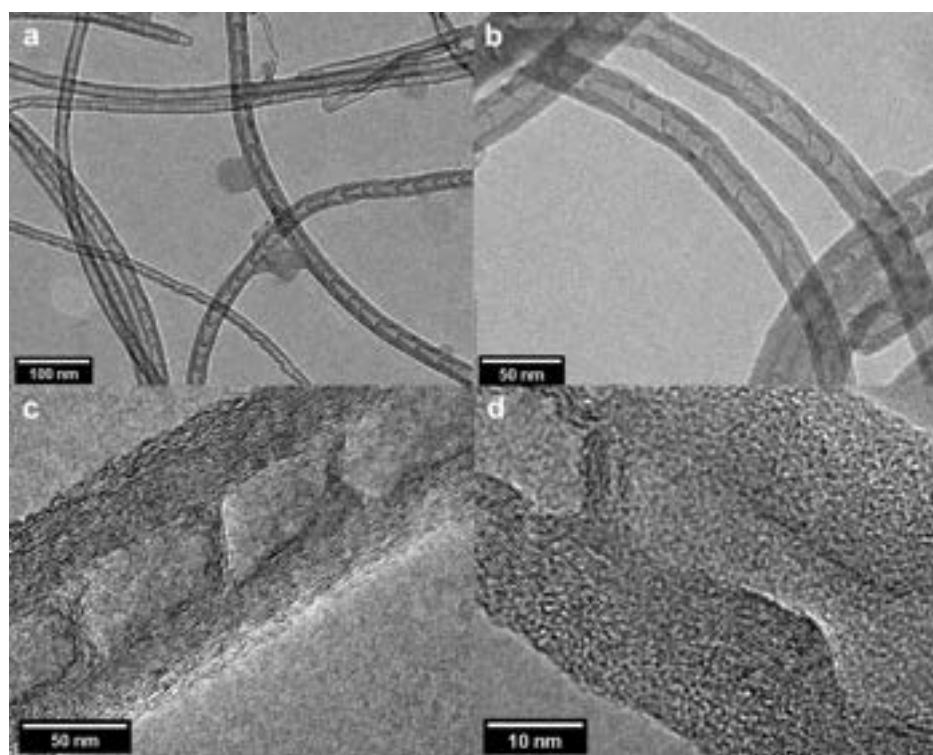
[31]. The better dispersion of the EB11 sample compared to the EB91 sample could be related to its high nitrogen doping in its graphene sheets (Table S1).

FTIR spectroscopy was performed on the NCNTs samples (Figs. 1a–b) to determine the functional groups present in the carbon nanotubes. We observe that the IR spectrum of NCNT shows different IR peaks in the 3500–1000 cm^{-1} region. These carbon nanotubes present an IR band at 3454 cm^{-1} associated with the stretching vibration of O–H groups [32–34]. The IR bands at 2958–2850 cm^{-1} correspond to the stretching vibration of C–H groups [33, 34]. To identify the different bands in the FTIR spectra in the 1000–2000 cm^{-1} region, which show broad IR bands, these spectra were deconvoluted to determine the IR bands in this region (Fig. S3 in the supplementary information). The IR band at 1710 cm^{-1} is assigned to the stretching vibration of carbonyl groups (C=O, and O–C=O, 1750–1850 and 1500–1750 cm^{-1} , respectively) [33] in carbon nanostructures. This band is well defined for the EB11 sample, but it was not possible to identify it in the EB91 sample. The IR band at 1630 cm^{-1} could correspond to C–OH vibrations from water adsorbed on carbon structures [33]; however, this band disappears if the samples are annealed between 50 and 100 °C. For the IR characterization, the KBr + NCNT pellets were dried at 80 °C for 24 h to remove the humidity, and, consequently, this IR band could be associated with aromatic C=C vibrations, where it has been reported around 1580 cm^{-1} [33–35]. On the other hand, some authors have reported that the vibration of the C=N stretching mode of nitrogen-doped carbon nanotubes is at 1620 cm^{-1} [35], whereas the C=C vibration is weak for the pristine multi-walled CNTs and becomes more intense when the CNTs surface is functionalized with oxygen group [36] or doped with nitrogen atoms [37]. Thus, the peak at 1630 cm^{-1} can be explained as a mix of C=N + C=O + C=C vibrational modes [37]. The IR bands at 1440 and 1390 cm^{-1} have been associated with bending asymmetric modes of the CH₂ and CH₃ groups, respectively [33], whereas the IR band at 1155 cm^{-1} corresponds to C–O–C vibrations of the epoxide group [33, 34] in graphene oxide. Note that the band at 1036 cm^{-1} becomes well defined as nitrogen doping increases in carbon nanotubes; therefore, this band is related to C–N vibrations.

TEM and HRTEM images corresponding to sample EB11 are shown in Fig. 2. It is observed that the

structural composition of the sample is comprised of bamboo-shaped carbon nanotubes. This morphology is attributed to the incorporation of nitrogen atoms in the graphitic lattice of the carbon nanotubes. The degree of graphitization of the carbon nanostructures was corroborated using X-ray diffractograms (Fig. 3a). We observe that the FWHM (β) of the (002) graphite peak at $2\theta \sim 26^\circ$ is smaller for the sample EB91, while the position of the peaks is similar for both samples. Using this information, the size of the graphite nanocrystal L_c of the samples can be calculated with the Scherrer equation ($L_c = K\lambda/(\beta \cos(\theta))$) [38]. K is the so-called Scherrer constant and can have values anywhere from 0.62 and 2.08 and λ is the X-ray wavelength. In this work, a $K = 0.9$ was used. The results obtained using the Scherrer equation are shown in Table S2 (in the supplementary information). We observe in Table S2 that the L_c size of graphite nanocrystals in sample EB91 is larger than EB11, implying that sample EB91 is more crystalline. On the other hand, the in-plane average crystallite size of the graphene sheets, L_a , can be determined with Raman spectroscopy [39]. This technique allows for studying the structural ordering of carbon nanostructures. Raman spectra of the synthesized samples are presented in Fig. 3b. These spectra show two bands at the approximate positions 1358 cm^{-1} and 1590 cm^{-1} , named D and G bands, respectively [39]. Spatial topological defects along the graphitic planes break the symmetry between bonds originating in the D band in the Raman spectrum [39]. The G band is associated with the interplanar vibration of sp^2 -bonded carbon atoms. Using the D and G bands, the size L_a can be calculated using either the ratio of their total areas ($L_a \sim A_G/A_D$) or their intensities ($L_a \sim I_G/I_D$) [39]. To find this ratio is necessary to consider other bands related to the Raman D and G modes [40]. D4 located at 1180 cm^{-1} has been assigned to impurities and the presence of carbon with sp^3 hybridization, D3 at $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ is related to amorphous carbon of the nanotubes, while the band located around 1620 cm^{-1} (D') corresponds to the graphite layers on the surface of the nanocrystals [40]. Additionally, the Raman spectra show other bands in the 2400–3300 cm^{-1} region. The 2D band corresponds to the first harmonic of the D band, mainly used to identify the long-range structural order of graphitic layers [39]. Other bands associated with the first-order harmonics in this region correspond to 2D' or combinations of other first-order

Fig. 2 a and b TEM images of the EB11 sample; c and d HRTEM images of the same sample



bands (D + D' and D + G). Generally, two ratios are used to indicate the crystallinity of carbon nanostructures, I_D/I_G determines the number of structural defects in the graphene layers and the I_{2D}/I_D ratio represents an indication of the overall crystalline quality of the graphitic lattice. For the 2D band, and the other bands in this region, to be Raman active, it is necessary the coupling of two phonons. Thus, long-range order is crucial, and the reason because the I_{2D}/I_D ratio is quite sensitive to the crystalline quality of the sample [39]. Table S3 (in the supplementary information) shows the results of the ratios of the band intensities and areas for both synthesized samples. In the case of D and G bands, the ratios of intensities and areas in the EB91 sample are smaller than those obtained for EB11 sample. This implies that EB91 sample has a larger L_a average size than EB11 sample. The better crystalline quality of the EB91 sample was also corroborated by the analysis of X-rays diffraction patterns. Therefore, the effects generated by the higher doping of nitrogen atoms in the graphitic lattice of the carbon nanotubes, coming from the precursor mixture, are responsible for a decrease in the sample crystallinity, in the differences of the graphite peak (002) half-widths as well as in the changes of the intensities of the 2D band in

Raman spectroscopy. Additionally, the presence of other peaks corresponding to iron carbide nanoparticles from the decomposition of ferrocene during the synthesis of the nanomaterials can be observed in the X-rays diffractograms. It was also studied if the crystallinity would have effects on the electrical conductivity of the samples. We observe in Table S3 that the EB91 sample presents better crystallinity but a lower electrical conductivity, while the EB11 sample, despite having lower crystallinity, has better electrical conductivity. This peculiar result is interesting since it should be expected that the better ordering of the graphene layers in the nanotubes would lead to better electron transport. This can be understood if we consider that the EB11 sample has a higher nitrogen doping in the graphitic lattice as shown in Table S1, which contributes with an extra electron in the π -band [41–43]. Despite its lower crystallinity, the EB11 sample was chosen for the fabrication of Al/ AlO_x /PSS + NCNTs/Al resistive organic memories because they showed better solubility in both polar solvents and higher electrical conductivity.

Four different types of devices with different NCNTs loadings were fabricated (Fig. 4) to identify the organic memory devices with the best electrical

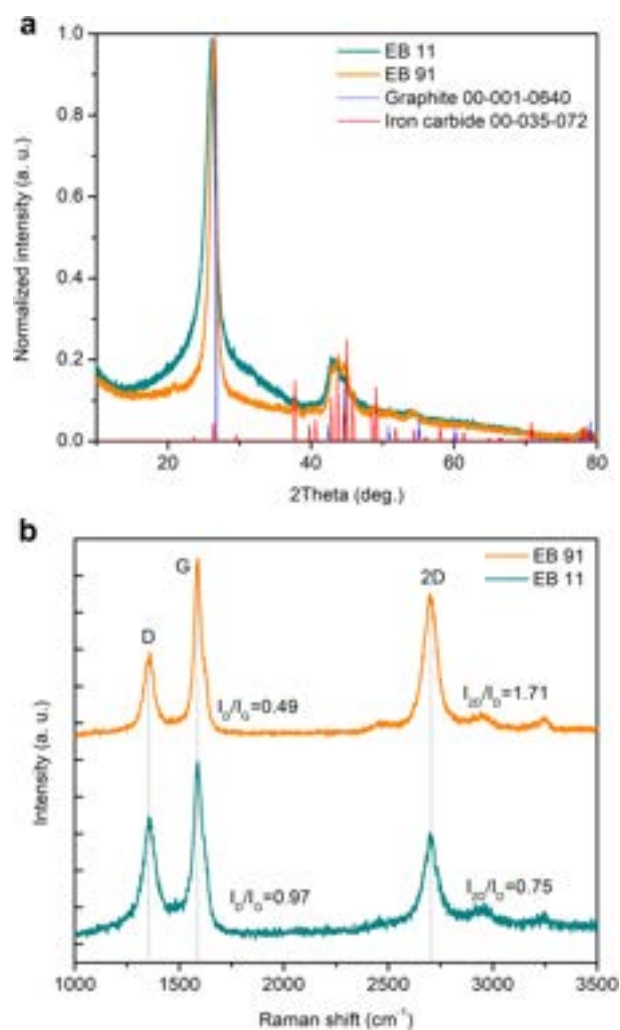


Fig. 3 **a** X-ray diffraction patterns of the EB11 and EB91 samples; **b** Raman spectra of the same samples

characteristic. The first is fabricated using as the active layer the PSS film (Fig. 4a). The following devices (Fig. 4b–d) were fabricated using PSS:NCNTs as the active layer with different NCNTs concentrations (0.3 wt%, 1 wt%, and 3 wt%). The I – V electrical characterization of these devices was performed in the following way: the applied bias voltage was swept from 0 to 4 V, from 4 to – 4 V, and from – 4 to 0 V without a previous electroforming process. The device without CNTs (Figs. 4a and S4 in the supplementary information) does not show a well-defined memory behavior, i.e., it is difficult to identify the ON and the OFF states. When the initial voltage sweep cycle (from 0 to 4 V) is performed, the device starts in the OFF state and switches in a continuous way to the ON state. When the voltage sweep came back from 4

to 0 V, in the 0–1 V voltage interval, the electrical current does not decrease monotonically when the bias voltage approaches 0 V (its value oscillates) and, at 0 V, the device does not remain in the ON state. Something similar occurs when the bias voltage sweep is performed from 0 to – 4 to 0 V (Fig. S4). Therefore, it is difficult to determine predictably, under what conditions, we can switch from ON to OFF state and vice versa. When the following cycles of voltage sweeps are performed, the device shows a similar pattern, but the electrical currents of the ON and OFF states decrease by several orders of magnitude (Fig. S4), which is due to physical damage to the device. The device with a low quantity of NCNT (0.3 wt%) in PSS matrix shows a WORM memory behavior (Fig. 4b) with a threshold voltage of ~ 3 V from the OFF to the ON state. When the first bias voltage sweep is performed with reverse polarity, a WORM memory is obtained (Fig. S5a in the supplementary information) but it is necessary to perform multiple bias voltage sweeps to obtain this electrical behavior. However, sometimes in some devices, it is not possible to obtain a memory-like behavior, and an electrical behavior similar to the PSS film is obtained. This indicates the absence of NCNTs in the active layer of some memory devices in this low NCNTs concentration. The memory device with 1 wt% of NCNTs shows a rewritable behavior (Fig. 4c). The device goes from the OFF to ON state, but it is difficult to identify a well-defined threshold voltage for the electrical switching. Something similar occurs when the device switches from ON to OFF state. On the other hand, when the first voltage sweep is performed using a reverse polarity, again, a rewritable behavior is obtained (Fig. S5b in the supplementary information), but the electrical bistability disappears in a few voltage sweeps. When the concentration of NCNTs used for the fabrication of the organic memories is 3 wt%, the devices show rewritable behavior (Fig. 4d), which is very stable after multiples voltage sweep cycles. This type of rewritable memory shows electrical characteristics quite different from that obtained using 1 wt% of NCNTs, such that the threshold voltages for writing and erasing are well defined. In addition, the memories using 3 wt% of NCNTs start in the ON state during the voltage sweep from 0 to 4 V, and, at approximately, 3 V the device switches to the OFF state. During the voltage sweep from 0 to – 4 V at approximately – 2 V, the device switches to the ON

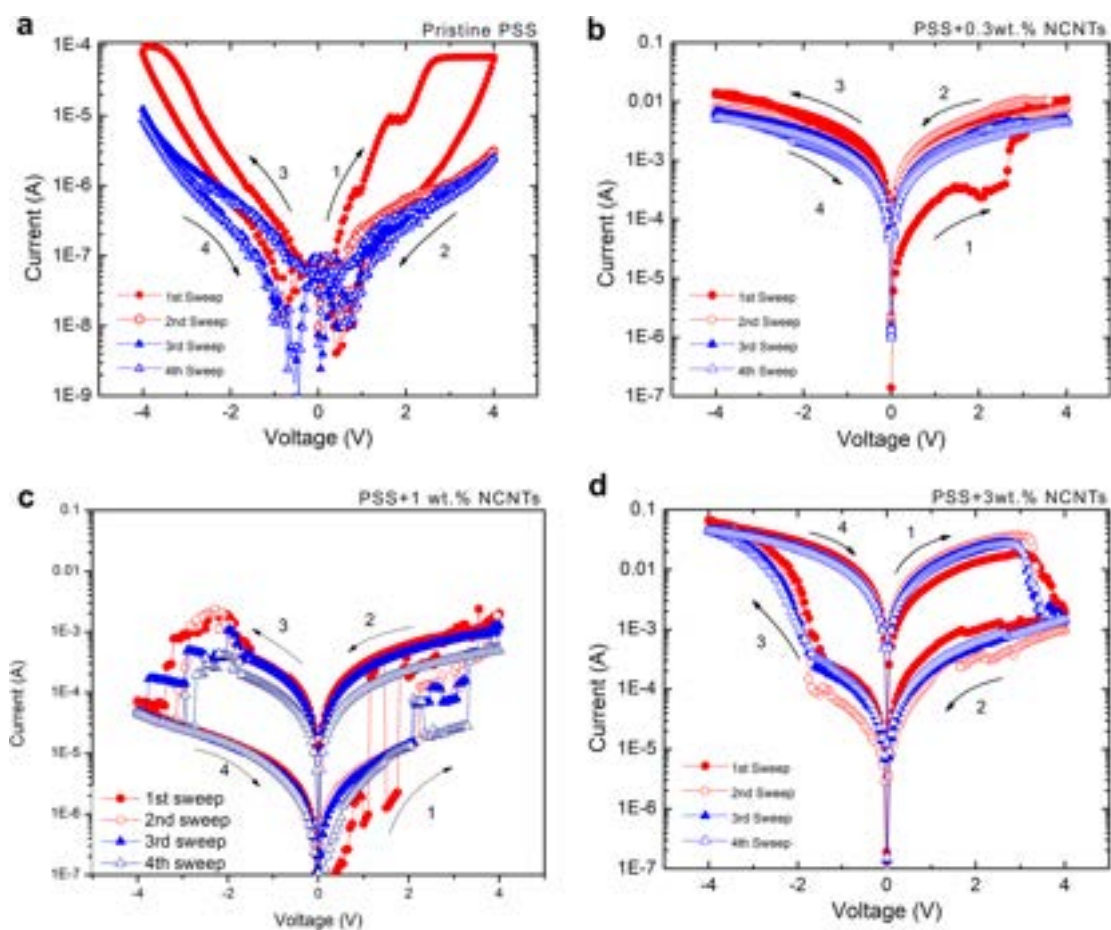


Fig. 4 I - V characteristics of glass/Al/AIO_x/PSS + NCNTs/Al resistive organic memories as a function of the NCNTs concentration: **a** 0 wt% EB11, **b** 0.3 wt% EB11, **c** 1.0 wt% EB11 and **d** 3.0 wt% EB11

state. When in these devices the first bias voltage sweep is carried out using a reverse bias, the memory devices start in the OFF state (Fig. S5c in the supplementary information), and the writing and erasing voltages occur at the same voltages, as described above, and the ON and OFF states are stable for many voltage sweep cycles. The electrical characterizations of devices show that for having a memory behavior, a certain quantity of NCNTs must be embedded within the polymeric matrix.

In a previous study of organic memories based on polyvinylcarbazole (PVK) + undoped CNTs composites [16], it was reported that the electrical response of ITO/PVK + CNTs/Al organic memories with low undoped CNTs concentrations (~ 0.2 wt%) in the polymeric matrix turn out to be the same as the host [16]. In our case, the WORM memory behavior is obtained using a low quantity of NCNTs (0.3 wt%) in the PSS, indicating a good dispersion of the NCNTs

in the PSS thin film. Differences in the electrical response of our memory devices can be attributed to the use of CNTs with better conductivity into the PSS matrix, thus improving the transport of charge carriers through the device. The better conductivity of NCNTs compared to undoped CNTs is due to the excess of electrons coming from nitrogen doping [42, 43]. Beyond that, it was shown [16] that through the variation of the CNTs concentration in the active layer is possible to modulate and control the electrical response of the fabricated device. That is, using the same configuration is possible to obtain WORM (~ 1 wt%), rewritable (~ 2 wt%), or ohmic (> 3 wt%)-type memories depending on the CNTs concentration in the polymeric matrix. The proposed mechanism for rewritable memories consists of the trapping and detrapping of electrons in the network of interconnected CNTs. Above a determined concentration of CNTs (> 1.5 wt%), the carbon nanostructures have

direct physical contact with the top and bottom electrodes. Energy differences in the work functions of both materials (~ 4.3 eV for Al and ~ 5.1 eV for CNTs) prevent the charges from being released when the voltage source is turned off, resulting in non-volatile memories. By changing the polarity of the applied voltage, the trapped charges in the CNTs are extracted, and consequently, the device returns to its low conductivity state.

From the above discussion, the memory devices whose responsible mechanism for the memory behavior is the charge trapping/detrapping, an initial charging process is necessary. The charge introduction into the PSS + NCNTs active layer occurs during the first sweep cycle, when the memory devices go from the OFF state to the ON state, implying that the pristine devices start in the OFF state. We observe that this behavior is followed in our Al/AIO_x/PSS + NCNTs/Al memory devices when the concentration of NCNTs is between 0.3 and 1 wt% in the polymeric matrix, thus, the responsible mechanism for the memory behavior is related to a charge trapping/detrapping process, such as was previously reported [16]. On the other hand, when the NCNTs concentration in the PSS matrix is increased at 3 wt%, the Al/AIO_x/PSS + 3 wt% NCNTs /Al memory devices start in the ON state, when the first voltage sweep is carried out from 0 to 4 V, and at ~ 3 V the device switches to the OFF state. This implies that for these devices, the main mechanism of this memory behavior is different from the devices with low NCNTs concentration. The memory behavior of these devices cannot be explained using the charge trapping/detrapping mechanism. On the other hand, when the initial bias voltage on these devices is started with a voltage sweep from 0 to -4 V, the Al/AIO_x/PSS + 3 wt% NCNTs/Al memory devices start in the OFF state (Fig. S5c). A possible mechanism for the electrical bistability and bipolar switching in these memory devices could be related to the presence of a thin layer of native AIO_x at the Al/PSS + NCNTs interface [23], which is extremely thin (between 2 and 4 nm), and during the electroforming process, oxygen vacancies (V_O) are created in the AIO_x layer [44, 45]. For the creation of these oxygen vacancies in the native AIO_x layer, it is necessary to electroforming the device with current-controlled processes, i.e., a controlled electrical current (> 10 mA) is passed through the device to activate the memory behavior [46]. It has been reported that the resistive switching mechanism based on the creation of V_O is related to

changes in the electronic barrier at the metal/metal oxide interface caused by the movement of oxygen ions or oxygen vacancies upon application of an opposed electric field [44, 45]. The resistive switching comes from the vacancy drift toward the interface creating conductive pathways, changing the electronic barrier at the interface to the ON state, while applying a reverse voltage generates a shift of the vacancies away from the interface, changing the electronic barrier at the interface to the OFF state [44, 45]. This mechanism has been used to explain the electrical switching in Al/TiO₂/Al memory devices.

To elucidate the importance of the aluminum oxide layer on the bottom Al electrode, a material without a native oxide layer, like ITO (~ 4.8 eV work function), was used as the bottom electrode. We have fabricated ITO/PSS + NCNTs/Al memory devices using NCNTs concentrations of 0.3 wt% (Fig. 5a) and 1 wt% (Fig. 5b) to corroborate the presence of the charge trapping/detrapping mechanism in the active layer. Both memory devices show a rewritable behavior. On the contrary, the ITO/PSS + 3 wt% NCNTs/Al devices (Fig. 5c) show ohmic conductivity (no memory behavior). Therefore, the rewritable behavior of Al/AIO_x/PSS + 3 wt% NCNTs/Al devices can be related to the use of Al as the bottom electrode. It should be noted, however, that the behavior of ITO/PSS + 0.3 wt% NCNTs/Al memory device is an unexpected result due to the low concentration of NCNTs embedded in the PSS matrix, wherein in other reports in the literature the rewritable behavior is obtained when these memories are fabricated using a CNT concentration of ~ 2 wt% [16]. This result is very interesting because rewritable behavior is obtained with a very low concentration of NCNTs in the polymer matrix. However, ITO is an expensive material due to the scarcity of Indium in nature, and the fabrication of memory devices using ITO as the bottom electrode would be much more expensive. From these results, we can conclude that the Al/AIO_x/PSS + NCNTs/Al memory devices fabricated with different NCNTs concentrations present both mechanisms, the change of the electrical behavior of the active layer as a function of the NCNT concentration and the oxygen vacancies creations because when there is no aluminum oxide layer on the bottom electrode, which is the case when ITO is used as the bottom electrode, the ITO/PSS + 3 wt% NCNTs/Al device presents an ohmic behavior.

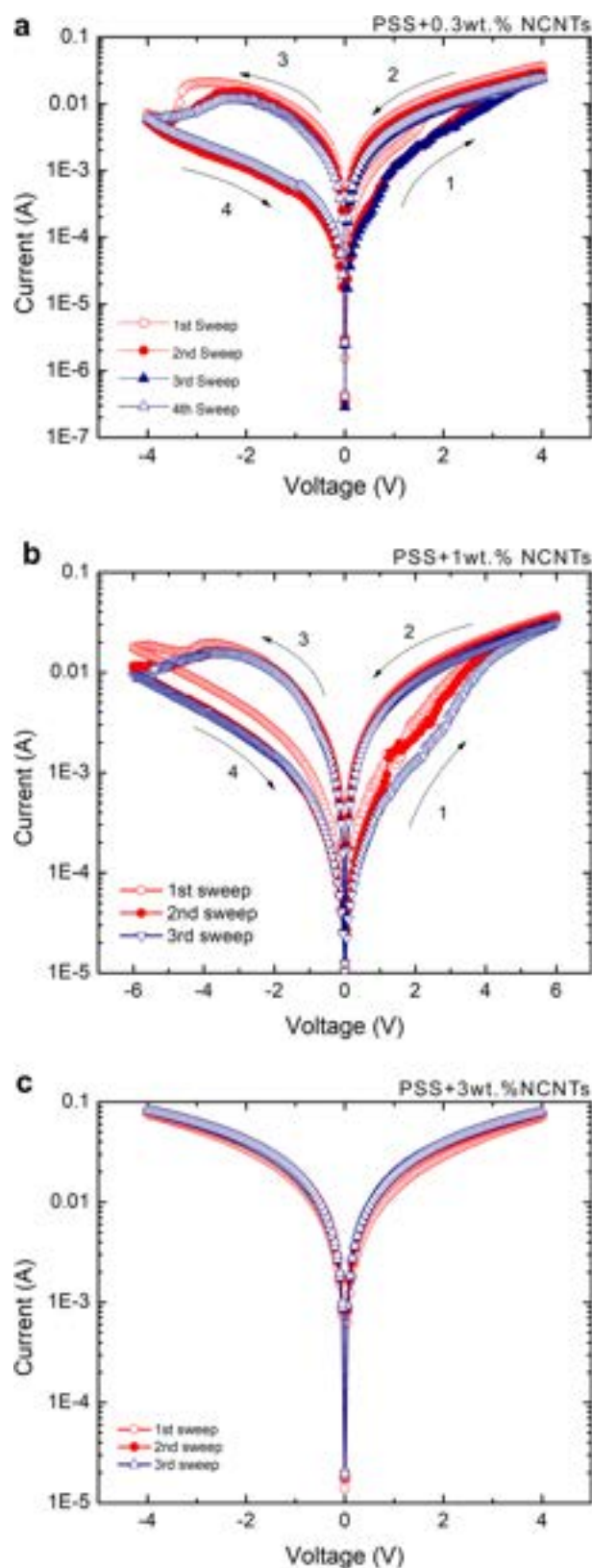


Fig. 5 I - V characteristics of glass/ITO/PSS + NCNTs/Al resistive organic memories as a function of the NCNTs concentration: **a** 0.3 wt% EB11, **b** 1.0 wt% EB11 and **c** 3.0 wt% EB11

Consequently, the type of memory behavior will depend on the quantity of NCNTs used in the fabrication process of Al/AIO_x/PSS + NCNT/Al memory devices. If NCNTs are not embedded in the PSS matrix, the devices do not show a well-defined memory-like behavior. As the concentration of NCNTs is increased, the memory-like behavior changes from WORM, for very low NCNTs concentrations (~ 0.3 wt%), to a rewritable behavior for 1 wt% NCNTs. In the case of a concentration of ~ 3 wt% NCNTs, the device starts in the ON state and this conductive state is ohmic, which indicates that due to a large amount of NCNTs embedded in the polymeric matrix, the percolative threshold is reached, and the PSS + NCNTs composite is conductive. However, at ~ 3 V, the device presents an electrical switching to the OFF state, showing the existence of another switching mechanism, which is related to the presence of a small layer of native AIO_x. Both mechanisms are present in devices fabricated using different NCNTs concentrations, although, the mechanism related to the existence of the AIO_x layer only becomes predominant in concentrations of ~ 3 wt% of NCNTs. This can be understood by considering the extreme cases, 0 wt% and 3 wt% of NCNTs, both can show the presence of deformations (bubbles) on the top electrode (Figs. S6 and S7 in the supplementary information) if an electro-reduction current greater than 10 mA is passed through the device [46], while a virgin device does not exhibit the formation of such bubbles (Fig. S8 in the supplementary information). The role of NCNTs in the polymeric matrix is to provide conductive channels for electron transport and reduce charge trapping at the polymer-AIO_x interface. Therefore, a good dispersion of NCNTs in the polymer matrix is essential. In addition to the improvement in the composite conductivity, the presence of NCNTs induces a soft dielectric breakdown in the AIO_x layer. In the case that the NCNTs dispersion is not homogeneous, the dielectric breakdown would occur abruptly, modifying the electrical properties of the memory devices and preventing the bistable resistive switching of the devices. As discussed previously, the insertion of nitrogen atoms in the graphitic walls of CNTs improves their conductivity, and the contact of

nitrogen atoms directly on the AlO_x layer results in electroforming-free memory devices which has been shown previously [47].

To identify the switching mechanism of the Al/ AlO_x /PSS + 3 wt% NCNT/Al memory devices, we fitted the I - V curves for both conductivity states using different charge carrier transport models. In Fig. 6, the I - V characteristics of ON and OFF states are plotted using log-log graphs. The slope of the fitted curve of the OFF state suggests that the transports mechanism could be related to the space charge limited current (SCLC) transport model [48]. The slope of the OFF state changes from $m \approx 0.9$ to 8; a slope larger than $m \approx 2$ implies deeper charge carrier traps [49]. Additionally, the I - V characteristic of the

OFF states was plotted using $\ln(I)$ vs $V^{1/2}$, the Schottky emission transport mechanism [50], and $\ln(I/V)$ vs $V^{1/2}$, the Poole-Frenkel transport mechanism [50, 51]. From Fig. S9 (in the supplementary information), we observe that the OFF state did not follow the Schottky emission mechanism, whereas the OFF state can be fitted very well with the Poole-Frenkel conduction. Although the SCLC and Poole-Frenkel mechanisms describe adequately the OFF state, we consider, based on the experimental results, that the Poole-Frenkel model is the most suitable mechanism to describe the transport mechanism in the OFF state, where the Poole-Frenkel effect describes the enhancement of free charge carriers coming from trapped charges in Coulombic traps due to the increase of the voltage bias. Note that in the Poole-Frenkel mechanism, the slope of the $\ln(I/V)$ vs $V^{1/2}$ curve is related to the dielectric constant of the films. In the Al/ AlO_x /PSS + 3 wt% NCNT/Al devices, these Coulombic traps stem from the creation of the oxygen vacancies in the AlO_x native layer. On the other hand, the ON state exhibits ohmic-like behavior with $m \approx 1$, which demonstrates the formation of conductive channels or filaments through the active layer of the device [52, 53].

It has been reported that in memory devices, where the switching mechanism involves the movement of oxygen vacancies or oxygen ions, the ON states do not show ohmic-type behavior [12, 44, 45]. Additionally, during the creation of V_O at the bottom electrode, oxygen ions (O^{2-}) move toward the anode and generate oxygen gas (O_2). The O_2 gas can deform and create cracks in the electrodes, and escape from the memory device. Thus, it is unlikely that by changing the voltage polarity, these O^{2-} ions, which were transformed into O_2 gas, can be reintroduced into the AlO_x layer and cause resistive switching. Contrary to what was reported in Pt/ TiO_2 /Pt memory devices [44], the physical deformations (bubbles) created in the device electrodes are permanent and neither disappear nor shrink [46] as a function of voltage polarity. On the other hand, in some resistive memories whose resistive switching mechanism depends on the AlO_x layer, the change of conductivity states is related to the creation (destruction) of an intermediate subband due to the change from V_O^{2+} to V_O^{1+} (V_O^{1+} to V_O^{2+}) by electron injection (ejection) [52, 53]. Thus, we conclude that the resistive switching mechanism in our Al/ AlO_x /PSS + 3 wt% NCNTs/Al device is the creation/destruction of a

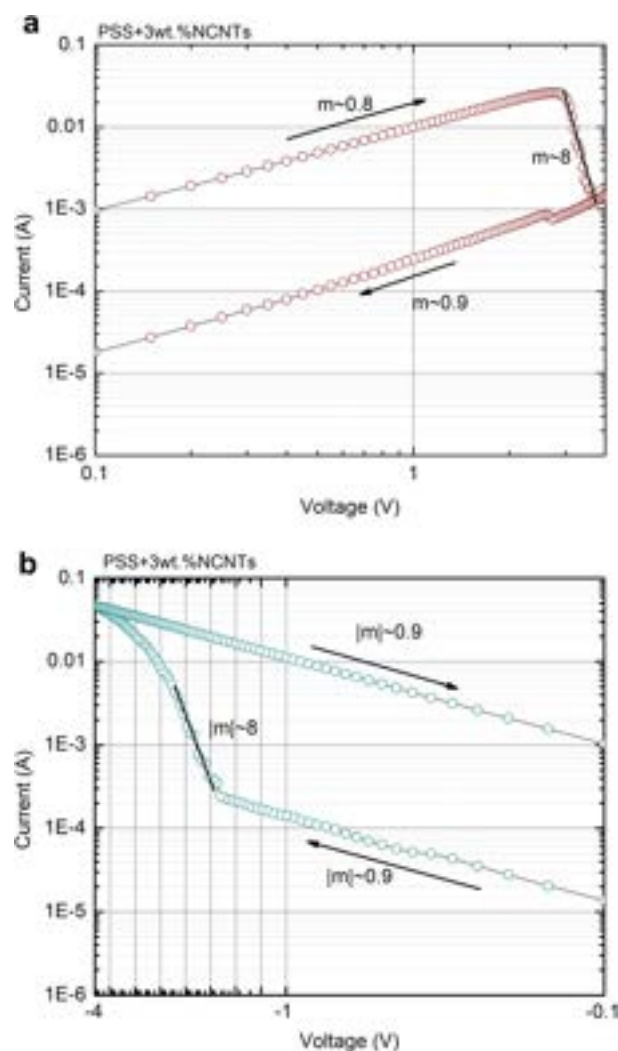


Fig. 6 Log (I) vs log (V) curves for glass/Al/ AlO_x /PSS + 3 wt% NCNT/Al device with **a** straight polarity and **b** reverse polarity

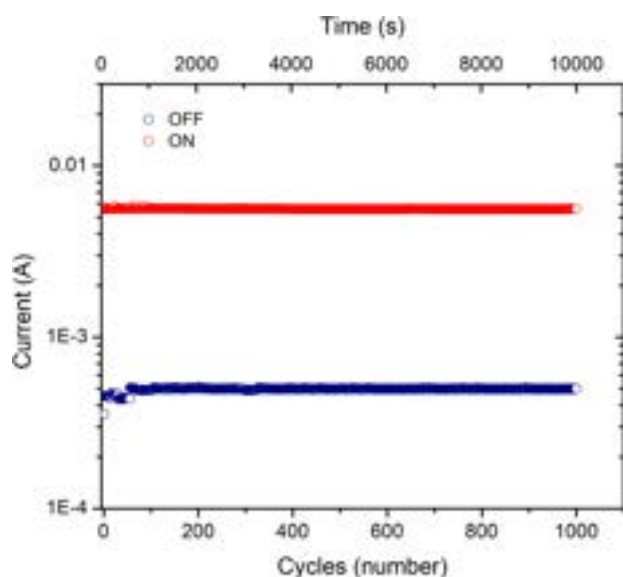


Fig. 7 Retention characteristic of the OFF and ON states of the glass/Al/PSS + 3 wt% NCNTs/Al devices. These conductivity states were read at 1 V

subband caused by an increase/decrease in the electron density present in the AlO_x layer of the bottom electrode. Note that the native AlO_x layer has a thickness of between 2 to 4 nm, whereas the measured thickness of the NCNTs layer embedded in the PSS is approximately 60 nm. Thus, another important factor for the electrical bistability of the devices is the NCNTs embedding into the PSS matrix. Finally, in a previous report [23] using PEDOT:PSS as the polymeric matrix, the addition of a small amount of NCNTs to the PEDOT:PSS matrix was necessary to obtain a rewritable behavior where the mechanism responsible for the memory behavior is related to the presence of the native AlO_x layer. This is due to that PEDOT:PSS (Clevios P) is a conductive polymer, it has good conductive properties ($\sim 1 \text{ S cm}^{-1}$), and the use of a small amount of NCNTs in the fabrication of the resistive memory devices was sufficient for a soft breaking of the AlO_x dielectric layer. On the other hand, log–log plots I – V curves from glass/ITO/PSS + 0.3 wt% NCNTs/Al memory devices are shown in Fig. S10 in the supplementary information. From the figure, we observe that the slopes of the log I –log V curves from the OFF state present a slope change from $m \approx 1$ to 2, related to the space charge limited current (SCLC) transport mechanism with shallow traps [48]. The ON state presented an ohmic behavior with $m \approx 1$, which shows the formation of

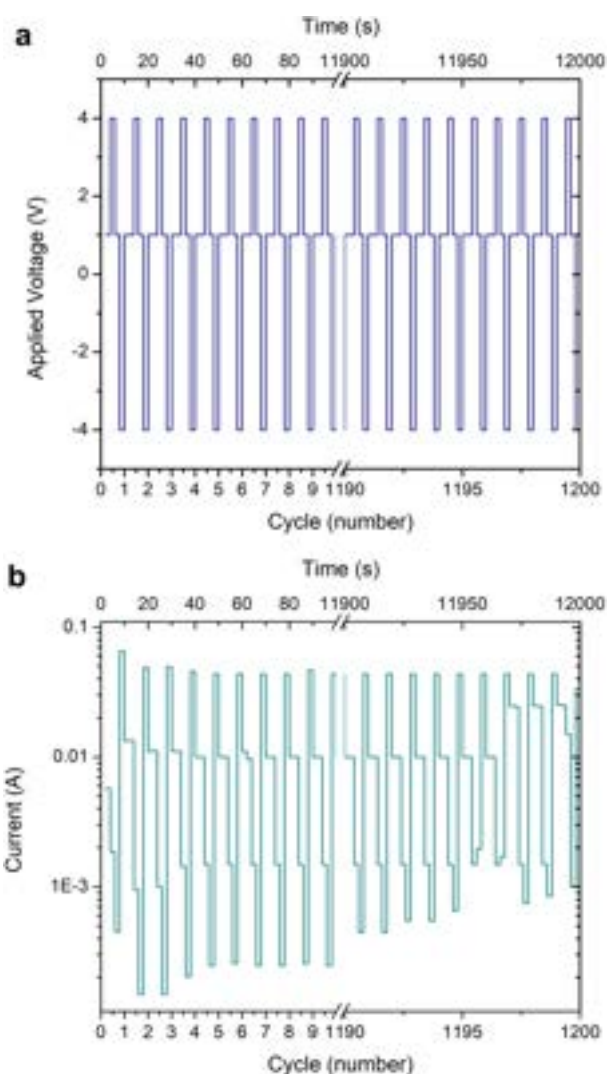


Fig. 8 Write-read-erase-read cycles of glass/Al/ AlO_x /PSS + 3 wt% NCNTs/Al memory devices. **a** The applied voltage and **b** the current of the WRER cycles

conductive filaments. Moreover, we observe that in these devices the Al top electrode does not show (or only a few) physical deformations (Fig. S11 in the supplementary information), which is indicative that the memory mechanism memory is due to the charge trapping/detrapping mechanism [16].

The retention properties of the Al/ AlO_x /PSS + 3 wt% NCNT/Al memory device conductivity states are also an important feature for memory devices. Figure 7 shows that the ON and OFF states read at 1 V were maintained for at least 10^4 s with an ON/OFF ratio of around one order of magnitude, indicating reasonably stable behavior in terms of information storage capacity. To obtain the write-read-

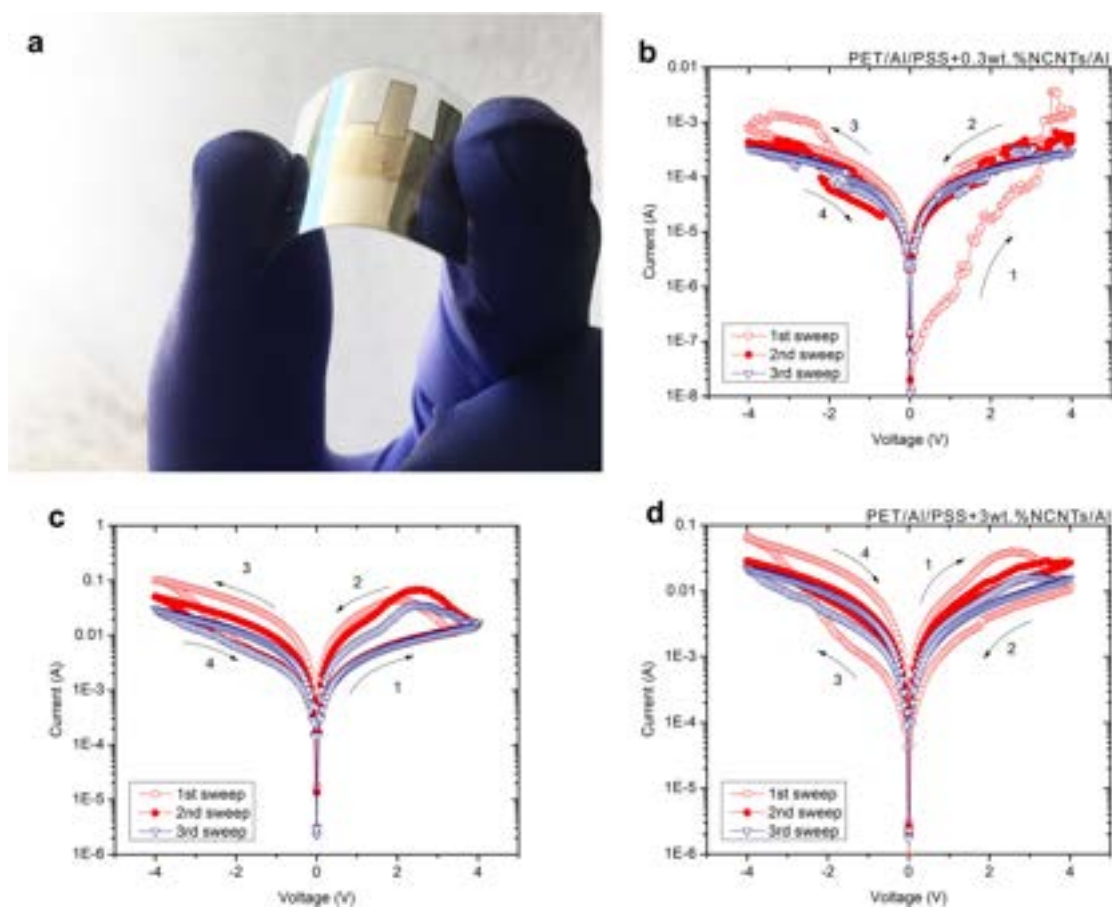


Fig. 9 **a** Photo of the PET/Al/AIO_x/PSS + NCNTs/Al memory device and *I*–*V* characteristics of PET/Al/AIO_x/PSS + NCNTs/Al resistive organic memories as a function of the NCNTs concentration: **b** 0.3 wt% EB11, **c** 1.0 wt% EB11 and **d** 3.0 wt% EB11

erase-read (WRER) cycles, the ON and OFF states were obtained by applying a pulse of 1 V. The erasing process was performed by applying a 4 V pulse, switching the device from the ON state to the OFF state, while the writing process was performed by applying a – 4 V pulse, switching from the OFF state to the ON state. These 3 wt% NCNT memory devices with thermally evaporated Al bottom electrodes showed at least 1000 WRER cycles (Fig. 8). Finally, we have studied the transferability of these memories on PET substrates to obtain flexible resistive organic memories (Figs. 9 and S12 in the supplementary information). For this, we have fabricated the organic memories using PET as the substrate. In the case of PET/ITO electrodes, they have a sheet resistance of $R_s = 60 \Omega \text{ sq}^{-1}$, which is almost an order of magnitude larger than glass/ITO ($R_s = 8\text{--}12 \Omega \text{ sq}^{-1}$). These

differences in surface conductivity have an important effect on the electrical properties of these resistive memories, as we will show later. Figure 9 shows the electrical characterization of the PET/Al/AIO_x/PSS + NCNT/Al memory devices as a function of the NCNTs concentration. We observe that these have the same electrical behavior as their counterparts in the glass substrate. The same occurs for PET/ITO/PSS + NCNT/Al memory devices (Fig. S12), which show the same electrical behavior as those fabricated on glass substrates, but it is necessary to use a wider voltage window (– 6 V to 6 V) to obtain these results. This is related to the differences in R_s as a function of the substrate of the ITO electrodes and, consequently, to the number of electrons introduced into the active layer of the memory device at a given bias voltage.

4 Conclusions

In this work, we have fabricated resistive organic memories based on the PSS + NCNTs composite as the active layer. Depending on the NCNTs concentration and the bottom electrode material, these Al(ITO)/PSS + NCNTs /Al resistive organic memories show different electrical properties. In the case of memory devices fabricated with Al bottom electrodes, the devices with low NCNTs concentrations (0.3 wt%) show a WORM-type behavior, those fabricated with an NCNTs concentration of 1 wt% show a rewritable behavior, whose electrical bistability is mainly described by the charge trapping/detrapping mechanism, while those fabricated using 3 wt% of NCNTs show a rewritable behavior, whose mechanism is related to the V_O creation in the native AlO_x thin layer (2–4 nm) on the Al bottom electrode during the first voltage sweep. The memory devices fabricated using Al as the bottom electrode can show the presence of physical deformations (bubbles) at the top electrode, if during I - V characterization $I \geq 10$ mA goes through the device, indicating that the charge trapping/detrapping mechanism and the mechanism related to the presence of V_O could coexist, and one of them becomes predominant as a function of the NCNTs concentration. Replacing Al as the bottom electrode with ITO corroborated this assumption. Electrical rewritable behavior was observed in ITO/PSS + NCNT/Al memory devices with an NCNTs concentration ≤ 1 wt%, whose electrical bistability mechanism is related to charge trapping/detrapping processes, while those fabricated using a 3 wt% NCNTs concentration show ohmic behavior. Additionally, memory devices fabricated with ITO as the bottom electrode do not show, in general, physical deformation on the top electrode.

Acknowledgements

The authors acknowledge M. Sc. Beatriz A. Rivera, M. Sc. Ana I. Peña, Dr. Gladis J. Labrada, Dr. Ignacio G. Becerril, Dr. Hector G. Silva-Pereyra and Ing. Francisco Ramírez Jacobo for technical assistance as well as LINAN-IPICYT for providing access to its facilities. We also acknowledge M. Sc. Victoria González-Rodríguez of Polymer Laboratory-IPICYT for facilitating the use of their facilities. This work was supported by CONACYT through research scholarships nos. 707791 (J.D.S.V.) and 722355 (B.P.R).

Author contributions

All authors contributed to the study conception and design. Material preparation, data collection and analysis were performed by J. D. Sánchez-Vásquez, B. Portillo-Rodríguez and E. Tovar Martínez. The first draft of the manuscript was written by J. D. Sánchez-Vásquez, M. Reyes-Reyes and R. López-Sandoval and all authors commented on previous versions of the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

Data availability

All data generated or analyzed during this study are included in this published article (and its supplementary information files).

Declarations

Conflict of interest The authors declare that they have no conflict of interest.

Supplementary Information: The online version contains supplementary material available at <http://doi.org/10.1007/s10854-022-08408-1>.

References

1. T. Lee, Y. Chen, Organic resistive nonvolatile memory materials. *MRS Bull.* **37**, 144–149 (2012). <https://doi.org/10.1557/MRS.2012.4>
2. F. Verbakel, S.C.J. Meskers, R.A.J. Janssen, H.L. Gomes, M. Cölle, M. Büchel, D.M. de Leeuw, Reproducible resistive switching in nonvolatile organic memories. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 192103 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2806275>
3. M.T. Ghoneim, M.M. Hussain, Review on physically flexible nonvolatile memory for internet of everything electronics. *Electronics* **4**, 424–479 (2015). <https://doi.org/10.3390/electronics4030424>
4. J.C. Scott, L.D. Bozano, Nonvolatile memory elements based on organic materials. *Adv. Mater.* **19**, 1452–1463 (2007). <https://doi.org/10.1002/ADMA.200602564>
5. Q.D. Ling, D.J. Liaw, C. Zhu, D.S.H. Chan, E.T. Kang, K.G. Neoh, Polymer electronic memories: materials, devices and mechanisms. *Prog. Polym. Sci.* **33**, 917–978 (2008). <https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2008.08.001>
6. F. Pan, S. Gao, C. Chen, C. Song, F. Zeng, Recent progress in resistive random access memories: materials, switching

- mechanisms, and performance. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **83**, 1–59 (2014). <https://doi.org/10.1016/J.MSER.2014.06.002>
7. Y. Ji, B. Cho, S. Song, T.W. Kim, M. Choe, Y.H. Kahng, T. Lee, Stable switching characteristics of organic nonvolatile memory on a bent flexible substrate. *Adv. Mater.* **22**, 3071–3075 (2010). <https://doi.org/10.1002/adma.200904441>
 8. Y.C. Lai, Y.X. Wang, Y.C. Huang, T.Y. Lin, Y.P. Hsieh, Y.J. Yang, Y.F. Chen, Rewritable, moldable, and flexible sticker-type organic memory on arbitrary substrates. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 1430–1438 (2014). <https://doi.org/10.1002/adfm.201302246>
 9. B.H. Lee, H. Bae, H. Seong, D. Il Lee, H. Park, Y.J. Choi, S.G. Im, S.O. Kim, Y.K. Choi, Direct observation of a carbon filament in water-resistant organic memory. *ACS Nano* **9**, 7306–7313 (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b02199>
 10. D.I. Son, T.W. Kim, J.H. Shim, J.H. Jung, D.U. Lee, J.M. Lee, W. Il Park, W.K. Choi, Flexible organic bistable devices based on graphene embedded in an insulating poly(methyl methacrylate) polymer layer. *Nano Lett.* **10**, 2441–2447 (2010). <https://doi.org/10.1021/NL1006036>
 11. S. Seo, Y. Yoon, J. Lee, Y. Park, H. Lee, Nitrogen-doped partially reduced graphene oxide rewritable nonvolatile memory. *ACS Nano* **7**, 3607–3615 (2013). <https://doi.org/10.1021/nn400588u>
 12. H.Y. Jeong, J.Y. Kim, J.W. Kim, J.O. Hwang, J.E. Kim, J.Y. Lee, T.H. Yoon, B.J. Cho, S.O. Kim, R.S. Ruoff, S.Y. Choi, Graphene oxide thin films for flexible nonvolatile memory applications. *Nano Lett.* **10**, 4381–4386 (2010). <https://doi.org/10.1021/nl101902k>
 13. I.A. Hümmelgen, N.J. Coville, I. Cruz-Cruz, R. Rodrigues, Carbon nanostructures in organic WORM memory devices. *J. Mater. Chem. C.* **2**, 7708–7714 (2014). <https://doi.org/10.1039/c4tc00816b>
 14. J.A. Ávila-Niño, E. Segura-Cárdenas, A.O. Sustaita, I. Cruz-Cruz, R. López-Sandoval, M. Reyes-Reyes, Nonvolatile write-once-read-many-times memory device with functionalized-nanoshells/PEDOT:PSS nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. B* **176**, 462–466 (2011). <https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2011.01.006>
 15. Y. Sun, L. Li, D. Wen, X. Bai, G. Li, Bistable electrical switching and nonvolatile memory effect in carbon nanotube-poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) composite films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 17150–17158 (2015). <https://doi.org/10.1039/c5cp02164b>
 16. G. Liu, Q.-D. Ling, E.Y.H. Teo, C.-X. Zhu, D.S.-H. Chan, K.-G. Neoh, E.-T. Kang, Electrical conductance tuning and bistable switching in poly(*N*-vinylcarbazole)–carbon nanotube composite films. *ACS Nano* **3**, 1929–1937 (2009). <https://doi.org/10.1021/NN900319Q>
 17. J.A. Ávila-Niño, W.S. Machado, A.O. Sustaita, E. Segura-Cárdenas, M. Reyes-Reyes, R. López-Sandoval, I.A. Hümmelgen, Organic low voltage rewritable memory device based on PEDOT:PSS/f-MWCNTs thin film. *Org. Electron.* **13**, 2582–2588 (2012). <https://doi.org/10.1016/J.ORGEL.2012.07.034>
 18. R. Luo, H. Li, B. Du, S. Zhou, Y. Zhu, A simple strategy for high stretchable, flexible and conductive polymer films based on PEDOT:PSS-PDMS blends. *Org. Electron.* **76**, 105451 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105451>
 19. L.V. Kayser, D.J. Lipomi, Stretchable conductive polymers and composites based on PEDOT and PEDOT:PSS. *Adv. Mater.* **31**, 1–13 (2019). <https://doi.org/10.1002/adma.201806133>
 20. I. Cruz-Cruz, M. Reyes-Reyes, M.A. Aguilar-Frutos, A.G. Rodríguez, R. López-Sandoval, Study of the effect of DMSO concentration on the thickness of the PSS insulating barrier in PEDOT:PSS thin films. *Synth. Met.* **160**, 1501–1506 (2010). <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2010.05.010>
 21. Z.Z. Gu, Y. Tian, H.Z. Geng, D.S. Rhen, A.S. Ethiraj, X. Zhang, L.C. Jing, T. Wang, Z.H. Xu, X.T. Yuan, Highly conductive sandwich-structured CNT/PEDOT:PSS/CNT transparent conductive films for OLED electrodes. *Appl. Nanosci.* **9**, 1971–1979 (2019). <https://doi.org/10.1007/s13204-019-01006-4>
 22. S.T. Keene, T.P.A. van der Pol, D. Zakhidov, C.H.L. Weijtens, R.A.J. Janssen, A. Salleo, Y. van de Burgt, Enhancement-mode PEDOT:PSS organic electrochemical transistors using molecular de-doping. *Adv. Mater.* (2020). <https://doi.org/10.1002/adma.202000270>
 23. I. Rosales-Gallegos, J.A. Ávila-Niño, D. Hernández-Arriaga, M. Reyes-Reyes, R. López-Sandoval, Flexible rewritable organic memory devices using nitrogen-doped CNTs/PEDOT:PSS composites. *Org. Electron. Phys. Mater. Appl.* **45**, 159–168 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.03.014>
 24. D. Yoo, J. Kim, J.H. Kim, Direct synthesis of highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)/graphene composites and their applications in energy harvesting systems. *Nano Res.* **7**, 717–730 (2014). <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0433-z>
 25. E. Tovar-Martinez, J.V. Cabrera-Salazar, D. Hernandez-Arriaga, M. Reyes-Reyes, L.F. Chazaro-Ruiz, R. López-Sandoval, Nitrogen doped carbon nanotubes decorated with iron carbide nanoparticles and their electrochemical capacitance. *Mater. Today Commun.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100667>
 26. S.K. Hwang, J.M. Lee, S. Kim, J.S. Park, H. Il Park, C.W. Ahn, K.J. Lee, T. Lee, S.O. Kim, Flexible multilevel resistive memory with controlled charge trap B- and N-doped carbon

- nanotubes. *Nano Lett.* **12**, 2217–2221 (2012). <https://doi.org/10.1021/NL204039Q>
27. S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.B.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon N. Y.* **45**, 1558–1565 (2007). <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2007.02.034>
 28. J.O. Hwang, J.S. Park, D.S. Choi, J.Y. Kim, S.H. Lee, K.E. Lee, Y.-H. Kim, M.H. Song, S. Yoo, S.O. Kim, Workfunction-tunable, N-doped reduced graphene transparent electrodes for high-performance polymer light-emitting diodes. *ACS Nano* **6**, 159–167 (2011). <https://doi.org/10.1021/NN203176U>
 29. M. Dutta, V. Nicolosi, E. Obraztsova, A.A. Koós, A. Crossley, N. Grobert, Stable dispersions of nitrogen containing multi-walled carbon nanotubes. *Mater. Express* **1**, 201–209 (2011). <https://doi.org/10.1166/MEX.2011.1029>
 30. S.D. Bergin, V. Nicolosi, P.V. Streich, S. Giordani, Z. Sun, A.H. Windle, P. Ryan, N.P.P. Niraj, Z.-T.T. Wang, L. Carpenter, W.J. Blau, J.J. Boland, J.P. Hamilton, J.N. Coleman, Towards solutions of single-walled carbon nanotubes in common solvents. *Adv. Mater.* **20**, 1876–1881 (2008). <https://doi.org/10.1002/ADMA.200702451>
 31. S.D. Bergin, Z. Sun, D. Rickard, P.V. Streich, J.P. Hamilton, J.N. Coleman, Multicomponent solubility parameters for single-walled carbon nanotube–solvent mixtures. *ACS Nano* **3**, 2340–2350 (2009). <https://doi.org/10.1021/NN900493U>
 32. E. Segura-Cardenas, M. Reyes-Reyes, R. López-Sandoval, Effects of varying the content of alcohol in the reaction mixture on the graphitization of MWCNTs and their surface functionalization. *J. Phys. Chem. C* **116**, 9783–9792 (2012). <https://doi.org/10.1021/jp210964j>
 33. S. Eigler, C. Dotzer, A. Hirsch, M. Enzelberger, P. Müller, Formation and decomposition of CO₂ intercalated graphene oxide. *Chem. Mater.* **24**, 1276–1282 (2012). <https://doi.org/10.1021/CM203223Z>
 34. J.V. Cabrera-Salazar, E. Tovar-Martínez, M. Reyes-Reyes, R. López-Sandoval, Formation and trapping of CO₂ due to the decomposition of amide solvents during the chemical reduction of graphene oxide by using the solvothermal method. *Diam. Relat. Mater.* **108**, 107966 (2020). <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2020.107966>
 35. Y. Wang, X. Cui, Y. Li, L. Chen, H. Chen, L. Zhang, J. Shi, A co-pyrolysis route to synthesize nitrogen doped multiwall carbon nanotubes for oxygen reduction reaction. *Carbon N. Y.* **68**, 232–239 (2014). <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2013.10.083>
 36. P. Cañete-Rosales, V. Ortega, A. Álvarez-Lueje, S. Bollo, M. González, A. Ansón, M.T. Martínez, Influence of size and oxidative treatments of multi-walled carbon nanotubes on their electrocatalytic properties. *Electrochim. Acta.* **62**, 163–171 (2012). <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2011.12.043>
 37. S. Boncel, S.W. Pattinson, V. Geiser, M.S.P. Shaffer, K.K.K. Koziol, En route to controlled catalytic CVD synthesis of densely packed and vertically aligned nitrogen-doped carbon nanotube arrays. *Beilstein J. Nanotechnol.* **5**, 219–233 (2014). <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.24>
 38. P. Scherrer, Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **26**, 98 (1918). https://doi.org/10.1007/978-3-662-33915-2_7
 39. M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cançado, A. Jorio, R. Saito, Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1276–1291 (2007). <https://doi.org/10.1039/b613962k>
 40. A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon* **43**, 1731–1742 (2005). <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2005.02.018>
 41. J. Kim, J.S. Jang, D.H. Peck, B. Lee, S.H. Yoon, D.H. Jung, Control of nitrogen content and its effects on the electrochemical behavior of nitrogen-doped carbon nanofibers. *J. Electroanal. Chem.* **768**, 34–40 (2016). <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2016.02.032>
 42. Z.R. Ismagilov, A.E. Shalagina, O.Y. Podyacheva, A.V. Ischenko, L.S. Kibis, A.I. Boronin et al., Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers. *Carbon* **47**, 1922–1929 (2009)
 43. J.D. Wiggins-Camacho, K.J. Stevenson, Effect of nitrogen concentration on capacitance, density of states, electronic conductivity, and morphology of N-doped carbon nanotube electrodes. *J. Phys. Chem. C* **113**, 19082–19090 (2009). <https://doi.org/10.1021/jp907160v>
 44. J.J. Yang, F. Miao, M.D. Pickett, D.A.A. Ohlberg, D.R. Stewart, C.N. Lau, R.S. Williams, The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches. *Nanotechnology* **20**, 215201 (2009). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/21/215201>
 45. J.J. Yang, M.D. Pickett, X. Li, D.A.A. Ohlberg, D.R. Stewart, R.S. Williams, Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 429–433 (2008). <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.160>
 46. J.A. Avila-Niño, M. Reyes-Reyes, R. López-Sandoval, Study of the presence of spherical deformations on the Al top electrode due to electroforming in rewritable organic resistive memories. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 25691–25696 (2017). <https://doi.org/10.1039/C7CP04975G>

47. W. Kim, S. Il Park, Z. Zhang, S. Wong, Current conduction mechanism of nitrogen-doped AlO_x RRAM. *IEEE Trans. Electron. Devices* **61**, 2158–2163 (2014). <https://doi.org/10.1109/TED.2014.2319074>
48. A. Rose, Space-charge-limited currents in solids. *Phys. Rev.* **97**, 1538 (1955). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.97.1538>
49. M.A. Lampert, Simplified theory of space-charge-limited currents in an insulator with traps. *Phys. Rev.* **103**, 1648 (1956). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.103.1648>
50. S. Munjal, N. Khare, Valence change bipolar resistive switching accompanied with magnetization switching in CoFe_2O_4 thin film. *Sci. Rep.* **7**, 12427 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-12579-x>
51. J.G. Simmons, Poole–Frenkel effect and Schottky effect in metal-insulator-metal systems. *Phys. Rev.* **155**, 657 (1967). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.155.657>
52. Y. Liu, L. Li, S. Wang, P. Gao, P. Zhou, J. Li, Z. Weng, L. Pan, J. Zhang, Sub-band transport mechanism and switching properties for resistive switching nonvolatile memories with structure of silver/aluminum oxide/p-type silicon. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 063506 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4908540>
53. S. Nigo, M. Kubota, Y. Harada, T. Hirayama, S. Kato, H. Kitazawa, G. Kido, Conduction band caused by oxygen vacancies in aluminum oxide for resistance random access memory. *J. Appl. Phys.* **112**, 033711 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.4745048>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.