



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

***Elaboración y caracterización de Memorias  
Orgánicas con PEDOT:PSS.***

TESIS

Que para obtener el grado de  
Maestra en ciencia Aplicadas

Presenta:

I.F. Miriam Jasmin Torres Gonzalez.

Directores de tesis:

Dra. Marisol Reyes Reyes.

Dr. Román López Sandoval.

San Luis potosí S.L.P.

Septiembre 2017

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

*Elaboración y caracterización de Memorias  
Orgánicas con PEDOT:PSS.*

---

Dra. Marisol Reyes Reyes  
Asesor de tesis

---

Dr. Román López Sandoval.  
Asesor de tesis.

---

Dr. José Antonio Ávila Niño.  
Sinodal

---

Dr. José Manuel Flores Camacho.  
Sinodal.

---

Dr. Luis Felipe Lastras Martínez.  
Sinodal

## **AGRADECIMIENTO.**

Agradezco a mi madre por su apoyo ilimitado e incondicional que siempre me has dado, por tener siempre la fortaleza de salir adelante sin importar los obstáculos. Por haberme formado como una mujer bien, independiente y enseñarme a lograr mis metas.

Agradezco sinceramente a aquellas personas que compartieron sus conocimientos conmigo para hacer posible la conclusión de esta tesis. Especialmente agradezco a mis asesores Dra. Marisol Reyes Reyes y Dr. Román López Sandoval por la orientación y ayuda que me brindo para realizar este trabajo de tesis.

Agradezco mis sinodales por sus ideas y recomendaciones respecto a esta investigación, Dr. Antonio Ávila Niño, Dr. José Manual Flores Camacho y Dr. Luis Felipe Lastras Martínez. Gracias por darme la oportunidad y por el tiempo que han dedicado para leer este trabajo.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado, al Instituto de Investigación en Comunicación Óptica y a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí por su apoyo e instalaciones para la realización de este proyecto de tesis.

Agradezco a Francisco Ramírez Jacobo por su ayuda técnica.

Agradezco a mis profesores que contribuyeron con mi formación académica y profesional, que compartieron conmigo sus conocimientos.

Agradezco a mis compañeros, Daniel Sánchez, Luis Rosillo, Abraham Loredo, Adán Moreno, Daniel Sánchez, Eduardo Tovar, Andrés Aguilar, los “MILFITS”, Gabriela Flores y Oscar Ruiz, con quienes compartí grandes conversaciones y aventuras.

Agradezco a mi novio Raúl Agustín por estar conmigo en este tiempo tan importante para mí, en el que estudio y trabajo ocuparon mi tiempo, por entenderme y tu apoyo incondicionalmente. Siempre dándome palabras de aliento por inspirarme a lograr mis metas.

Agradezco a mis hermanos Hernan, Emmanuel y Arturo quienes me han apoyado en todo momento, hemos compartido momentos inolvidables con ellos he aprendido tantas cosas de la vida. Los quiero mucho y yo haría cualquier cosa por ustedes.

Agradezco a Liliana Rodríguez y Rene Torres por su apoyo, soportarme sábado y domingo, pero sobretodo sus consejos y la gran amistad que me han brindado su gran amistad.

# ÍNDICE

Índice de figuras.....	V
Índice de tablas.....	X
<b>Capítulo 1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1.- Polímeros.....	1
1.1.1.- Relación entre la estructura y propiedades básicas de los polímeros.....	6
1.1.2.- Polímeros conjugados.....	9
1.2.- Electrónica molecular.....	18
1.3.- Memorias.....	19
1.3.1.- Memoria volátil y no volátil.....	20
1.3.2.- Memorias de semiconductores.....	23
1.4.- Memorias orgánicas.....	24
1.5.- Categorías de las memorias orgánicas.....	25
1.5.1.- Memorias moleculares.....	25
1.5.2.- Memorias poliméricas.....	26
1.5.3.- Memorias resistivas WORM o regrabables.....	27
1.6.- Curvas I-V característica de las memorias orgánicas.....	31
1.7.- Conducción por filamentos.....	33
1.8.- Referencias.....	35
<b>Capítulo 2.- Técnicas deposición y caracterización.....</b>	<b>40</b>
2.1.- Técnicas de deposición de películas delgadas poliméricas.....	40

2.1.1.- Método de Langmuir-Blodgett.....	41
2.1.2.- Método de inmersión Dip-Coating.....	42
2.1.3.- Método de Spray Coating.....	43
2.1.4.- Método de Drop Casting.....	44
2.1.5.- Método de Spin Coating.....	45
2.2.- Técnicas de deposición de electrodos para dispositivos orgánicos.....	47
2.2.1. Sputtering.....	47
2.2.2.- Evaporación térmica al vacío.....	49
2.3.- Técnicas de caracterización.....	52
2.3.1.- Perfilometría.....	52
2.3.2.- Espectroscopia UV-VIS-NIR.....	54
2.3.3.- Espectroscopia Raman.....	58
2.3.4.- Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	62
2.3.5.- Microscopio óptico confocal.....	67
2.3.6.- Método de cuatro puntas.....	69
2.3.7.- Corriente-Voltaje.....	71
2.4.- Referencias.....	72
Capítulo 3.- Materiales, elaboración y caracterización de dispositivos tipo memoria construidos con capa polimérica de PEDOT:PSS.....	75
3.1.- Materiales.....	75
3.1.1.- PEDOT:PSS.....	76

3.2.- Elaboración de dispositivos del tipo memoria construidos con una capa polimérica de PEDOT:PSS.....	86
3.2.1.- Proceso experimental.....	87
3.3.- Resultados y discusiones.....	90
3.3.1.- Caracterización del polímero PEDOT:PSS	
SIGMA-Aldrich® y PEDOT:PSS CLEVIOSP®.....	102
3.3.1.1.- Espectroscopía Raman.....	102
3.3.1.2.- Espectroscopia UV-Vis-Nir.....	104
3.3.1.3.- Morfología.....	106
3.3.1.4.- Conductividad eléctrica.....	108
3.4-. Conclusiones.....	110
3.5.- Referencias.....	112

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.- Polímeros, su monómero y unidad repetitiva.....	2
Figura 1.2.- Clasificación de polímeros.....	2
Figura 1.3.- Estructura de diferentes tipos de polímeros: (a) Lineal; (b) Ramificado; (c) Reticulado.....	4
Figura 1.4.- Clasificación de los polímeros según sus monómeros: a) Homopolímero, Copolímero b) aleatorios, c) bloques, d) alternados y e) injerto.....	4
Figura 1.5.- a) polímeros amorfos. b) Cadenas de polímeros que forman cristales poliméricos.....	5
Figura 1.6.- Gráfico del volumen específico frente a la temperatura; Curva 1: polímeros cristalinos y Curva 2: polímeros amorfos.....	6
Figura 1.7.- Estructura química de algunos polímeros conductores comunes.....	10
Figura 1.8.- Formación de enlaces $\sigma$ y $\pi$ entre átomos de carbono a partir de orbitales híbridos $sp^2$ y $p$ , respectivamente.....	11
Figura 1.9.- Formación de orbitales enlazantes (a) y antienlazantes (b) entre átomos de carbono, como resultado de la interferencia constructiva o destructiva, respectivamente, de las funciones de onda asociadas a los orbitales.....	12
Figura 1.10.- Diagrama de bandas de un polímero conjugado.....	13
Figura 1.11.- Representación esquemática de la interacción entre orbitales enlazantes ocupados y antienlazantes desocupados.....	14
Figura 1.12.- Representación esquemática de la naturaleza eléctrica de los materiales; a) aislantes, b) semiconductores y c) conductores.....	15

Figura 1.13.- Clasificación de los dispositivos de memorias.....	21
Figura 1.14.- Ejemplos memorias inorgánicas, memoria WORM y regrabables con ciclos WRER.....	23
Figura 1.15.- Arquitectura de un dispositivo de memoria molecular.....	26
Figura 1.16.- Arquitectura de un dispositivo de memoria con película poliméricas y/o nanopartículas.....	27
Figura 1.17.- Arquitectura de un dispositivo de memoria con película polimérica.....	28
Figura 1.18.- a) Funcionamiento de una memoria WORM y b) funcionamiento de una memoria regrabable biestable.....	30
Figura 1.19.- Imagen de los parámetros que se obtienen en un curva de I-V de los dispositivos de memoria orgánico).....	32
Figura 1.20.- Representación de las curvas I-V de dispositivo de memorias orgánicas; (a) Histéresis, (b) Transición abrupta y (c) Región de resistividad diferencial negativa....	33
Figura 1.21.- Formación de filamentos; (a) Filamentos ricos en carbono y (b) Filamentos metálicos.....	34
Figura 2.1.- Técnica de Langmuir-Blodgett.....	41
Figura 2.2.- Técnica de inmersión o “dip-coating”.....	42
Figura 2.3.- Esquema de deposición por spray coating.....	43
Figura 2.4.- Esquema de deposición por drop casting.....	44
Figura 2.5.- Esquema de la deposición de películas por medio de Spin-Coating.....	46
Figura 2.6.- Esquema general de un equipo de Sputtering.....	48
Figura 2.7.- Esquema de una evaporadora térmica en vacío.....	50
Figura 2.8.- Esquema de la medición de superficies con un perfilometro de aguja.....	53



Figura 2.9.- Medición en perfilometro de aguja.....	53
Figura 2.10.- Transiciones electrónicas en orden creciente de energía...	56
Figura 2.11.- Bandas de absorción de las diferentes transiciones eléctricas.....	57
Figura 2.12.- Esquema del funcionamiento de espectroscopia UV-Vis-NIR.....	58
Figura 2.13.- Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Raman (efecto Raman no resonante). Nótese los diferentes mecanismos de los efectos Stokes y anti-Stokes. La molécula alcanza, momentáneamente, un nivel de energía más alto (estado virtual), pero nunca llega a un estado electrónico excitado.....	59
Figura 2.14.- Esquema de un espectrómetro Raman.....	61
Figura 2.15.- Esquema del equipo de Espectrómetro de RAMAN WITec Alpha.....	62
Figura 2.16.- Componentes de un Microscopio de Fuerza Atómica.....	64
Figura 2.17.- Esquema del funcionamiento de AFM.....	66
Figura 2.18.- Curva típica de Fuerza-Distancia en AFM.....	67
Figura 19.- Esquema de un microscopio confocal.....	68
Figura 2.20.- Esquema del método de cuatro puntas. Las dos puntas externas se encuentran conectadas a una fuente que proporciona una corriente constante, la cual es medida con un amperímetro. Las puntas centrales miden la caída de voltaje el cual es medido con un voltímetro.....	70
Figura 2.21.- Esquema de medición utilizado para caracterización de dispositivos orgánicos tipo memoria.....	71
Figura 3.1.- Representación esquemática de los dispositivos tipo memoria.....	76

Figura 3.2.- Estructura molecular del polímero PEDOT.....	76
Figura 3.3.- Estructura aromática y quinoidea del PEDOT.....	77
Figura 3.4.- A. Dibujo que representa la morfología de una película fina de partículas de PEDOT:PSS, rodeada por una fina capa superficial rica en PSS. Las cadenas PEDOT se muestran como barras cortas. B. Estructura química de poli (3,4-etilendioxitiofeno) / poli(estiren sulfonato) (PEDOT:PSS).....	78
Figura 3.5.- Espectro de absorción del PEDOT:PSS.....	81
Figura 3.6.- Espectro Raman de PEDOT excitado con una longitud de onda 676 nm a diferentes potenciales de reducción/oxidación.....	82
Figura 3.7. Espectro Raman de una película de PEDOT:PSS (Clevios P) excitado con un láser de longitud de onda de 514 nm.....	83
Figura 3.8. Diagrama esquemático del dispositivo tipo memoria con una arquitectura Al/PEDOT:PSS/Al.....	87
Figura 3.9. Deposición de electrodo inferior por evaporación, en sustrato de vidrio.....	88
Figura 3.10. Diagrama esquemático del dispositivo tipo memoria con una arquitectura Al/ AlOx/PEDOT:PSS/Al.....	89
Figura 3.11.- Curva característica de los dispositivos tipo memoria con un tratamiento hidrotérmico de 0, 6 y 12 horas.....	91
Figura 3.12.- Curva característica de los dispositivos tipo memoria con un tratamiento hidrotérmico de 18 y 24 horas.....	92
Figura 3.13.- Curva I-V característica de los dispositivos tipo memoria con capa activa polimérica de PEDOT:PSS Clevios P ® y tratamiento hidrotérmico durante 24hrs.....	94
Figura 3.14.- Curva I-V característica de los dispositivos tipo memoria con capa activa polimérica de PEDOT:PSS	

sigma- Aldrich® y tratamiento hidrotérmico durante 24 hrs. Espesor promedio de 62 nm.....	96
Figura 3.15.- Curva I-V característica de los dispositivos tipo memoria con capa activa polimérica de PEDOT:PSS sigma- Aldrich® y tratamiento hidrotérmico durante 24 horas. Espesor promedio 46 nm.....	99
Figura 3.16.- Curva I-V característica de los dispositivos tipo memoria con capa activa polimérica de PEDOT:PSS sigma- Aldrich®, sin tratamiento hidrotérmico. Espesor promedio 21 nm.....	101
Figura 3.17.- Espectro Raman de PEDOT:PSS Clevios P® y Sigma- Aldrich®, excitado con una longitud de onda de 633 nm..	103
Figura 3.18.- Espectro de absorción de películas de PEDOT:PSS Clevios P® y Sigma-Aldrich®.....	105
Figura 3.19. Imágenes obtenidas por microscopio óptico de las películas poliméricas (A) PEDOT:PSS Clevios-P® y (B) PEDOT:PSS Sigma-Aldrich®.....	106
Figura 3.20.- Imágenes por microscopia de fuerza atómica (AFM); A) Capa activa polimérica de PEDOT:PSS Clevios-P® (10x10, 5x5, 1x1 y 0.5x0.5), B) Capa activa polimérica de PEDOT:PSS Sigma-Aldrich® (10x10, 5x5, 1x1 y 0.5x0.5).	108

## **ÍNDICE DE TABLAS**

Tabla 1.1.- Relación estructura-propiedades de materiales poliméricos.....	8
Tabla 1.2.- Comparación de las propiedades de materiales semiconductores inorgánicos y polímeros conjugados.....	16
Tabla 2.1.- Comparación de la técnica de evaporación térmica y Sputtering.....	51
Tabla 3.1.- Resumen de vibraciones en PEDOT en los espectros de Raman.....	81
Tabla 3.2.- Propiedades físicas de la dispersión acuosa de PEDOT:PSS comercialmente disponible por Sigma-Aldrich®.....	84
Tabla 3.3.- Propiedades físicas de la dispersión acuosa de PEDOT:PSS comercialmente disponible por Clevios P ®.....	85
Tabla 3.4.- Voltaje umbral y razón ON/OFF de los dispositivos A.....	93
Tabla 3.5.- Voltaje umbral y razón ON/OFF de los dispositivos C.....	98
Tabla 3.6.- Voltaje umbral y razón ON/OFF de los dispositivos D.....	100
Tabla 3.7.- Comparación de las vibraciones del PEDOT:PSS con láser de excitación de 514 nm y 633 nm.....	104

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN.

### 1.1. POLÍMEROS.

Un polímero es una macromolécula constituida por pequeñas unidades químicas repetidas, denominadas monómeros. Existen dos clases principales de polímeros, 1) Los naturales o biopolímeros, de los que forman parte, por ejemplo, las proteínas, los polisacáridos, y 2) Los polímeros sintéticos como plásticos y adhesivos. Los polímeros tienen ciertas características y difieren uno de otro, por la naturaleza química y física de las unidades presentes en las cadenas.

La unidad repetitiva del polímero es usualmente equivalente o cercanamente equivalente al monómero o material de inicio desde el cual el polímero se forma, como se ilustra a continuación con algunos polímeros comunes (figura 1.1).

Polímero	Monómero	Unidad repetitiva
Poliétileno	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	- $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ -
Policloruro de vinilo (PVC)	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$	- $\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{Cl}$ -
Poliisopreno (caucho natural)	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH}_2$	- $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CH}_2$ -

Figura 1.1.- Polímeros su monómero y unidad repetitiva.

En la figura 1.2 se muestra la clasificación de los polímeros.

### Clasificación de los polímeros

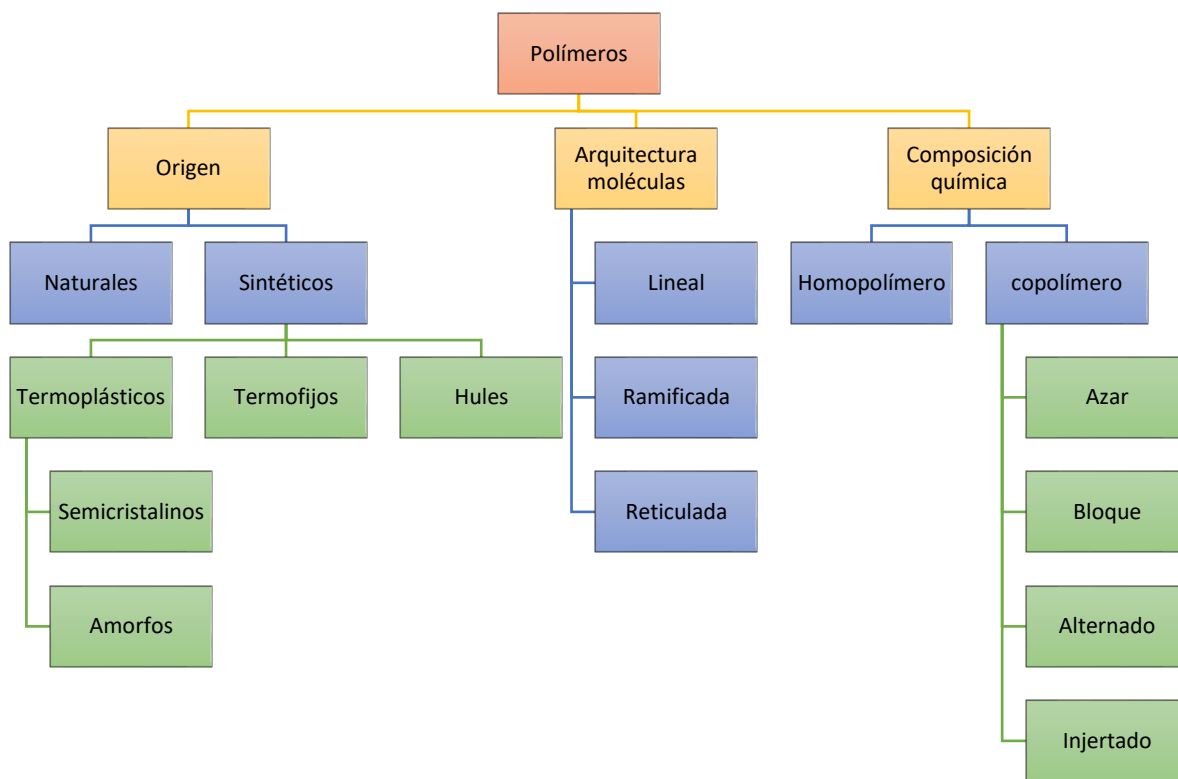


Figura 1.2.- Clasificación de polímeros.

### *Clasificación según su origen.*

Polímeros naturales. Existen en la naturaleza muchos polímeros y las moléculas que forman los seres vivos son macromoléculas de polímeros. Por ejemplo, las proteínas, la celulosa, el ADN, el hule o caucho natural, etc.

Polímeros semisintéticos. Se obtienen por transformación de polímeros naturales. Por ejemplo, la nitrocelulosa y el caucho vulcanizado.

Polímeros sintéticos. Muchos polímeros se obtienen industrialmente a partir de los monómeros. Por ejemplo, el nylon, el poliestireno, el policloruro de vinilo (PVC), el polietileno, etc.

### *Clasificación por su Arquitectura Molecular:*

Los enlaces de carbono en los polímeros no son equivalentes entre sí, dependiendo del orden espacial (estereoquímico) de los enlaces, un polímero puede ser: atáctico (sin orden), sindiotáctico (orden alternado) y isotáctico (mismo orden).

Las propiedades de un polímero pueden ser modificadas severamente según su estereoquímica. Las características más importantes de un polímero dependen de su estructura. La cadena que forma el polímero, según su estructura pueden ser (ver figura 1.3) (a) lineal (termoplásticos), (b) ramificada (termoestables, o también llamados termofijos) o (c) reticulada (entrelazados, elastómeros) estas dos últimas pueden formar estructuras tridimensionales. La longitud de la cadena del polímero está especificada por el número de unidades repetitivas en ella, a esto se le conoce como grado de polimerización (DP). El peso molecular  $M$  del polímero es el producto del peso molar  $M_0$  de la unidad repetitiva por el grado de polimerización (Ecuación 1.1) [1].



Figura 1.3.- Estructura de diferentes tipos de polímeros: (a) Lineal; (b) Ramificado; (c) Reticulado.

$$M = xM_0 \qquad 1.1$$

*Clasificación por su Composición química.*

Los homopolímeros (figura 1.4(a)) son macromoléculas formadas por la repetición de unidades monoméricas idénticas. Si el polímero se sintetiza con más de un tipo de monómero, se denomina copolímero. Las unidades de monómeros en un copolímero pueden estar distribuidas, (i) aleatoriamente (figura 1.4b), (ii) en bloques (figura 1.4c), (iii) alternadas (figura 1.4d) o (iv) injertadas en la cadena principal de otro polímero tal como se muestra en la figura 1.4e [2].

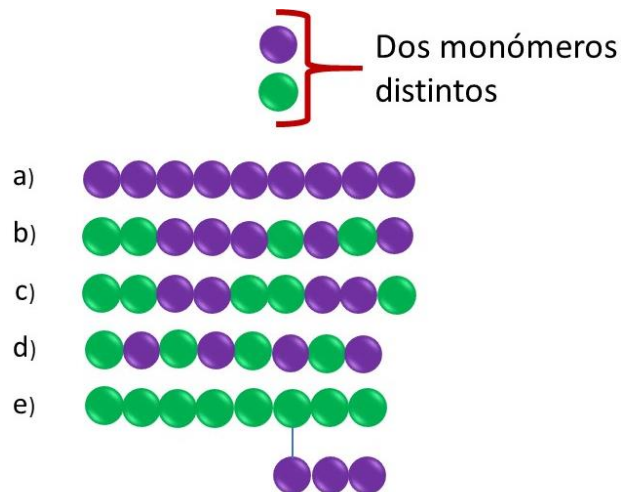


Figura 1.4.- Clasificación de los polímeros según sus monómeros: a) Homopolímero, Copolímero: b) aleatorios, c) bloques, d) alternados y e) injerto.



*Clasificación según su comportamiento a alta temperatura.*

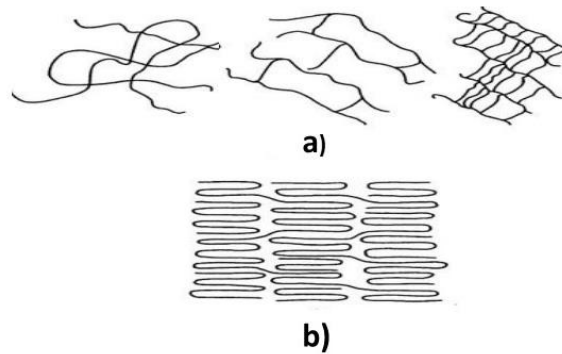
El comportamiento de los polímeros a altas temperaturas tiene relación con su estructura.

*Termoplásticos.*

Fluyen al calentarlos y se vuelven a endurecer al enfriarlos. Su estructura molecular presenta pocos entrecruzamientos o ninguno (polímeros lineales). Los polímeros termoplásticos se subdividen a su vez en amorfos (Figura 1.5a) y cristalinos (Figura 1.5b) [3].

*Termoestable.*

Se descomponen químicamente al calentarlos, en vez de fluir. Polímeros de naturaleza reticular, que impiden los desplazamientos relativos de las moléculas.



*Figura 1.5.- a) polímeros amorfos. b) Cadenas de polímeros que forman cristales poliméricos.*

Dos conceptos relacionados con la cristalinidad son: temperatura de transición vítrea  $T_g$  y temperatura de fusión  $T_m$ . Como puede observarse en el gráfico de la figura 1.6, en el calentamiento de un material cristalino (curva 1) hay un cambio brusco en el volumen al pasar por el punto de

fusión que implica la adición de calor latente y un cambio en la capacidad calorífica, mientras que en un material amorfo (curva 2), a la temperatura  $T_g$ , sólo hay un cambio en la pendiente de la curva del volumen específico frente a la temperatura cambio en la capacidad calorífica, pero no un calor latente.

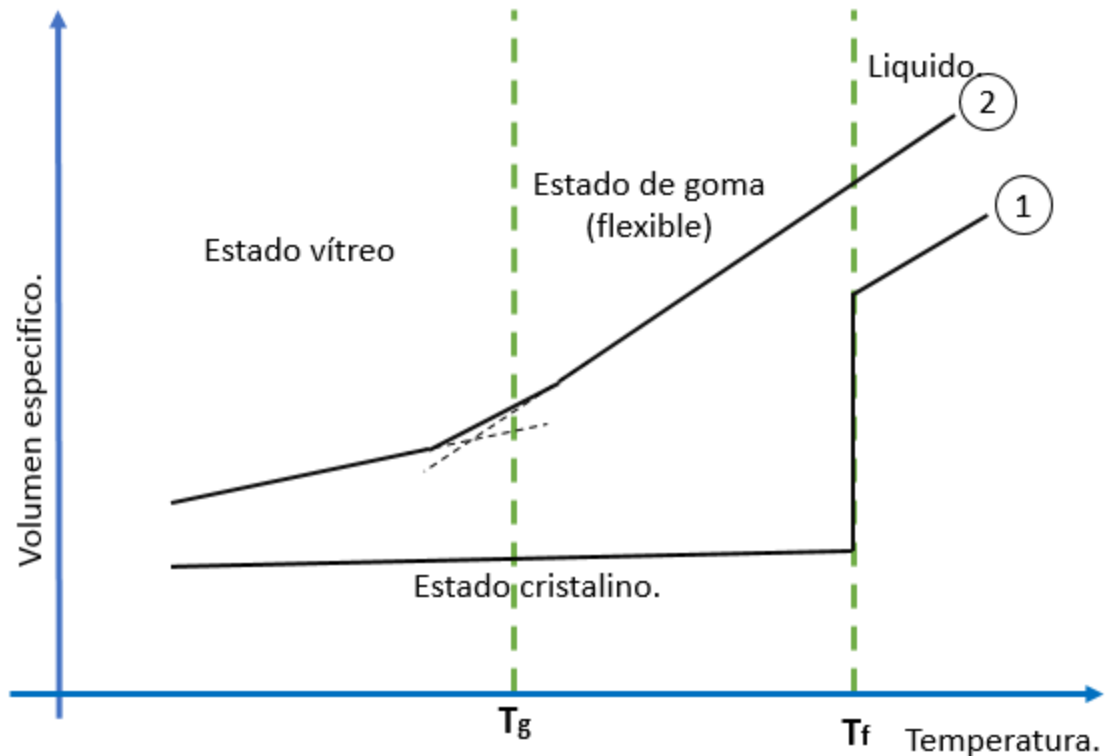


Figura 1.6.- Gráfico del volumen específico frente a la temperatura; Curva 1: polímeros cristalinos y curva 2: polímeros amorfos.

### 1.1.1. RELACIÓN ENTRE LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES BÁSICAS DE LOS POLÍMEROS.

La fuerza de atracción también, llamadas fuerzas cohesivas, que se encuentran en los materiales poliméricos confieren propiedades muy especiales como la rigidez y elevada temperatura de fusión. Sin embargo,

existen ciertas limitaciones a causa de la naturaleza molecular de estos materiales, como:

- Las fuerzas cohesivas no siempre actúan al máximo entre dos moléculas, debido a que es importante que éstas se encuentren bien alineadas, particularmente si la cadena es larga. Es decir, no es factible que cada segmento o eslabón quede suficientemente cerca del otro, para que la fuerza atractiva entre ellos actúe al máximo.
- La presencia de ramificaciones en la cadena, ya que éstas como separadores.

Una consecuencia de esto, es que en los polímeros no hay un punto de fusión, sino más bien un intervalo de fusión.

La cristalinidad de los polímeros depende de los siguientes factores:

- La magnitud de las fuerzas cohesivas, esta característica es una función de la polaridad de los átomos que se encuentran en el polímero.
- La regularidad de las cadenas, es decir, la ausencia de ramificaciones y defectos en la colocación de los átomos en la cadena.

La relación entre densidad, cristalinidad y temperatura de fusión se puede entender por lo siguiente, en un material cristalino, sus moléculas se encuentran alineadas y forman una estructura compacta, como consecuencia para fundir el metal o para separar sus moléculas, se requiere de una temperatura alta. En los materiales amorfos se encuentran con una baja densidad y presentan una temperatura de fusión menor que los materiales cristalinos [4]. Otro factor importante: Las moléculas simétricas, que tienen baja entropía de fusión, funden a altas temperaturas comparadas con sus similares menos simétricas. Por otro lado, una molécula que contiene fuertes grupos polares ejerce correspondientes fuerzas atractivas sobre sus vecinos. Esto se refleja en altos puntos de fusión y ebullición y otras manifestaciones de alta densidad de energía cohesiva.

En a tabla 1.1 se puede ver de manera general la influencia de la estructura sobre propiedades poliméricas [3].

*Tabla 1.1.- Relación estructura-propiedades de materiales poliméricos.*

### **Temperatura de transición vítrea.**

#### **✚ Incrementa con**

- La presencia de radicales voluminosos.
- Grupos rigidizantes.
- Simetría de cadena.
- Grupos polares.
- Enlaces cruzados.

#### **✚ Disminuye con**

- La presencia de aditivos como los plastificantes.
- Radicales flexibles.
- Grupos no polares.
- Disimetría.

### **Solubilidad**

#### **✚ Se favorece por**

- Longitudes bajas de las cadenas.
- Aumento de contenido amorfo.
- Fuerzas reducidas entre cadenas.
- Aumento de la temperatura.
- Disolventes compatibles.

### **Cristalinidad**

#### **✚ Se favorece por**

- Fuerzas grandes entre moléculas.
- Estructura regular, alta simetría.
- Disminución de volumen.
- Aumento de esfuerzos.
- Enfriamiento lento del producto fundido.
- Longitudes homogéneas de cadena.

### **1.1.2. POLÍMEROS CONJUGADOS.**

Los polímeros, desde su descubrimiento, han sido aplicados como aislantes principalmente. Por esta razón, la investigación relacionada con estos materiales macromoleculares se enfocó en la mejora de las propiedades que permitieran un procesado fácil, alta estabilidad y un bajo costo de producción, entre otras.

Una clase de polímeros de especial interés son los polímeros conjugados, ya que presenta propiedades conductoras o semiconductoras. En el año 1977 se dio a conocer un importante descubrimiento en el campo de los materiales orgánicos: la capacidad de los polímeros conjugados para conducir la electricidad. En los polímeros conductores la principal característica es la alternancia de los enlaces simples y dobles entre los átomos de carbono a lo largo de la cadena [5] [6]. Por este hallazgo los investigadores A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid y H. Shirakawa fueron galardonados con el Premio Nobel de Química en el año 2000. Los polímeros orgánicos, que siempre habían sido considerados como aislantes de la electricidad, surgieron como unos materiales con propiedades muy interesantes debido a que combinaban las características de los plásticos convencionales (bajo costo de producción, flexibilidad, procesabilidad, etc.) con la capacidad de los semiconductores para conducir la electricidad.

La conductividad en los materiales poliméricos es en sí misma una propiedad muy interesante y utilizable. Una característica importante es la facilidad con la que los materiales pueden cambiar de su estado conductor a la forma aislante de manera reversible, a la vez que se modifican otras propiedades (ópticas, químicas, magnéticas, mecánicas, iónicas).

En la actualidad, en la literatura se reportan un gran conjunto de polímeros intrínsecamente conductores, preparados a través de métodos químicos y/o electroquímicos de polimerización. De entre estos materiales, los que adquieren una mayor relevancia o interés son los polímeros basados en

polianilina, polipirrol, politiofeno, polifenileno y poli(p-fenileno vinileno) (Figura 1.7), porque el proceso de polimerización químico o electroquímico es relativamente simple.

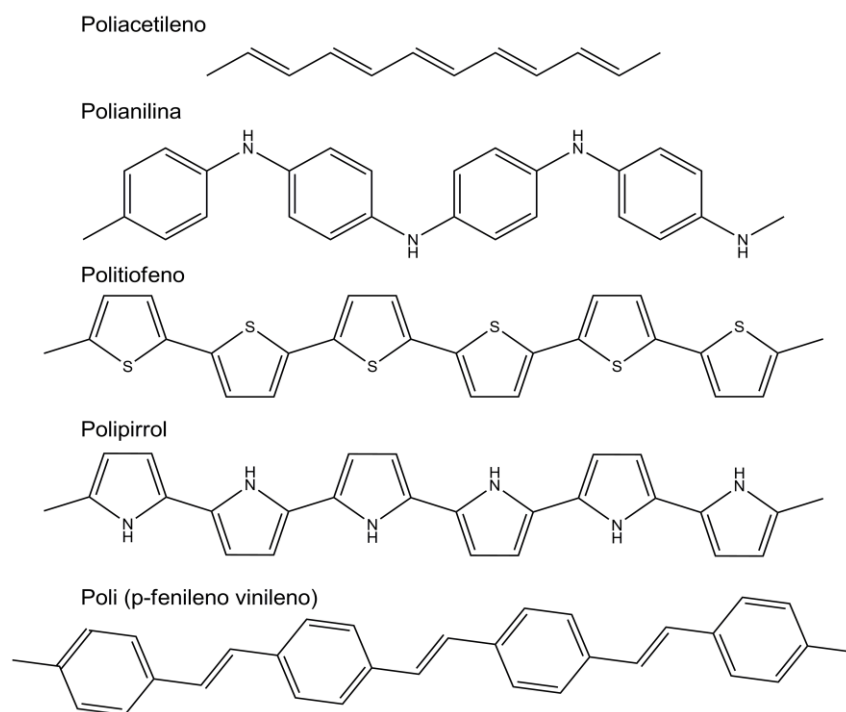
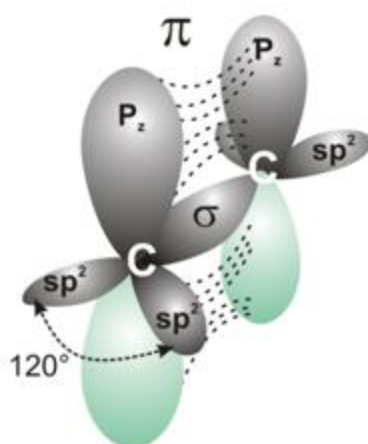


Figura 1.7.- Estructura química de algunos polímeros conductores comunes.

En su estado fundamental el átomo de carbono posee la configuración  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Los electrones en el estado  $1s$  se localizan más cerca del núcleo y los electrones de los estados  $2s$  y  $2p$  son más externos y son llamados “electrones de valencia” los cuales participan en los enlaces químicos. En su estado excitado (un átomo o molécula en estado excitado uno de sus electrones ha sido elevado a un nivel energético superior), en la hibridación de carbono los electrones sufren un reacomodo del mismo nivel de energía (orbitales) al orbital del último nivel de energía. La puede ser hibridación del tipo  $sp^3$ ,  $sp^2$  o  $sp$ , entre la unión entre átomos de carbono [7]. Los enlaces

$\sigma$  se forman cuando se traslapan frontalmente dos orbitales con hibridación  $sp^2$  mientras que el enlace  $\pi$  es el resultado del traslape entre dos orbitales  $p$ ; pero en forma lateral. Los orbitales  $p_z$  están localizados en forma perpendicular al plano formado por los orbitales  $sp^2$ . Dos átomos de carbono forman un enlace  $\sigma$  entre sí, debido a la superposición entre dos orbitales híbridos  $sp^2$  y los dos orbitales  $p_z$  también interactúan entre sí formando dos orbitales moleculares, enlace  $\pi$ . En la figura 1.8 podemos observar la representación de estos enlaces.



*Figura 1.8.- Formación de enlaces  $\sigma$  y  $\pi$  entre átomos de carbono a partir de orbitales híbridos  $sp^2$  y  $p$ , respectivamente [2].*

El traslape entre orbitales moleculares puede producir dos tipos de orbitales moleculares híbridos, enlazante  $\pi$  (de baja energía), figura 1.9a y antienlazante  $\pi^*$  (de alta energía), figura 1.9b, dependiendo de si la superposición de las funciones de onda asociadas a cada orbital que participa en el enlace es constructiva o destructiva, respectivamente.

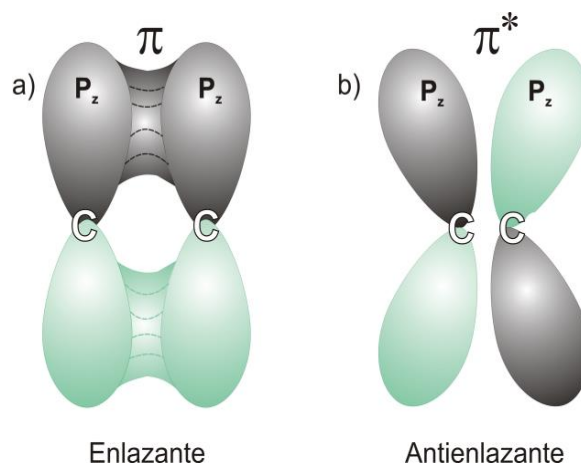


Figura 1.9.- Formación de orbitales enlazantes (a) y antienlazantes (b) entre átomos de carbono, como resultado de la interferencia constructiva o destructiva, respectivamente, de las funciones de onda asociadas a los orbitales [2].

Como se mencionó anteriormente, las propiedades electrónicas características de los polímeros conductores está relacionada íntimamente con la llamada conjugación extendida, es decir, la alternancia de enlaces simples (denotados como  $\sigma$ ) y dobles (un enlace  $\sigma$  y otro  $\pi$ ) entre los átomos de carbono que forman la estructura principal del polímero conjugación extendida. En la conjugación extendida, los electrones  $\sigma$  están altamente deslocalizados y son fácilmente polarizables por lo que pueden moverse a lo largo de la cadena y transmitir cargas electrónicas.

La naturaleza intrínseca casi unidimensional y la deslocalización extendida en la cadena y entre cadenas de los electrones  $\sigma$  son importantes para las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de los sistemas polímeros conjugados. La morfología compleja de los polímeros determina sus propiedades físicas. En general, la longitud de conjugación, lo fuerte de la interacción entre cadenas y la extensión del desorden son algunos de los parámetros significativos que gobiernan las propiedades físicas de los polímeros conjugados.



La fuerza del enlace es directamente proporcional al grado de superposición de los orbitales moleculares, es decir, cuanto mayor es la superposición más fuerte es la unión. Hay dos casos distintos, cuando los orbitales se superponen e interfieren entre sí constructivamente o, se superponen e interfieren entre sí destructivamente. En el primer caso, la combinación lineal de los orbitales trae como consecuencia una disminución de la energía con la aproximación de los núcleos, debido a que hay una acumulación de densidad electrónica entre los núcleos y el electrón, interactúan más con ambos, haciendo que la energía de la molécula sea más baja que la energía de los átomos separados, ocurriendo la formación de un orbital molecular enlace. En el segundo caso, la combinación lineal resulta en un aumento de la energía, es decir, una disminución de la densidad electrónica entre los núcleos contribuyendo a una reducción en la cohesión de los núcleos, ocurriendo la formación de un orbital molecular antienlazante.

En una cadena polimérica conjugada "infinita", la interacción entre los orbitales hará que el electrón quede totalmente desplazado en la cadena, el electrón puede estar en cualquier punto de la cadena. Así, aparecerá una distribución continua de estados, lo que producirá un diagrama de bandas continuas, como se muestra en la figura 1.10.

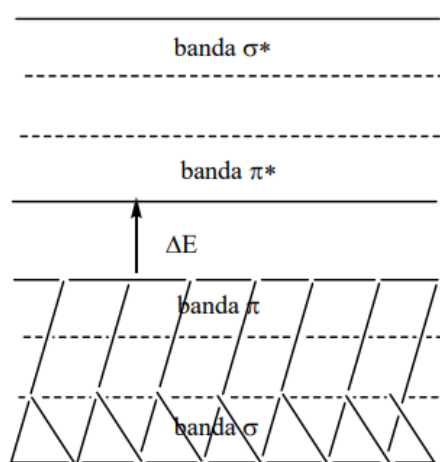
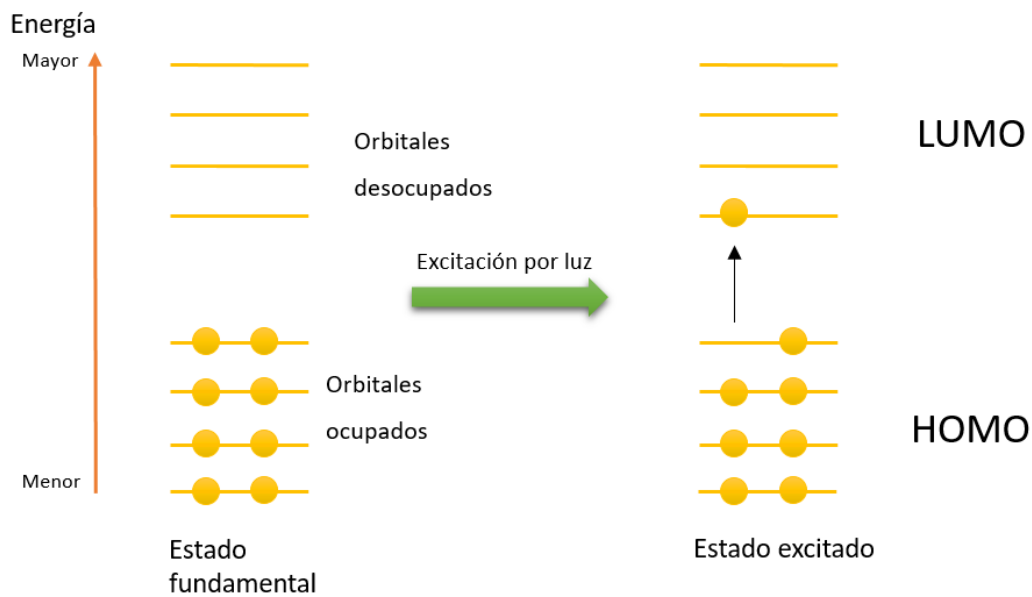


Figura 1.10.- Diagrama de bandas de un polímero conjugado.

En la figura 1.10 se esquematiza la estructura electrónica de un polímero conjugado. En esta figura podemos observar que la diferencia de energía entre los enlaces ( $\sigma$ ) o antienlaces ( $\sigma^*$ ) es mayor que la diferencia de energía entre los enlaces ( $\pi$ ) y antienlaces ( $\pi^*$ ), indicando que los enlaces  $\pi$  son más débiles que los enlaces  $\sigma$ . [8].

Un conjunto de orbitales moleculares enlazantes  $\pi$  genera una banda de valencia llamada HOMO, del inglés Highest Occupied Molecular Orbital mientras que los orbitales moleculares antienlazantes  $\pi^*$  generan una banda de conducción o LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital (figura 1.11). La diferencia en energía entre estas dos bandas define una banda prohibida y, por lo tanto, las propiedades del material.



*Figura 1.11.- Representación esquemática de la interacción entre orbitales enlazantes ocupados y antienlazantes desocupados.*

La diferencia entre las banda HOMO y LUMO proporciona el valor de energía de la banda prohibida “gap” del material. Cuando la diferencia es superior a 4 eV el material se considera un aislante, menor de 4 eV se considera semiconductor y cuando existe la superposición de las dos bandas, es decir,

no hay clara distinción entre la banda de valencia (HOMO) y la banda de conductividad (LUMO), se considera un material conductor (Figura 1.12) [9]. Para los polímeros semiconductores el gap se encuentra entre 1.4 eV y 3.3 eV [2].

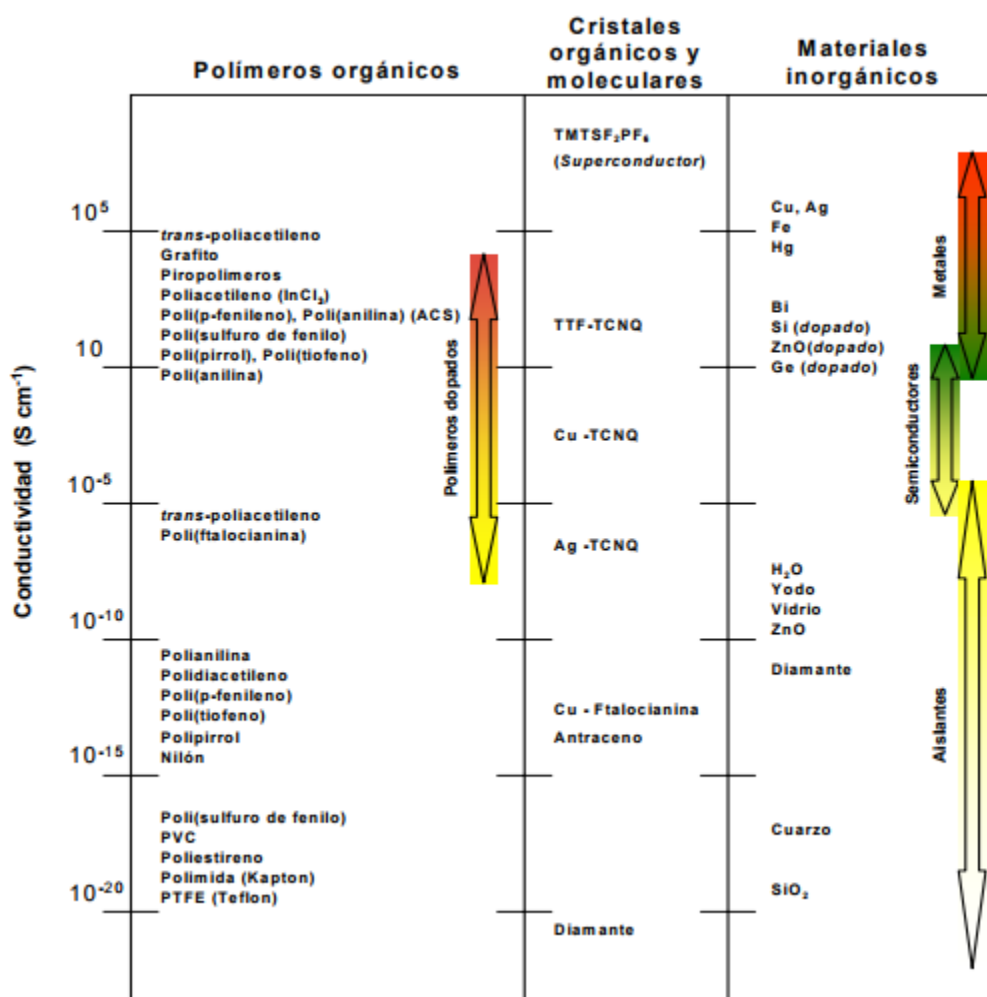


Figura 1.12.- Representación esquemática de la naturaleza eléctrica de los materiales; a) aislantes, b) semiconductores y c) conductores [10] .

En la figura 1.12 se muestra la comparación de la conductividad de diversos materiales, incluyendo polímeros conductores. Se puede observar que la conductividad más alta presentada por los polímeros conductores se

encuentra en 10,000 S/cm. Sin embargo, estas conductividades se han medido en materiales muy puros y de poca estabilidad química (ej. poliacetileno). Para polímeros estables en condiciones normales son menores a  $< 1000$  S/cm [10]. Cabe mencionar que uno de los polímeros conductores de mayor venta, el poli (etilendioxitiofeno) (PEDOT), fue desarrollado por Bayer AG [10].

*Tabla 1.2.- Comparación de las propiedades de materiales semiconductores inorgánicos y polímeros conjugados.*

<b>Propiedad</b>	<b>Material inorgánico</b>	<b>Polímeros conjugados</b>
<b>Conductividad.</b>	Alta	Baja
<b>Estructura.</b>	Atómica	Molecular
<b>Resistencia térmica.</b>	Buena	Pobre
<b>Resistencia química.</b>	Buena	Pobre
<b>Procesabilidad.</b>	Mala	Buena
<b>Efectos cuánticos.</b>	Grande	Inexistente
<b>Limites nanométricos</b>	Existen	No existen
<b>Diversidad.</b>	Limitada	Infinita
<b>Disponibilidad.</b>	Limitada	Infinita

Un factor importante que difiere a los polímeros conductores de los materiales inorgánicos es que están constituidos por átomos de carbono, con pocos elementos adicionales (N, O, H, S). Por lo que, su disponibilidad en la tierra es casi infinita ya que pueden fabricarse a partir de petróleo, gas, carbón o biomasa. Los metales y semiconductores, con pocas excepciones, son materiales escasos y cuya disponibilidad es finita. Además, muchos metales y semiconductores son tóxicos y/o provocan daños ambientales. Sin embargo, los polímeros conductores son intrincadamente degradables [11]. En la Tabla 1.2 se muestra una comparación de las propiedades de materiales inorgánicos (metales, semiconductores) y polímeros conductores [2].

Por otro lado, el mecanismo de conducción de carga parece ser más complejo en polímeros conductores que para semiconductores inorgánicos. La acción de un fotón incidente en un polímero conductor excita un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción, resultando así un enlace entre el electrón y el hueco generado un excitón. El movimiento a través del material de este acoplamiento electrón - hueco es el responsable de muchas de las propiedades encontradas en la mayoría de los dispositivos basados en polímeros conductores. Así también, en semiconductor orgánico puede originarse excitones al crearse un portador de carga (por oxidación o reducción), mediante un dopaje en la estructura polimérica, con lo cual se genera un desequilibrio en el lugar donde se formó. El movimiento a través del material de este acoplamiento electrón - hueco es el responsable de muchas de las propiedades encontradas en la mayoría de los dispositivos basados en polímeros conductores.

## 1.2. ELECTRÓNICA MOLECULAR.

A comienzo de la década de los 70 comenzó revolución científica en el área de los materiales orgánicos semiconductores. En el año de 1973 fue obtenido el primer material molecular con conductividad con un valor de  $10^4$  S/cm, a una temperatura de 59K, reportado por Ferraris y colaboradores, indicando la transferencia de carga entre el tetracianoquinodimetano (TCNQ) y el tetratiofulvaleno (TTF) [12]. Para el año 1997, Alan J. Heer, Alan G. MacDiarmid y Hideki Shirakawa descubrieron que la conductividad del poliacetileno (PA) podría modularse desde un carácter aislante hasta conductor mediante el dopaje con  $I_2$ ,  $Br_2$  o  $Cl_2$  [13] [14]. Se les otorgó el Premio Nobel de Química en el año 2000, “*por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores*”. Todo ello supuso la creación de un nuevo campo de investigación interdisciplinaria.

Este nuevo campo de investigación, conocido como electrónica molecular, es una rama de la electrónica que tiene como objetivo el uso de semiconductores orgánicos basados en pequeñas moléculas y/o polímeros, para la creación de circuitos y dispositivos electrónicos, en contraste a la electrónica tradicional que utiliza materiales conductores y semiconductores inorgánicos, tales como cobre, germanio, indio o silicio.

Las principales aplicaciones de la electrónica molecular son transistores orgánicos de efecto de campo OFETs, diodos orgánicos emisores de luz OLEDs, celdas fotovoltaicas PVCs, etiquetas de radiofrecuencia, o dispositivos de almacenamiento de memoria [15] [16]. Las múltiples metodologías existentes en este campo, brindan una gran versatilidad para modelar las propiedades según las necesidades planteadas y esto potencia la variedad de aplicaciones y métodos de síntesis. Otras ventajas que posee la electrónica orgánica, es su mayor disponibilidad, accesibilidad, ligereza y sobre todo la facilidad de su procesamiento. Por esto los materiales orgánicos reducen costos en la manufactura y producción de los dispositivos

en los que se incorporan. Una de las características más importantes que presentan los semiconductores orgánicos es que se puede hacer uso de la síntesis química para diseñar nuevos sistemas con propiedades requeridas para su aplicación. Así las propiedades eléctricas pueden ser moldeadas fácilmente, mediante la funcionalización con anillos aromáticos, enlaces dobles o triples, añadiendo determinados grupos funciones, etc. [17] [18]. Debido a esto, la búsqueda de nuevos materiales semiconductores orgánicos es fruto de numerosas investigaciones.

En este trabajo nos enfocaremos en una de las más grandes aplicaciones de la electrónica orgánica que es la fabricación de dispositivos de almacenamiento con capa activa basada en materiales orgánicos, por lo que son llamados memorias orgánicas.

### **1.3. MEMORIAS.**

Las memorias son dispositivos electrónicos que retienen, almacenan datos digitales en un intervalo de tiempo. Es uno de los componentes principales de todas las computadoras modernas y sistemas electrónicos. Una memoria eléctrica es rápida en respuesta, de tamaño compacto, y se puede leer y escribir cuando se conecta a una unidad central de procesamiento. En una memoria binaria, el “1” significa que hay carga y “0” significa que no hay carga, en un determinado intervalo de tiempo. Las memorias deben tener la habilidad de escribir, leer y borrar información de una manera práctica [19].

Las memorias de lectura y/o escritura permiten que la información se reescriba en cualquier momento. Las memorias de solo lectura retiene la información almacenada en el momento de fabricarse. La memoria de escritura única, lectura múltiple permite que la información se escriba una vez en algún momento de su fabricación. Las memorias de escritura lenta y lectura rápida permiten que la información se reescriba múltiples veces pero con una velocidad de escritura mucho menor que la de lectura.

### **1.3.1. MEMORIA VOLÁTIL Y NO VOLÁTIL.**

Una forma en que se clasifican los dispositivos de memoria con respecto a la permanencia de la información es en memoria volátil y no volátil. En la figura 1.13 se muestra la clasificación de los dispositivos de memoria volátiles y no volátiles [19].

Memoria volátil significa que esta requiere energía para poder almacenar información. La memoria no volátil no requiere estar conectada a una fuente de energía para retener los datos.

En la memoria volátil el contenido del dispositivo debe ser refrescado continuamente para evitar la pérdida de los datos. Las memorias RAM (por sus siglas en inglés Random Access Memory), son ejemplo de las memorias volátiles. En estas memorias se puede realizar tanto operaciones de lectura como de escritura cuantas veces sea necesaria. Las memorias no volátiles no requieren restauración para su correcto funcionamiento. Las memorias ROM (por sus siglas en inglés Read Only Memory), son ejemplos de memorias no volátil estas solo permiten la lectura de los datos almacenados previamente, bien durante su fabricación o bien en un proceso independiente [19].



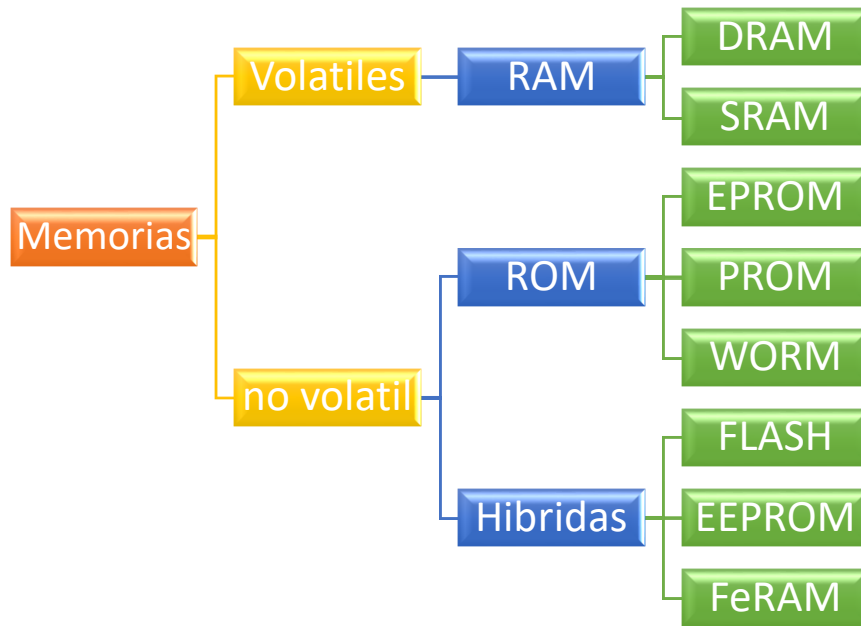


Figura 1.13.- Clasificación de los dispositivos de memorias.

*Las memorias RAM se clasifican en dispositivos:*

DRAM: del inglés Dynamic Random Access Memory. Memorias de acceso aleatorio se componen de celdas de memorias embebidas con condensadores [20].

SRAM: del inglés Static Random Access Memory. Memoria de acceso aleatorio, se compone de celdas conformadas por flip-flops construidas generalmente con transistores MOSFET (siglas correspondientes a las palabras en inglés Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor), aunque existen algunas memorias pequeñas construidas con transistores bipolares [20].

EPROM: del inglés Erasable Read Only Memory. En esta la información se puede borrar y volver a grabar varias veces. La programación se efectúa aplicando a un pin especial de la memoria una tensión de 10 y 25 volts durante aproximadamente 50 ms, según el dispositivo, al mismo tiempo se

direcciona la posición de la memoria y se suministra la información en la entrada de datos [21].

*Las memorias ROM se clasifican en dispositivos:*

PROM: del inglés Programmable Read Only Memory. Esta memoria no se programa durante el proceso de fabricación, sino que la efectúa el usuario, y se realiza una sola vez después de la cual no se puede borrar o volver a almacenar información. Para almacenar la información se emplean dos técnicas: por destrucción de fusible o por destrucción de unión. Comúnmente la información se programa o se quema en las diferentes celdas de memoria aplicando la dirección en el bus (o canal), los datos en los buffers de entrada de datos y un pulso de 10 a 30 volts, en una terminal dedicada para fundir los fusibles correspondientes [21].

WORM: del inglés Write Once Read Many. En esta memoria la información es grabada la cual puede ser leída muchas veces. No se puede borrar la información una vez grabada, pero en algunas que admiten multisesión se pueden grabar datos a través de varias sesiones, lo que permite la adición de datos hasta completar la capacidad de la memoria.

*Las memorias híbridas se clasifican en dispositivos.*

FLASH: La información se puede programar y borrar eléctricamente. Se caracteriza por tener alta capacidad para almacenar información y es de fabricación sencilla [21].

EEPROM: del inglés Electrically Erasable Programmable Read Only Memory. Esta memoria puede ser programada, borrada y reprogramada eléctricamente. Las celdas de esta memoria están construidas por un transistor MOSFET (siglas correspondientes a las palabras en inglés Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) [22].

FeRAM: Ferroelectricas. Es una memoria similar a la memoria DRAM pero utiliza una capa de material ferroelectrico para obtener las propiedades de no volatilidad [22].

### 1.3.2. MEMORIAS DE SEMICONDUCTORES.

Desde 1972 el tipo de memoria universalmente empleada son las memorias basadas en semiconductores inorgánicos. Estas memorias emplean circuitos para almacenar la información.

Un chip de memoria de semiconductor puede contener millones de minúsculos transistores o condensadores. Existen memorias de semiconductores tanto volátiles como no volátiles. Recientemente ha habido un crecimiento constante en el uso de un nuevo tipo de memoria de semiconductor no volátil [23]. En la Figura 1.14 se muestra un ejemplo de memoria volátil (regrabable WRER) y uno de memoria no volátil como (WORM) elaboradas con semiconductores inorgánicos.



Figura 1.14.- Ejemplos memorias inorgánicas, memoria WORM y regrabables con ciclos WRER.

## 1.4. MEMORIAS ORGÁNICAS.

Los dispositivos de almacenamiento eléctrico están hechos comúnmente de semiconductores inorgánicos y aunque los polímeros son generalmente eléctricamente aislantes, algunos presentan propiedades semiconductoras. Existe un gran interés en las propiedades eléctricas de los semiconductores orgánicos. Los semiconductores con estructura cristalina o polimérica presentan propiedades eléctricas similares a la de los semiconductores inorgánicos, convirtiéndolos en materiales prometedores para aplicaciones de dispositivos [24].

En 1970, las memorias a base de polímeros fueron reportadas por primera vez por Sliva *et al.* [25], elaboradas a partir de envolturas Saran<sup>®</sup>, una resina termoplástica derivada de poli (cloruro de vinilideno) y polietileno resultando memorias reproducibles con cambio biestable. Este fenómeno también fue observado por Segui *et al.*, [26] en películas de polímeros preparadas mediante polimerización por descarga luminiscente.

Hoy en día materiales orgánicos o polímeros han sido utilizados para la elaboración de dispositivos de almacenamiento llamándolos memorias orgánicas. Sus características factibles con respecto a las memorias construidas con materiales inorgánicos son: su buena procesabilidad, con dimensiones muy pequeñas y la facilidad para realizar cambios en la estructura química de sus materiales. Se ha demostrado que dispositivos fabricados con materiales orgánicos pueden conducir y retener carga eléctrica así como modificar su nivel de conducción. Existen diversas configuraciones de dispositivos tipo memoria basados en semiconductores orgánicos y aislantes, que puede proveer una buena biestabilidad eléctrica, es decir, su conductividad eléctrica se cambia significativamente bajo la aplicación de un campo eléctrico, por encima de un valor umbral [25] [27].

En las últimas décadas las memorias orgánicas se encuentran en constante desarrollo y crecimiento debido a los depósitos de películas orgánicas

basada en técnicas de bajo costo como “spin coating”, “drop casting” y “spray coating”. Con estas técnicas de deposición se puede construir una arquitectura simple del dispositivo. Las principales limitaciones de las memorias orgánicas que presentan con respecto a los dispositivos inorgánicos, podrían ser eliminadas al reducir sus costos de manufactura, ya que, por ejemplo, el material del sustrato para la formación de una gama de bits en las memorias orgánicas puede ser vidrio o plástico que es un material mucho más barato que el silicio cristalino, empleado en memorias inorgánicas.

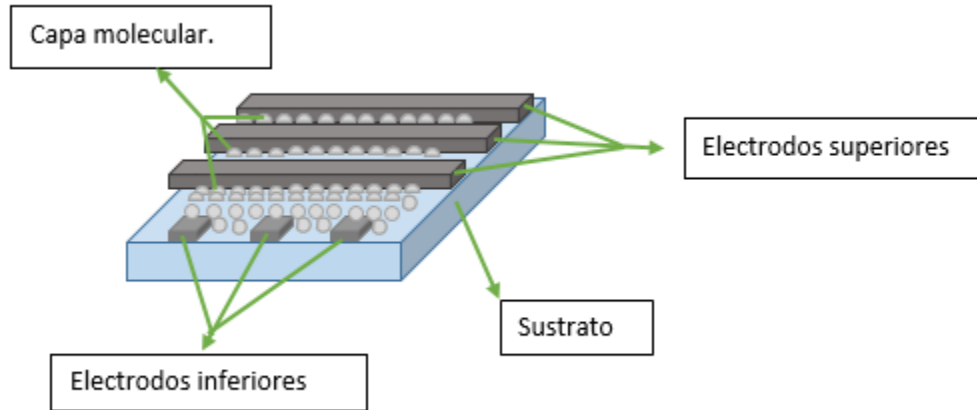
## **1.5. CATEGORÍAS DE LAS MEMORIAS ORGÁNICAS.**

En la literatura se mencionan tres categorías de las memorias orgánicas.

- Memorias moleculares.
- Memorias poliméricas.
- Memorias resistivas, WORM o regrabable.

### **1.5.1. MEMORIAS MOLECULARES.**

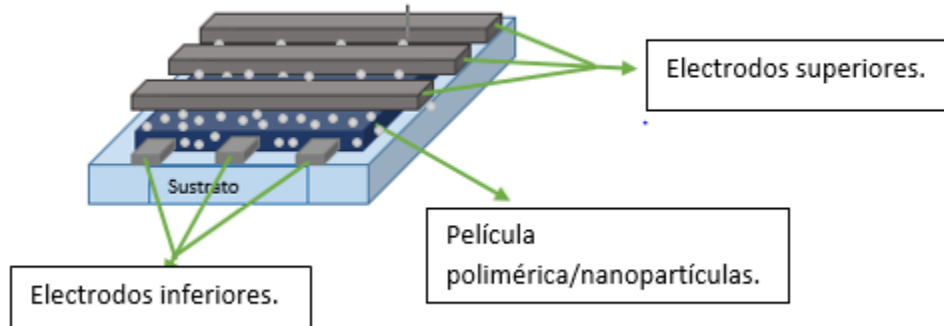
La estructura de los dispositivos de memoria molecular consiste en una monocapa de moléculas que se encuentran unidas entre el electrodo superior y el inferior. La figura 1.15 muestra un esquema de la arquitectura de estas memorias. En este tipo de memorias las moléculas actúan como bits de memoria. Esta monocapa de moléculas puede ser depositadas empleando la técnica “Langmuir-Blodget”. El funcionamiento de este tipo de memorias se activa al aplicar un voltaje de tal manera que las moléculas se alteran cambiando su conductividad, dando lugar a que los datos sean almacenados de una forma no volátil. Estos dispositivos muestran estados de conductividad eléctrica biestable [28].



*Figura 1.15.- Arquitectura de un dispositivo de memoria molecular.*

### **1.5.2. MEMORIAS POLIMÉRICAS.**

Las memorias poliméricas contienen una estructura simple que consiste en una capa de material orgánico como una capa polimérica o bien de moléculas y/o nanopartículas embebidas en una matriz polimérica. La capa se encuentra entre los electrodos del dispositivo. Se utiliza la técnica de spin coating, drop casting o dip-coating para la deposición de las capas orgánicas. Las moléculas y/o nanopartículas se encuentran previamente disueltas en un disolvente o soluto para luego ser mezcladas con el polímero a emplear. Esta mezcla polimérica es la que se deposita sobre el sustrato. La película que se deposita en el electrodo inferior tiene un espesor de escala de nanómetros, sobre la película polimérica se encuentran depositados los electrodos superiores (figura 1.16). Al aplicar un potencial eléctrico se genera la conductividad de la capa polimérica, formación de un bit de datos que es almacenado [29].



*Figura 1.16.- Arquitectura de un dispositivo de memoria con película poliméricas y/o nanopartículas.*

### **1.5.3. MEMORIAS RESISTIVAS WORM O REGRABABLES.**

Hay diferentes formas de clasificar las memorias orgánicas. Las memorias resistivas o memoria WORM, son de una estructura simple que se basa en electrodos superiores e inferiores separados por un material resistivo. La figura 1.17 se muestra esta tipo de arquitectura.

En cada sección donde se une el electrodo superior con el inferior se representa con un bit de datos de memoria. La resistividad de estas memorias es alterada al momento de aplicar un voltaje externo, es por ello que son llamadas memorias resistivas. Dependiendo del material que se usa en la capa resistiva, el cambio puede ser de dos maneras cuando se aplica un potencial sobre el dispositivo. El primer tipo de comportamiento es cuando los electrodos están en corto circuito dando lugar a una baja resistividad, el segundo tipo resulta cuando actúa como un fusible quemado, dando lugar a una mayor resistividad que el estado prístino. El costo de su fabricación es muy bajo. La información puede ser escrita, borrada y leída utilizando diferentes pulsos de voltaje externos [30].

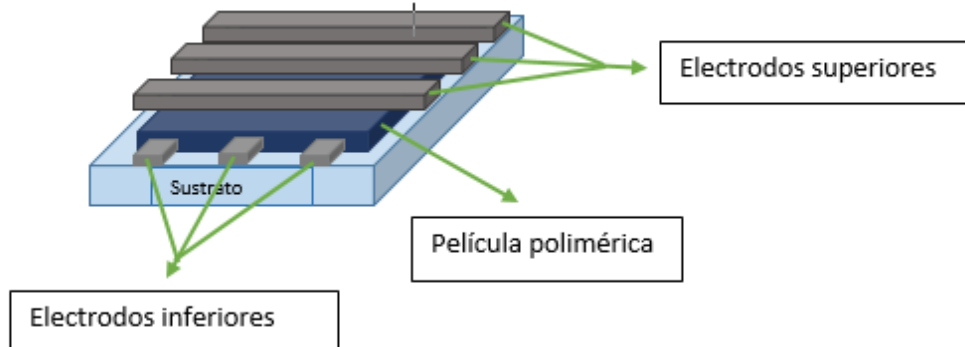


Figura 1.17.- Arquitectura de un dispositivo de memoria con película polimérica.

Los primeros dispositivos de este tipo de arquitectura, que se basan en metal – polímero – metal, han empleado diferentes semiconductores orgánicos, entre éstos se encuentra el poli (3,4-elitilenodioxitiofeno): poli(sulfonato de estireno) PEDOT:PSS como película polimérica [31]- [32]. Moller *et al* reportaron un comportamiento WORM utilizando oxido de indio titanio (ITO) como electrodo inferior y oro como electrodo superior [31]. Por otro lado Shaw Smith *et al*, reportaron un dispositivo de memoria WORM no volátil utilizando como electrodo superior silicio tipo p y silicio tipo n como electrodo interior, y como película polimérica, PEDOT:PSS [32].

Para determinar las propiedades eléctricas de los dispositivos se realizan mediciones de corriente-voltaje. Los dispositivos deben presentar estados de alta conductividad, o de baja resistividad (ON). Se debe distinguir el estado de alta conductividad (ON), del de alta resistividad (OFF), del dispositivo. Un estudio realizado por Machado *et al* [33], mostró que con un dispositivo de memoria WORM basado en PVP (polivinilpirrolidona) y CS (tiocarbonilo), un polímero compuesto, la diferencia entre el estado  $I_{ON}$  y el estado  $I_{OFF}$  es del orden de  $10^3$ ; mientras que Mamo *et al* [34] logró una diferencia de  $10^6$



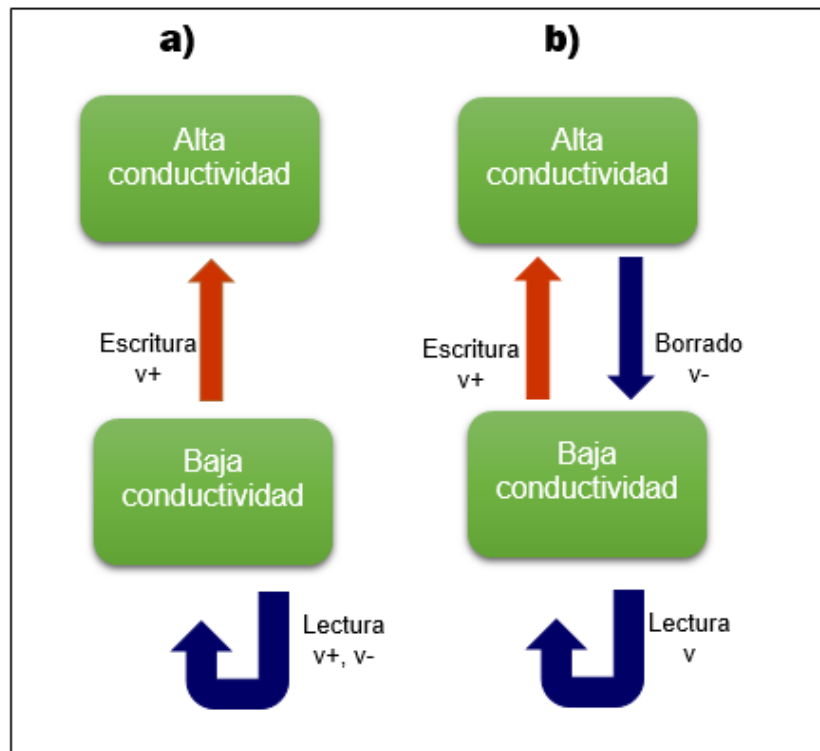
empleando CN (cianuro). La relación  $I_{ON}/I_{OFF}$  depende de factores externos (tensión aplicada, arquitectura, etc.).

En las memorias biestables no regrabables con los estados “0” y “1” también llamada memoria WORM, figura 1.18 (a), la información es grabada solo una vez, no puede ser borrada, y la información puede ser leída usando pulsos de voltaje. Estas tienen aplicaciones potenciales en memorias ROM (Read Only Memory).

Existen otro tipo de memorias orgánicas, las memorias que pueden borrar la información, una vez que esta haya sido grabada mediante pulsos de voltaje externos, y volver a escribirlas. La memorias con este tipo de comportamiento son memorias biestables, también llamadas memorias regrabables, figura 1.18 (b) y pueden ser aplicadas como memorias DRAM o Flash.

En la literatura se reporta que en los dispositivos de memorias orgánicas, la información es escrita o borrada alterando la conductividad eléctrica del material orgánico. Este tipo de propiedad es llamada biestabilidad eléctrica, en la cual la aplicación de una determinada diferencia de potencial eléctrico cambia la conductividad del dispositivo para un valor estable, diferente de la conductividad inicial. La biestabilidad permite la introducción de la información binaria “0” o “1”, que son los valores relacionados con baja conductividad, o alta resistencia, (estado OFF) y alta conductividad, o baja resistividad, (estado ON), respectivamente, En la mayoría de los casos, las unidades binarias están físicamente representadas por una alta y baja resistencia eléctrica ya que esta cantidad puede ser fácilmente medida. El dispositivo pasa del estado OFF al estado ON, y esto corresponde al proceso de escritura; mientras que del estado ON puede volver a un estado OFF por un voltaje umbral  $V_{th}$  opuesto, y con esto se realiza el proceso de borrado. Si el estado de borrado OFF se puede llevar al estado ON, realizando el

proceso de almacenamiento, retención cuando se vuelve a aplicar un voltaje umbral  $V_{th}$ , indicará que el dispositivo de memoria es regrabable [29].



*Figura 1.18.- a) Funcionamiento de una memoria WORM y b) funcionamiento de una memoria regrabable biestable.*

La retención es la capacidad del dispositivo de memoria de almacenar los datos con el tiempo. Cuando se aplica una tensión en el dispositivo se produce la relación ON/OFF que cae por debajo de un valor crítico, este valor crítico está representado por el circuito de lectura. La cantidad medida del estado ON, OFF o ambos puede cambiar con el tiempo, dependiendo de la capacidad del dispositivo de memoria, cuanto mayor sea el tiempo de retención, será un mejor dispositivo. La resistencia es el número de veces que se puede reescribir la memoria antes de que la relación ON/OFF caiga por debajo de un valor crítico, representado por el circuito de lectura, cuanto mayor el número de veces que se puede reescribir, será un dispositivo mejor. El

tiempo de lectura es el tiempo necesario para programar la memoria con una relación ON/OFF. En la mayoría de los casos la escritura se procede aplicando una diferencia de voltaje entre electrodos, de modo que el tiempo de escritura también depende de la amplitud de este voltaje, cuanto menor sea el tiempo de escritura, mejor. El tiempo de escritura es el tiempo que necesita el circuito de lectura para leer la memoria. Para las memorias basadas en la medición de resistividad eléctrica, el tiempo de lectura está estrechamente relacionado con el valor de resistividad en el estado de baja resistividad (estado ON). Cuanto menor sea el tiempo de lectura, será un dispositivo más eficiente.

## **1.6. CURVAS I-V CARACTERÍSTICA DE LAS MEMORIAS ORGÁNICAS.**

El comportamiento de los dispositivos de memoria orgánica se evidencia mediante el estudio de su curva característica I-V. Esta curva muestra que, para una determinada tensión aplicada, existen dos diferentes estados de conductividad y por consiguiente dos diferentes valores de corriente en un determinado rango de tensión.

Una curva típica I-V de memorias orgánicas se muestra en la figura 1.19 se observa un comportamiento simétrico esto quiere decir que la memoria puede operar en cualquier de las dos polarizaciones. Con esta curva podemos identificar características del dispositivo de memoria como el voltaje umbral ( $V_{TH}$ , voltaje a partir del cual el dispositivo cambia de estado de conductividad), el voltaje de transición y las razón de las corrientes del estado ON y OFF (razón  $I_{ON} / I_{OFF}$ ) [35].

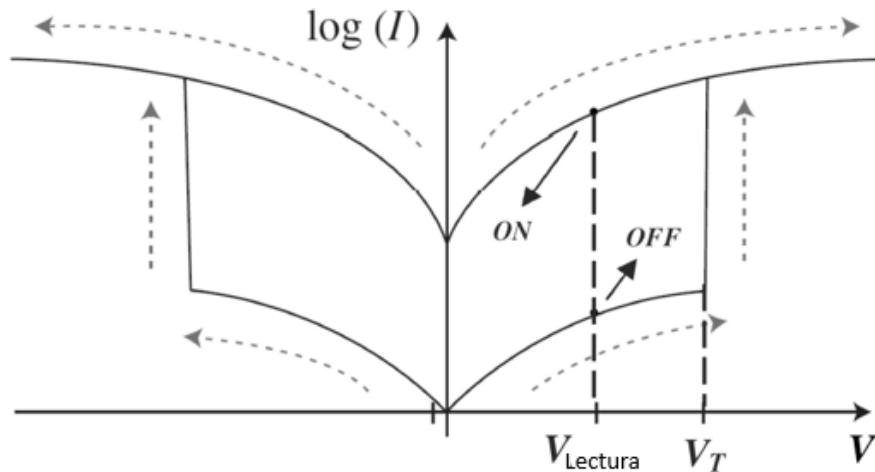
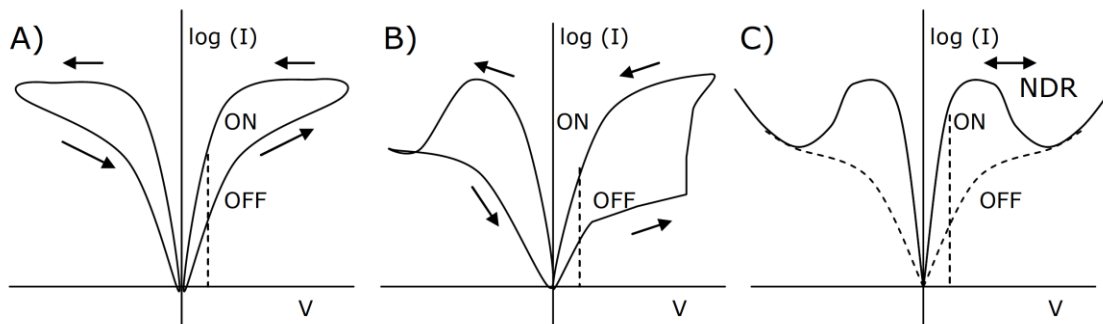


Figura 1.19.- Imagen de los parámetros que se obtienen en un curva de I-V de los dispositivos de memoria orgánico [36].

En la figura 1.20 (a)-(c) se muestra una representación de las curvas I-V características comúnmente obtenidas para memorias orgánicas. En la figura 1.20 (a) se observa una curva I-V que presenta un ciclo de histéresis, en sentido contrario a las manecillas del reloj, por lo que es posible distinguir entre dos estados distintos de conductividad. La curva I-V no muestra un comportamiento abrupto en la corriente, por lo tanto, no tiene un voltaje umbral  $V_{th}$  bien definido. En la figura 1.20 (b) se observa una variación brusca en la corriente para un determinado valor de tensión de transición, y una tensión de transición opuesta necesaria para que el dispositivo vuelva a su estado de conductividad inicial, la tensión de transición es también conocida como voltaje umbral  $V_{th}$ . Para algunos dispositivos el proceso de escritura puede ser irreversible, dando lugar a una memoria tipo WORM. En la figura 1.20 (c) se presenta un comportamiento resistencia diferencial negativo (NDR por Negative Differential Resistece), es decir, la corriente disminuye cuando la tensión aplicada aumenta. En los dispositivos con este comportamiento, cuando se aplica una tensión por

encima de un límite (voltaje umbral  $V_{th}$ ), la conductividad del material disminuye dando lugar a un nuevo estado, cambia de un estado OFF a un estado ON en cierto voltaje umbral  $V_{th}$ , donde ocurre un cambio drástico en la corriente, este cambio puede ser de vario órdenes de magnitud [36] [37].



*Figura 1.20.- Representación de las curvas I-V de dispositivo de memorias orgánicas; (a) Histéresis, (b) Transición abrupta y (c) Región de resistividad diferencial negativa [36] [37].*

## 1.7. CONDUCCIÓN POR FILAMENTOS.

En este trabajo de tesis se enfoca en el estudio y fabricación de memorias orgánicas de configuración tipo metal-polímero-metal. Para este tipo de arquitectura se han reportado mecanismos basados en la formación de filamentos. [38] [39]. Uno de los tipos de filamentos conductores reportados es aquel rico en carbono, causado por la degradación local de la película polimérica. La aplicación de un campo eléctrico suficientemente alto en un dieléctrico hace que el calentamiento por efecto de Joule exceda la disipación del calor, entonces puntos localizados de alta temperatura lleva a la pirolisis del polímero y la formación de filamentos conductores ricos en carbono

(Figura 1.21 (a)). Otros tipos de filamentos son los filamentos metálicos resultantes de la fusión o difusión de los electrones dentro de la película polimérica. La atracción electrostática a altos campos eléctricos puede generar que los filamentos metálicos se formen dentro de la película polimérica (Figura 1.21 (b)). Así los efectos de memoria son una consecuencia de la formación, ruptura y la formación de nuevos filamentos [36].



Figura 1.21.- Formación de filamentos; (a) Filamentos ricos en carbono y (b) Filamentos metálicos [40].

## 1.8. REFERENCIAS.

- [1] K. Holmberg, B. Kronberg y B. Lindman, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons, 2002.
- [2] I. Cruz. Cruz, Síntesis y caracterización de películas delgadas basadas en Poli (3, 4 etilendioxitiofeno)/Poli (Sulfonato de estireno), (Tesis Maestría) San Luis Potosí: Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Septiembre 2007.
- [3] R. Seymour y J. Carraher, *Introducción a la química de los polímeros*, Barcelona: REVERTÉ, 1995.
- [4] U. Barrón, *Polímeros*, Distrito Federal: Edical S. A., 1975.
- [5] C. Chiang, C. Fincher, Y. Park, A. Heeger, H. Shirakawa, E. Louis, S. Gau y A. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett*, vol. 39, p. 1098, 1977.
- [6] H. Shirakawa, E. Louis, A. MacDiarmid, C. Chiang and A. Heeger, *Chem. Soc. Chem. Commun*, vol. 16, p. 578, 1977.
- [7] T. Hagler, "Enhanced order and electronic delocalization in conjugated polymers oriented by gel processing in polyethylene," *Phys Review B*, vol. 44, p. 8652 – 8666, 1991.
- [8] M. Stevens, *Polymer Chemistry*, Oxford, 1990.
- [9] A. Assaka, Síntese e caracterização de copolímeros conjugados contendo fluoreno para aplicações em dispositivos eletro-óptico, Curitiba, tesis Doctorado: Departamento de Química, UFPR, 2006.
- [10] C. Barbero, *Polímeros conductores y semiconductores. De la biología a la nanotecnología.*, Argentina: Universidad Nacional de Río Cuarto , 2005.

- [11] P. Chandrasekhar, *Conducting Polymers. Fundamental and Applications*, New York: Kluwer, 1999.
- [12] J. Ferraris, D. Cowan y J. Perlstein, "J. Am. Chem. Soc," vol. 95, p. 948, 1973.
- [13] H. Shirakema , E. Louis, A. MacDiarmid, C. Chiang y A. Heeger, "J. Am Chem. Soc. Chem. Commun," p. 578, 1977.
- [14] C. Ching , C. Fincher, Y. Park, A. Heeger, J. Shirakawa, E. Louis , S. Gau y A. MacDiarmid, "Phys. Rev. Lett," vol. 40, p. 1472, 1978.
- [15] S. Sun y L. Dalton , "Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Device," *Group Taylor and Francis* , no. New York , 2005.
- [16] J. Nelso, "The physics of solar cell," *imperial college Press*, no. London, 2003.
- [17] T. Skotheim y J. Reynolds, "Conjugated polymers. Theory Synthesis, Properties and characterization," *CRC Press Boca Raton Fl*, 2007.
- [18] M. Reyes Reyes, "Materiales y dispositivos en la electronica organica," IPYCYT, San Luis Potosi, 2015.
- [19] E. Mandado Perez y Y. Mandado Rogriguez, "unidades de memorias," in *Sistemas electronicos digitales*, vol. 9, Barcelona, España, MARCOMBO, 2008, pp. 479-489.
- [20] C. Viejo, "Electronica Digital," in *Tipo de Memroias* , Servicios de Publicacion de la Universidad de Oviedo, 2003, pp. 190-201.
- [21] C. Casto, "Tipo de Memorias," in *Microprocesadores*, 2002, pp. 50-62.



- [22] M. Montoto San, "Fundamentos Físicos de la Informática y las Comunicaciones," in *Aplicaciones: Celdas de Memoria*, Madrid España, Thomson, 2005, pp. 61-70.
- [23] Reilly y D. Edwin, "Milestones in Computer Science and information technology," *Jacquard Loom*, no. 978157356219, pp. 81-97, 2003.
- [24] F. Demanze, A. Yassar y D. Fichou, "Electrical properties of cyano-substituted oligothiophenes towards n-type organic semiconductors," *Synthetic Metals*, vol. 101, pp. 620-621, 1999.
- [25] P. Sliva, G. Dir y C. Griffiths, "Bistable switching and memory devices," *J Non-Cryst Solids*, vol. 2, p. 316-335, 1970.
- [26] H. Carchano, R. Lacoste y Y. Segui, "Bistable electrical switching in polymer thin films," *Appl Phys Lett*, vol. 19, p. 414-421, 1971.
- [27] L. Pender y R. Fleming, "Memory switching in glow discharge polymerized thin films," *J Appl Phys*, vol. 46, p. 3426-3431, 1975.
- [28] I. Salaoru y S. Paul, "Memory devices based on small organic molecules donor-acceptor system," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 2, pp. 559-562, 2010.
- [29] Qi-Dan Ling, Der-Jang Liaw, Chunxiang Zhu, Daniel Siu-Hung Chan, En-Tang Kang y Koon-Gee Neoh, "Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms," *Progress in Polymer Science*, vol. 102, pp. 2-11, 2008.
- [30] E. Teo, Q. Ling, Y. Song, Y. Tan, W. Wang, E. Kang, D. Chan y C. Zhu, "Non-volatile WORM memory device based on an acrylate polymer with electron donating carbazole," *Organic Electronics*, vol. 7, no. 3, pp. 1163-1169, 2013.

- [31] S. Moller, C. Perlov, W. Jackson, C. Taussig y S. Forrest, "A polymer/semiconductor write-once read-many-times memory," *Nature*, vol. 426, pp. 166-169, 2003.
- [32] S. Smith y S. Forrest, "A low switching voltage organic-on-inorganic heterojunction memory element utilizing a conductive polymer fuse on a doped silicon substrate," *Appl. Phys*, vol. 84, pp. 5019-5021, 2004.
- [33] W. Machado, M. Mamo, N. Coville y I. Hümm, "The OFF to ON switching time and ON state consolidation in write-once-read-many-times memory devices based on doped and undoped carbon-sphere/polymer composites," *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 4427-4431, 2012.
- [34] M. Mamo, A. Sustaita, Z. Tetana, N. Coville y L. Hummelgen, "Nitrogen-doped, boron-doped and undoped multiwalled carbon nanotube/polymer composites in WORM memory device," *Nanotechnology*, vol. 24, pp. 1-7, 2013.
- [35] I. Hattenhauer, F. Aparecido Dias Radomski, M. Adenew Mamo y C. de Araujo Duarte, "Epoxy resin in organic WORM memories: From capsuling to the active layer," *Organic Electronics*, vol. 34, pp. 57-66, 2015.
- [36] W. Machado, Memórias Orgânicas Baseadas em Esferas de Carbono e Transistores de Efeito de Campo Orgânicos de Baixa Tensão de Operação, universidade Federal de Parana, Curitiba: Tesis Doctorado, 2011.
- [37] J. Ávila Niño, Elaboracion y caracterización de memorias orgánicas resistivas, San Luis Potosí. SLP: Universida Autónoma de San Luis Potosí, 2012 (Tesis Doctoral).

- [38] R. Blessing, K. Gurtler y H. Pagnia, *Physics Letters A*, vol. 84, p. 341, 1981.
- [39] L. Ma, S. Pyo, J. Ouyang, Q. Xu y Y. Yang, *Appl. Phys*, vol. 82, p. 1419, 2003.
- [40] Q. Ling, D. Liaw, C. Zhu, D. Chan, E. Kang y K. Neoh, *Prog. Polym. Sci*, vol. 33, p. 917, 2008.
- [41] K. Lakshminarayan , K. Srivastava, O. Panwar y A. Kumar , "Amorphous Semiconductor Devices: Memory and Switching Mechanism," *IETE*, pp. 16-19, 2015.
- [42] I. Hattenhauer, F. Dias Radomski, C. de Araujo Duarte y M. Adenew Mamo, "Epoxy resin in organic WORM memories: From capsuling to the active layer," *Organic Electronics*, vol. 34, pp. 57-66, 2016.

# **CAPÍTULO 2.**

## **TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN.**

### **2.1. TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS POLIMÉRICAS.**

La tecnología de la deposición de películas delgadas ha experimentado un impresionante avance en los últimos años. Este avance se ha debido en primer lugar a la necesidad de alcanzar nuevos productos y dispositivos aplicables en las industrias ópticas y electrónicas. El rápido avance logrado en los dispositivos electrónicos de estado sólido que presentan alta calidad y excelentes características, no hubiese tenido lugar sin el desarrollo de nuevos procesos de deposición de películas; mediante los cuales se consiguen obtener capas de espesores que van de unos cuantos nanómetros hasta algunos cientos de micrómetros.

### 2.1.1. MÉTODO DE LANGMUIR-BLODGETT.

Benjamin Franklin e Irving Langmuir sus trabajos permitieron transferir monocapas de ácidos grasos desde la superficie acuosa a soportes sólidos tales como vidrio hidrofílico, formándose así las denominadas películas de Langmuir-Blodgett (LB) [1]. Para este tipo de técnicas se emplean moléculas anfifílicas en la construcción de la película, ya que en este tipo de moléculas existe una región hidrofílica y otra hidrofóbica.

Esta técnica puede ser utilizada para la deposición de películas poliméricas [2]. Esta consiste en colocar un soporte sólido perpendicular a la superficie acuosa que contiene la monocapa a transferir. Mediante la inmersión de dicho soporte, la monocapa se va depositando sobre el mismo tal como se muestra en la Figura 2.1. La monocapa es adsorbida homogéneamente con cada inmersión, de esta manera la película va creciendo de una manera muy precisa al depender directamente del número de inmersiones. Las monocapas se ensamblan de manera vertical y normalmente la componen de moléculas con cabezas hidrofílicas y colas hidrofóbicas [3].

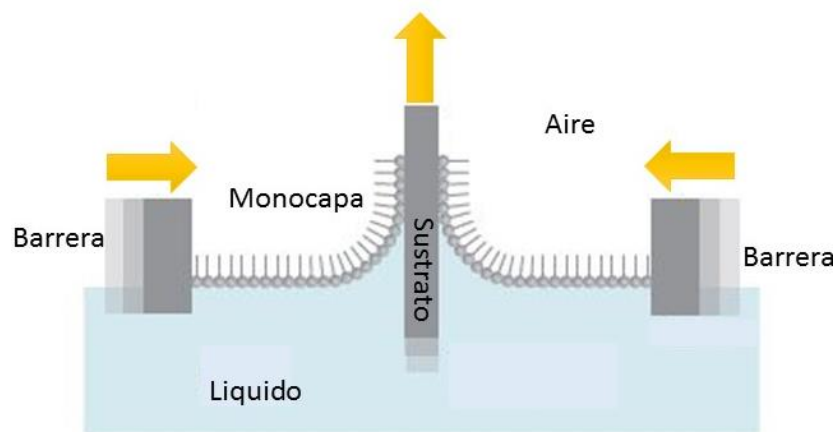


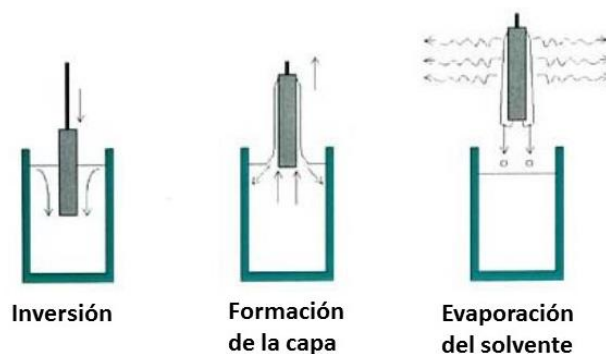
Figura 2.1.- Técnica de Langmuir-Blodgett.

La técnica de Langmuir-Blodgett permite obtener películas de alta homogeneidad, monocapas ordenadas, así como el control del grosor a nivel nanométricos y superficies bien definidas.

Uno de los inconvenientes de esta técnica es que las condiciones experimentales son muy exigentes, como el control de la tensión de la superficie del líquido y es muy común la aparición de defectos durante el proceso de fabricación. Estos defectos aumentan conforme se añaden más capas. A demás estas películas se deben fabricar en entornos muy limpios que eviten la inclusión de polvo que introduciría efectos en la película [4].

### **2.1.2. MÉTODO DE INMERSIÓN DIP-COATING.**

En esta técnica de deposición de películas es relativamente sencillo controlar la uniformidad y espesor final de las películas. El proceso consiste en sumergir el sustrato en la solución a depositar, se mantiene inmerso durante un tiempo, luego se extrae a velocidad controlada, el drenando se produce por la fuerza de gravedad y por último se vapora el solvente (figura 2.2).



*Figura 2.2.- técnica de inmersión o “dip-coating”.*

Las ventajas que ofrece “dip-coating” son: la posibilidad de recubrir grandes superficies, homogeneidad, obtención de películas sobre sustratos de diferentes formas y tamaños, etc. Y las desventajas de esta técnica son: parámetros experimentales numerosos, elevado costo de los precursores y largo proceso de síntesis [5].

### **2.1.3. MÉTODO DE SPRAY COATING.**

La técnica de spray coating está bien establecida en artes gráficas, revestimientos industriales y pintura. Esta técnica se ha estudiado durante los últimos años para la deposición de películas delgadas. Consiste en que un pulverizador o spray genera una corriente de gotas, que se rocían sobre el sustrato, que puede presentar diferentes morfologías (figura 2.3). La corriente de gotas se puede reducir a cantidades mínimas de flujo, y la deposición puede ser moderada fácilmente, modelada por mascarilla [6]. Una de las grandes desventajas de esta técnica es que no se tiene un buen control del espesor de la película y la rugosidad.



*Figura 2.3.- Esquema de deposición por spray coating.*

## 2.1.4. MÉTODO DE DROP CASTING.

La técnica de drop casting es muy utilizada debida a su fácil proceso y no requiere de equipos específicos. Consiste en; por medio de un gotero o pipeta dejar caer mediante goteo una cantidad específica de solución volátil en la superficie del sustrato y se evapora el solvente. Si la solución se ha seleccionado teniendo en cuenta su polaridad y por lo tanto el carácter hidrofóbico de la superficie, para que haya una total humectación en la superficie del sustrato con la solución y si se utilizan soluciones muy diluidas, es estadísticamente posible lograr una deposición homogénea. Los factores más determinantes del espesor de la película es el volumen de la solución colocada sobre la superficie del sustrato y la concentración de partículas en el solución, ambos factores se puede variar facialmente. También hay otros factores que determinan el espesor de la película como la velocidad de evaporación del solvente, o bien las fuerzas capilares asociadas con el secado. La velocidad de evaporación del solvente se ve afectado factores atmosféricos, lo que conduce un mal control de los resultados. Y en generalmente en el ambiente atmosférico, el solvente volátil común en la gota se evapora demasiado rápido por lo que las matrices siempre se forman al azar con mala calidad cristalina por lo que aumenta la rugosidad de la película formada [7]. Las ventajas de este método son; su proceso sencillo y no hay desperdicio de material. Figura 2.4.

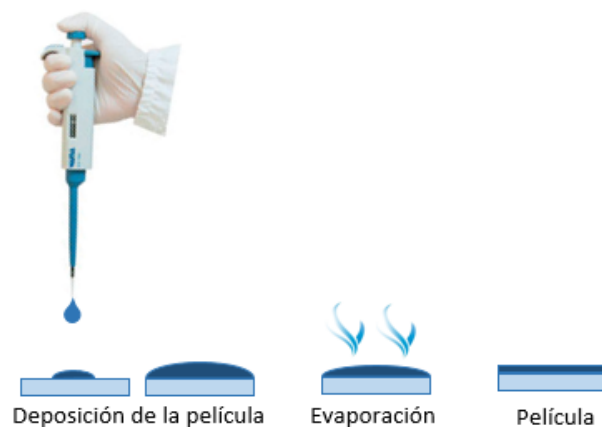


Figura 2.4.- Esquema de deposición por drop casting.



### **2.1.5. MÉTODO DE SPIN COATING.**

Hay que destacar que es la técnica por spin coating la que se ha empleado en este trabajo de tesis. Las ventajas de la formación de películas por spin coating con respecto a las anteriores, son la sencillez y la relativa facilidad con la que se puede establecer un proceso, junto con la formación de una película fina y uniforme.

La técnica de deposición de películas delgadas por spin coating implica el esparcir una solución líquida sobre el centro del sustrato. La solución se dispersa con una pipeta sobre el sustrato que posteriormente se hace girar a una velocidad angular constante. La velocidad angular del sustrato se controla generalmente para obtener una película con un espesor deseado, y puede ser tan delgada como a escala nanométrica [8]. La viscosidad, volatilidad, cantidad de solución, área superficial del sustrato, el tiempo de girado y la tensión superficial son factores adicionales que afectan en el espesor de la película depositada por spin coating [9]- [10]. A medida que el sustrato gira, la viscosidad neta de la superficie aumenta debido a la evaporación del solvente. La deposición por spin coating involucra la competencia entre varias fuerzas, tales como fuerza centrífuga, fuerza viscosa y la velocidad de evaporación de la solución. Con el fin de obtener una película más delgada, la solución a depositar debe tener baja viscosidad y/o un líquido no volátil y una alta velocidad angular.

En general, el espesor de una película revestida por spin coating es proporcional a la inversa de la raíz cuadrada de la velocidad de centrifugación como se puede ver en la ecuación 2.1, donde  $t$  es el espesor y  $\omega$  es la velocidad angular [9]- [10].

$$t \approx \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad 2.1$$

Esto quiere decir que una película que se deposita con velocidad cuatro veces mayor, su espesor será de la mitad.

El espesor de la película también se ve afectado por factores como temperatura y humedad local, ya que estos factores afectan a la velocidad de evaporación de la solución.

En un proceso de deposición de películas por spin coating en general se realizan tres pasos (Figura 2.5).

1. Deposición. Consiste en la colocación la solución en la superficie del sustrato. Se puede realizar por dispensa estática que consiste en depositar una pequeña cantidad de solución en el centro del sustrato o por dispensa dinámica, proceso en el que la solución se coloca cuando el sustrato está girando a una velocidad baja (Figura 2.5a).
2. Moldeado de la película. La aceleración va aumentando hasta llegar a una velocidad relativamente alta para adelgazar la solución hasta un valor cercano o igual al espesor final. Las velocidades típicas van desde 1500 rpm hasta 6000 rpm dependiendo de las propiedades de la solución, el sustrato y el espesor deseado (Figura 2.5b).
3. Secado. El secado se lleva a cabo generalmente en un horno a extracción constante. La temperatura dependerá del punto de evaporación del solvente de la solución. Esto para eliminar el exceso de solvente en la película resultante (Figura 2.5c).

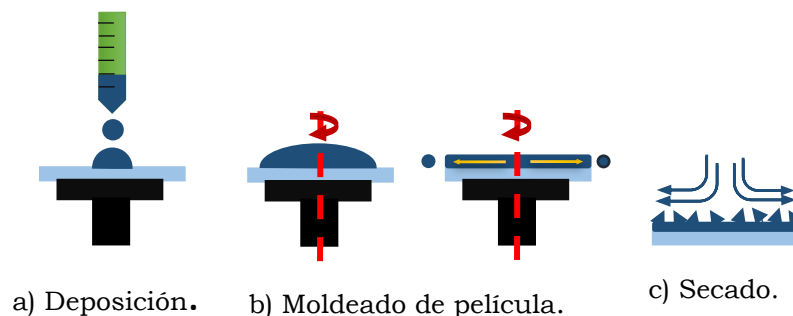


Figura 2.5.- Esquema de la deposición de películas por medio de Spin-Coating.

## **2.2. TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN DE ELECTRODOS PARA DISPOSITIVOS ORGÁNICOS.**

### **2.2.1. SPUTTERING.**

Con el término deposición por sputtering se enmarca una gran cantidad de procesos, pero todos tienen en común el empleo de un blanco del material que va a ser depositado como cátodo. En el proceso de sputtering se produce vapor del material a depositar, por lo que es también un método utilizado en la deposición de películas, similar a la evaporación térmica al vacío (explicado más adelante). Hao Jin et al [11], utilizan el método de sputtering magnetrón para el depósito de electrodos de aluminio.

Esta técnica de deposición se basa en la vaporización de los átomos de un material sólido denominado "blanco" mediante el bombardeo de éste por iones energéticos. El blanco se erosiona por la acción del bombardeo de iones y átomos de alta energía contenidos en un gas inerte, como por ejemplo argón. Este fenómeno físico resulta de la diferencia de potencial que se genera entre el material que se desea depositar y el sustrato, favoreciendo el intercambio de momento entre los electrones y los átomos del material, provenientes de formación del plasma que bombardea a los átomos de la superficie. Si las partículas poseen una energía cinética mayor que la energía de enlace del argón, la fuerza de impacto hace que los átomos o moléculas de la superficie del blanco sean arrancados para ser depositados sobre el sustrato. En la figura 2.6 se muestra en forma esquemática las partes más importantes de un equipo de sputtering [11]- [12].

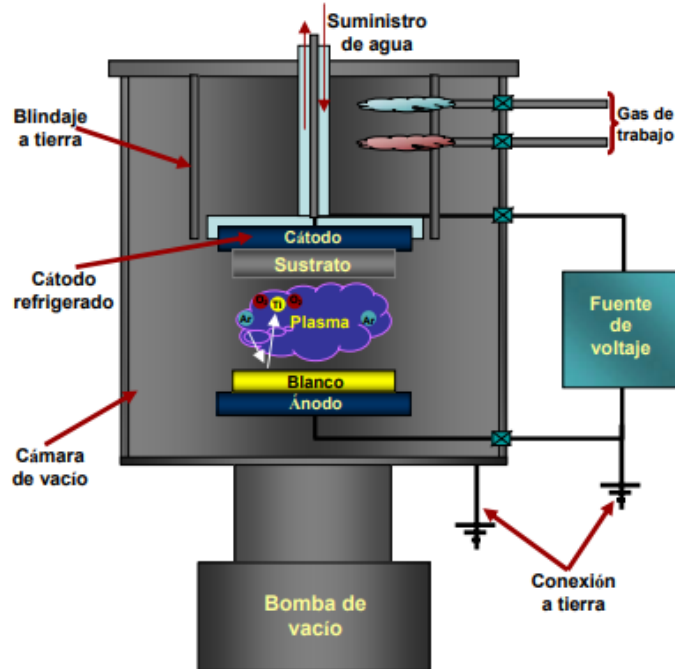


Figura 2.6.- Esquema general de un equipo de Sputtering [13].

Un proceso de deposición de películas por sputtering, se describe en los siguientes pasos:

1. En una cámara se introduce el sustrato y el blanco.
2. Se hace vacío en la cámara hasta alcanzar una presión relativa de  $\approx 0.75 \mu\text{torr}$ .
3. En la campana de vacío se introduce un gas inerte (Ar, N<sub>2</sub>, He,...), hasta llegar a una presión de  $\approx 7.5 \text{mtorr}$ .
4. Se hace circular una corriente eléctrica dependiente del material y cantidad a depositar.
5. Se aplica una diferencia de potencial eléctrico o voltaje entre dos electrodos: ánodo y cátodo separados una distancia L.
6. En el ánodo se coloca el sustrato; en el cátodo coloca el blanco (material a depositar).
7. El campo eléctrico acelera a los electrones y estos se impactan sobre los átomos del gas inerte (por ejemplo Argón).

8. Los átomos del blanco son arrancado y depositados en el sustrato.

### **2.2.2. EVAPORACIÓN TÉRMICA AL VACÍO.**

La evaporación térmica al vacío es la térmica más simple y más comúnmente utilizada en deposiciones. El material a evaporar se coloca en un filamento (el filamento está elaborado de un material de alto punto de fusión, por ejemplo tungsteno, molibdeno o tantalio) conductor que es calentado (hasta la evaporación del material que se pretende depositar) bajo alto vacío mediante una corriente continua. Normalmente la evaporación se hace a presiones reducidas, del orden de  $10^{-6}$  o  $10^{-5}$  Torr, con objeto de evitar la reacción del vapor con la atmósfera ambiental. A estas presiones bajas, el recorrido libre medio de los átomos del vapor es del orden de las dimensiones de la cámara de vacío (distancia del filamento al sustrato) por lo que estas partículas viajan en línea recta desde la fuente de evaporación (filamento) hasta el sustrato. Por lo tanto, es esencial un alto vacío para maximizar la trayectoria libre media de las partículas del vapor. Una vez que alcanzan el sustrato, las partículas se asentarán y se adsorben al sustrato formando una película delgada del material deseado [14].

El proceso de evaporación térmica al vacío es ventajoso por su simplicidad (es decir, evaporación de numerosas capas o co-evaporación de diversos compuestos diferentes), homogeneidad de las películas depositadas, deposición a alta velocidad y su control preciso del espesor de la película ( $\pm 0.5$  nm). Uno de los inconvenientes de esta técnica es el desperdicio de material [15].

En un proceso de deposición de películas por evaporación térmica al vacío, se realizan comúnmente los siguientes pasos:

1. Se coloca el sustrato y el material a depositar, este sobre el filamento, en la campana (Figura 2.7).
2. Se hace el vacío entre  $10^{-6}$  o  $10^{-5}$  Torr con la bomba mecánica y de difusión (Figura 2.7).
3. Se comienza la evaporación al pasar una corriente eléctrica a través del filamento de tungsteno. El material a depositar, al tocar la superficie, se funde y si la corriente eléctrica es lo suficientemente grande genera el color necesario para forma una piscina de materia fundido que se evapora constantemente hasta depositarse en el sustrato.
4. Si se llega al espesor deseado se baja la corriente y se purga la campana y por último se sacar la muestra.

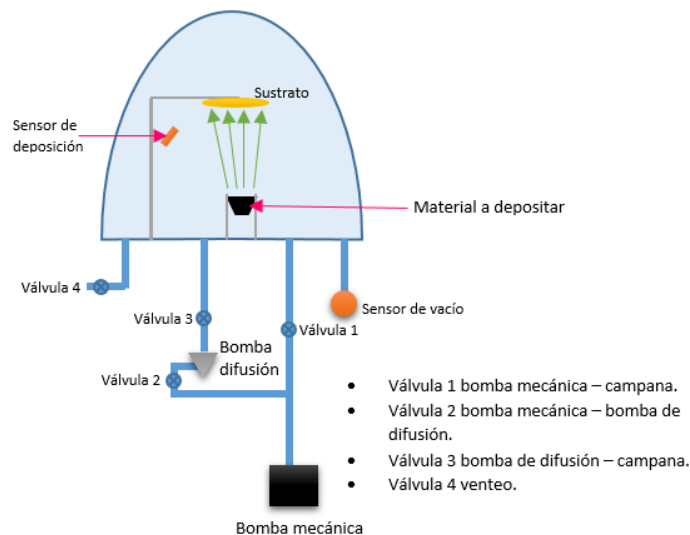


Figura 2.7.- Esquema de una evaporadora térmica en vacío.

En este trabajo de tesis se empleó la técnica de evaporación térmica al vacío. En la tabla 2.1 se presenta una comparación de la técnica de deposición sputtering y evaporación térmica al vacío.

*Tabla 2.1.- Comparación de la técnica de evaporación térmica y Sputtering.*

<b>Técnica de deposición</b>	<b>Evaporación</b>	<b>Sputtering</b>
<b>Materiales para películas delgadas.</b>	Materiales de bajo punto de fusión.	Gran variedad de materiales, compuestos, metales, aleaciones, etc.
<b>Temperatura del sustrato.</b>	Baja	Baja ( $\approx 100$ )
<b>Tasa de deposición</b>	Alto Metal: $\approx 0.5-5\mu\text{m}/\text{min}$	Baja Metal: $\approx 0.02-0.2\mu\text{m}/\text{min}$
<b>Presión del gas</b>	Bajo. $< 10^{-5}$ torr	Alto. $\approx 0.01-0.1$ torr
<b>Energía de los átomos evaporados.</b>	$\approx 0.1-0.2$ eV	$\approx 10-200$ eV
<b>Energía de átomos absorbidos.</b>	$\approx 0.1-0.2$ eV	$\approx 0.1-20$ eV
<b>Contaminación</b>	$\approx 10$	$\approx 50$
<b>Átomos absorbidos del gas residual.</b>		

## **2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.**

### **2.3.1. PERFILOMETRIA.**

El perfilómetro es un instrumento de medición utilizado para obtener el perfil de una superficie, con el fin de cuantificar su rugosidad. La profilometría de aguja común no es una buena técnica para medir el espesor, a menos que una de las superficies de la muestra sea bastante plana y, por tanto, pueda actuar como plano de referencia.

La medición (Figura 2.8) se realiza colocando una punta de diamante verticalmente en contacto con la muestra. La punta del perfilómetro es típicamente un diamante cónico y tiene una forma redondeada finita, que interactúa con la superficie que se mide. Un estilete del perfilómetro se mueve verticalmente en contacto con la muestra y luego se mueve lateralmente a través de la muestra a una distancia predeterminada y con una fuerza de contacto determinada. Un detector acoplado al perfilómetro puede medir pequeñas variaciones superficiales durante el desplazamiento vertical del estilete en función de la posición. Un perfilómetro por lo general puede medir pequeñas características verticales que varían en altura de 20 nanómetros a 1 milímetro. La posición de altura de la aguja de diamante genera una señal analógica que se convierte en una señal digital almacenada, analizada y mostrada. El movimiento de la punta activa un transductor extremadamente sensible TLVD (por sus siglas en inglés Transductor Linear Variable Diferencial) que convierte el movimiento en señal eléctrica. El radio de la punta de diamante oscila entre 20 nm y 50  $\mu\text{m}$ , y la resolución horizontal es controlada por la velocidad de exploración y la velocidad de muestreo de la señal de datos. La fuerza de seguimiento de la punta puede variar desde menos de 1 a 50 miligramos. La sensibilidad vertical está en el rango del nanómetro, pero los perfiles de los bordes



empinados están distorsionados debido a la forma de la punta (ver Figura 2.9). Como resultado, las puntas de radio más pequeñas proporcionan mejores medidas, sin embargo, son más propensas a ser dañadas por mal manejo.

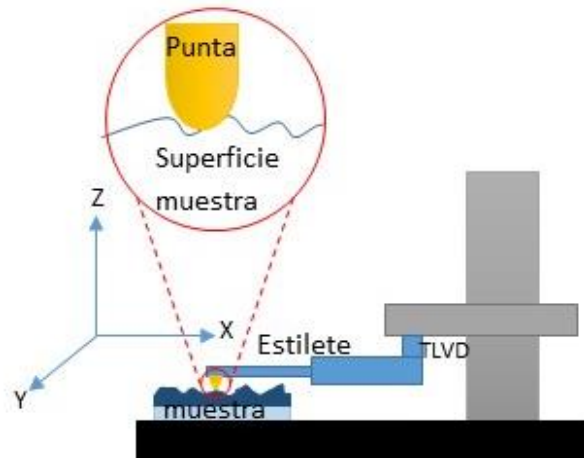


Figura 2.8.- Esquema de la medición de superficies con un perfilómetro de aguja.

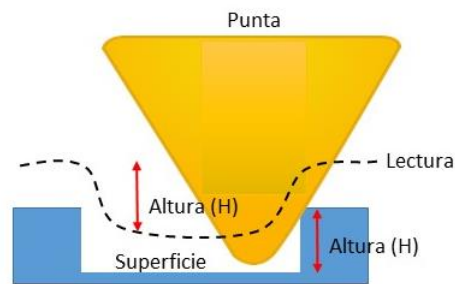


Figura 2.9.- Medición en perfilómetro de aguja.

La perfilometría de aguja requiere una retroalimentación de fuerza y el contacto físico con la superficie, por lo que, si bien es extremadamente sensible y proporciona una alta resolución en  $Z$ , también es sensitiva a superficies blandas y la sonda puede contaminarse con la superficie. Esta técnica también puede ser destructiva para algunas superficies.

### 2.3.2. ESPECTROSCOPIA UV-VIS-NIR.

Espectroscopia UV-Vis-NIR es una técnica analítica basada en la medición de las propiedades ópticas como la absorción, mismas que pueden encontrarse en correlación con propiedades eléctricas y físicas de la muestra. Se irradia una muestra con una fuente de luz y se mide la cantidad de luz transmitida a varias longitudes de onda, utilizando un detector y registrando el fenómeno en una curva que indica la cantidad de luz absorbida a diferentes valores de  $\lambda$ .

La absorción de radiación UV-Vis por las moléculas y compuestos se debe a las transiciones electrónicas de ciertos grupos que las conforman denominados cromóforos. Los cromóforos son grupos no saturados, con una gran cantidad de electrones responsables de la absorción de la radiación UV y Vis. Cuando una molécula absorbe ciertas longitudes de onda de luz visible y transmite o refleja otras, la molécula tiene un color. Un cromóforo es una región molecular donde la diferencia de energía entre dos orbitales moleculares cae dentro del rango del espectro visible. La luz visible que incide en el cromóforo puede también ser absorbida excitando un electrón a partir de su estado de reposo. Esta absorción de energía origina transiciones electrónicas y la formación de los estados excitados.

Las transiciones electrónicas que se originan por la absorción de radiación UV-Vis pueden dividirse en transiciones electrónicas entre orbitales, transiciones de transferencia de carga y transiciones de campo ligando [16]-[17].

a) Transiciones electrónicas entre orbitales.

1. Transiciones  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . La transición de un electrón de un orbital  $\sigma$  a un orbital  $\sigma^*$  es una transición  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . Como se observa en la figura 2.10, la energía requerida para esta transición es muy

elevada por que, generalmente. La figura 2.11 muestra que estas transiciones se realizan en la región del ultravioleta lejano (10-200 nm).

2. Transiciones  $n \rightarrow \sigma^*$ . La transición de un electrón de un orbital  $n$  a un orbital  $\sigma^*$  es designada como transición  $n \rightarrow \sigma^*$ . Esta transición requiere menos energía que la transición  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , ver figura 2.10, y de acuerdo a la figura 2.11, se produce con radiación electromagnética de longitudes de onda comprendida entre 150 y 200 nm.
3. Transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Este tipo de transiciones ocurren en compuestos que contienen uno o más grupos funcionales insaturados como  $C=C$ ,  $C\equiv C$ ,  $C=O$ ,  $NO_2$ , entre otros. En la figura 2.10 se muestra que estas transiciones requieren menor energía que las anteriores, su banda de absorción, se presentan en la región entre 160 y 200 nm del espectro electromagnético, ver figura 2.11.
4. Transiciones  $n \rightarrow \pi^*$ . Esta transición es la que requiere menos energía, en comparación con las descritas anteriormente, y está comprendida en el rango de 280 y 700 nm del espectro electromagnético, ver figura 2.11. Las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$ , dependen del átomo al que se encuentran unidos los electrones no compartidos.

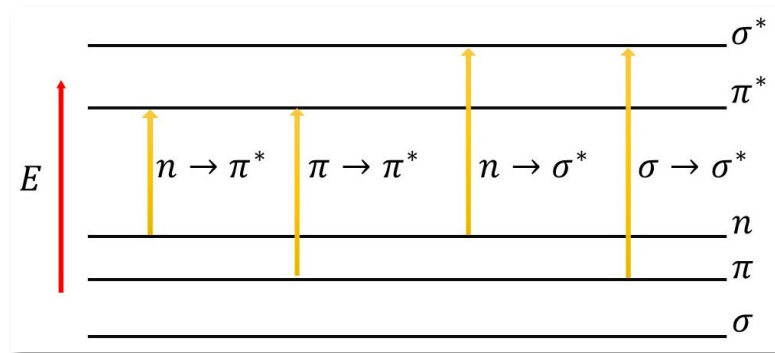


Figura 2.10.- Transiciones electrónicas en orden creciente de energía.

- b) Transiciones de transferencia de carga. Un complejo de transferencia de carga se define como donador-aceptor de electrones, que se caracteriza por sus transiciones electrónicas a un estado excitado. En este estado excitado, existe una transferencia de carga electrónica del donador al aceptor. La mayoría de los complejos de transferencia de carga tienen una banda de absorción, única e intensa, en la región UV-Vis. Además de las interacciones de transferencia de carga entre el donador y el aceptor, también existen interacciones de fuerzas electrostáticas [17]-[16].
- c) Transiciones de campo ligando. El color que presentan algunos iones y compuestos de metales de transición normalmente se deben a absorciones denominadas de campo ligando. Estas absorciones suelen ser de baja intensidad y aparecen en la región visible, llegando en ocasiones hasta el ultravioleta e infrarrojo próximo. El espectro UV-Vis proporcionan información acerca de la estructura electrónica y geométrica del ión metálico [17]-[16].

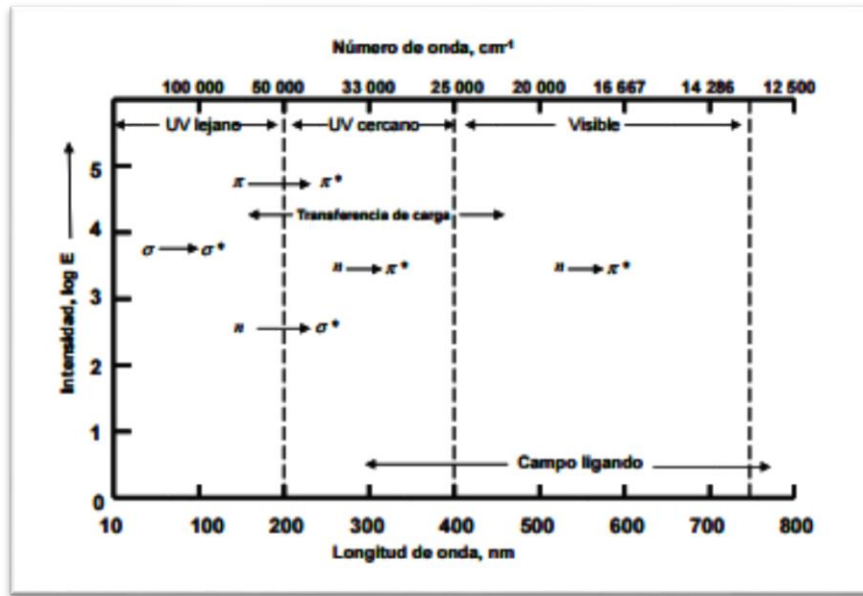


Figura 2.11.- Bandas de absorción de las diferentes transiciones eléctricas [17].

El principio de la espectroscopia UV-Vis-NIR involucra la absorción de la radiación ultravioleta – visible- infrarroja por una molécula, llevando un electrón de un estado basal a un estado excitado. Los aparatos para espectroscopia UV-Vis-NIR suelen ser relativamente sencillos (Ver Figura 2.12).

Para medir el coeficiente de absorción requiere de una medición previa en donde solo se registra el espectro de absorción del sustrato de la muestra, así se obtiene una línea base y posteriormente se registra la medición de sustrato-muestra. La medición se realiza en un rango de longitud de onda dependiendo del material a estudiar, y de las capacidades del equipo, que va desde UV – Vis - NIR

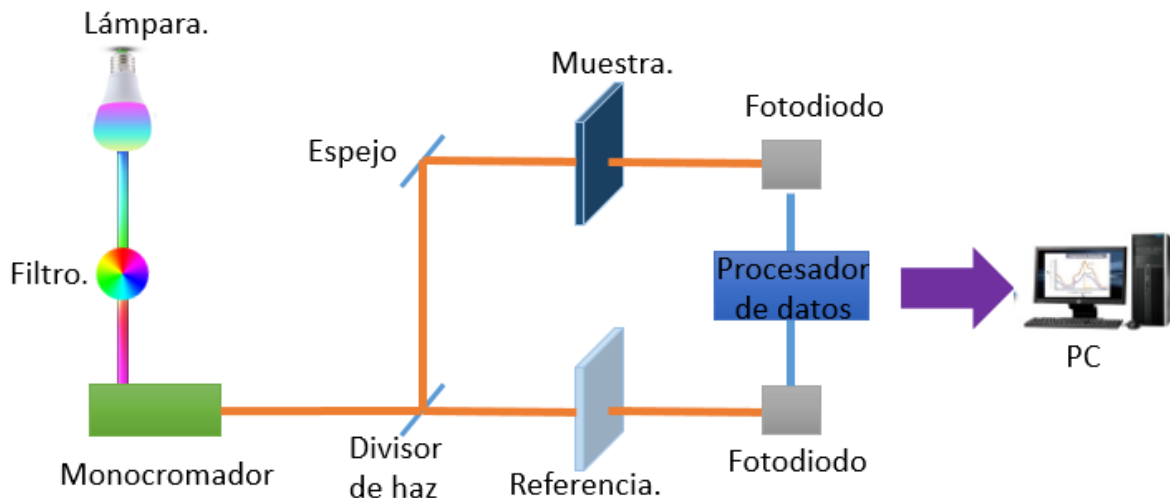


Figura 2.12.- Esquema del funcionamiento de espectroscopia UV-Vis-NIR.

### 2.3.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN.

La espectroscopia Raman es una técnica muy útil para identificar compuestos químicos. Sus resultados equivalen a la huella digital del compuesto a identificar.

En espectroscopia Raman se observa el cambio en longitud de onda porque la molécula dispersa inelásticamente la radiación incidente. La ganancia o pérdida de energía debido a la dispersión representa las diferencias energéticas entre los estados vibracionales y rotacionales de las moléculas. Esta interacción depende de la naturaleza de la polarizabilidad de la molécula. [18].

La esencia de toda espectroscopia óptica consiste en hacer interactuar un haz de radiación electromagnética con un sistema cuyas características se quieren determinar. Cuando un fotón de luz interactúa con una molécula, puede ser absorbido o dispersado. Para que el fotón sea absorbido por la

molécula se requiere que la energía de la luz incidente sea igual a la diferencia de energía entre su estado base y su estado excitado, y que la transición entre estos dos estados sea acompañada por un cambio en el momento dipolar de la molécula. Si estas condiciones no se cumplen, el fotón será dispersado. La dispersión de la radiación puede ser clasificada como elástica (dispersión Rayleigh) o inelástica (Raman) [19].

El efecto de dispersión Raman surge a partir de la interacción de la luz incidente con los electrones de una molécula. En la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de mayor energía. Así el resultado de la dispersión Raman es cambiar el estado vibracional de la molécula (Figura 2.13) [20]- [21].

Líneas Stokes y anti-Stokes.

Para que una molécula exhiba el efecto Raman, la luz incidente debe inducir un cambio en la polarizabilidad molecular. La luz dispersada contiene una pequeña porción de la luz debida a la dispersión Raman y a la dispersión Rayleigh normal. La dispersión Raman contiene líneas Stokes y anti-Stokes; sus frecuencias corresponden a la suma y diferencia de las frecuencias de la luz incidente y las frecuencias vibracionales moleculares permitidas.

Cuando los fotones interactúan con una molécula, una parte de su energía se puede convertir en varios modos de vibración de la molécula. Como se observa en la figura 2.13, la luz dispersada pierde energía equivalente a la energía dada a las vibraciones moleculares (efecto Raman Stokes). Si la molécula se encontraba inicialmente en un estado rotacional o vibracional excitado, es posible que la luz dispersada tenga mayor energía que la incidente (efecto Raman anti-Stokes), siempre y cuando el sistema decaiga a un estado de menor energía que la del estado inicial. Como normalmente la población de los estados excitados es mucho menor que la del estado básico, la dispersión Raman Stokes es mucho más intensa que la dispersión

anti-Stokes. Sólo una pequeña fracción de los fotones es dispersada inelásticamente, así que, por lo general, las líneas Raman son muy débiles (solamente  $10^{-6}$  de la intensidad de la línea Rayleigh) [21].

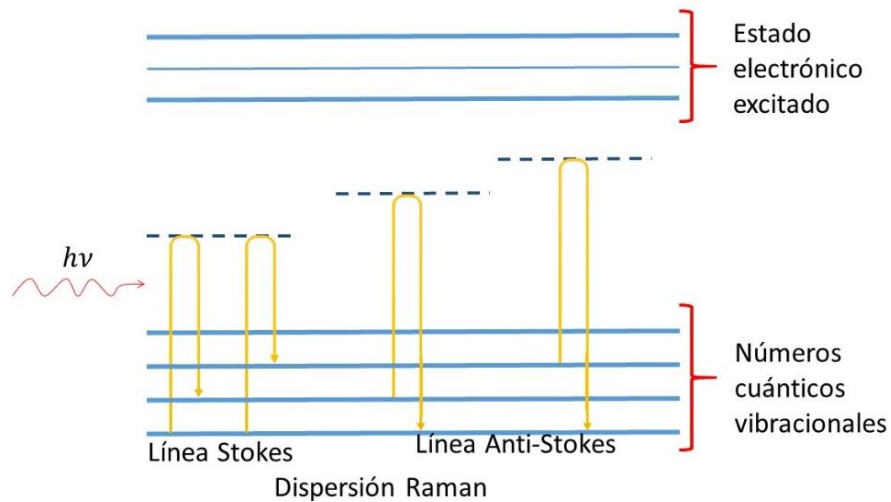


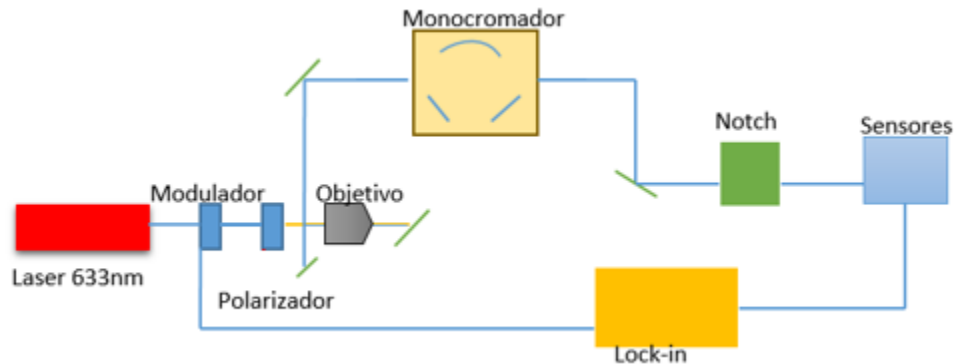
Figura 2.13.- Diagrama energético de una molécula mostrando el origen de la dispersión Raman (efecto Raman no resonante). Nótese los diferentes mecanismos de los efectos Stokes y anti-Stokes. La molécula alcanza, momentáneamente, un nivel de energía más alto (estado virtual), pero nunca llega a un estado electrónico excitado.

La mayor parte de la luz dispersada tiene la misma frecuencia (energía) que la de la luz incidente original, lo cual hace que la observación del efecto sea relativamente difícil. Sin embargo, el advenimiento de los láseres permitió iluminar con un haz monocromático de muy alta densidad de energía, facilitando con ello su observación.

Para obtener un espectro Raman no es necesario un pretratamiento químico o físico de la muestra. En la figura 2.14 se muestra un esquema de un espectrómetro Raman, donde la fuente de iluminación es un Laser rojo. Sin embargo se puede emplear otros tipos de fuentes (láser azul, verde, etc.). La



radiación es enfocada en la muestra por un objetivo (100x, 50x, 10x), que sirve también para recoger la señal Raman de la muestra y enviarla a través del divisor del haz a un monocromador y por último al sistema de detección.



*Figura 2.14.- Esquema de un espectrómetro Raman.*

En el equipo Espectrómetro de Raman de WITec Alpha (vea Figura 2.15), la muestra se sitúa en una placa que se mueve manualmente, permite el desplazamientos en el plano xy y en dirección z se hace por un motor controlado con un ordenador. Para obtener un espectro Raman, en primer lugar se observa la muestra empleando un microscopio óptico, haciendo enfocar con cada uno de los objetivos 10x, 50x y 100x, posteriormente se pasa al modo Raman. Podemos hacer barrido en “x” y “y” incluso en el eje “z”. El equipo mostrado en la figura 2.14 es el utilizado en este trabajo de tesis.

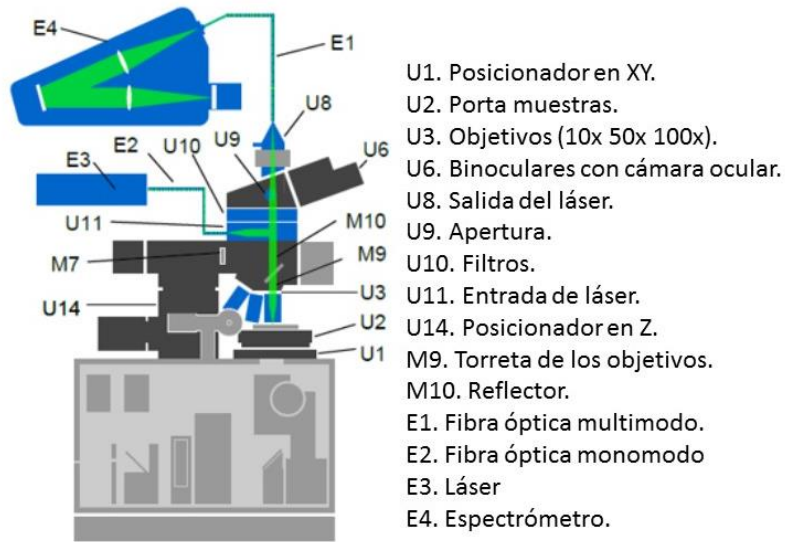


Figura 2.15.- Esquema del equipo de Espectrómetro de RAMAN WITec Alpha [22].

### 2.3.4. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM).

La Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés, Atomic Force Microscopy) es una técnica utilizada para la caracterización morfológica de superficies, capaz de producir imágenes a alta resolución con escala nanométrica (nm). Este equipo se desarrolló 4 años después del Microscopio de efecto túnel (STM, por sus siglas en inglés, Scanning Tunneling Microscope), con la modificación de uno de los instrumentos STM, por Binnig *et al* [23]. Mientras que el STM se basa en el principio de física cuántica de tunelamiento de electrones entre la punta y la muestra, la operación del AFM se basa en la detección de fuerzas eléctricas de superficie-punta repulsiva y/o atractiva.

El principio básico del funcionamiento del AFM consiste en que una punta muy fina (~20 nm) barra de manera continua y controlada sobre la superficie. Si la punta está en contacto con la muestra, este método se

conoce como el modo de contacto. La interacción entre la superficie de la muestra y la punta corresponde a la fuerza entre los átomos de la muestra y los de la punta que escanea la superficie, así la imagen se genera manteniendo la fuerza constante sobre la superficie. AFM no requiere que la muestra sea conductora permitiendo caracterizar muestras como polímeros (aislantes), materiales biológicos etc.

La figura 2.16 muestra el principio fundamental y los componentes principales de un equipo de AFM. El cantiléver con la punta ajunta constituye la sonda que será la encargada de interactuar con la muestra. Por encima de la sonda se encuentra el láser, el haz apunta a la parte de arriba del cantiléver. El haz reflejado es detectado por un fotodiodo seccionado. Usualmente se utiliza un fotodiodo de cuatro cuadrantes para detectar los movimientos de flexión y torsión del cantiléver [24]. La punta va barriendo la superficie con una fuerza constante, cuando la punta encuentra una característica de la muestra más alta que el nivel de exploración actual, el cantiléver se dobla hacia atrás y, como resultado la punta aplica una fuerza mayor a la superficie, para volver a una fuerza constante el sistema compensa aumentando la distancia de la punta a la superficie. Lo contrario ocurre si la característica es menor. El cambio de altura necesario para la compensación se muestra en la pantalla como la topografía de superficie (ver Figura 2.17). El piezoeléctrico bajo la muestra (ver figura 2.16) se encarga de mover la muestra respecto al cantiléver en dirección “x” y “y” para realizar distintas líneas de escaneo.

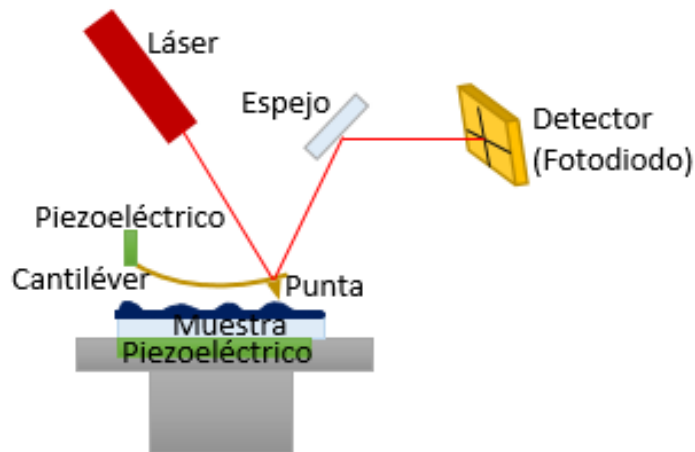


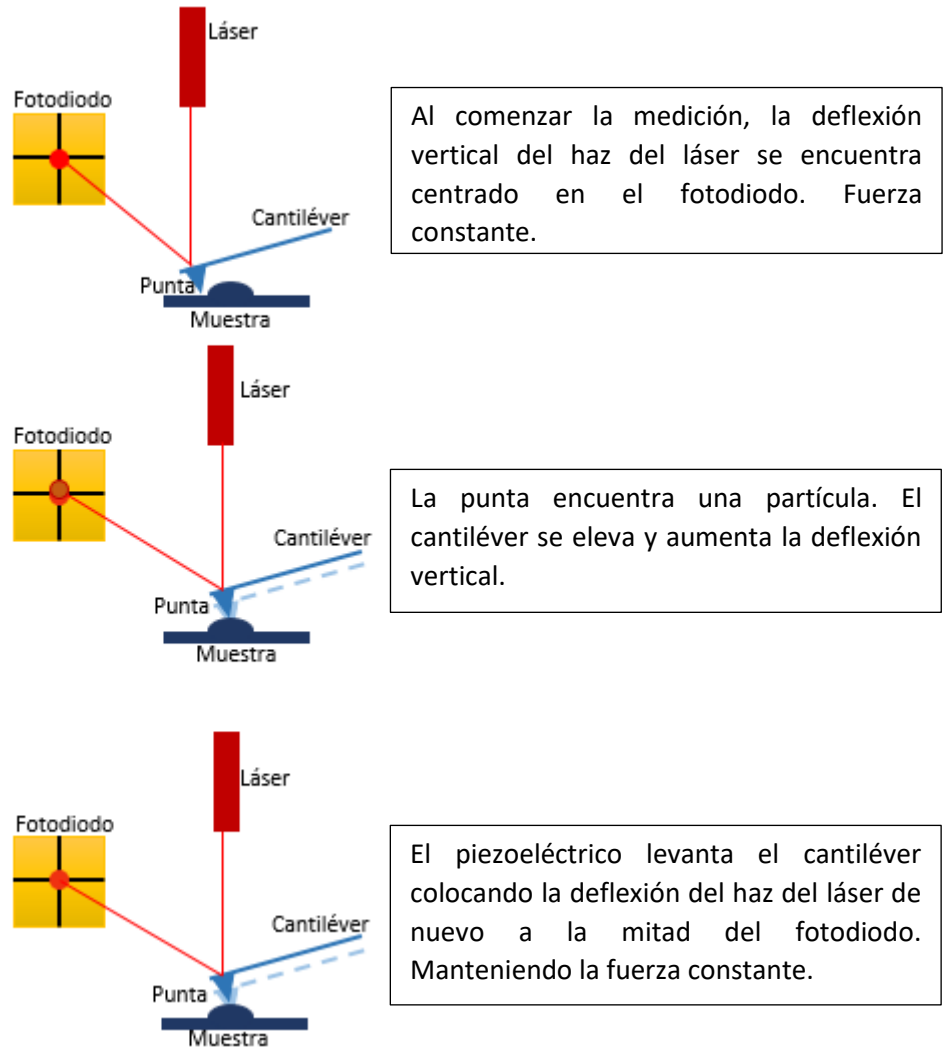
Figura 2.16.- Componentes de un Microscopio de Fuerza Atómica.

El cantiléver al interactuar con la superficie de la muestra sufre una deflexión proporcional a la fuerza de interacción con la superficie, obedeciendo la ley de Hooke (Ecuación 2.2. donde  $\Delta z$  es la compresión del resorte que tiene una constante elástica  $k_z$ ).

$$\bar{F} = k_z \Delta z \quad 2.2$$

Debido al diámetro de la punta ( $\sim 20\text{nm}$ ), el cantiléver que interactúa con la muestra es sensible a varios tipos de fuerzas (ver Figura 2.18). Como se va aproximando la punta a la superficie de la muestra el cantiléver experimenta fuerzas atractivas, percibiendo al inicio fuerzas de largo alcance, principalmente atribuidas a las fuerzas van der Waals. Al disminuir más la distancia entre la punta y la superficie, el cantiléver experimenta fuerzas químicas de los átomos de la punta y la muestra a estas fuerzas también se le añade fuerzas capilares, fuerzas de fricción, fuerzas de adhesión, fuerzas electrostáticas y magnéticas. Cuando la distancia entre la muestra sigue disminuyendo más la punta alcanza un punto donde empieza a percibir

fuerzas de repulsión de Pauli. Esta fuerza de repulsión es más que una repulsión electrostática entre las nubes de electrones entre dos átomos. Tiene un carácter mecánico cuántico basado en el principio de exclusión de Pauli. Cuando los iones están muy separados, las funciones de onda de sus principales electrones no se superponen de manera significativa, y pueden tener idénticos números cuánticos. A medida que se acerca, la creciente superposición de las funciones de onda hace que algunos se vean obligados a estados de energía más altos. No hay dos electrones que puedan ocupar el mismo estado, de manera que el nuevo conjunto de estados de energía está formado por un sistema de dos núcleos, los estados de menor energía se llenan y algunos de los electrones son empujados a estados superiores. Esto requiere energía y es experimentado como una repulsión, impidiendo que los iones se acerquen más el uno al otro [24].



Al comenzar la medición, la deflexión vertical del haz del láser se encuentra centrado en el fotodiodo. Fuerza constante.

La punta encuentra una partícula. El cantiléver se eleva y aumenta la deflexión vertical.

El piezoeléctrico levanta el cantiléver colocando la deflexión del haz del láser de nuevo a la mitad del fotodiodo. Manteniendo la fuerza constante.

Figura 2.17.- Esquema del funcionamiento de AFM.

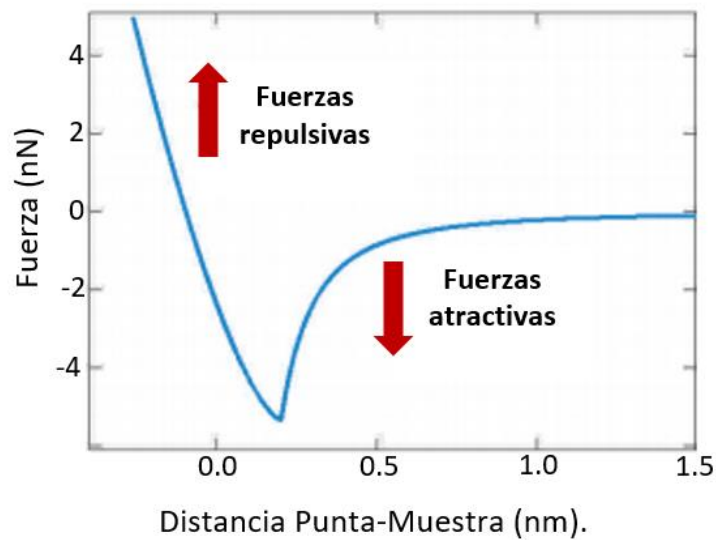


Figura 2.18.- Curva típica de Fuerza-Distancia en AFM.

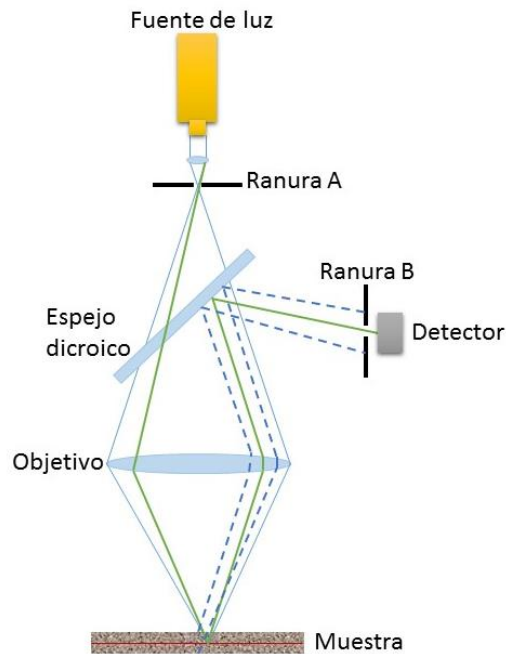
### 2.3.5. MICROSCOPIO ÓPTICO CONFOCAL.

El nombre deriva etimológicamente de dos raíces griegas: *mikrós*, que significa pequeño y *skopéoo*, que significa observar.

El principio básico del microscopio confocal, radica en la capacidad de eliminar la luz reflejada por el objetivo de los planos que se encuentran fuera de foco, logrando así, mejorando la relación señal/ruido de la imagen. Para ello se hace pasar un haz de luz que incide sobre la muestra por una pequeña ranura y enfocarla en el plano de la imagen de un objetivo de gran apertura numérica (véase figura 19). De esta manera la luz que se refleja por el punto que se encuentra en el plano focal del objetivo, regresa al mismo es reenfocado y transmitido a su vez por la ranura sin ninguna pérdida. En cambio, la luz dispersada o emitida por los puntos que se encuentran fuera del plano de la imagen es atenuada o bloqueada completamente. De esta manera, se obtienen una imagen de alto contraste.

En la figura 19 se muestra el esquema de un microscopio confocal. El haz de luz a traviesa por la ranura (A) e incide en un espejo dicróico que refleja

la luz totalmente con un ángulo de cerca de 45 grados, para enfocarlo sobre la muestra usando el objetivo del microscopio. La luz emitida por la muestra es recolectada por el mismo microscopio y, pasando a través del espejo dicroico es enfocada en una ranura detectora (B). La que penetra a menor o mayor profundidad en la muestra, es decir en los planos fuera del foco, inciden por delante o por detrás de la ranura detectora (haces de luz representados por líneas punteadas en la figura 19) [25]. El procedimiento descrito nos da la imagen del punto de la muestra observando.



*Figura 19.- Esquema de un microscopio confocal.*



### 2.3.6. MÉTODO DE CUATRO PUNTAS.

La resistividad es la oposición eléctrica que presenta cualquier material al paso de corriente. Todo material por buen conductor que sea, presenta resistividad al paso de corriente. En los materiales aislantes, la resistividad presente en ellos es tan elevada que no permiten prácticamente ningún paso de corriente.

La obtención de la resistividad o conductividad de una muestra es de gran utilidad en muchos experimentos. Uno de los métodos utilizados para medir la resistividad de películas delgadas es el método de cuatro puntas, consiste en colocar cuatro puntas colineales, sobre una muestra de dimensiones  $a$ ,  $b$  y  $h$  como se muestra en la figura 2.20, separadas una distancia  $s$ . Las puntas de los extremos son las que proporcionan a la muestra una corriente constante conocida, mientras que las dos centrales miden la caída de voltaje. Las puntas centrales no añaden corriente extra debido a su alta impedancia, por lo que la diferencia de potencial medida es la de la muestra, además la caída de voltaje debida a la resistencia de los cables conectados a la fuente de poder se elimina, lo que brinda una mayor precisión en la lectura de estos valores.

El principio del método de cuatro puntas consiste en aplicar una corriente con alta impedancia a través de las puntas externas y medir la caída de voltaje a través de las puntas internas. La resistividad depende de la densidad de electrones libres  $n$  y la densidad de huecos  $p$ , y de la movilidad de los electrones  $\mu_n$ , así como la de los huecos  $\mu_p$  (Ecuación 2.3),  $q$  es la carga del electrón  $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$  [26]- [27].

$$\rho = \frac{1}{q (n \mu_n + p \mu_p )} \quad 2.3$$

Donde la resistividad  $\rho$  puede ser calculada a partir de la densidad de los portadores y la movilidad.

La resistividad eléctrica de todo conductor está dada por la siguiente expresión (Ecuación 2.4):

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad 2.4$$

Donde  $R$  es la resistencia en Ohms (ver ecuación 2.5),  $A$  es la sección transversal en  $m^2$  y  $l$  La longitud en m.

$$R = \frac{V}{I} \quad 2.5$$

Donde  $V$  es el voltaje e  $I$  es la corriente, esta ecuación es la ecuación de Ohm.

Su valor describe el comportamiento de un material frente al paso de corriente eléctrica: un valor alto de resistividad indica que el material es mal conductor mientras que un valor bajo indica que es un buen conductor [28].

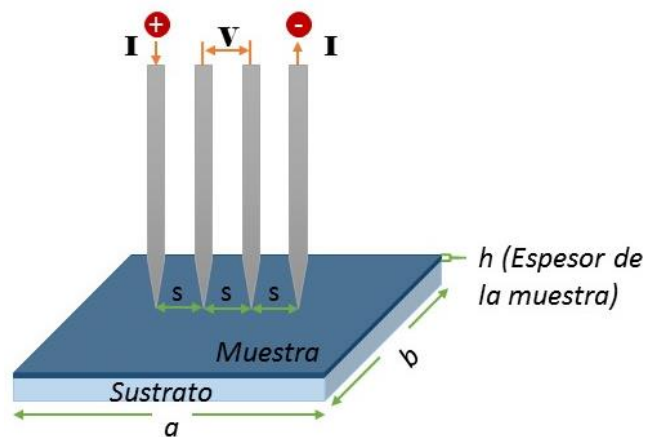


Figura 2.20.- Esquema del método de cuatro puntas. Las dos puntas externas se encuentran conectadas a una fuente que proporciona una corriente constante, la cual es medida con un amperímetro. Las puntas centrales miden la caída de voltaje el cual es medido con un voltímetro.

### 2.3.7. CORRIENTE-VOLTAJE.

Para la caracterización eléctrica de los dispositivos tipo memoria, elaborados con una arquitectura tipo sándwich se hace mediante la medición de curvas de densidad de corriente en función de la tensión (J-V). Para la medición de las curvas J-V (Figura 2.21) se utiliza una fuente dual (dos canales). Esta fuente permite la aplicación de la tensión y la lectura de corriente. Para el control de la fuente se utiliza un programa en LabVIEW que hace una exploración de la tensión entre los electrodos desde un valor inicial hasta un valor final dado, dependiendo del dispositivo a caracterizar [29]. El dispositivo se mide aplicando una tensión positiva a uno de los electrodos superiores y una tensión negativa al electrodo inferior. Dependiendo de la curva característica dada por el dispositivo se puede determinar si el dispositivo se comporta como una memoria tipo WORM o WRER.

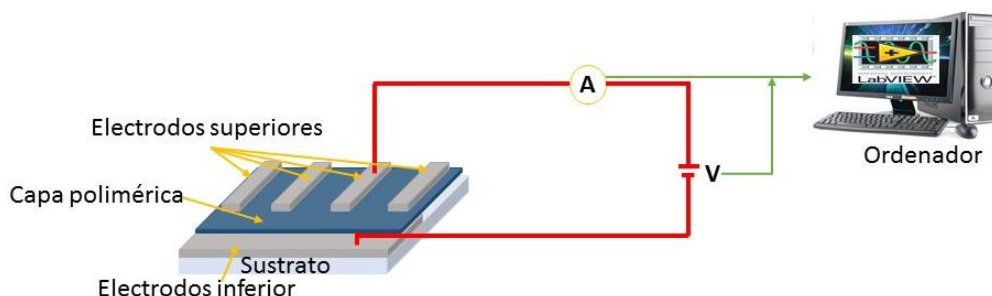


Figura 2.21.- Esquema de medición utilizado para caracterización de dispositivos orgánicos tipo memoria.

## 2.4. REFERENCIAS.

- [1] G. Roberts, Langmuir-Blodgett Films, N.York: Plenum Press, 1990.
- [2] A. Ulman, Introduction to ultrathin organic films from Langmuir-Blodgett to self-assembly, N. York: Academic Press, 1991.
- [3] R. Çapan, H. Göktas, Z. Özbek, S. Şen, M. Özel y F. Davis, "Langmuir-Blodgett thin film for chloroform detection," *Applied Surface Science*, vol. 350, pp. 129-134, 2015.
- [4] J. Cemborain, Deposición De Nanorecubrimientos Mediante Spray Con La Técnica De Autoensamblado Electrostático Monocapa (Layer By Layer), Pamplona: Universidad Publica de Navarra, 2003.
- [5] P. Lenormand, D. Caraveca, C. Laberty-Robert y F. Ansart, "Thick films of YSZ electrolytes by Dip-coating prodes," *Journal of the European ceramic Sciety*, vol. 25, pp. 2643-2646, 2005.
- [6] C. Giroto, P. Rand, J. Genoe y P. Herem, "Exploring spray coating as a deposition technique for the fabrication of solution-processed solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, pp. 454-458, 2009.
- [7] Y. liu, Y. Han, X. Zhao, Y. Tong, Q. Tang y Y. Liu, "Single-crystal tetrathiafulvalene microwire arrays formed by drop-casting method in the saturated solvent atmosphere," *Synthetic Metals*, vol. 198, pp. 248-254, 2014.
- [8] B. Washo, " Rheology and modeling of the spin coating process," *IBM Journal Of Research and Development*, vol. 21, p. 190-198, 1977.

- [9] A. Mihi, M. Ocana y H. Miguez, "Oriented colloidal-crystal thin films by spin-coating microspheres dispersed in volatile media," *Advanced Materials*, vol. 18, p. 2244–2249, 2006.
- [10] D. Schubert , "Spin coating as a method for polymer molecular weight determination.," *Polymer Bulletin*, vol. 38, pp. 177-184, 1997.
- [11] H. Jin, X. Xu, B. Feng y D. Wang, "Reliability enhancement of zinc oxide varistors using sputtered silver electrodes," *Microelectronics Reliability*, vol. 61, pp. 91-94, 2016.
- [12] Zong-Liang, T. seng, Lung-Chien Chen, Wan-Ying Li y Sheng-Tuan Chu, "Resistive switching characteristics of sputtered AlN thin films," *Ceramics International*, vol. 42, pp. 9496-9503, 2016.
- [13] J. Martínez, Caracterización estructural y morfologica de peliculas delgadas de TiO<sub>2</sub> depositadas por Rf-Sputtering sobre acero inoxidable 304, altamarina, Tamaulipas (Tesis maestria): Instituto Politécnico Nacional, 2008.
- [14] K. Chopra, Thin Film Phenomena, New York: McGraw-Hill, 1969.
- [15] C. Bishop, "Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils," in *Chapter 16 - Thermal Evaporation*, AMSTERDAM, 2015, pp. 301-331.
- [16] K. Nassau, The Physics y Chemistry of Color the fifteen causes of color., John Wiley and Sons, 1<sup>a</sup> ed, 1983.
- [17] L. Yadav, "Organic Spectroscopy," Springer 1<sup>o</sup> ed, 2005, pp. 10-12.
- [18] R. Aderson, D. Bendell y Paul W, "Groundwater, Organic Spectroscopic Analysis," *Royal Society of Chemistry*, pp. 10-11, 2004.
- [19] W.E. Smith y G. Den, Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach, Wiley, 2005.

- [20] D. B. Chase y T. Hirschfeld, *Appl. Spectrosc*, vol. 40, p. 133, 1986.
- [21] J. Ferraro y K. Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*, Primera edición: Academic Press, 1997.
- [22] WITer Wissenschaftliche Instrumente und Techonologic GmbH, *WITer Control scanning and Data Acquisition Sorftware*, Germany, 2007.
- [23] G. Binnig y C. Gerber , "Atomic foce microscope," *Phys Rev Lett*, vol. 56, pp. 930-933, 1986.
- [24] C. Williams y H. Wickramasingh, "Atomic Foce Micriscope-foce mapping and profiling on a sub 100-A scale," *Appl Phys*, vol. 61, p. 4723, 1987.
- [25] P. Wallen, "Confocal microscopy in chemical neuroanatomy," *Chemical Neuroanatomy*, vol. 4, pp. 387-395, 1991.
- [26] I. Cruz Cruz, Síntesis y caracterización de películas delgadas basadas en Poli (3, 4 etilenodioxitiofeno)/Poli (Sulfonato de esterireno), (Tesis Maestria) San Luis Potosí: Universidad Autonoma de San Luis Potosí, Septiembre 2007.
- [27] D. Schroder, *Semiconductor Material and device characterization*, Jhon Wiley and Sons..
- [28] J. Rodriguez, *Medición eléctrica por el método de cuatro puntas en películas delgadas de interés fotovoltaicas*, (Tesis Maestria) Cd. Altamira, Tamaulipas : Instituto Politecnico Nacional, 2016.
- [29] S. Wagner Machado, *Memórias Orgânicas Baseadas em Esferas de Carbono e Transistores de Efeito de Campo Orgânicos de Baixa Tensão de Operação*, universidad Federal de Parana, Curitiba: Tesis Doctorado, 2011.

# **CAPÍTULO 3.**

## **MATERIALES, ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE DISPOSITIVOS TIPO MEMORIA CONSTRUIDOS CON CAPA POLIMÉRICA DE PEDOT:PSS.**

### **3.1. MATERIALES.**

El dispositivo tipo memoria se fabricó con una estructura tipo sándwich a partir de una capa activa polimérica de poli (3,4-etilendioxitiofeno) / poli (estireno sulfonato) (PEDOT:PSS) depositada entre el electrodo superior e inferior ambos de aluminio. Este esquema se muestra en la Figura 3.1.

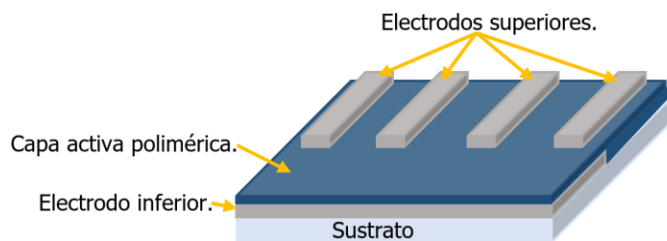


Figura 3.1.- Representación esquemática de los dispositivos tipo memoria.

### 3.1.1. PEDOT:PSS

Los polímeros conductores (PCs) están cada vez más integrados en micro y nano dispositivos debido a que ofrecen una combinación única de propiedades físicas, químicas y eléctricas que los convierten en materiales atractivos para aplicaciones en dispositivos electrónicos. Entre sus propiedades potencialmente más útiles se puede citar su transducción iónico-electrónica, flexibilidad mecánica y su funcionalidad [1]. La conductividad de estos materiales puede modificarse mediante diversas rutas tales como la manipulación química de la cadena principal del polímero como naturaleza del dopante, grado de dopaje, y su mezclado con otros polímeros.

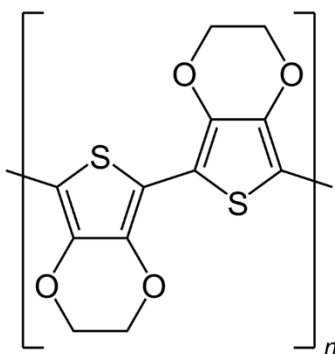
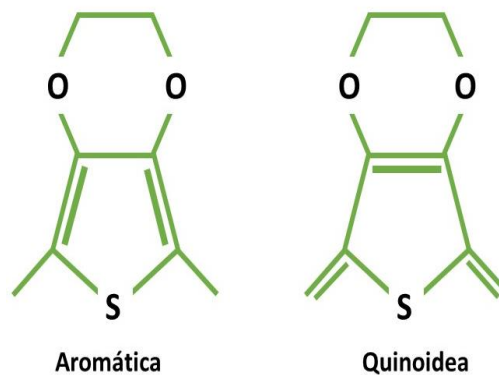


Figura 3.2.- Estructura molecular del polímero PEDOT [3].





*Figura 3.3.- Estructura aromática y quinoidea del PEDOT.*

Poli (3,4-etilendioxitiofeno) o (PEDOT) es un polímero conductor basado en el monómero 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT), la molécula o monómero mostrada en Figura 3.2, se repite muchas veces para formar esta cadena que consta de un par de formas enlazadas, cada una de las cuales consta de un anillo de benceno, donde dos de los carbonos son reemplazados por oxígeno, y un anillo pentagonal con un átomo de azufre. El PEDOT posee dos tipos de estructuras: (a) la aromática y (b) la quinoidea, las cuales se muestran en la figura 3.3. Ha sido establecido en la literatura que la estructura aromática está presente en su estado base, mientras que la estructura quinoidea es dominante en el estado dopado [2]. En los materiales orgánicos, como los polímeros, el dopado de estos se realiza mediante procesos de reducción y oxidación. En la década de 80', los laboratorios de investigación de Bayer AG en Alemania fueron los primeros en desarrollar un polímero conductor soluble en agua llamado PEDOT:PSS, compuesto de un derivado de politiofeno llamado poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) y poli (4-estireno sulfonato) (PSS) [3], cuya estructura química se muestra en la figura 3.4 (B). El PEDOT está unido a las cadenas de PSS por medio de enlaces iónicos [4]. El PEDOT es insoluble en muchos solventes comunes, por lo que no es fácilmente procesable, e inestable en su estado neutro ya que se oxida rápidamente con el aire. Sin embargo, para mejorar

su procesabilidad, se utiliza cadenas de PSS como dopante y balanceador de carga durante su polimerización. Cada anillo de fenilo del monómero PSS tiene un grupo de  $\text{SO}_3\text{H}$  (ácido sulfonato), véase la figura 3.4 [2] [5]. El PSS es un polímero soluble en agua que sirve como dispersante para el PEDOT y además tiene dos funciones: (a) la primera es balancear la carga de la molécula de PEDOT (contra catión) [6], (b) la segunda es actuar como dispersante del PEDOT en agua [7]. La polimerización del PEDOT se puede realizar ya sea químicamente o electroquímicamente y, en el caso que el PSS es usado como contra catión, se obtiene como resultado de la reacción de polimerización una dispersión acuosa de poli(3,4-etilendioxitiofeno)/poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS), donde PEDOT se encuentra en su estado oxidado. Así que esta polimerización de los monómeros EDOT, usando PSS como el material oxidante de las cadenas poliméricas, es una manera de obtener el compuesto PEDOT:PSS en su forma conductiva y catiónica [8], es decir dopado *p*.

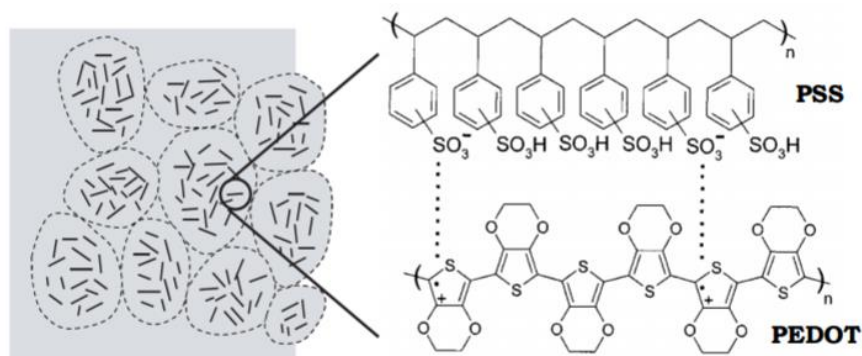


Figura 3.4.- A. Dibujo que representa la morfología de una película fina de partículas de PEDOT:PSS, rodeada por una fina capa superficial rica en PSS. Las cadenas PEDOT se muestran como barras cortas. B. Estructura química de poli (3,4-etilendioxitiofeno) / poli(estireno sulfonato) (PEDOT:PSS) [4].

El PEDOT:PSS se encuentra en disolución acuosa de color azul fuerte, con las siguientes características respecto a su disolución con otros disolventes:

- Puede diluirse con agua indefinidamente.
- Puede diluirse hasta cierto punto con disolventes miscibles en agua.
- No se puede diluir con disolventes no miscibles en agua

El PEDOT:PSS puede ser RedOx activo al ser empleado por ejemplo:

- Con reductores fuertes (por ejemplo, hidrazina).
- Sobreoxidación con agentes oxidantes fuertes (por ejemplo, peróxido de hidrógeno o hipoclorito)

El PEDOT:PSS es uno de los polímeros conductores más importantes y exitosos sintetizados en el campo de la electrónica orgánica. El PEDOT:PSS presenta excelentes propiedades, debido a que se pueden obtener películas delgadas, altamente transparentes en su estado dopado, conductoras (~ 0.18 S/cm) y electroquímicamente estable. Este conjunto de propiedades hace del PEDOT:PSS un material adecuado e importante para una amplia gama de aplicaciones, tales como celdas fotovoltaicas, diodos emisores de luz, pilas de combustible, sensores y dispositivos tipo memoria.

La conductividad eléctrica es la capacidad que tiene un material de transportar corriente eléctrica a través de él, y sus unidades son el Siemens/centímetro (S/cm). La conductividad del material a escala molecular depende de la facilidad que tengan los electrones de saltar entre sus orbitales no ocupados de las moléculas (monómeros) vecinas que lo conforman, el orbital HOMO o el orbital LUMO dependiendo de su carácter *p* o *n*, en los polímeros conductores. El mecanismo que hace posible el transporte de carga a través de sus cadenas poliméricas son las cuasipartículas llamadas polarones y/o bipolarones. Un polarón es un catión radical parcialmente deslocalizado, es el estado esperado cuando el sistema está ligeramente dopado, mientras que un bipolaron es un dicatión y es el estado esperado cuando el sistema está fuertemente dopado. Estas partículas generan nuevos estado dentro de la banda prohibida, que son

observables por técnicas ópticas como la absorción óptica debido a que tienen transiciones ópticas con energías bien definidas.

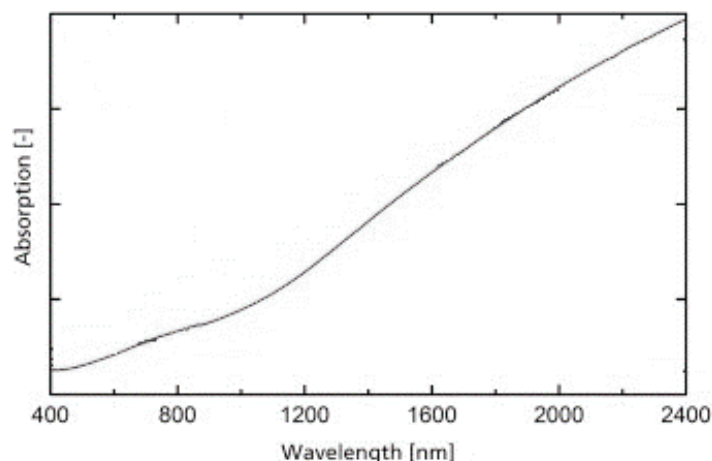
A pesar de que no se tiene una teoría clara de cómo se lleva a cabo el transporte de carga en el PEDOT:PSS, se cree generalmente que el transporte de carga ocurre por el modelo de Mott VRH (por sus siglas en inglés variable-range hopping) [9] [10]. Típicamente, la conductividad  $\sigma$  resultante puede ser descrita por la siguiente ecuación:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{t}\right)^\alpha\right] \quad 3.1$$

Donde  $\sigma$  y  $\sigma_0$  representan la conductividad a una temperatura  $t$  y una temperatura característica  $T_0$ , el exponente es  $\alpha = 1/(1 + D)$  donde  $D$  es la dimensión del salto (hopping) [11]. En el modelo propuesto por Zuppiroli et al. [12], la conducción es resultante del tunelamiento cuántico de portadores de carga entre pequeños granos conductores de PEDOT separados por una barrera PSS aislante. Tal modelo parece razonable para explicar la conducción electrónica en películas delgadas de PEDOT:PSS, ya que su morfología supone que es un material compuesto de fases segregadas, es decir consiste en granos conductores de PEDOT rodeados por una “cascara” formada por el exceso de PSS, que actúa como una barrera aislante [13].

Los espectros de absorción proporcionan información sobre la conductividad intermolecular de las cadenas poliméricas [14]. En la figura 3.5 se muestra un espectro típico de PEDOT:PSS, del cual se puede observar un pico en 640 nm que representa la cadena polimérica neutra. Un pico más amplio en 950 nm está asociado con la absorción de polarones y también atribuida a los defectos. La absorción de los bipolarones se puede encontrar alrededor de 1200 nm, una pronunciada absorción bipolarónica indica un estado bastante oxidado de las cadenas de PEDOT [15]. La relación entre la

intensidad de los picos en 950 nm y 1200nm es un indicativo de la población relativa de bipolarones con respecto a los polarones, y esto se relaciona con la conductividad [16].



*Figura 3.5.- Espectro de absorción del PEDOT:PSS [15].*

En la figura 3.6 se muestra el espectro Raman del PEDOT sintetizado electroquímicamente en función del potencial de reducción y oxidación usado para dedopar o dopar las cadenas de PEDOT. De la figura se observa una banda intensa en 1414-1423  $\text{cm}^{-1}$ , la cual corresponde a las vibraciones de estiramiento simétrico  $C_{\alpha} = C_{\beta}$ . Esta banda debe ser más intensa en el caso, que un potencial de reducción grande sea usado, debido a las vibraciones de la estructura neutra de la cadena del PEDOT [17]. Esto implica que la intensidad de esta banda puede servir para identificar el nivel de oxidación de las cadenas de PEDOT. Los números de onda de las bandas observadas en el espectro, mostrado en la figura 3.6, se enumeran en la tabla 3.1 [18].

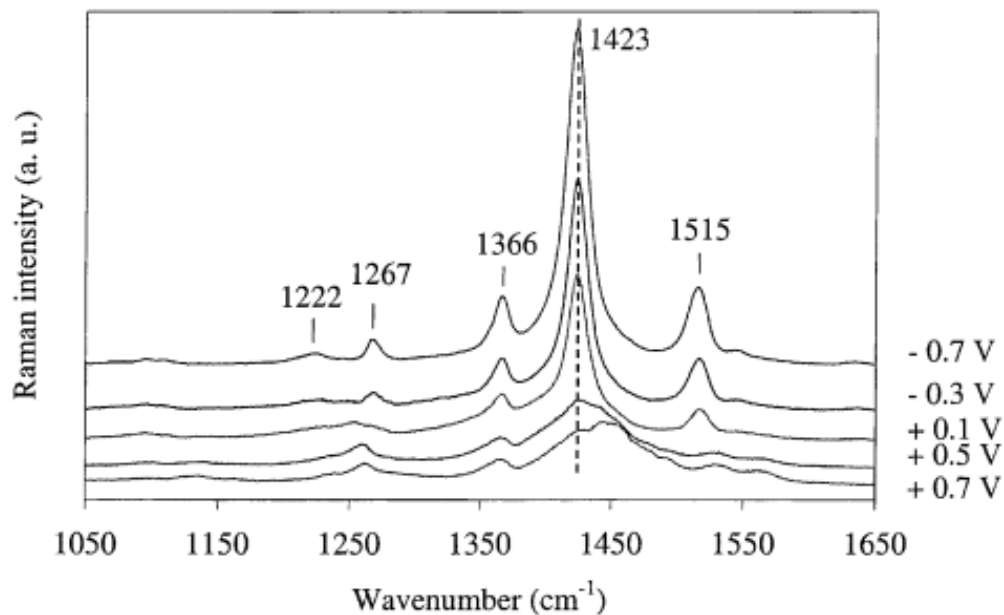


Figura 3.6.- Espectro Raman de PEDOT excitado con una longitud de onda 676 nm a diferentes potenciales de reducción/oxidación [17].

Tabla 3.1.- Resumen de vibraciones en PEDOT en los espectros de Raman [18].

(Longitud de excitación de 676nm) [cm <sup>-1</sup> ]	Descripción aproximada de los modos de vibración.
<b>578</b>	Deformación del anillo Oxietileno
<b>699</b>	Deformación simétrica C-S-C
<b>990</b>	Deformación del anillo Oxietileno
<b>1222</b>	Deformación C-O-C
<b>1267</b>	Estiramiento (inter-anillo) C <sub>α</sub> = C <sub>α'</sub>
<b>1366</b>	Estiramiento C <sub>β</sub> - C <sub>β</sub>
<b>1423</b>	Estiramiento simétrico C <sub>α</sub> = C <sub>β</sub> (-O)
<b>1515</b>	Estiramiento asimétrico C <sub>α</sub> = C <sub>β</sub>

Por otro lado, la figura 3.7 muestra el espectro Raman de una película de PEDOT:PSS, fabricada usando una solución acuosa Clevios P, el cual es fabricado por un proceso químico y es el usado primordialmente en nuestro grupo de trabajo. Este espectro muestra diferencias con el espectro Raman discutido previamente, pero la banda localizada en  $1440\text{ cm}^{-1}$  sigue siendo la más intensa y muestra un gran ensanchamiento. El ensanchamiento de esta banda es debido a la contribución de dos bandas distintas, correspondientes a las dos estructuras presentes en la cadena de PEDOT, la estructura oxidada (quinoidea) y la neutra (benzoidea) localizadas en  $1440\text{ cm}^{-1}$  y  $1456\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Por otro lado, la banda de  $1370$  está asociada con el estiramiento  $C_{\beta} - C_{\beta}$ . Analizando el espectro, en la región  $1300\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  donde aparece los modos de vibración de estiramientos  $C_{\alpha} = C_{\beta}$ , las bandas centradas en  $1508\text{ cm}^{-1}$  y  $1570\text{ cm}^{-1}$ , la cuales están relacionada con las vibraciones de estiramiento asimétrica  $C_{\alpha} = C_{\beta}$ , correspondiente a los anillos de tiofeno al centro y al extremo de las cadenas de PEDOT:PSS [19] [20]. También se observa la banda ubicada en  $1540\text{ cm}^{-1}$ , la cual se asocia con el desdoblamiento o separación de las vibraciones asimétricas [16].

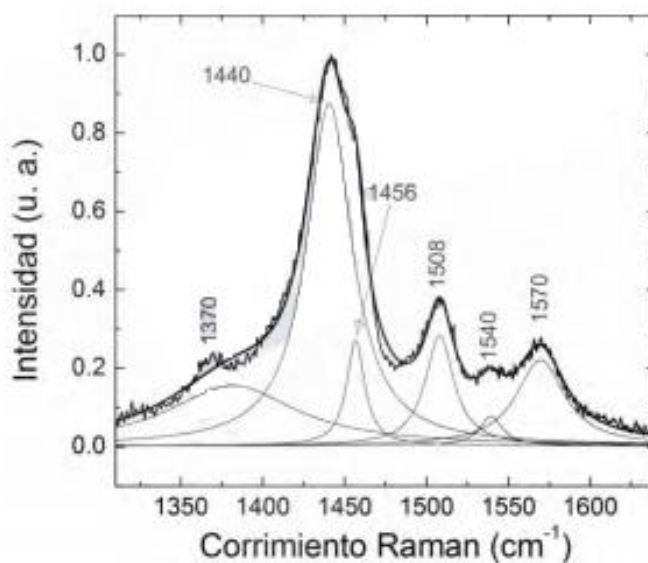


Figura 3.7. Espectro Raman de una película de PEDOT:PSS (Clevios P) excitado con un láser de longitud de onda de  $514\text{ nm}$  [16].

En este trabajo de tesis se trabajó con dos marcas de dispersiones acuosas de PEDOT:PSS, Clevios, en su versión Clevios P, y Sigma-Aldrich. En las tablas 2 y 3 se muestran las características físicas, químicas y eléctricas de las dispersiones acuosas de PEDOT:PSS de cada marca.

*Tabla 3.2.- Propiedades físicas de la dispersión acuosa de PEDOT:PSS comercialmente disponible por Sigma-Aldrich®.*

<b>PEDOT:PSS Sigma-Aldrich®</b>	
<b>Grado</b>	Conductor
<b>Composición</b>	Contiene PEDOT 0.5% en peso.
	Contiene PSS 0.8% en peso
<b>Concentración</b>	Dispersión de 1.3 % en peso en H <sub>2</sub> O
<b>Banda gap</b>	1.6 eV
<b>Conductividad</b>	1 S/cm
<b>Temperatura de almacenamiento</b>	2-8 °C
<b>Densidad</b>	1.011 g/cm <sup>3</sup>
<b>Viscosidad</b>	10-30 mPa*s
<b>pH</b>	1.2-1.8 (25°C)
<b>Tamaño medio de partícula</b>	< 200 nm



Tabla 3.3.- Propiedades físicas de la dispersión acuosa de PEDOT:PSS comercialmente disponible por Clevios P®.

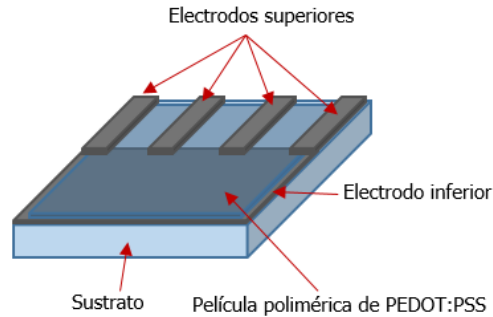
<b>PEDOT:PSS Clevios P®</b>	
<b>Grado</b>	Conductor
<b>Densidad</b>	1.003 gr/cm <sup>3</sup>
<b>Punto de ebullición</b>	~ 100°C (a 1 atm)
<b>Tamaño medio de partícula</b>	~ 80 nm
<b>Índice de refracción</b>	1.5228 (a 586 nm)
<b>Razón PEDOT:PSS en peso</b>	1:2.5
<b>Viscosidad</b>	60-100 mPa*s
<b>Función trabajo</b>	4.8-5.0 eV
<b>Resistividad</b>	1 Ω cm
<b>Contenido de sólido</b>	1.2-1.4 % en peso (en agua)

### **3.2. ELABORACIÓN DE DISPOSITIVOS DEL TIPO MEMORIA CONSTRUIDOS CON UNA CAPA POLIMÉRICA DE PEDOT:PSS.**

En las últimas décadas se ha visto un aumento en el interés tanto académico como comercial en el campo de la electrónica orgánica. Dispositivos como los diodos orgánicos emisores de luz, sensores físicos y químicos ya se encuentran en el mercado, mientras que otros, incluyendo las celdas fotovoltaicas y tarjetas inteligentes, se están desarrollando rápidamente. Gran parte del trabajo realizado en dispositivos orgánicos se refiere a la sustitución de silicio, y otros semiconductores inorgánicos que se utilizan actualmente en dispositivos electrónicos, con compuestos orgánicos. La motivación es el costo reducido y la gran capacidad de fabricar los dispositivos en grandes superficies con las tecnologías de películas delgadas orgánicas.

Para que la electrónica orgánica alcance todo su potencial, es esencial que se desarrolle un elemento del circuito electrónico básico: un bit de memoria, con la consecuente creación de dispositivos de memoria, ya que el almacenamiento de datos representa la mayor parte de un sistema electrónico convencional.

### 3.2.1. PROCESO EXPERIMENTAL.



*Figura 3.8. Diagrama esquemático del dispositivo tipo memoria con una arquitectura Al/PEDOT:PSS/Al.*

Se fabricaron dispositivos del tipo memoria con una arquitectura simple que consiste en una configuración tipo sándwich Al/PEDOT:PSS/Al. En la figura 3.8 se observa el diseño del dispositivo, el cual está depositado sobre un sustrato de vidrio. El proceso de elaboración de los dispositivos es relativamente sencillo y consiste de los siguientes pasos: los sustratos de vidrio se limpiaron lavándolos en baño ultrasónico de acetona, metanol e isopropanol durante 20 minutos, luego se secaron durante 40 minutos en un horno a 60°C. Después se deposita el electrodo inferior de aluminio por evaporación térmica al vacío (figura 3.9) a  $10^{-6}$  Torr, obteniendo una película de aluminio de espesor de 100 nm.

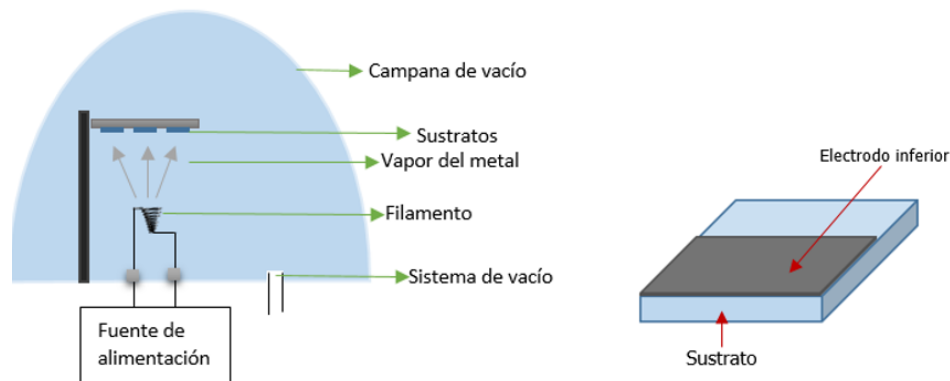
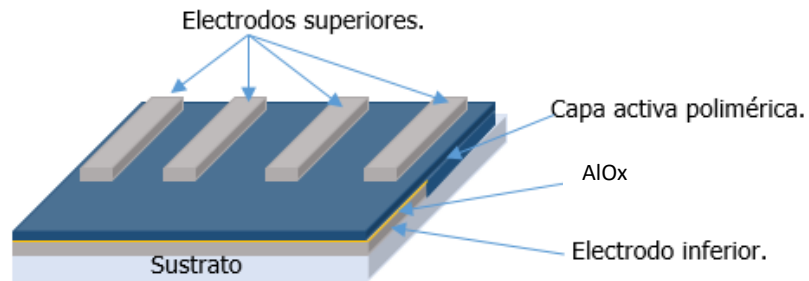


Figura 3.9. Deposición de electrodo inferior por evaporación, en sustrato de vidrio.

El electrodo inferior de Al se le realiza un tratamiento hidrotérmico con el fin de aumentar su capa de óxido y modificar sus propiedades químicas con el objetivo de tener un dispositivo con una arquitectura Al/ $\text{AlO}_x$ /PEDOT:PSS/Al (figura 3.3). El tratamiento se realiza sumergiendo el electrodo inferior de Al, ya depositado en el sustrato de vidrio, en agua desionizada a temperatura ambiente, durante un tiempo determinado. Una vez terminado el tiempo de tratamiento hidrotérmico se deposita la capa activa polimérica de PEDOT:PSS. Se utilizó dispersiones acuosas de PEDOT:PSS de dos diferentes marcas Clevios P<sup>®</sup> y Sigma-Aldrich<sup>®</sup>. La deposición se realizó a temperatura ambiente, usando el método de revestimiento por spin coating, manipulando la velocidad angular y la cantidad de solución a depositar para obtener diferentes espesores. Aunque en el capítulo 2 se mencionó que hay diferentes parámetros como la viscosidad, volatilidad, área superficial del sustrato, el tiempo de girado, velocidad de evaporación de la solución y la tensión superficial, que afectan al espesor en el método de spin coating, los parámetros más importantes para obtener un espesor deseado es la cantidad de solución y la velocidad angular, por lo que solo se variaron estos.

A continuación se le realiza un recocido térmico a 100°C durante 30 min para eliminar el disolvente residual en la capa activa polimérica (excepto en

los dispositivos C que fue de 40 min). Como último paso de fabricación, los electrodos superiores de aluminio se depositan sobre la parte superior de la capa activa polimérica por el método de evaporación térmica al vacío, con un vacío de  $10^{-6}$  Torr, logrando un espesor de 100 nm.



*Figura 3.10. Diagrama esquemático del dispositivo tipo memoria con una arquitectura Al/ AlO<sub>x</sub>/ PEDOT:PSS/ Al.*

Se realizaron diferentes dispositivos cambiando parámetros como tiempo de tratamiento, marca de PEDOT:PSS y espesor de la capa polimérica, para encontrar las condiciones y parámetros para lograr un dispositivo con buena estabilidad ya sea con comportamiento WRER (write-read-erase-read), conocida como memoria regrabables, o con comportamiento WORM (write-once-read-many), memorias de una sola escritura y múltiples lecturas.

### **3.3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.**

Se realizaron 5 tipos de dispositivos, etiquetados por la letras A, B, C, D y E.

#### *Dispositivos A.*

Siguiendo la arquitectura Al/PEDOT:PSS/Al, primero se realizó el depósito del primer electrodo de aluminio. A este electrodo inferior se le realiza un tratamiento hidrotérmico durante 0 hrs, 6 hrs, 12 hrs, 18 hrs y 24 hrs, con el fin de aumentar su capa de óxido y tener un dispositivo con una arquitectura tipo Al/AlO<sub>x</sub>/PEDOT:PSS/Al. Enseguida se depositó la capa activa polimérica empleando el PEDOT:PSS Sigma-Aldrich®, con un espesor promedio de 61 nm, el cual fue determinado empleando la técnica de perfilometría. Es importante mencionar que las películas poliméricas se depositaron inmediatamente después de terminar con el último proceso de tratamiento hidrotérmico. Por lo que los dispositivos con tratamiento de 0 hrs, 6 hrs, 12 hrs y 18 hrs, estuvieron expuestos al medio ambiente por 24 hrs, 18 hrs, 12 hrs y 6 hrs respectivamente, dado que las 24 hrs fue el tiempo del tratamiento hidrotérmico más largo. Así que la capa de óxido de aluminio siguió incrementándose debido a la corrosión atmosférica, puesto que el aluminio es muy susceptible a la presencia de oxígeno atmosférico, éstos reaccionan rápidamente con el oxígeno presente. Por último, una vez depositada la capa polimérica enseguida se depositan los electrodos superiores. Para la caracterización de las propiedades eléctricas de los dispositivos, se obtienen las curvas I-V barriendo con un voltaje de polarización al electrodo superior y colocando a tierra el electrodo inferior. En las figuras 3.11 y 3.12 se muestran las curvas características en escala semilogarítmica de estos dispositivos.

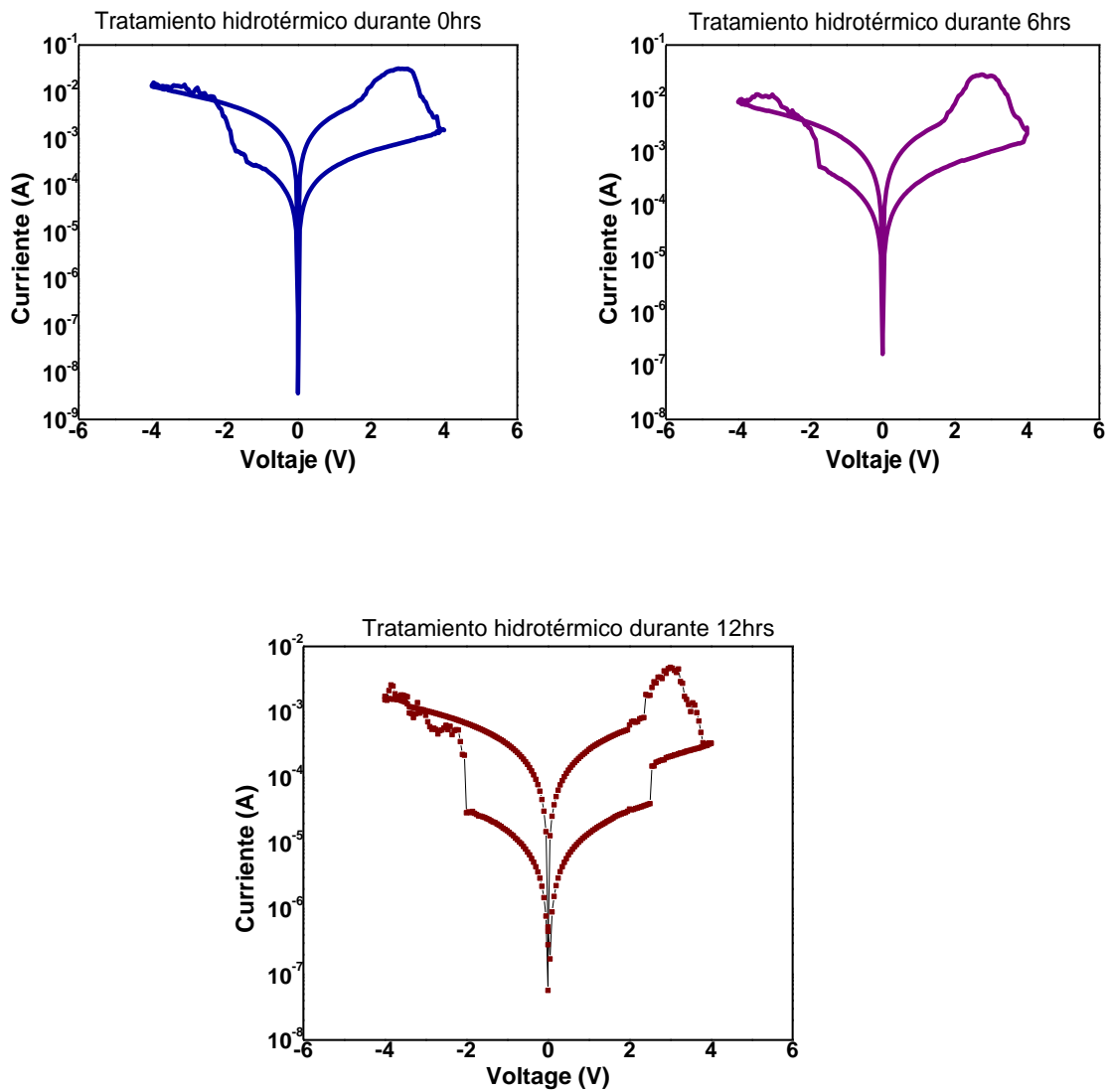
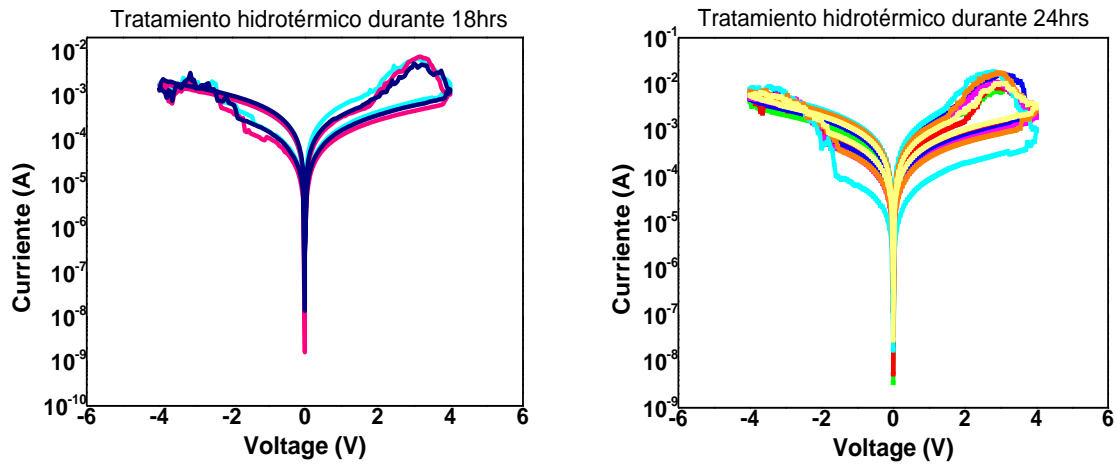


Figura 3.11.- Curva característica de los dispositivos tipo memoria con un tratamiento hidrotérmico de 0, 6 y 12 horas.



*Figura 3.12.- Curva característica de los dispositivos tipo memoria con un tratamiento hidrotérmico de 18 y 24 horas.*

De las curvas I-V de las figuras 3.11-3.12 se observa que, generalmente, una mejor estabilidad y acceso a los dos estados conductivos es obtenido conforme se incrementa el tiempo de tratamiento hidrotérmico en los dispositivos memoria. Se observa en las curvas (figuras. 3.11 y 3.12) que los dispositivos presentan dos estados de conductividad, caracterizando una biestabilidad eléctrica. Durante la primera medición del dispositivo, en la que se barre de 0 a -5 V, se observa un estado de bajo conductividad (estado OFF) que al pasar por el voltaje umbral  $V_{th}$  (tensión a partir de la cual el dispositivo cambia de estado conductivo) ocurre una transición, del estado de baja conductividad, al estado de alta conductividad (estado ON). Se encontró que los dispositivos de memorias pueden operar en cualquiera de las dos polaridades.

A partir de estas curvas es posible identificar características eléctricas del dispositivo de memoria como la tensión de transición o voltaje umbral  $V_{th}$  y, la razón entre las corrientes de los estados ON y OFF (razón ON/OFF). En



la tabla 3.4 se encuentran estos valores para los dispositivos anteriormente descritos.

De los resultados obtenidos se seleccionó aquel dispositivo en el cual fue sometido a un tratamiento hidrotérmico por un tiempo de 24 hrs, ya que este dispositivo presenta una mejor estabilidad en sus características eléctricas tal como una razón ON/OFF más grande y presento múltiples ciclos WRER (en comparación con el de 18 hrs que solo presento 3 ciclos WRER), lo cual la define como memoria regrabable, mientras que las de 0 hrs, 6 hrs y 12 hrs de tratamiento hidrotérmico presentaron un comportamiento WORM o la razón ON/OFF es muy pequeña, que fue el caso de la memoria con 18 horas de tratamiento.

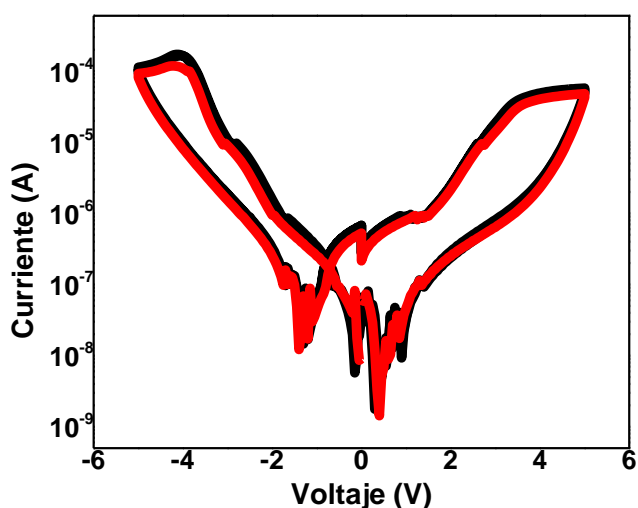
Por lo que en los siguientes dispositivos fueron fabricados dejando este parámetro fijo, un tiempo de tratamiento hidrotérmico de 24 hrs, y variando otros parámetros como espesor y empleando otro tipo, marca, de PEDOT:PSS para la capa activa polimérica, con el objetivo de establecer las mejores condiciones y así obtener un dispositivo más favorable (mejor estabilidad en el número de ciclos WRER y una buena razón ON/OFF comparable con lo reportado en la literatura.

*Tabla 3.4.- Voltaje umbral y razón ON/OFF de los dispositivos A.*

<b>Dispositivos A</b>	<b>V<sub>th</sub> polarización 0 a -5V.</b>	<b>V<sub>th</sub> polarización 0 a 5V.</b>	<b>Razón ON/OFF</b>
<b>0hrs</b>	~-2V	~4V	10 <sup>1</sup>
<b>6hrs</b>	~-2V	~4V	10 <sup>1</sup>
<b>12hrs</b>	~-2V	~2V	10 <sup>2</sup>
<b>18hrs</b>	~-4V	~4V	10 <sup>1</sup>
<b>24hrs</b>	~-2V	~4V	10 <sup>2</sup>

### *Dispositivo B.*

En estos dispositivos tipo memoria para la capa activa polimérica se empleó el PEDOT:PSS Clevios P<sup>®</sup>, todos los parámetros como las rampas de deposición, velocidades de giro, la cantidad de dispersión acuosa de PEDOT:PSS fue mantenida igual que en el caso discutido previamente. El espesor promedio obtenido de esta capa fue de 46nm, la cual es aproximadamente 20 nm menos gruesa que aquellas obtenidas usando la dispersión acuosa de PEDOT:PSS Sigma-Aldrich<sup>®</sup>. De estos resultados ya observamos diferencia entre ambas dispersiones acuosas y más específicamente su diferencia en viscosidad, lo cual se relaciona directamente con el tamaño de los granos de PEDOT y en la proporción PEDOT a PSS en las dispersiones. El tratamiento hidrotérmico del electrodo inferior correspondió a un tiempo de 24 horas. En la figura 3.13 se muestran la curva característica I-V de estos dispositivos tipo memoria. La curva de barrido que se obtuvo fue aplicando voltaje de polarización al electrodo superior y colocando a tierra el electrodo inferior.



*Figura 3.13.- Curva I-V característica de los dispositivos tipo memoria con capa activa polimérica de PEDOT:PSS Clevios P<sup>®</sup> y tratamiento hidrotérmico durante 24hrs.*

En la figura 3.13 se observa que los estados ON y OFF son difíciles de identificar, no hay un voltaje umbral que permita pasar de un estado conductivo a otro, por lo que no se puede considerar un comportamiento tipo memoria. Esto muestra que diversos parámetros físicos y químicos de las dispersiones acuosas impactan en sus características eléctricas, donde usando básicamente los mismos parámetros para la deposición, se obtuvieron distintos grosores y distintos comportamiento eléctricos.

### *Dispositivos C.*

En esta parte del trabajo nos enfocamos en los dispositivos tipo memorias con capa activa polimérica de PEDOT:PSS Sigma-Aldrich®, específicamente en aquellos donde los electrodos inferiores recibieron un tratamiento hidrotérmico de 24 horas y con un espesor promedio de 62 nm, para estudiar su comportamiento regrabables. Estos dispositivos a diferencia de los dispositivos A, B, D, E, el tiempo de recosido térmico de la capa polimérica fue de 40 min. En la figura 3.14, se muestran la curva I-V característica de estos dispositivos tipo memoria, la curva se barrió aplicando voltaje de polarización en el electrodo superior, colocando a tierra el electrodo inferior. De estas curvas se pueden apreciar dos diferentes comportamientos tipo memoria que se presentan ya sea en dos dispositivos distintos fabricados al mismo tiempo, o en dos electrodos distintos del mismo dispositivo. Estos resultados muestran que para llevar a cabo una muy buena reproducibilidad de dispositivos de memoria regrabables, es necesario entender las diversas diferencias físicas, químicas, morfológicas existentes entre ellos.

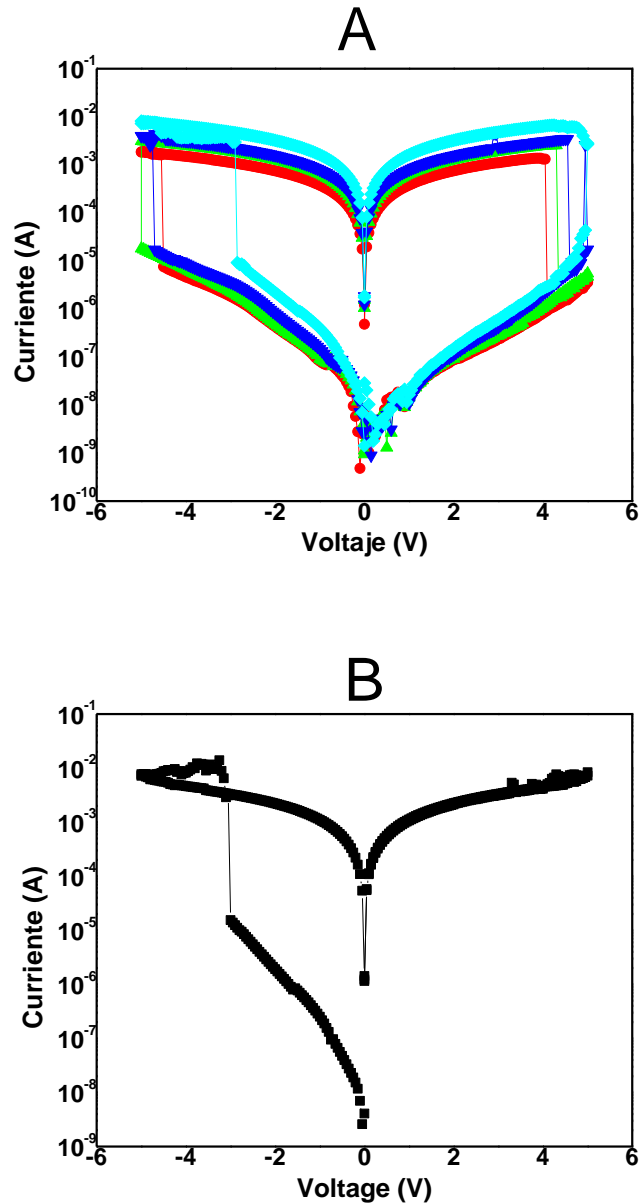


Figura 3.14.- Curva I-V característica de los dispositivos tipo memoria con capa activa polimérica de PEDOT:PSS sigma- Aldrich® y tratamiento hidrotérmico durante 24 hrs. Espesor promedio de 62 nm.

La curva I-V mostrada en la figura 3.14(A), presenta un comportamiento típico de una memoria regrabable o dispositivo de memoria WRER, donde se observa claramente un comportamiento de histéresis eléctrica. Los

estados ON y OFF se pueden identificar claramente. El dispositivo se encuentra en el estado OFF cuando se le aplica una tensión de 0 a -5 V, el dispositivo presenta una transición al estado ON, cuando pasa por el voltaje umbral  $V_{th}$ , el voltaje disminuye, el dispositivo permanece en el estado ON hasta que V es igual a cero. Después, se aplica un barrido con polarización inversa que va de 0 a 5, cuando va aumentando el voltaje el dispositivo se encuentra en el estado ON, al pasar por  $V_{th}$  nuevamente sufre una transición del estado ON al estado OFF. La transición del estado OFF al estado ON que presenta los dispositivos tipo memoria equivale al proceso de “escritura” de información y la transición del estado ON al estado OFF equivale al proceso de “borrado” de información.

La relación de corriente ON/OFF de los dispositivos de la figura 3.14 es de aproximadamente  $10^5$ . Este es un muy buen resultado en cuanto a dispositivos tipo memorias. Sin embargo, estos dispositivos se tienen que seguir fabricando para reproducir, y aun obtener mejores, resultados. Por otro lado, en la figura 3.14(B) se muestra una curva I-V de un dispositivo de memoria de una sola escritura y muchas lecturas o memorias WORM. En la primera etapa de caracterización eléctrica, cuando se hace el barrido de 0V a -5V se presenta un estado de baja conductividad, es decir, el estado OFF, la corriente aumenta bruscamente una vez alcanzado el voltaje  $V_{th}$  obteniéndose la transición del estado de baja conductividad al estado de alta conductividad, es decir, estado ON, realizándose entonces el proceso de “escritura”, permaneciendo en este estado ON hasta que el voltaje llega a cero. En la segunda etapa se realiza un barrido con polarización inversa, con barrido de 0V a 5V, donde se observa que el dispositivo se mantiene en el estado ON. Note que al aplicar un voltaje inverso el estado ON no regresa al estado OFF. La curva característica I-V de la figura 3.14 (B) indica que el dispositivo se comporta como un dispositivo de memoria tipo WORM. La relación corriente voltaje de este dispositivo es de aproximadamente  $10^3$ . Las características principales de los dispositivos C se presentan en la tabla 3.5.

Tabla 3.5.- Voltaje umbral y razón ON/OFF de los dispositivos C.

Dispositivos C	V <sub>th</sub> polarización 0 a -5V	V <sub>th</sub> polarización 0 a 5V.	Razón ON/OFF
<b>A</b>	~-4.5	~4.5	10 <sup>5</sup>
<b>B</b>	~3	No presenta.	10 <sup>3</sup>

### Dispositivos D.

Con el objetivo de comparar los resultados obtenidos al emplear como capa activa polimérica PEDOT:PSS de la marca Clevios P<sup>®</sup> con la marca Sigma-Aldrich<sup>®</sup>, se realizaron los siguientes dispositivos. Se fabricaron películas delgadas usando la técnica de spin coating usando dispersiones acuosas de PEDOT:PSS Sigma-Aldrich<sup>®</sup> con un espesor promedio de 46 nm. Para esto se realizaron varias películas variando rampas y tiempos de giro para igualar el espesor al de los dispositivos B (Clevios<sup>®</sup>). Una vez logrado el espesor se procedió a la fabricación del dispositivo, donde el electrodo inferior sufrió un tratamiento hidrotérmico de 24 horas, el mismo empleado para los dispositivos B (Clevios P<sup>®</sup>). El objetivo fue ver si las diferencias entre los dispositivos obtenidos con dispersiones acuosas de Sigma Aldrich<sup>®</sup>, dispositivos A y C los cuales presentan comportamiento de memorias regrabable y memorias WORM, y aquellos fabricados usando dispersiones acuosas de Clevios P<sup>®</sup>, los cuales no mostraron comportamiento tipo memoria.

En la figura 3.15, se muestran la curva I-V característica de estos dispositivos tipo memoria, la curva se barrió aplicando voltaje de polarización al electrodo superior y colocando a tierra el electrodo inferior. De estos dispositivos nuevamente se puede apreciar dos diferentes

resultados, es decir, memorias regrabables y memorias WORM, aunque los dispositivos están elaborados con las mismas condiciones experimentales.

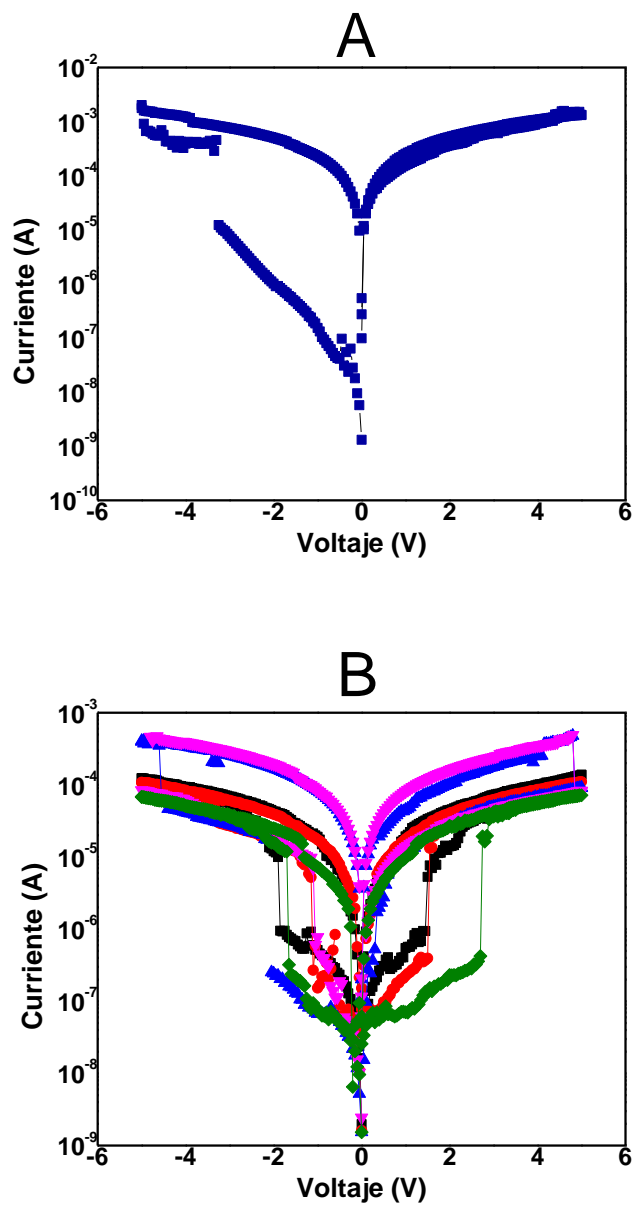


Figura 3.15.- Curva I-V característica de los dispositivos tipo memoria con capa activa polimérica de PEDOT:PSS sigma- Aldrich® y tratamiento hidrotérmico durante 24 horas. Espesor promedio 46 nm.

En la figura 3.15(A) se observa una curva I-V, que muestra el mismo comportamiento que la mostrada en la figura 3.14 (B), por lo que el dispositivo también presenta un comportamiento de memoria tipo WORM. La razón de corriente ON/OFF de este dispositivo es de aproximadamente  $10^6$ , lo cual muestra que este tipo de memoria WORM presentan una gran diferencia entre ambos estados conductivos, lo cual facilita su identificación, es un parámetro muy importante en la fabricación de memorias. Por otro lado, en la figura 3.15 (B) se presenta una curva semejante a la presentada en la figura 3.14(A), la diferencia se destaca en el voltaje  $V_{th}$ , ya sea para una transición del estado de baja conductividad OFF al estado de alta conductividad ON, o viceversa, éste es menor ( $\sim |3 \text{ V}|$ ) que el del obtenido para dispositivo mostrado en la figura 3.14(A) ( $\sim |4.5 \text{ V}|$ ), ambas fabricados dispersiones acuosas Sigma-Aldrich®. Esto implica que la escritura y borrado en este las memoria con capas de PEDOT:PSS Sigma Aldrich®, con grosores promedio de 46 nm se realiza a voltajes más bajos que sus contrapartes de 62 nm, y, por ende, se requiere menos energía para su operación. Esto es una consecuencia del menor grosor en estos dispositivos, puesto que el comportamiento eléctrico es similar. Por otro lado, la razón de corriente ON/OFF de este dispositivo es de aproximadamente  $10^3$ , lo cual es una suficientemente grande para una fácil identificación de ambos estados conductivos, es un requisito para fabricar memorias de alta calidad. Finalmente, las características principales de los dispositivos D se presentan en la tabla 3.6.

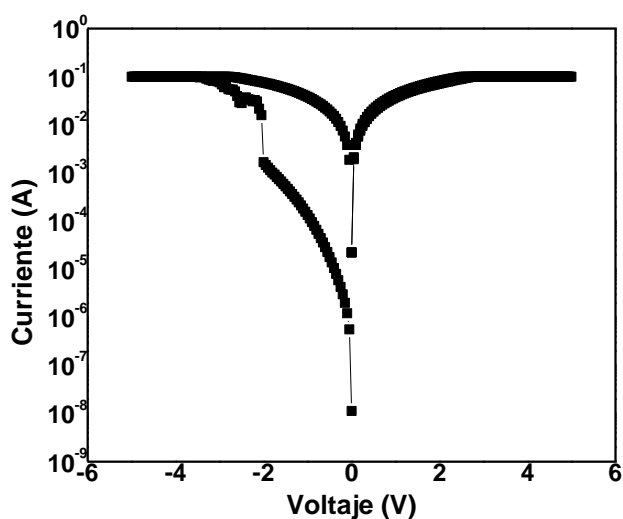
*Tabla 3.6.- Voltaje umbral y razón ON/OFF de los dispositivos D.*

<b>Dispositivos D</b>	<b><math>V_{th}</math> polarización 0 a -5V.</b>	<b><math>V_{th}</math> polarización 0 a 5V.</b>	<b>Razón ON/OFF</b>
<b>A</b>	$\sim -3$	No presenta	$10^6$
<b>B</b>	$\sim -2$	$\sim -3$	$10^3$



### *Dispositivos E.*

En los dispositivos A se presentaron dispositivos tipo memoria sin tratamiento hidrotérmico, indicado por 0 horas en Figura 3.11. No obstante, el electrodo inferior estuvo expuesto al medio ambiente durante el tiempo que se realizaba el tratamiento a los otros dispositivos, 24 horas de corrosión atmosférica. Para estudiar el efecto del electrodo de aluminio al ser expuesto al medio ambiente, se optó por fabricar dispositivos sin tratamiento hidrotérmico y sin exponerlos al ambiente, por lo que inmediatamente después de evaporar el electrodo inferior se depositó la película polimérica (etiquetados como dispositivos E). Estos dispositivos se fabricaron empleando una capa activa polimérica de PEDOT:PSS Sigma-Aldrich®, y con un espesor promedio de 21 nm. En la figura 3.16 se muestra la curva característica I-V de este tipo de dispositivo.



*Figura 3.16.- Curva I-V característica de los dispositivos tipo memoria con capa activa polimérica de PEDOT:PSS sigma- Aldrich®, sin tratamiento hidrotérmico.*

*Espesor promedio 21 nm.*

De la figura se observa un comportamiento de memoria tipo WORM en estos dispositivos, la transición del estado OFF al estado ON se presenta en un voltaje  $V_{th}$  de aproximadamente -2V. El estado de alta conductividad, estado ON, se muestra saturado, es decir se alcanzó la corriente de compliance o corriente máxima permitida por el equipo SMU. Este comportamiento en la curva I-V se observa cuando la capa activa polimérica tiene un espesor menor o del orden de 25 nm. La razón de corriente ON/OFF de este dispositivo es de aproximadamente  $10^3$ , lo cual es una buena razón para la identificación de los dos estados conductivos.

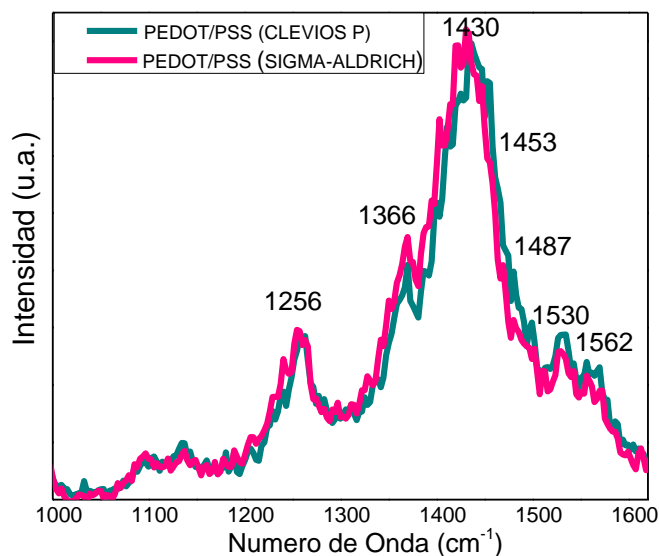
### **3.3.1. CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO PEDOT:PSS SIGMA- Aldrich® Y PEDOT:PSS CLEVIOS P®.**

En las secciones anteriores hemos observado que los dispositivos tipo memoria realizados con capa activa polimérica de PEDOT:PSS Sigma-Aldrich® presentan un comportamiento tipo memoria, sin embargo en los dispositivos realizadas con capa activa polimérica de PEDOT:PSS Clevios P® no hubo comportamiento tipo memoria. Para elucidar por qué la diferencia en comportamiento eléctrico en los dispositivos fabricados, películas de ambas marcas de PEDOT:PSS fueron caracterizadas usando espectroscopia Raman, UV-Vis-NIR, microscopía de fuerza atómica, además de determinar sus conductividades eléctricas para determinar cuáles diferencias en sus propiedades resulta clave para su comportamiento tipo memoria.

#### **3.3.1.1. ESPECTROSCOPIA RAMAN**

Los dispositivos tipo memoria fabricados con capa activa de PEDOT:PSS clevios P® y sigma-Aldrich® se les realizó espectroscopía Raman, empleando un láser de excitación de 633 nm. Los espectros obtenidos se muestran en la figura 3.17. Los espectros de las películas muestran su banda principal

en  $1430\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a la vibración de estiramiento  $C_{\alpha} = C_{\beta}$ , como ya se había mencionado, esta banda corresponde a dos estructuras presentes en la cadena de PEDOT, la estructura neutral (reducida) y la oxidada. Comparando con los resultados obtenidos en la literatura en donde emplean un láser de excitación de  $514\text{ nm}$  los espectros, de la figura 3.7, sufren un pequeño corrimiento hacia la izquierda, y precisamente esto se debe a que el láser de excitación es de diferente longitud de onda. En la tabla 3.7 se muestra una comparación de las vibraciones del PEDOT:PSS con los dos diferentes láseres de excitación ( $514\text{ nm}$  y  $633\text{ nm}$ ).



*Figura 3.17.- Espectro Raman de PEDOT:PSS Clevio P® y Sigma-Aldrich®, excitado con una longitud de onda de  $633\text{ nm}$ .*

Los espectros Raman tanto de PEDOT:PSS de la marca Clevio P® y los de PEDOT:PSS de la marca Sigma-Aldrich® son semejantes, por lo que ambos polímeros no presentan gran diferencia en su estructura química, por lo que la diferencia en el comportamiento en los dispositivos tipo memoria podría estar asociado con su estructura física, la cual dependería de la cantidad de

PEDOT con respecto a PSS en la dispersión acuosa y en el tamaño del grano conductivo del PEDOT.

*Tabla 3.7.- Comparación de las vibraciones del PEDOT:PSS con láser de excitación de 514 nm y 633 nm.*

(Longitud de onda de excitación de 514 nm) [cm <sup>-1</sup> ]	(Longitud de onda de excitación de 633 nm) [cm <sup>-1</sup> ]	DESCRIPCIÓN APROXIMADA DE LOS MODOS DE VIBRACIÓN
<b>1370</b>	<b>1366</b>	Estiramiento C <sub>β</sub> - C <sub>β</sub>
<b>1440</b>	<b>1430</b>	Estiramiento simétrico C <sub>α</sub> = C <sub>β</sub> (reducida)
<b>1456</b>	<b>1453</b>	Estiramiento simétrico C <sub>α</sub> = C <sub>β</sub> (oxidada)
<b>1508</b>	<b>1487</b>	Estiramiento asimétrico C <sub>α</sub> = C <sub>β</sub> (anillos de tiofeno)
<b>1540</b>	<b>1530</b>	Desdoblamiento o separación de estiramiento asimétrico
<b>1570</b>	<b>1562</b>	Estiramiento asimétrico C <sub>α</sub> = C <sub>β</sub> (anillos de tiofeno)

### 3.3.1.2. ESPECTROSCOPIA UV-VIS-NIR

Los espectros de absorción obtenidos de las películas de PEDOT:PSS Clevios P® y Sigma-Aldrich®, preparadas por spin coating, se presentan en la figura 3.18. De los espectros se observa que una de las bandas de absorción está ubicada alrededor de 850 nm, la cual es relacionada con los polarones; mientras que la otra banda de absorción en 1200 nm, está

asociada con los bipolarones, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura.

Note que, aunque las películas se prepararon bajo las mismas revoluciones por minuto y la misma cantidad de dispersión acuosa, se presenta una diferencia de espesores. Las películas de PEDOT:PSS Clevios P<sup>®</sup> y PEDOT:PSS Sigma-Aldrich<sup>®</sup> se obtuvieron de un espesor de aproximadamente 45 nm y 60 nm, respectivamente. Es por esto que en el espectro de absorción de las películas se observa una diferencia en su intensidad. La diferencia en el espesor es debido a la diferencia en viscosidad que está relacionada al distinto promedio del tamaño de las partículas, ya que el PEDOT:PSS Clevios P<sup>®</sup> presenta un promedio de 80 nm, mientras que el PEDOT:PSS Sigma-Aldrich<sup>®</sup> su promedio es de 200 nm, ver tabla 3.2 y 3.3 donde se mencionan diferentes características físicas y químicas de ambas formulaciones.

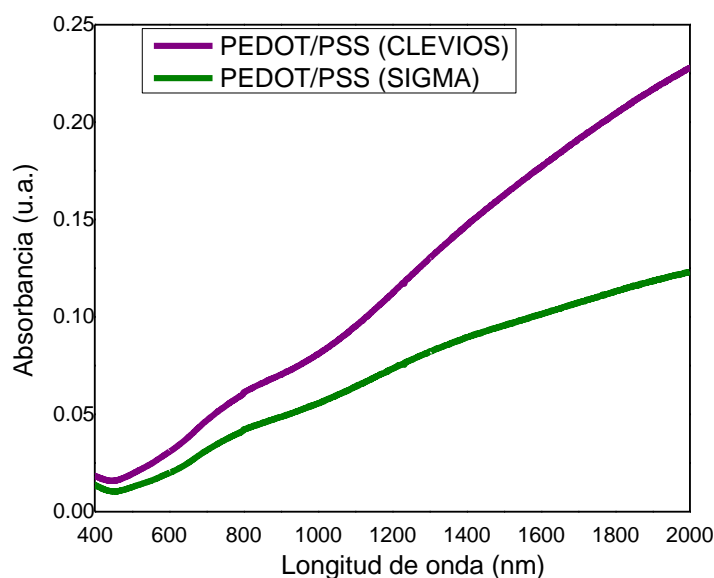
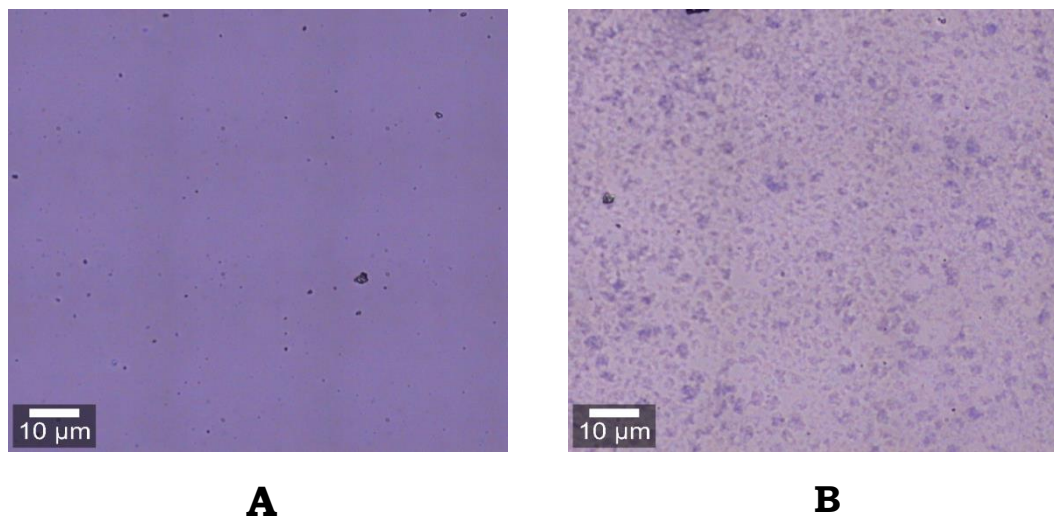


Figura 3.18.- Espectro de absorción de películas de PEDOT:PSS Clevios P<sup>®</sup> y Sigma-Aldrich<sup>®</sup>.

### 3.3.1.3. MORFOLOGÍA.

#### *Microscopio óptico.*

El equipo utilizado para la caracterización de espectroscopia Raman tiene acoplado un microscopio óptico, como se especificó en el capítulo 2, este con el fin de apoyar en el enfoque, y así obtener una mejor caracterización por espectroscopia Raman. En la figura 3.19 se muestra las imágenes obtenidas empleando este microscopio óptico. Las imágenes obtenidas de ambos tipos de películas empleando las marcas Clevios P® (Fig. 3.19(A)) y Sigma-Aldrich® (Fig. 3.19(B)) presentan una clara diferencia en su morfología. La figura 3.19(A) muestra una capa activa polimérica más uniforme. Mientras que, en la figura 3.19 (B) se observa que existe una menor uniformidad, visualizando una aglomeración de partículas del polímero, lo cual es probable que corresponda a partículas de PEDOT o bien o partículas de PSS debido a la segregación entre ambas fases.



*Figura 3.19. Imágenes obtenidas por microscopio óptico de las películas poliméricas (A) PEDOT:PSS Clevios-P® y (B) PEDOT:PSS Sigma-Aldrich®.*

### *Microscopia de fuerza atómica (AFM).*

La microscopia de fuerza atómica permite analizar la topografía a escalas nanométricas, a una resolución mucho más fina que la obtenida en un microscopio óptico. En la figura 3.20 se muestran las imágenes topográficas del polímero PEDOT:PSS de las dos marcas a diferentes escalas. La figura 3.20(A) corresponden al polímero PEDOT:PSS de la marca Clevios-P® y la figura 3.20 (B) al polímero PEDOT:PSS de la marca Sigma-Aldrich®. Se obtuvo un promedio de cuatro mediciones por muestra con áreas de 10x10  $\mu\text{m}$ , 5x5  $\mu\text{m}$ , 1x1  $\mu\text{m}$  y 0.5x0.5  $\mu\text{m}$ . De las imágenes de ambas muestras se puede observar diferencias en su perfil de superficie y topografía. Se determinó la rugosidad Ra de las capas poliméricas, para las películas PEDOT:PSS Clevios P® se obtiene una rugosidad Ra de 4.9 nm, y para las películas PEDOT:PSS Sigma-Aldrich® se obtiene una rugosidad promedio de 13.4 nm. De estos resultados se ven diferencias entre la morfología de las películas utilizando dispersiones acuosas de ambas marcas. Estos resultados, y los de la microscopia óptica, pueden correlacionarse con las diferencias en propiedades eléctricas en los dispositivos fabricados con ambas marcas de PEDOT:PSS. Al existir una mayor segregación de fase entre ambas componentes de la dispersión acuosa de PEDOT:PSS Sigma-Aldrich®, hace que las películas sean más rugosa y el contacto con las películas de Al, funcionando como electrodos, sean menos uniforme. Al aplicarle una diferencia de potencial a ambos electrodos, los campos eléctricos en la película de PEDOT:PSS Sigma-Aldrich® pueden ser más intensos en una zona que en otras induciendo un suave rompimiento eléctrico, el así llamado electroformado en la literatura, el cual es uno de los mecanismos responsables de la existencia del efecto memoria principalmente en los óxidos metálicos. Además, la diferencia de rugosidades pudiera estar relacionada con la formación de granos conductivos de PEDOT más grandes en las películas fabricadas con la dispersión acuosa Sigma-Aldrich®, lo cual disminuiría de forma efectiva la distancia entre ellos, incrementando la

conductividad eléctrica en este tipo de película, de acuerdo al modelo de Mott VRH.

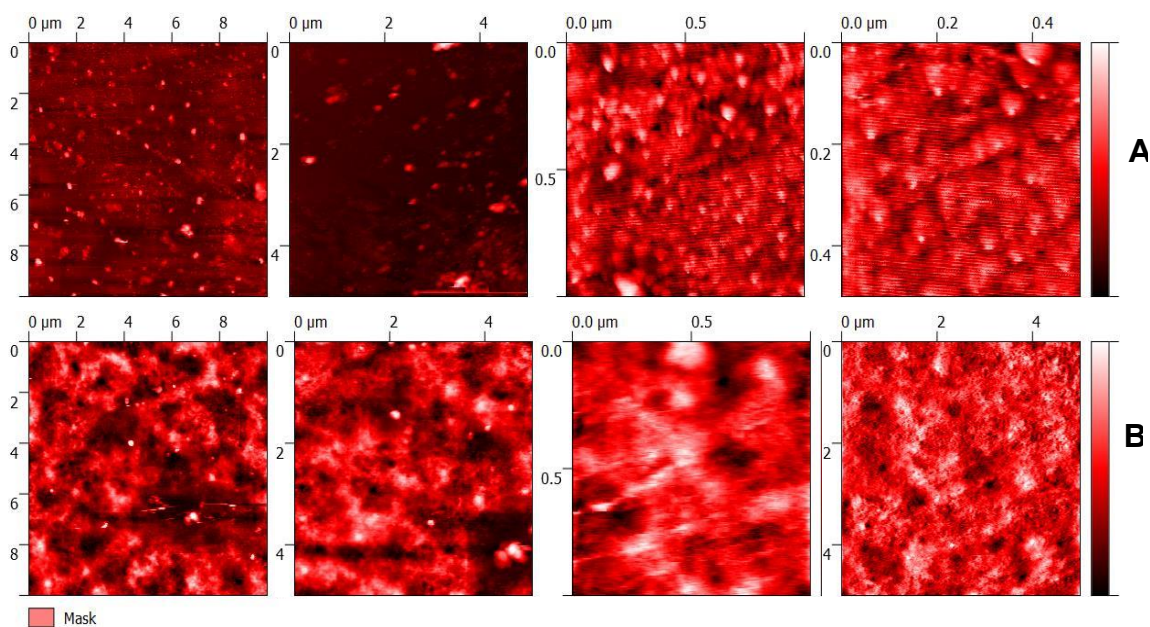


Figura 3.20.- Imágenes por microscopía de fuerza atómica (AFM); A) Capa activa polimérica de PEDOT:PSS Clevios-P® (10x10, 5x5, 1x1 y 0.5x0.5), B) Capa activa polimérica de PEDOT:PSS Sigma-Aldrich® (10x10, 5x5, 1x1 y 0.5x0.5).

#### 3.3.1.4. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.

Por el método de cuatro puntas se determinó la conductividad de las películas poliméricas PEDOT:PSS Clevios P® y PEDOT:PSS Sigma-Aldrich®. Los resultados son mostrados en la Tabla 3.8. Las películas delgadas fueron depositadas por spin coating y, en general, para esto se filtra la disolución acuosa de PEDOT:PSS usando un filtro de nylon de 1.0  $\mu\text{m}$ . Esto se realiza para eliminar los grumos y obtener una buena calidad en la película depositada, es decir, una baja rugosidad. En el caso del PEDOT:PSS de la marca Clevios P® se logró filtrar la dispersión acuosa sin ningún problema mientras que para el PEDOT:PSS de marca Sigma-Aldrich® no se logró filtrar. Esto indica que el tamaño de las partículas coloidales en ambas suspensiones acuosas son bastantes distintas, lo cual trae como



consecuencia diferencias en los grosores así como diferencias morfológicas en las películas, las cuales fueron observadas por microscopía óptica y de fuerza atómica. De los resultados de las medidas de conductividades de ambas películas observamos que las conductividades de las películas de PEDOT:PSS Sigma-Aldrich® son un orden de magnitud más grande que aquellas fabricadas con PEDOT:PSS Clevios P®. Estos resultados implican que las partículas de PEDOT o la proporción de PEDOT son más grandes, con respecto a la de Clevios P®, en las dispersiones acuosas Sigma-Aldrich®. Y éstas son responsables de las diferencias de comportamiento eléctrico cuando son usadas en la capa activa de los dispositivos de memoria.

*Tabla 3.8.- Conductividades para películas fabricadas con las dos dispersiones acuosas de PEDOT:PSS.*

<b>PEDOT:PSS</b>	<b>Conductividad (S/cm)</b>
<b>Clevios P®</b>	0.19
<b>Sigma-Aldrich®</b>	1.18

### **3.4. CONCLUSIONES.**

La solución del PEDOT:PSS es una solución acuosa bien dispersada de partículas coloidales donde las cadenas de PSS (aislantes) son las componentes hidrofílicas, mientras que las cadenas de PEDOT (conductoras) son las componentes hidrofóbicas. La morfología de las películas de PEDOT:PSS está compuesta de núcleos ricos en PEDOT recubiertos con una capa delgada de PSS. Estos núcleos (PEDOT) y su recubrimiento (PSS) forman los granos que observamos en la figura 3.20 donde las partículas de mayor tamaño en las películas fabricadas con PEDOT:PSS Sigma-Aldrich (figura 3.20(B)). Por lo que en la película fabricada con PEDOT:PSS Sigma-Aldrich® existe mejor contacto entre los límites de los granos conductivos, y en consecuencia, una mejor conductividad. Además, estos granos conductivos de PEDOT pueden encontrarse en la interfaz electrodo/capa activa, dando origen a trayectorias de alta conductividad que hacen posible un rompimiento dieléctrico suave del óxido de aluminio, proceso llamado electroformado, el cual puede ser responsable del comportamiento de memoria de las películas de PEDOT:PSS Sigma-Aldrich®. Sin embargo, debido a la falta de uniformidad en las películas, dentro de un mismo electrodo puede existir o no estos granos, los cuales generan campos eléctricos no uniformes en los electrodos y estas diferencias morfológicas en puntos distintos de la película o en distintas películas pueden ser los responsables de obtener memorias regrabables y memorias WORM en electrodos distintos de la misma película o en películas distintas fabricadas usando los mismos parámetros. En consecuencia, debido a que esto es inherente del proceso de síntesis del PEDOT:PSS Sigma-Aldrich®, sería muy difícil obtener una gran reproducibilidad en la fabricación de memoria regrabables utilizando esta formulación, lo cual dificultaría su aplicación tecnológica.

Aunque el rendimiento de los dispositivos tipo memoria presentados, están lejos de ser satisfactorios y deben optimizarse aún más para una posible industrialización potencial, los resultados mostrados proporcionan una estrategia sencilla con muy buenos resultados como alternativa para mejorar el rendimiento de los dispositivos tipo memoria.

### 3.5. REFERENCIAS.

- [1] M. Wagner, D. O'Connell, G. Harman, R. Sullivan, A. Ivaska, J. Higgins y G. Wallace, «Synthesis and optimization of PEDOT:PSS based ink for printing nanoarrays using Dip-Pen Nanolithography,» *Synthetic Metals*, vol. 181, pp. 64-71, 2013.
- [2] R. Corradi y S. Armes, «Chemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene),» *Synthetic Metals*, vol. 87, n° 1-3, pp. 453-454, 1997.
- [3] G. Heywang y F. Jonas, «Poly(Alkylenedioxythiophene)s-New, very stable conducting polymers,» *Advanced Materials* , vol. 4, pp. 116-118, 1992.
- [4] Kirchmeyer, K. Renter y J. Chem, «Electrochromic Window Based on Conducting Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–Poly(styrene sulfonate),» vol. 15, p. 2077, 2005.
- [5] M. de Kok, M. Buechel1, S. Vulto, P. van de Weijer, E. Meulenkamp, S. de Winter, A. Mank, H. Vorstenbosch, C. Weijtens y V. van Elsbergen, «Modification of PEDOT: PSS as Hole Injection Layer in Polymer LEDs,» *Physica Status Solidi*, vol. 201, pp. 1342-1359, 2004.
- [6] F. Jonas y G. Heywang, «Technical applications for conductive polymers,» *Electrochimica Acta*, vol. 39, n° 8-9, pp. 1345-1347, 1994.
- [7] A. Skotheim y J. Reynolds, *Conjugated Polymers; Theory, Synthesis, Properties and Characterization*, CRC Press, Taylor & Francis Group: 3th Edition, 2007.
- [8] G. Sotzing, S. Briglin, R. Grubbs y N. Lewis, «Preparation and properties of vapor detector arrays formed from poly (3,4-

- ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)/insulating polymer,» *Analytical Chemistry*, vol. 72, pp. 3181-3190, 200.
- [9] P. Wilson, C. Lei, C. Lekakou y J. Watts, Transverse charge transport in inkjet printed poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS), Centre of Materials, Faculty of Engineering and Physical Sciences, University of Surrey, 2015.
- [10] A. Nardes, M. Kemerink y R. Janssen, «Anisotropic hopping conduction in spin-coated PEDOT:PSS thin films,» *physical review B*, vol. 76, 2007.
- [11] N. Mot, «Conduction in non-crystalline materials III. Localized states in a pseudogap and near extremities of conduction and valence bands,» *Phi*, vol. 19, pp. 835-852, 1969.
- [12] L. Zuppiroli, M. Bussac, S. Paschen, O. Chauve y L. Forro, *Phys*, vol. 50, p. 5196, 1994.
- [13] X. Crispin, S. Marciniak, W. Osikowicz, G. Zotti, A. Denier van der Gon, F. Louwe, M. Fahlman, L. Groenendaal, F. de Schryver y W. Salaneck, *Polym Phys*, vol. 41, p. 2561, 2003.
- [14] O. Dimitriev, D. Grinko, Yu, V. Noskov, N. Ogurtsov y A. Pud, «PEDOT:PSS films—Effect of organic solvent additives and annealing on the film conductivity,» *Synthetic Metals*, vol. 159, pp. 2237-2239, 2009.
- [15] L. Stepien, A. Roch, R. Tkachov, Li Han, B. Leupolt, Nong van Ngo y C. Leyens, «Thermal operating window for PEDOT:PSS films and its related thermoelectric properties,» *Synthetic Metals*, vol. 225, pp. 49-54, 2017.

- [16] I. Cruz. Cruz, «Mecanismos de conducción eléctrica en películas delgadas de PEDOT:PSS, » San Luis Potosí (tesis doctorado): Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 2011.
- [17] S. Garreau, J. Duvail y G. Louarn, «Spectroelectrochemical studies of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in aqueous medium,» *Synthetic Metals*, vol. 125, pp. 325-329, 2002.
- [18] W. Chiu, J. Travas-Sejdic, R. Cooney y G. Bowmake, «Studies of dopant effects in poly(3,4-ethylenedioxythiophene) using Raman spectroscopy,» *JRS*, vol. 37, pp. 1354-1361, 2006.
- [19] T. Chou , S. Chen, Y. Chiang, T. Chang, C. Lin y C. Chao, «Highly conductive PEDOT:PSS film by doping p-toluenesulfonic acid and post-treatment with dimethyl sulfoxide for ITO-free polymer dispersed liquid crystal device,» *Organic Electronics*, vol. 48, pp. 223-229, 2017.
- [20] N. Semaltianos, C. Koidis, C. Pitsalidis, P. Karagiannidis , S. Logothetidis, W. Perrie, D. Liu, S. Edwardson, E. Fearon, R. Potter, G. Dearden y K. Watkins, «Picosecond laser patterning of PEDOT:PSS thin films,» *Synthetic Metals*, vol. 161, pp. 431-439, 2011.
- [21] L. Bozano, B. Kean, V. Deline, J. Salem y J. Scott, «Mechanism for bistability in organic memory elements,» *APPLIED PHYSICS LETTERS*, vol. 84, pp. 605-609, 2003.
- [22] X. Cheng, X. Hou, W. Qian, J. He, Q. Xu, H. Li, N. Li, D. Chen y J. Lu, «PEDOT:PSS Interlayer Insertion Enables Organic Quaternary Memory,» *ACS Applied materials y interfaces*, p. 21, 2017.

