

UNIVERSIDAD DE GRANADA



**ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN  
CON MICROSCOPIAS DE ESCANEEO DE  
NANO-MATERIALES  
EMPLEABLES EN NUEVAS  
ARQUITECTURAS PARA MEMORIAS**

**TESIS DOCTORAL**

**Manuela Alba Bueno**

2006

Infineon Technologies A.G.

Departamento de Arquitectura  
y Tecnología de Computadores  
Universidad de Granada



**D. Karl Goser**, Profesor emerito del Departamento “Lehrstuhl für Bauelemente” de la Universidad de Dortmund, **D. Ignacio Rojas Ruiz**, Profesor Titular de Universidad del Departamento de Arquitectura y Tecnología de Computadores y **D. Alberto Prieto Espinosa**, Catedrático del Departamento de Arquitectura y Tecnología de Computadores de la Universidad de Granada,

## **CERTIFICAN**

Que la memoria titulada: **“Estudio y caracterización con microscopías de escaneo de nano-materiales empleables en nuevas arquitecturas para memorias”** ha sido realizada por Dña. Manuela Alba Bueno bajo nuestra dirección en el Departamento de Arquitectura y Tecnología de Computadores de la Universidad de Granada para optar al grado de Doctor en Ingeniería y a la mención especial de Doctor Europeo.

Granada, a 5 de Mayo de 2006

Fdo. Karl Goser  
Director de la Tesis

Fdo. Ignacio Rojas  
Ruiz  
Director de la Tesis

Fdo. Alberto Prieto  
Espinosa  
Director de la Tesis



UNIVERSIDAD DE GRANADA



**ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN  
CON MICROSCOPIAS DE ESCANEEO DE  
NANO-MATERIALES  
EMPLEABLES EN NUEVAS  
ARQUITECTURAS PARA MEMORIAS**

TESIS DOCTORAL

**Manuela Alba Bueno**

2006

Directores:

**Karl Goser**

**Ignacio Rojas Ruiz**

**Alberto Prieto Espinosa**

Departamento de Arquitectura  
y Tecnología de los Computadores  
Universidad de Granada

*A Carlos...simplemente por todo.*

*Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo y no en el resultado.  
Un esfuerzo total es una victoria completa.*

*Mahatma Gandhi (1869-1948)*

## **Agradecimientos**

Esta tesis ha sido fruto del esfuerzo de muchas personas, esfuerzo profesional por parte de algunos, y por parte de otros, personal y moral. Vuestra ayuda ha sido imprescindible en el camino...

En primer lugar, me gustaría dar las gracias a Hr. Goser, él fue quien me motivó a emprender este proyecto y el que siempre ha estado ahí detrás; orientando, aconsejando, corrigiendo, animando...Ha sido un honor trabajar con Usted profesionalmente y un placer haberlo tratado como persona.

Gracias D. Ignacio Rojas, por haber hecho un gran trabajo burocrático, por haberle dado la “forma” adecuada a la “idea” original. Las distancias son más fáciles de afrontar cuando hay una buena coordinación!

A mis compañeros de trabajo en Munich y en Jülich, en especial a David, Gürkan, Silvia, Hannes, Björn...quiero agradecerles las discusiones científicas, los consejos, la dedicación y sobre todo el buen ambiente de trabajo que siempre hemos tenido.

Gracias a todos mis amigos de Munich, de Granada y de Dortmund, a todos y cada uno de ellos, porque siempre han estado conmigo, dispuestos a apoyarme, animarme y sobre todo a escucharme...tarea que requiere a veces mucha paciencia y disciplina!

A mi familia, en especial a mis padres, por el mejor de los consejos para el trabajo, su ejemplo.

Y por último quiero darle las gracias a Carlos, por su apoyo incondicional siempre y por haber hecho fácil lo que sin él, me hubiera sido imposible.

Va por todos vosotros,  
Manuela.

# STUDY AND CHARACTERIZATION WITH SCANNING PROBE METHODS OF EMPLOYABLE NANOMATERIALS IN NEW ARCHITECTURES FOR MOLECULAR MEMORIES

## Abstract

For the past 30 years, CMOS technology has been the foundation for many types of electronics systems and microelectronics in general. Since then, the semiconductor industry has been fulfilling this behaviour labelled as Moore's Law. In the past, such improvements were carried out by means of progressive reductions in feature size, thus allowing an increase in the number of transistors per chip and commensurate speed up of the integrated circuits. However, this evolution is beginning to reach its limitations. Moreover, memory devices will face limits earlier than other semiconductor devices. Therefore, it is a matter of vital importance to find new materials, as well as new architectures, for novel memory concepts that are able to surmount the current limitations.

One of the most important approaches is known as "resistive memories". These memories are made up of materials which exhibit two different resistivity states that can be used to save information. Among these materials, oxides, polymers and organic single molecules are under investigation all around the world.

Throughout this Ph.D. project, three different materials, which were assumed to already possess the aforementioned resistive behaviour, were studied for the purpose of evaluating their eligibility to become memories of the future. The first of these was composed of several organic molecules, chosen for their theoretically predicted electronic properties. The second material was the polymer Rose Bengal, previously characterized in the literature. And finally, the subject of a project being pursued by Infineon, Conductive Bridging RAMs, was investigated.

## Abstracto

En los últimos 30 años, la tecnología CMOS del Silicio ha sido la espina dorsal de los sistemas electrónicos y de la Microelectrónica en general. Desde ese momento, la industria de los semiconductores viene cumpliendo un comportamiento, conocido por el nombre de ley de Moore, que implica una duplicación de la densidad de los transistores en un chip cada 18 meses. Esta mejora continuada se ha llevado a cabo reduciendo progresivamente las dimensiones típicas de los dispositivos. Tanto los transistores como las memorias que se fabrican actualmente dentro de esta tecnología CMOS, van a encontrar barreras físicas y económicas en un futuro próximo, que van a llevar esta tendencia de crecimiento a su límite.

Es por ello que hoy en día se está poniendo mucho interés en el campo de investigación que se ocupa de encontrar tanto materiales como estructuras nuevas de memorias que sean capaces de superar las limitaciones que presentan las actuales. También es importante que estas nuevas estructuras posean la capacidad de reducción que se requiere.

Un tipo de aproximación hacia esta búsqueda de memorias del futuro, son las denominadas “memorias resistivas”. Éstas están compuestas por materiales en los cuales la información se puede guardar en dos estados diferentes de resistencia.

En este proyecto de tesis doctoral se van a investigar tres tipos de materiales que en teoría presentan estos dos estados de resistividad y basándonos en este estudio y caracterización, se van a discutir las posibilidades que tienen los mismos de formar parte de las memorias del futuro que sustituyan a las actuales.

# Índice

Agradecimientos	
Prólogo y motivación de la tesis	1
Prologue and thesis motivation	5
1: Introducción	8
1.1: Nanotecnología	10
1.2: Electrónica molecular	17
1.2.1: Electrodos y contactos	22
1.2.2: Funcionalidades	25
1.2.3: Cables moleculares, aislantes e interconexiones	25
1.2.4: Diodos	30
1.2.5: Conmutadores y elementos de memoria	35
2: El futuro de las memorias no volátiles	43
3: Microscopías de escaneo	47
3.1: Microscopio de efecto túnel	47
3.1.1: Componentes del microscopio de efecto túnel	51
3.1.2: El Scanner	53
3.1.3: Aproximación a groso modo	55
3.1.4: Aislamiento antivibraciones	56
3.1.5: Electrónica de control	57
3.1.6: La preparación de la punta	59
3.1.7: Principio para tomar imágenes y espectroscopia	63
3.1.8: La física del efecto túnel	64
3.1.9: Densidad de estados	66
3.1.10: Modos de imagen	68
3.1.11: Espectroscopia túnel	70
3.2: Microscopio de fuerza atómica	72

4:	Resultados experimentales	77
4.1:	Proyecto Molecular Memory. Descripción y resultados	77
4.1.1:	Capas moleculares	79
4.1.2:	Electrodo de base	84
4.1.3:	Capas moleculares autoassembledas. Crecimiento sobre el sustrato y caracterización	91
4.1.4:	Electrodo superior	97
4.1.5:	Modelo molecular basado en sustrato GaAs	100
4.1.6:	Conclusiones	107
4.2:	Dispositivos basados en el polímero Rose Bengal	109
4.2.1:	Detalles experimentales	109
4.2.2:	Resultados y discusión	112
4.2.3:	Caracterización con microscopías de escaneo en dispositivos basados en Rose Bengal y Xanteno	130
4.3:	Caracterización de elementos de memoria iónicos de estado sólido	140
4.3.1	Layout y procesamiento de un dispositivo de test	142
4.3.2	Características eléctricas	143
4.3.3	Caracterización con técnicas de microscopía de fuerza atómica	144
4.3.6	Conclusiones	161
5:	Conclusiones generales	163
5:	General conclusions	171
	Referencias	176

## Índice de Figuras

1.1:	Estructura capa molecular autoassembleda	16
1.2:	Sistemas Moleculares Bulk y sistemas monomoleculares	19
1.3:	Molécula formada por dos anillos benzoicos y grupos de tiol	24
1.4:	Sistemas que poseen sistemas $\pi$ deslocalizados	27
1.5:	Elementos no conjugados	29
1.6:	Molécula con función rectificadora	30
1.7:	Diagrama de energías de un sistema aceptador-espacio-donador	31
1.8:	Molécula formada por cuatro grupos moleculares diferentes	33
1.9:	Molécula tipo rod	35
1.10:	Estructuras moleculares biestables	37
1.11:	El conmutador de Masahiro Irie	39
1.12:	Reordenación Redox con histéresis del catenane	41
1.13:	Mecanismo de funcionamiento de reordenación Redox del catenane	42
2.1:	Principales conceptos y tendencias referentes a memorias no volátiles	46
3.1:	Elementos principales del Microscopio de Efecto Túnel	51
3.2:	Elementos comunes en un STM	52
3.3:	Escáner piezoeléctrico forma tubo	54
3.4:	Operación técnica de aproximación del STM	56
3.5:	Electrónica de control del STM	58
3.6:	Imágenes de puntas con microscopio SEM	62
3.7:	Dispositivo usado para grabar puntas de Tungsteno	63
3.8:	Ilustración efecto túnel	64
3.9:	Efecto túnel entre punta metálica del STM y superficie metálica	66
3.10:	Densidad de estados en el proceso túnel	67
3.11:	Estructura atómica del GaAs	69
3.12:	Elementos principales de un AFM	73
3.13:	Esquema punta AFM escaneando sobre una muestra	74
4.1.1:	Derivado de la molécula del Paraquat	79
4.1.2:	Derivado Paraquat con terminales diferentes	80
4.1.3:	Molécula derivado Paraquat unida a electrodo inferior y superior	81
4.1.4:	Moléculas tipo rod con funcionalidad de diodo	82
4.1.5:	Curva característica de moléculas con función de diodo	83
4.1.6:	Molécula conmutadora entre dos estados de resistencia diferente	84
4.1.7:	Imágenes con AFM de oro evaporado sobre siliceo	86
4.1.8:	Imagen con STM de oro evaporado sobre mica	88

4.1.9: Método del Template Stripped	89
4.1.10: Imagen de AFM de oro sobre siliceo crecido por el método T.S.	90
4.1.11: Capa de dodecantiol sobre oro	92
4.1.12: Imagen STM de capa dodecantiol sobre oro sobre mica	93
4.1.13: Representación espectroscopia con STM sobre capas moleculares	94
4.1.14: Curvas espectroscópicas recogidas con el STM	96
4.1.15: Curvas corriente-tensión medidas con prober station	98
4.1.16: Curvas corriente-tensión medidas con prober station	101
4.1.17: Curvas corriente-tensión medidas con prober station	102
4.1.18: Curvas corriente-tensión medidas con prober station	103
4.1.19: Característica eléctrica Paraquat sobre GaAs	104
4.1.20: Comparación características eléctricas varios materiales	105
4.1.21: Molécula con carácter de diodo	106
4.1.22: Curva característica dispositivo con función de diodo	107
4.2.1: Molécula Rose Bengal y Xanthene	112
4.2.2: Esquema dispositivo y medida de sus características eléctricas	113
4.2.3: Representación tensión en función del grosor capa de polímero	115
4.2.4: Característica eléctrica del Xanthene	117
4.2.5: Característica eléctrica de aluminio directamente sobre ITO	119
4.2.6: Característica eléctrica de dispositivo con electrodos de oro	121
4.2.7: Característica eléctrica de óxido de aluminio	122
4.2.8: Dependencia con la frecuencia del mecanismo conmutador	127
4.2.9: Rendimiento del carácter conmutador	128
4.2.10: Dependencia con la temperatura del mecanismo conmutador	129
4.2.11: Imágenes topografía y corriente con c-AFM, muestra de Rose Bengal	131
4.2.12: Líneas de escaneo correspondientes a imagen anterior	132
4.2.13: Imágenes topografía y corriente con c-AFM muestra de Rose Bengal	136
4.2.14: Imágenes topografía y corriente con c-AFM muestra de Xanthene	138
4.3.1: Célula iónica de estado sólido	141
4.3.2: Sección transversal celda de memoria	143
4.3.3: Característica I-V de un dispositivo PMC	144
4.3.4: Resistencias Roff y Ron en función del área del dispositivo	145
4.3.5: Estructura planar de los dispositivos	147
4.3.6: Imagen AFM topografía de la muestra	148
4.3.7: Característica I-V medida con el c-AFM	149
4.3.8: Imagen AFM topografía de la muestra	150
4.3.9: Característica I-V medida con el c-AFM	151

4.3.10: Curvas de los ciclos de escritura y lectura, medidos con el c-AFM	152
4.3.11: Secuencia imágenes con c-AFM para distinguir escritura y lectura	155
4.3.12: Topografía y corriente de la zona medida en la imagen anterior	157
4.3.13: Topografía y corriente con distintas tensiones de polarización	159

## Índice de Tablas

1.	Resumen de los nanomateriales más importantes que están actualmente bajo investigación y desarrollo y sus aplicaciones potenciales.	12
2:	Características principales previstas para las futuras Memorias Moleculares recogidos por el ITRS- Roadmap.	45
3:	Comparación de la resolución de diferentes microscopios.	49
4:	Resumen de los resultados obtenidos en la caracterización de electrodo de oro de base con Microscopías de escaneo. (AFM, STM).	91
5:	Densidad de corriente en estados ON y OFF de una muestra de Rose Bengal con electrodo superior de aluminio	126



## Prólogo y motivación de la tesis

En los últimos 30 años, la tecnología CMOS del Silicio ha sido la espina dorsal de los sistemas electrónicos y de la Microelectrónica en general.

Desde que en 1975, Gordon Moore predijo que la densidad de los transistores en los chips se duplicaría cada 18 meses, la industria de los semiconductores viene cumpliendo este comportamiento, conocido por el nombre de ley de Moore.

Históricamente esta mejora continuada se llevó a cabo con la reducción progresiva de las dimensiones de las estructuras, de manera que el número de transistores en un chip se aumentaba y a su vez la velocidad de los circuitos.

Los transistores basados en la tecnología actual CMOS ya han empezado a encontrar barreras conforme se van haciendo cada vez más pequeños, tales como corrientes de fuga o corrientes túnel entre fuente y drenador. Pero, aún existe posibilidad de disminución de sus características dentro de esta tecnología. Sin embargo, en lo que respecta a memorias, esta continua reducción de los tamaños característicos se va a enfrentar con obstáculos en un futuro muy próximo. Estas limitaciones son inherentes a la propia estructura de las memorias. Para la tecnología de las memorias DRAM (*Dynamic Random Access Memory*) se cuestiona actualmente si su tamaño mínimo característico (feature size) va a poder alcanzar los 35nm. En estas memorias, la carga mínima que se requiere para almacenar en el condensador tiene un valor fijo, por ello el condensador va a ser en última instancia el principal elemento que limite el tamaño de la celda de memoria. Las memorias no volátiles basadas en puertas flotantes también van a alcanzar límites similares, ya que los voltajes de escritura y lectura de dichas memorias no son escalables [4]. Con respecto a las SRAM (*Static Random Access Memory*) la celda básica consiste en seis transistores, por lo que este tipo de memorias no puede competir en tamaño con las mencionadas anteriormente, además se ha observado que la aparición de errores *soft* crece cuando la geometría disminuye. Este tipo de errores son normalmente picos de energía provocados por la colisión de dos átomos, el cual

sigue un camino determinado hasta que se disipa. El problema aparece cuando esto ocurre justo cuando el semiconductor está intentando medir lo que hay en la celda almacenado, esta energía puede hacer que el circuito lea o escriba información incorrecta).

Es por ello que hoy en día se está poniendo mucho interés en el campo de investigación que se ocupa de encontrar tanto materiales como estructuras nuevas de memorias que sean capaces de superar las limitaciones que presentan las actuales. También es importante que estas nuevas estructuras posean la capacidad de reducción que se requiere.

Un tipo de aproximación hacia esta búsqueda de memorias del futuro, son las denominadas “memorias resistivas”. Éstas están compuestas por materiales en los cuales la información se puede guardar en dos estados diferentes de resistencia.

En la actualidad se están investigando muchos materiales que presentan este tipo de propiedad, entre ellos existen materiales óxidos, moleculares y polímeros, etc.

En este proyecto de tesis doctoral se van a investigar tres tipos de materiales que en teoría presentan estos dos estados de resistividad y basándonos en este estudio, se van a discutir las posibilidades que tienen los mismos de formar parte de las memorias del futuro que sustituyan a las actuales.

Ciertas moléculas orgánicas con propiedades electrónicas previstas teóricamente se estudiarán en primer lugar. A continuación, un polímero conocido con el nombre de Rose Bengal, cuyo carácter conmutador ya se había reportado en la literatura, y por último, un nuevo concepto de memoria desarrollado en Infineon Technologies conocido con el nombre de CBRAM (*Conductive Bridging Random Access Memory*).

La investigación de estos materiales se centra principalmente en su caracterización tanto eléctrica como estructural, caracterizaciones que se llevan a cabo con “*prober stations*” y con herramientas de microscopía de escaneo básicamente. Uno de los temas principales de la tesis fue la puesta a punto de un

microscopio de escaneo de efecto túnel, el cuál se empleó en dicha caracterización.

La realización práctica de esta tesis doctoral se ha llevado a cabo en la empresa de semiconductores “Infineon Technologies”. Parte de este proyecto se financió por el Ministerio de Investigación alemán, número de beca 13N8361. El nombre de este proyecto es “La Memoria Molecular” y en él se trabajó principalmente con moléculas orgánicas que presentan determinadas propiedades electrónicas interesantes desde el punto de vista electrónico.

Los institutos de investigación alemanes “Forschungszentrum Jülich” y “Forschungszentrum Karlsruhe”, también participaron en este proyecto, encargándose de la síntesis de los materiales investigados.

La redacción de esta tesis se va a dividir en los siguientes apartados:

Una introducción donde se va a hacer mención a la Nanotecnología, donde se expondrá el origen y el significado de esta parte de la ciencia así como los principales materiales y posibles aplicaciones. También se hará una referencia especial a la electrónica molecular, ya que dos de los tres tipos de materiales que se estudian dentro de este proyecto son de tipo molecular. Aquí se expondrán las funcionalidades eléctricas que pueden presentar los distintos tipos de materiales moleculares, así como el *state of the art* de este campo de investigación. Se hará mención también a los electrodos donde las moléculas se asentarán, así como a las posibles formas de deposición o crecimiento de las mismas.

En el capítulo 2 se discutirán las principales aproximaciones que existen hoy en día en la búsqueda de las memorias del futuro.

A continuación se expondrá el capítulo 3, dedicado en detalle a las microscopías de escaneo, donde se hará especial referencia al microscopio de escaneo de efecto túnel, ya que el *setup* de uno de ellos comercial, fue una parte importante del proyecto.

El capítulo 4 se corresponde con los resultados experimentales. Se divide en 3 subapartados, cada uno de ellos se corresponde a un material de los

que se han investigado; moléculas orgánicas aisladas, polímero Rose Bengal y por último, elementos de memoria de estado sólido.

El capítulo de conclusiones cierra esa tesis doctoral, aquí se discutirán si los materiales investigados son aptos o no para formar elementos de memoria del futuro y se compararán entre sí. También se discutirá sobre las ventajas e inconvenientes de los métodos de caracterización que se han empleado.

## **Prologue and thesis motivation**

For the past 30 years, CMOS technology has been the foundation for many types of electronics systems and microelectronics in general.

In 1975, Gordon Moore, founder of semiconductor company Intel, foretold a doubling of the number of transistors per chip every 18 months, a behaviour thus labelled Moore's Law. Since then, the semiconductor industry has been fulfilling Moore's forecast. In the past, such improvements were carried out by means of progressive reductions in feature size, thus allowing an increase in the number of transistors per chip and commensurate speed up of the integrated circuits.

Nowadays it is still possible to continue this trend of further reducing the size of transistors, while using current technology. However, this evolution is beginning to reach its limitations, such as the presence of transistor leakage currents and source-drain tunnelling. Moreover, memory devices will face limits earlier than other semiconductor devices. For example, in DRAM memories, it is nowadays questioned whether the minimum feature size will reach 35nm. In such memories, the minimum charge required to load the capacitor has a fixed value, and ultimately the capacitor size will be the limiting factor in the area of a memory cell. For non-volatile memories, based on floating gates, the writing and reading voltages are not reducible and will face similar limits as those found in DRAM memories. The six transistor cell size is getting to be too large and the frequency of soft errors in those memories is intensifying when the memories employ smaller geometries. (Soft errors are a natural phenomenon. A burst of energy, caused by the collision of two atoms, follows a certain path until it dissipates, if that trail happens to appear at the moment and space in time where the semiconductor is trying to measure what is being stored in that cell, the energy can cause the circuitry to read or write the wrong information).

Under present architectures, these barriers cannot be overcome, as they are inherent to the structure of current memories. Therefore, it is a matter of

vital importance to find new materials, as well as new architectures, for novel memory concepts that are able to surmount the previously mentioned limitations.

One of the most important approaches is known as “resistive memories”. These memories are made up of materials which exhibit two different resistivity states that can be used to save information. Among these materials, oxides, polymers and organic single molecules are under investigation all around the world.

Throughout this Ph.D. project, three different materials, which were assumed to already possess the aforementioned resistive behaviour, were studied for the purpose of evaluating their eligibility to become memories of the future. The first of these was composed of several organic molecules, chosen for their theoretically predicted electronic properties. The second material was the polymer Rose Bengal, previously characterized in the literature. And finally, the subject of a project being pursued by Infineon, Conductive Bridging RAMs, was investigated.

The research is mainly based on the structural and electrical characterization of these materials, which is carried out by means of using probes and scanning probe methods. One of the most important parts of this project was the selection and setup of a commercial scanning tunnelling microscope suitable for our purposes.

The experimental work was executed at Infineon Technologies in Munich and it was granted by the Investigation Ministry (Grant #13N8361).

Two research centres, the “Forschungszentrum Jülich” and the “Forschungszentrum Karlsruhe” collaborated with Infineon Technologies on this project, and were mainly responsible for the synthesis of the investigated materials.

The thesis is divided as follows:

- An introduction to nanotechnology, and a description of the term and its origin. Nano-materials and their applications will also be introduced.

- Since two of the three studied materials are molecular in nature, it is important to include a section on molecular electronics. Within this section, possible electronic functionalities of molecular materials will be exposed, as well as the state of the art of this important field of research. Here will be described the kinds of electrodes used and their attachment to the molecules. Further mentioned are the experimental techniques for molecular deposition onto the electrodes.
- In chapter 2, the main approaches to the development of future memories are discussed, as well as the state of the art of present efforts.
- The subsequent chapter is dedicated to scanning probe methods, focusing on the scanning tunnelling microscope, whose setup comprised one of the most laborious tasks of this work.
- Chapter 4 presents the experimental results. It is divided into three sections, one for each of the different materials: organic molecules, Rose Bengal polymer and solid state ionic elements.
- Finally, the concluding chapter will be dedicated to discuss whether the studied materials are suitable or not as elements for future memory devices. Moreover, the advantages and disadvantages of the different characterization methods are shown.

## 1 Introducción

La tecnología CMOS del silicio ha sido la espina dorsal de los sistemas electrónicos y de la industria de la Microelectrónica en general en los últimos 25 años. La integración de los transistores MOSFETs basados en dicha tecnología ha venido sufriendo una continua reducción de sus dimensiones críticas.

En 1975, Gordon Moore, fundador de la empresa Intel, predijo que el rendimiento de un microprocesador, que viene definido por el número de transistores en un chip, se duplicaría cada 18 meses. Esto supone una tasa de crecimiento anual del 58% y es lo que se conoce como **ley de Moore**. [1,2]. Desde entonces hasta ahora la industria de los semiconductores ha venido cumpliendo esta ley.

Históricamente, esta mejora continuada se llevó a cabo principalmente con la reducción progresiva de las dimensiones de las estructuras, de esta manera se permitía que el número de transistores en un chip se incrementara, incrementando de esta manera a su vez la velocidad de los circuitos.

Los factores más importantes de esta mejora no son el aumento de la velocidad y de la densidad de integración, sino que el ritmo de estos aumentos sea mayor que el incremento en el coste por chip. De esta manera, la revolución de la información continuará tal y como viene siendo hasta ahora, mientras que el coste por chip sea cada vez más barato.

Con el objeto de no tener que invertir ni en equipamiento ni en nuevos conocimientos, se está intentando aprovechar al límite la tecnología del silicio.

Esta mejora exponencial de los circuitos integrados ha hecho que la economía, la ciencia y por supuesto la tecnología de la información crezcan en estos últimos años. Pero es obvio que este crecimiento desmesurado no va a poder sostenerse permanentemente.

De todas formas, diversos análisis con respecto a los fundamentos, materiales, dispositivos y posibles límites del sistema han revelado que existe aún un gran potencial de reducción de los tamaños característicos de los

dispositivos y de crecimiento de las densidades de integración dentro de esta tecnología.

Sin embargo en lo que a memorias respecta, esta reducción continua de los tamaños característicos se va a enfrentar con obstáculos en un futuro muy próximo [3].

Para la tecnología de las memorias DRAM (Dynamic Random Access Memory) se cuestiona actualmente si su tamaño mínimo característico (feature size) va a poder alcanzar los 35nm. En estas memorias, la carga mínima que se requiere para almacenar en el condensador tiene un valor fijo, por ello el condensador va a ser en última instancia el principal elemento que limite el tamaño de la celda de memoria. Las memorias no volátiles basadas en puertas flotantes también van a alcanzar límites similares, ya que los voltajes de escritura y lectura de dichas memorias no son escalables [4].

Recientemente han ganado mucho interés las memorias resistivas, ya que en principio éstas no muestran las limitaciones que se han descrito en el párrafo anterior. Este tipo de memorias están compuestas por materiales en los cuales la información se puede guardar en dos estados diferentes de resistencia. Estos materiales pueden ser bien moléculas aisladas, polímeros o incluso materiales óxidos. La ventaja principal de este tipo de memorias, además de su no volatilidad, es su potencial de miniaturización, en última instancia se podrían fabricar celdas de memoria compuestas por tan solo una o unas cuantas moléculas aisladas.

A lo largo de esta tesis doctoral se va a presentar el estudio de distintos materiales y posibles arquitecturas que, podrían ser candidatos importantes para la construcción de memorias resistivas. En el ámbito de este proyecto, los materiales que se van a manejar van a estar comprendidos siempre en un rango nanométrico, ya sean moléculas aisladas, polímeros químicos o capas de algún material óxido, todos ellos van a tener tamaños menores de 100nm, por ello, dentro de esta introducción se le va a hacer una mención al apartado de la Nanotecnología.

Dado que una gran parte de materiales que se van a estudiar y a caracterizar son moleculares, también se dedica un apartado a la Electrónica Molecular.

## 1.1 Nanotecnología

El área de la ciencia y de la tecnología, donde las dimensiones y las tolerancias están comprendidas en un rango entre 0.1nm y 100nm, se denomina **Nanotecnología**.

“Hay mucho sitio al fondo” (there is plenty of room at the bottom). Con este juego de palabras se dirigió **Richard Feynman** en 1959 a su auditorio en la Universidad Tecnológica de California, Caltech, en una de las conferencias más famosas de la historia de la Física.

Pero el fondo al que se refería Feynman no era el de la abarrotada sala de actos. Hablaba de otro fondo: el de las fronteras de la física, el mundo que existe a escala molecular, atómica y subatómica [5].

Por primera vez, alguien incitaba a que se investigaran cosas como escribir todos los libros de la Biblioteca del Congreso en una pieza de plástico del tamaño de una mota de polvo, miniaturizar las computadoras, construir maquinaria de tamaño molecular y herramientas de cirugía capaces de introducirse en el cuerpo del paciente y operar desde el interior de sus tejidos...Propuso usar máquinas-herramientas para hacer máquinas-herramientas más pequeñas que serían usadas para hacer máquinas todavía más pequeñas, y así sucesivamente hasta el nivel del átomo. Ya en ese nivel, sería posible usar tales máquinas para construir moléculas que poseyeran determinadas especificaciones, que pudieran usarse en aplicaciones muy diversas. Concluía diciendo que los principios de la física, tal y como él los entendía, no negaban la posibilidad de manipular las cosas átomo por átomo.

Según explicaba Feynman, esta nueva disciplina de investigación establecía un área de conocimiento que tendría en un futuro un número enorme

de aplicaciones técnicas. Desde entonces, Richard Feynman es considerado el padre de la Nanotecnología o Nanociencia.

Pero sus palabras no tuvieron gran repercusión hasta que a principios de los años 80, Eric Drexler, un estudiante de pregrado del Instituto Tecnológico de Massachussets, insinuó la posibilidad de crear sistemas de ingeniería a nivel molecular. Pretendía construir nanomáquinas hechas de átomos y capaces de construir, ellas mismas, otros componentes moleculares, que formarían parte a su vez de otras máquinas. Su idea fundamental era que si se tomaban prestadas las ideas de la naturaleza y adicionalmente el avance de la ciencia lo permitía, sería posible construir máquinas que podrían influir en el orden de los átomos, de manera tan precisa como para emular el proceso de evolución. En 1986 publicó un libro titulado "*The engines of creation*", [6], los motores de la creación, en español, donde introdujo las posibles ventajas y peligros de la manipulación molecular. Este libro está considerado como un clásico de este nuevo campo.

La mayoría de grupos de investigación y desarrollo dentro del campo de la Nanotecnología se dedican al estudio de los Nanomateriales. Los Nanomateriales se pueden definir como materiales novedales cuya estructura molecular ha sido construida a escala nanométrica.

A continuación se expone una tabla donde vienen recogidos los principales materiales nanotecnológicos en cuyo estudio se trabaja actualmente (Tabla 1). Algunos son versiones muy pequeñas de compuestos convencionales (al ser versiones pequeñas exhiben propiedades físicas distintas a las que poseen los mismos materiales pero a escala macroscópica) y otros son nanomateriales nuevos, como por ejemplo los nanotubos de carbón o los fullerenos.

El mercado que mueven los nanomateriales es hoy en día considerable. Además se ha estimado que en el campo de los nanomateriales noveles habrá un impacto en el mercado de más de US\$340 billones en un periodo de diez años [7].

<b>Material</b>	<b>Propiedades</b>	<b>Aplicaciones</b>	<b>Escala de tiempo (lanzamiento al mercado)</b>
<b>Cúmulos de átomos</b>			
<b>Quantum Wells o Ondas cuánticas</b>	Capas ultra finas, normalmente de material semiconductor de unos pocos nanómetros de grosor. El material semiconductor (la onda) crece entre materiales barrera mediante técnicas de crecimiento cristalino. Los materiales barrera atrapan a los electrones en las capas ultra finas, provocando de esta manera una serie de propiedades muy útiles. Estas propiedades han contribuido por ejemplo al desarrollo de dispositivos láser.	Los lectores de CDs han usado los láseres de ondas cuánticas unos años. Desarrollos recientes prometen introducir estos nanodispositivos a bajo precio en el campo de las telecomunicaciones y de la óptica.	Actualmente – 5 años
<b>Quantum Dots o puntos cuánticos</b>	Partículas fluorescentes que son invisibles a menos que se iluminen con luz ultravioleta. Pueden hacerse para que exhiban un gran rango de colores, dependiendo de su composición.	Telecomunicaciones y óptica	7-8 años
<b>Polímeros</b>	Materiales orgánicos que emiten luz cuando se aplica a través de ellos una corriente eléctrica y viceversa.	Conversión, energética, <i>computing</i>	No se sabe
<b>Estructuras menores de 100nm</b>			

Estudio y caracterización con microscopías de escaneo de nano-materiales empleables en nuevas arquitecturas para memorias.

<b>Nanocápsulas</b>	El ejemplo más conocido son los “ <i>Buckminsterfullerenes</i> ”, que fueron descubiertos en 1985. Estas partículas de C60 son 1nm de ancho.	Se divisan muchas aplicaciones como por ejemplo lubricante seco para la ingeniería.	Actualmente 2años
<b>Nanopartículas catalíticas</b>	Estos materiales ya existían antes de que se incluyeran en el campo de la nanotecnología. Están en el un rango de 1-10nm. En recientes desarrollos se ha conseguido que una masa determinada de catalizador pueda tener más área para reaccionar, mejorando de esta manera su rendimiento.	Amplio rango de aplicaciones, incluyendo materiales, combustible y producción de alimentos, salud y agricultura.	Actualmente
<b>Material</b>	<b>Propiedades</b>	<b>Aplicaciones</b>	<b>Escala de tiempo (lanzamiento al mercado)</b>
<b>Carbon nanotubes o nanotubos de carbono</b>	Existen dos tipos de nanotubos: El nanotubo de pared simple, también llamado “ <i>Buckytube</i> ” y los nanotubos de varias capas de carbono. Los dos están compuestos por carbono del tipo grafito y tienen típicamente un radio interno de 5nm y un radio externo de 10nm. Vienen descritos como el material más importante de la Nanotecnología hoy en día. Se ha calculado que los materiales basados en nanotubos tienen un potencial de ser de 50 a 100 veces más fuertes que el acero pesando seis veces menos.	Se prevén muchas aplicaciones como por ejemplo: fabricación de aviones, automóviles y construcción. Nanotubos de carbono de varias capas de carbono están disponibles en cantidades comerciales.	Actualmente-5 años

<b>Capas menores de 100nm de grosor</b>			
<b>Self Assembly Monolayers (SAMs) o Monocapas autoasambleadas</b>	Se trata de sustancias que pueden ser tanto orgánicas como inorgánicas que forman espontáneamente capas de una molécula de grosor sobre una superficie determinada. Capas adicionales se pueden formar encima de la primera, formando así láminas cada una de ellas con un espesor igual al de una molécula.	Amplio rango de aplicaciones, basadas principalmente en propiedades tales como su funcionalidad química como su resistencia al desgaste.	2-5 años
<b>Revestimiento de nanopartículas</b>	La tecnología “ <i>coating</i> ” o de revestimiento se está dejando influenciar mucho por la Nanotecnología. Por ejemplo el caso de los revestimientos de acero inoxidable usando polvos nanocrystalinos han demostrado ser más duros que los revestimientos convencionales.	Sensores, fabricación de cristales líquidos, cables moleculares, lubricantes y capas protectoras, revestimientos anticorrosivos y herramientas para cortar fuertes y resistentes.	5-15 años
<b>Material</b>	<b>Propiedades</b>	<b>Aplicaciones</b>	<b>Escala de tiempo (lanzamiento al mercado)</b>
<b>Nanocomposites o Nanocompuestos</b>	<i>Composites</i> son combinaciones de metal, cerámicas, polímeros y material biológico que permiten comportamientos funcionales. Cuando se introducen materiales que ya existen, en la escala nanométrica, se forman los nanocompuestos, propiedades como la dureza, transparencia o	Un gran número de aplicaciones, en particular aquellas donde características como la pureza y la conductividad eléctrica son importantes, como por ejemplo en	Actualmente-2 años

	porosidad se alteran.	microelectrónica. La explotación de estos materiales es pequeña actualmente, siendo el carbón negro el más explotado para aplicaciones industriales.	
<b>Textiles</b>	La incorporación de nanopartículas y cápsulas ha conseguido un incremento de la durabilidad y de la ligereza de las prendas.	Usos militares y consumo diario.	3-5 años

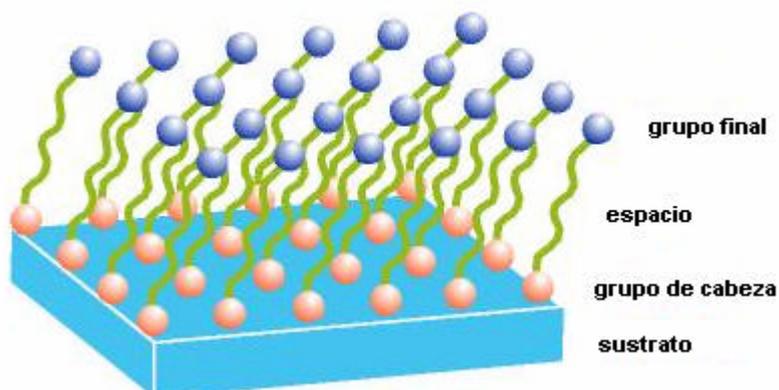
*Tabla 1. Resumen de los nanomateriales más importantes que están actualmente bajo investigación y desarrollo y sus aplicaciones potenciales.*

De todos estos nanomateriales que se han descrito, las **capas moleculares autoassembledas**, a partir de ahora SAMs (Self Assembled Monolayers), [8-11] son las que más aplicación han encontrado en nuestro proyecto.

Se definen como SAMs aquellas capas moleculares finas y poseedoras de un cierto orden, que se forman mediante la absorción de un agente tenso activo de la molécula sobre la superficie de un determinado sustrato sólido, apropiado para el tipo de moléculas. Estas moléculas se forman con el mero hecho de sumergir el sustrato en una disolución determinada de la sustancia molecular correspondiente. Estas moléculas son capaces de auto organizarse mediante la formación de enlaces químicos, no solo con el sustrato (enlaces covalentes) sobre el cuál se forman, sino que también interaccionan entre ellas (enlaces de van der Walls), permitiendo de esta manera un empaquetamiento que es el responsable de su estructura. Este proceso tan simple hace que las SAMs sean fácilmente manufacturables y por tanto muy atractivas desde el punto de vista de la tecnología para la construcción de superlatencias y para la

ingeniería de superficies. Para hacer más fácil su descripción, las moléculas se pueden dividir en tres partes, tal y como se representa en la figura 1.1: Grupo molecular de cabeza, grupo molecular denominado “espacio” y grupo molecular final. El grupo de cabeza es el responsable de que la molécula se una al sustrato, lo que ocurre normalmente por absorción química.

Dentro de la micro y nanotecnología, las SAMs se presentan como elementos con muchas aplicaciones posibles, debido a las propiedades que presentan. Aplicaciones tales como, capas resistivas para el grabado de estructuras, estructuras aptas para inmovilizar nanopartículas o proteínas, o bien como conjunto de moléculas bien ordenado que presente una determinada función electrónica, tal y ocurre en este caso. Nosotros pretendemos crear SAMs de moléculas que posean una característica biestable en su función corriente – tensión o a partir de ahora, I-V para usarlas después como elementos de memoria. Es necesario el estudio de las propiedades que presentan estas capas, ya que pueden diferir de las propiedades que tiene una de estas moléculas que la forman, de forma aislada. La principal ventaja de estas capas es su sencillez a la hora de llevarlas sobre un sustrato y de que estas permanezcan ordenadas y formando un cierto ángulo con el sustrato. Ver figura 1.1.



*Figura 1.1: Representación esquemática de la estructura que presenta una capa molecular autoasamblada.*

Como ya se ha mencionado anteriormente, la última miniaturización posible de los circuitos lógicos consiste en utilizar moléculas que actúen como conmutadores electrónicos y como elementos de memoria. Esta posible tecnología alternativa frente a la tecnología CMOS, se denomina electrónica molecular.

A continuación se escribe detalladamente en qué consiste esta rama de la nanociencia así como la descripción de los principales elementos electrónicos moleculares.

## 1.2 Electrónica molecular

Como ya se ha dicho anteriormente, la última miniaturización posible de los circuitos lógicos consiste en utilizar moléculas que actúen como conmutadores electrónicos y como elementos de memoria.

Hasta ahora, las moléculas que se han investigado para un posible uso electrónico, han sido generalmente de tipo orgánico y además, varios órdenes de magnitud más pequeñas que los tamaños que hoy en día se vienen utilizando en la tecnología CMOS. También están “hechas a medida” por síntesis química y sus propiedades físicas vienen determinadas por su estructura. Además, la mayoría de estas moléculas tienen la propiedad de poderse organizar a si mismas sobre superficies, bien en 2 dimensiones (determinando diferentes patrones), o bien en 3 dimensiones (dando lugar a objetos supramoleculares), por eso se presentan como bloques de construcción ideales para el diseño de dispositivos electrónicos en el futuro. Algunos visionarios se han atrevido incluso a decir que próximamente habrá sistemas de procesamiento de información basados completamente en unidades funcionales compuestas por moléculas, que actuarán como dispositivos lógicos.

Esta idea de usar moléculas para realizar funciones electrónicas nació en 1974 cuando **Aviram** y **Ratner** [12] propusieron que una molécula incluyera en

su estructura una parte donadora y otra aceptadora, separadas entre si, por una parte también molecular que actuara simplemente como espacio entre aceptador y donador. Dicha molécula podría exhibir una característica IV de diodo, similar a la característica que presenta un diodo semiconductor pn tradicional (en el cual el espacio de separación entre parte donadora y aceptadora viene determinado por la zona de carga de deplexión de la interfaz pn). En ese momento la realización de cualquier dispositivo molecular era totalmente imposible y esta idea estaba basada solamente en presunciones teóricas. No obstante, éste fue el origen del área de investigación que posteriormente recibiría el nombre de **Molecular Electronics**.

El nombre de Molecular Electronics se usa en la literatura para dos cosas distintas, para sistemas moleculares “Bulk” y para sistemas con moléculas individuales. (Ver figura 1.2).

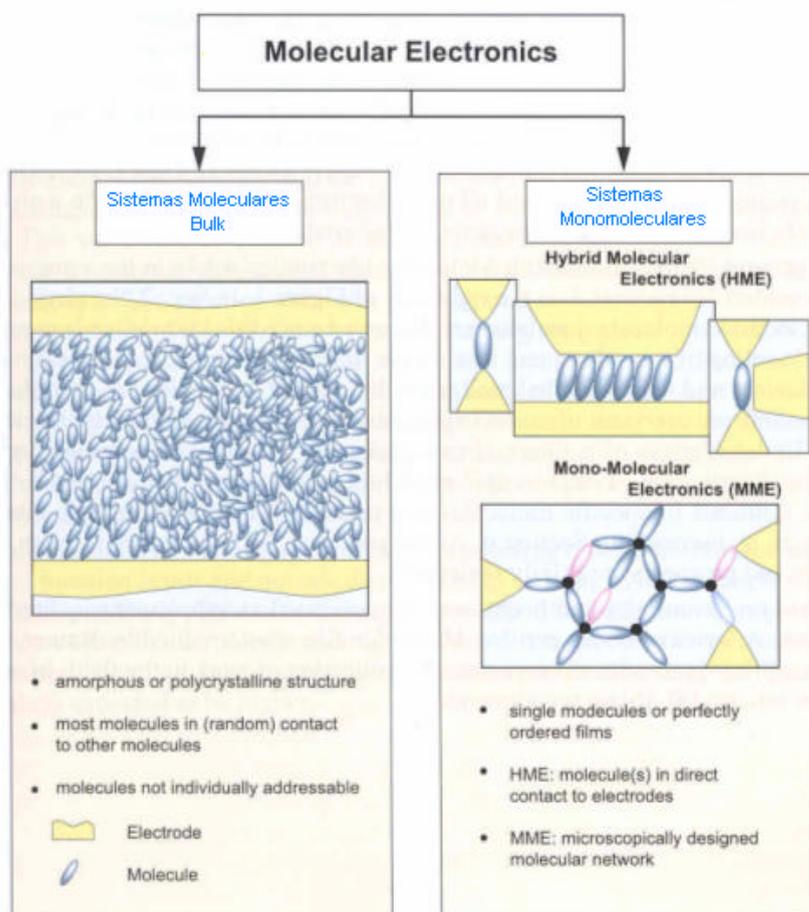


Figura 1.2: Esquema de la definición de los sistemas moleculares Bulk y de los sistemas monomoleculares, divididos estos últimos a su vez en electrónica molecular híbrida (HME) y en electrónica monomolecular (MME) [13].

Los sistemas moleculares Bulk están basados en compuestos orgánicos con determinadas propiedades dieléctricas o de conducción eléctrica. Estos compuestos orgánicos consisten en moléculas pequeñas, oligoelementos o polímeros y sus aplicaciones se han usado ya en dispositivos, como por ejemplo en *displays* de cristal líquido, en *displays* de diodos emisores de luz o en transistores de plástico.

Estos compuestos orgánicos poseen un volumen amorfo o policristalino. Sus dimensiones características son mucho más grandes que las de las moléculas, por eso la mayoría de las moléculas que componen estos materiales están en contacto entre ellas, en vez de estar conectadas directamente a electrodos externos. A estos electrodos externos no se le conectan moléculas individuales, sino un conjunto de las mismas.

En los sistemas moleculares con moléculas individuales, por el contrario, se pretende contactar moléculas individuales o pequeños grupos de ellas que estén perfectamente ordenados. Esta aproximación difiere radicalmente de la de sistemas moleculares Bulk, ya que aquí lo que se quiere utilizar son las propiedades físicas de las moléculas aisladas y aprovecharlas dentro de dispositivos nanoelectrónicos. Al principio, dadas las dificultades de trabajar con moléculas individuales, las primeras investigaciones solo estaban enfocadas a modelos teóricos y a estudios de propiedades moleculares en disoluciones o en materiales Bulk. Sin embargo, desde la invención y el desarrollo de las microscopías de escaneo, el Microscopio de Fuerza Atómica o AFM (*Atomic Force Microscope*) y el microscopio de efecto túnel o STM (*Scanning Tunnel Microscope*) así como los muchos numerosos avances que se han dado en la micro y nanotecnología, han posibilitado operar y manipular incluso a niveles de moléculas individuales.

Esta aproximación de sistemas moleculares con moléculas individuales se puede subdividir a su vez en otras dos, la primera se denomina electrónica molecular híbrida (HME) y la otra es la electrónica monomolecular (MME). Los sistemas HME están caracterizados por moléculas orgánicas que están en contacto directo con electrodos inorgánicos. Esta aproximación se usa normalmente para el estudio y la manipulación de moléculas individuales en dispositivos de test. Probar estas moléculas individuales en dispositivos de test constituye el primer paso hacia la integración de sistemas de moléculas individuales en los circuitos de alta densidad contemporáneos.

Sin embargo la visión de la aproximación MME va mucho más lejos. Está basada en la idea de que cualquier funcionalidad de un circuito lógico se puede implementar con tan sólo moléculas que estén individualmente conectadas entre ellas. Los sistemas de este tipo necesitarían entonces únicamente los contactos con los electrodos para intercambiar datos con el entorno y también como fuente de energía.

El uso de moléculas orgánicas de tamaño pequeño tiene una ventaja inherente con respecto al uso de cúmulos de material inorgánico, como pueden ser cúmulos de tamaño nanométrico de metales o de semiconductores, y es la siguiente; cualquier objeto con un tamaño de pocos nanómetros o menor, presenta niveles de energías que están cuantizados, a diferencia de la banda de energía continua que caracteriza a cualquier sólido a una escala mayor. Y son estos niveles de energía cuantizados los que precisamente juegan un papel importante en las propiedades electrónicas de los dispositivos que estén compuestos por tales objetos nanométricos. Además, los cúmulos inorgánicos tienen la desventaja de estar formados, bien por técnicas de autoensamblaje (conocidas por su nombre en inglés *self assembly*), bien por litografía, por lo tanto, de un patrón a otro habrá siempre una ligera diferencia en el número de átomos que lo constituyen y esta dispersión puede que sea en ocasiones demasiado grande. Por otro lado, las moléculas orgánicas de un determinado compuesto son absolutamente idénticas. Es por esto que no hay dispersión en los valores energéticos cuantizados y además todas las funciones basadas en un tipo de molécula determinado, mostrarán las mismas características. He ahí la principal ventaja del uso de moléculas orgánicas frente al uso de cúmulos inorgánicos.

### 1.2.1 Electrodo y contactos

Un punto fundamental en la electrónica molecular es la conexión de las moléculas con el mundo exterior. Si queremos que una corriente circule por una molécula, será necesario tener un par de electrodos que estén separados entre sí por un espacio de tamaño nanométrico, donde la molécula quepa. La manera de usar electrodos metálicos o semiconductores en la actualidad, proporciona como resultado dispositivos moleculares híbridos (HME). En el futuro se piensa sustituir este tipo de electrodos por cables moleculares, entonces, como resultado se obtendrán dispositivos monomoleculares (MME).

La naturaleza de los electrodos también es importante para las propiedades electrónicas del dispositivo. Una molécula que esté conectada a un electrodo tiene propiedades diferentes a una molécula que esté en disolución. Se pueden distinguir dos tipos de contacto entre moléculas y sólidos: enlace covalente e interacción de van der Waals.

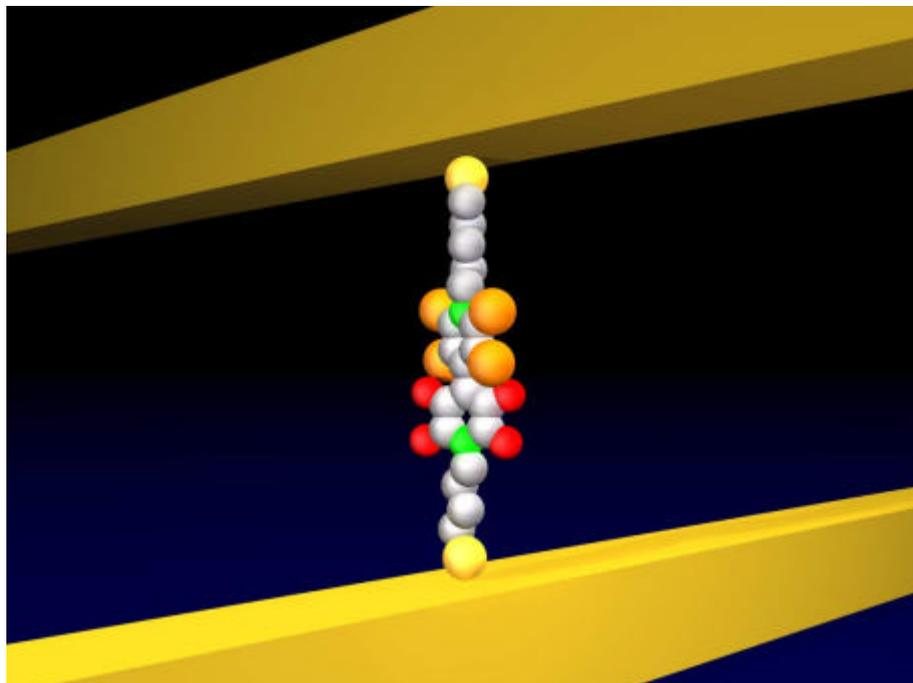
El enlace covalente probablemente mejor conocido y más estudiado hasta ahora es el formado por un grupo tiol (azufre) perteneciente a la molécula y un átomo de oro perteneciente a un sustrato de oro. El oro es un material apropiado por sus propiedades y porque su superficie no se oxida. Y una propiedad importante del grupo tiol es que forma enlace covalente con este metal noble. Si el sustrato de Oro posee una rugosidad suficientemente pequeña y el enlace tiol-oro presenta una estabilidad buena a temperatura ambiente, puede darse entonces el fenómeno *self assembly*, en el cual las moléculas se van ordenando, gracias a su grupo final tiol, en el sustrato de oro, hasta que llega un momento en el que se ha formado una capa molecular totalmente ordenada encima del sustrato, como ya se ha mencionado anteriormente.

Hay otras combinaciones como por ejemplo la de Se-Au, o S-Ag que también han sido estudiadas y son similares al S-Au. Otras moléculas que poseen grupos hidroxilo se usan junto con sustratos de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ . Estos tipos de materiales son de gran interés ya que se usan en la microelectrónica actual y

podrían constituir un puente entre los dos campos, micro y nanoelectrónica. Sin embargo éstos no pueden autoorganizarse sobre los sustratos respectivos, ya que los enlaces covalentes que se forman entre moléculas y sustrato son más estables y resistentes, careciendo de esta manera de las ventajas de autoorganización que poseen los sistemas autoassembledos.

Las interacciones de van der Waals se dan particularmente entre capas Langmuir-Blodgett (LB) de lipófilos orgánicos y sustratos planos [14, 15]. Esta técnica de depositar monocapas de moléculas sobre un sustrato, da como resultado capas moleculares muy ordenadas y además presentan una ventaja sobre las capas crecidas con el método *self assembly*, y es que puede darse sobre diversos sustratos. El único requerimiento para esta técnica es que la superficie sea plana y que tenga propiedades adecuadas de humedad. Mientras que para algunas moléculas, el tipo de crecimiento LB es apropiado, para otras no lo es, debido a la poca estabilidad térmica que pueden presentar, causada por la debilidad de las interacciones de Van der Waals que existen entre moléculas y sustrato.

Estos tipos de contactos diferentes se corresponden a su vez con distintos mecanismos de transporte de electrones. Por ejemplo, supongamos una molécula que posea una parte conductora (esto ocurre por ejemplo en sistemas con enlaces  $p$  deslocalizados) conectada a un electrodo de oro. (Ver la Figura 1.3). Si la distancia entre esta parte conductora de la molécula y el electrodo de oro es muy pequeña, del orden de la longitud de los enlaces, entonces los orbitales conductores de la molécula se solaparán con los estados metálicos del Oro. Esto provoca una hibridación de las funciones de onda de la molécula y del oro, dando como resultado una función de onda electrónica deslocalizada por toda la unión. Esta unión nos la podemos imaginar como un camino por el cuál los electrones pasan, de forma similar a como lo hace la luz un cable de fibra óptica.



*Figura 1.3: Molécula formada por dos anillos benzoicos centrales (sistema  $\mathbf{p}$  deslocalizado) y grupos de tiol en los extremos. Cada grupo de tiol está unido a un electrodo de oro por un enlace covalente. Los orbitales  $\mathbf{p}$  del Benceno están solapados con la banda de conducción de los electrodos de oro en los átomos de azufre (amarillo). La influencia del enlace en la molécula es un tema complicado y todavía no entendido completamente.*

Si la distancia entre el grupo conductor de la molécula y los electrodos es grande o simplemente los grupos que componen la molécula no son buenos conductores, entonces la función de onda interna de la molécula no se solapará con la externa de los electrodos y se pueden tratar entonces las dos funciones de onda como independientes. Esto es lo que ocurre con las capas Langmuir-Blodgett (LB). El transporte de electrones nos lo podemos imaginar entonces como partículas que tunelean de un electrodo a la molécula y de ésta al otro

electrodo, en un pequeño espacio de tiempo. La resistencia que tienen aquí las moléculas se espera más alta que en el caso explicado anteriormente.

### **1.2.2 Funcionalidades**

El concepto visionario de la electrónica molecular en términos de las dos aproximaciones HME y MME va más allá del simple uso de estructuras moleculares en circuitos electrónicos. La idea de que propiedades electrónicas de un dispositivo se puedan ajustar sin más que variar la estructura química de sus componentes, es sorprendente. Muchas investigaciones han demostrado la gran interdependencia que hay entre la estructura química y las propiedades de transporte electrónico en moléculas integradas. Se podrían integrar en un circuito diferentes funcionalidades, sin más que elegir el tipo apropiado de molécula. A continuación en los apartados que siguen, se detallan las funciones y propiedades que se pueden obtener con determinadas estructuras moleculares. Estas funciones, que están basadas en propiedades de transporte de electrones, se han estudiado cuando las moléculas bien estaban en disolución, bien en materiales sólidos, actualmente se está ampliando el estudio a moléculas ya integradas en circuitos electrónicos. En las últimas décadas se han investigado electroquímicamente y espectroscópicamente, sobre todo, compuestos consistentes en la unión de dos elementos activos Redox.

### **1.2.3 Cables moleculares, aislantes e interconexiones**

La función electrónica más básica es la de un cable, que viene definido como un elemento de una dimensión que permite el transporte de carga eléctrica [16]. Y desde el punto de vista molecular, son de particular interés las estructuras tipo barra, conocidas por el término inglés tipo “rod” que significa “palo” [17]. Éstas transportan electrones de un extremo a otro de su estructura.

Es de esperar que el transporte de electrones tenga lugar a través de los orbitales frontera de la molécula, ya que éstos son los que están más cerca de los orbitales de los electrodos metálicos.

Los candidatos ideales para que ejerzan la función de cables moleculares son los sistemas ***p*** deslocalizados. El ejemplo más simple de un sistema de este tipo es una cadena que recibe el nombre de polieno, (Ver figura 1.4.1). El polieno consiste en una secuencia de enlaces simples y dobles de manera alternada, dando lugar de esta manera a un sistema ***p*** a lo largo de toda la molécula [18-19]. Otros ejemplos de moléculas formadas por bloques aromáticos han sido también objeto de estudios, moléculas como por ejemplo: polibencenos [20], politiofenos [21] (Figura 1.4.2), polipirroles y combinaciones de bloques aromáticos con enlaces dobles y triples conjugados como el polifenileno vinilo [22] (figura 1.4.3) o el polifenilenoetileno [23] (figura 1.4.4).

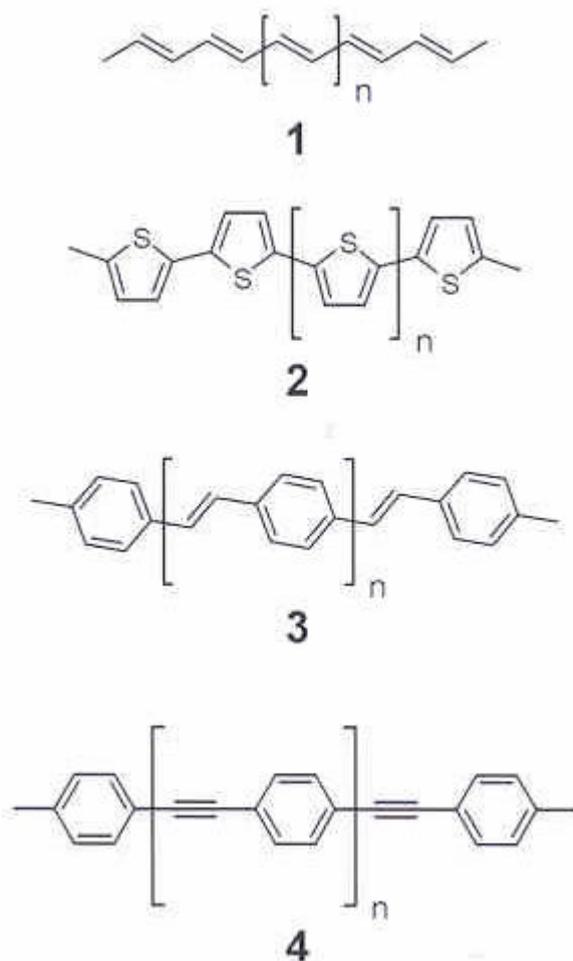


Figura 1.4: Sistemas que poseen sistemas  $\pi$  deslocalizados, ideales para adoptar la función de cable molecular.

Gracias al gran desarrollo que se han experimentado a la hora de manipular a escala atómica, se han podido investigar temas como la corriente que pasa a través de un determinado sistema  $\pi$ , ya sea depositado sobre una superficie o entre dos electrodos [24].

No siempre es la conductancia en una molécula la propiedad que más nos interesa optimizar. La propiedad contraria, el grado de aislante que es una

molécula, es también una propiedad interesante para determinadas aplicaciones. Por ejemplo, el primer dispositivo HME considerado por Aviram y Ratner [12], fue un rectificador. Estaba basado en la unión de un sistema donador y otro aceptador unidos en un sistema  $\mathbf{p}$  y separados entre ellos por un espacio determinado. Cuando decimos espacio entre donador y aceptador, nos referimos a una unidad molecular que sea lo suficientemente aislante para que la diferencia de energías entre la parte donadora y la aceptadora se mantenga, pero a su vez, permita el transporte de electrones. Una posibilidad de transporte es que los electrones tuneleen a través de esta estructura aislante. Ellos sugirieron una unidad Adamantyl como molécula espacio entre parte donadora y aceptadora, como la representada en la figura 1.5.7.

Estructuras que no consisten en sistemas  $\mathbf{p}$  deslocalizados son normalmente malos conductores y en consecuencia, buenos aislantes. La deslocalización de los sistemas  $\mathbf{p}$  depende fuertemente de los ángulos de torsión entre las unidades que componen el sistema. Dos unidades adyacentes, cuyos sistemas  $\mathbf{p}$  estén dispuestos perpendiculares entre si, tal y como se muestra en la figura 1.5.8, para el caso del bifenil tetrametilsustituído, reducen la comunicación electrónica entre dichas unidades y el enlace que hay entre ellas, es rígido y aislante a escala molecular. En el Benceno, la posición relativa que ocupen los grupos sustituyentes juega un papel importante en la conducción de los electrones a través del anillo Benzoico. Mientras los sustituyentes que ocupan posiciones Ortho o Para son activos, los que ocupan posiciones Meta son pasivos [25-27]. La figura 1.5.10 representa al benceno sustituido en posición Meta.

Otro tipo de aproximación de aislamiento consiste en el uso, como conexión o espacio entre sistemas donadores y aceptores, de los llamados complejos metalorgánicos. El potencial de esta aproximación se ha demostrado ya en la molécula llamada trans-acetileno platino (II) (figura 1.5.9), la cual ha demostrado tener las propiedades de molécula individual aislante [28].

Las cadenas alcanas también son conocidas por sus propiedades aislantes pero carecen de rigidez [29]. Representadas en la figura 1.5.6.

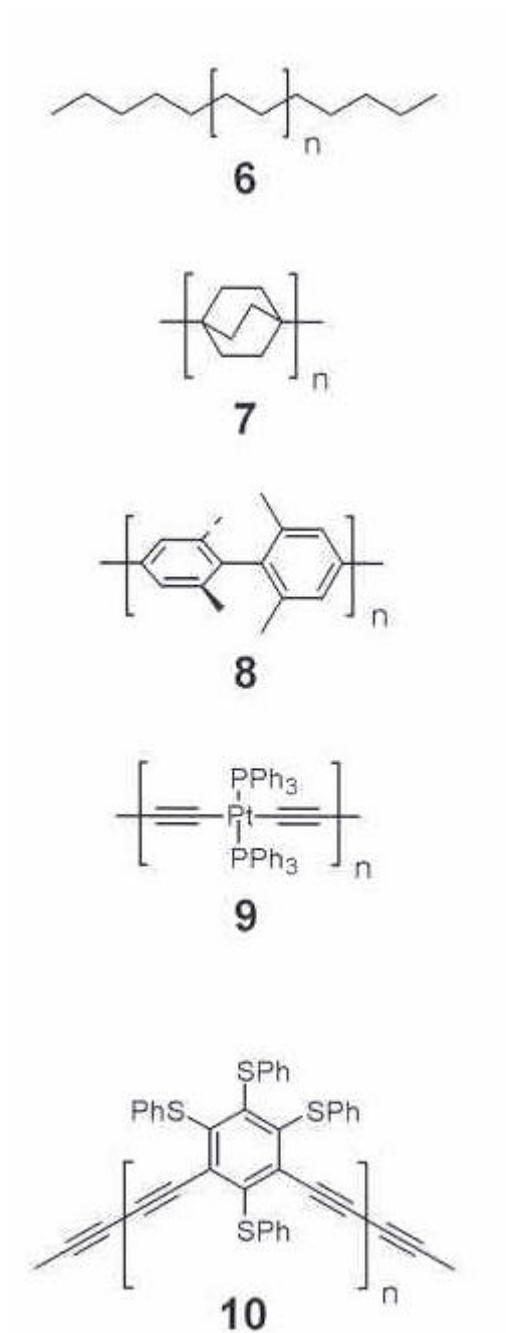
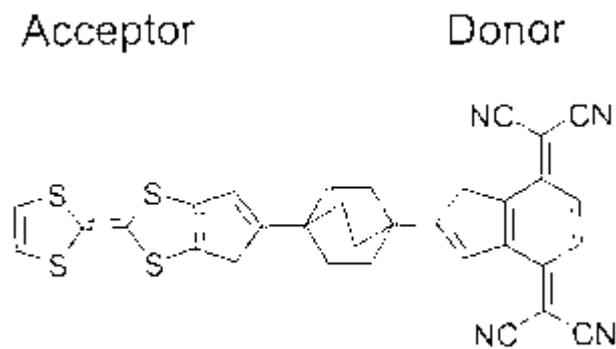


Figura 1.5: Elementos no conjugados. Menos las cadenas alcanas (6), los demás suelen actuar como espacios aislantes.

### 1.2.4 Diodos

Como ya se ha mencionado anteriormente, el campo de la electrónica molecular está estrechamente ligado con la función del diodo, ya que fue la primera función hipotética que fue descrita en este campo. En 1974 Aviram y Ratner describieron el primer dispositivo HME [12], que consistía en una molécula del tipo que viene ilustrado en la figura 1.6, comprendida entre dos electrodos, ejerciendo la función de un rectificador.



*Figura 1.6: Molécula con función rectificadora. La molécula está formada por tres partes, a la izquierda una parte que ejerce la función de aceptador, en el centro un grupo molecular que actúa como espacio de separación entre las estructuras donadora y aceptadora y por último a la derecha la parte molecular donadora.*

El principio de funcionamiento que sugirieron se basaba en la diferencia de energías que existe entre los orbitales frontera de los dos sistemas **p**, aceptador y donador, que hay en la molécula. El principio se ilustra esquemáticamente en la figura 1.7.

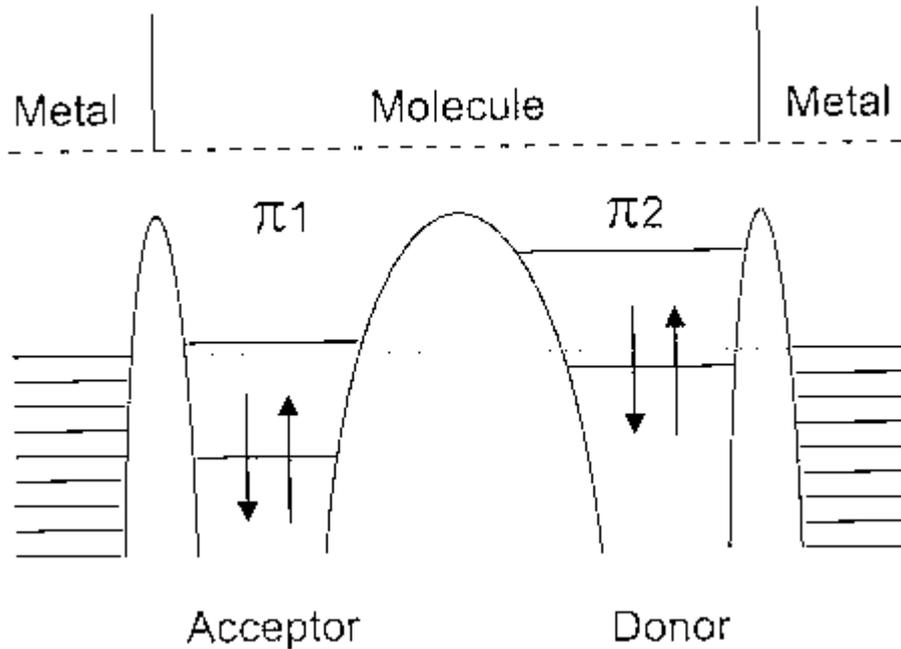


Figura 1.7: Las moléculas que poseen grupos donadores y aceptadores separados por un espacio se comportan como diodos. Aquí se representan las energías en uno de estos sistemas aceptador-espacio-donador cuando no se aplica ningún voltaje entre los extremos de la molécula. En los electrodos metálicos, los electrones se encuentran todos por debajo del nivel de Fermi. Los sistemas  $\pi$  del donador y aceptador están confinados en dos pozos de potencial. Si se aplica un potencial positivo, el potencial de la parte izquierda crece sensiblemente y el de la derecha decrece correspondientemente, de esta manera fluye una corriente desde el electrodo izquierdo hasta el orbital molecular más bajo inocupado (LUMO 1) y de aquí hasta el orbital molecular ocupado más alto (HOMO 2) y a continuación de aquí hasta el electrodo derecho. Fluyendo de esta manera los electrones en cada paso hacia energías más bajas.

Si aplicamos un voltaje contrario, solo habrá conducción para voltajes muchos más altos.

Este es precisamente el comportamiento de un diodo, la dirección de la corriente es favorable en un sentido frente al contrario.

Que los electrones vayan desde el cátodo hasta el aceptor y luego desde el donador al ánodo, ha de ser factible a pequeños voltajes, al contrario que el transporte en la otra dirección. Como ya se discutió anteriormente, los sistemas **P** donador y aceptor vienen separados por un espacio en la molécula, el cual se encarga de mantener la diferencia de energías de los orbitales frontera de los dos sistemas, pero a su vez, permite un cierto grado de transporte electrónico, el cual tiene una dirección preferente dentro del dispositivo.

La realización de un dispositivo de estas características no es sencilla. La molécula que se sugirió tiene una dirección de funcionamiento determinada, por eso, la orientación que tome con respecto a los dos electrodos, es esencial. Se podría evitar este problema si tuviésemos un sistema de una sola molécula, entonces daría igual la orientación que tome entre los electrodos, porque podríamos sencillamente cambiar las conexiones a éstos. Pero contactar moléculas individuales tampoco es una tarea fácil. Por eso, los primeros logros referentes a este tema provienen de sistemas que consisten en monocapas moleculares. En estas capas es esencial que todas las moléculas estén alineadas en la misma dirección, si no es así, los efectos direccionales de las moléculas se compensarían. Las capas crecidas por el método Langmuir-Blodgett resultan tener una orientación perfecta. Con este tipo de técnica se han depositado sobre una superficie metálica capas de moléculas como las que se muestran en la figura 1.8, que consisten en un grupo aceptor-espacio-donador, luego se han cubierto con un electrodo metálico superior [30-32]. Este tipo de dispositivo muestra propiedades rectificadoras, pero carece de la estabilidad requerida, esto es debido a que la interacción de van der Waals entre los electrodos y las moléculas es muy débil. No obstante este fue el primer intento para verificar el principio por el cual un dispositivo con estructura molecular asume la funcionalidad de uno electrónico. Éste consiste en una estructura molecular hecha a medida consistente en: donador-espacio-aceptador y cadena alquila. Esta cadena alquila es necesaria para la formación de la capa LB. El dispositivo final sería, el donador directamente depositado sobre la superficie de un electrodo, y el aceptor está separado del electrodo superior por la cadena alquila.

En ambos contactos con los electrodos la interacción es de Van de Walls, pero cada electrodo está conectado a una estructura molecular distinta. Por tanto, la interacción con los electrodos en cada extremo de la estructura molecular tiene una naturaleza diferente y por eso se espera una fuerte dependencia de la dirección de la corriente. Como vemos, no es sólo importante la estructura molecular, sino también la naturaleza de los contactos [33].

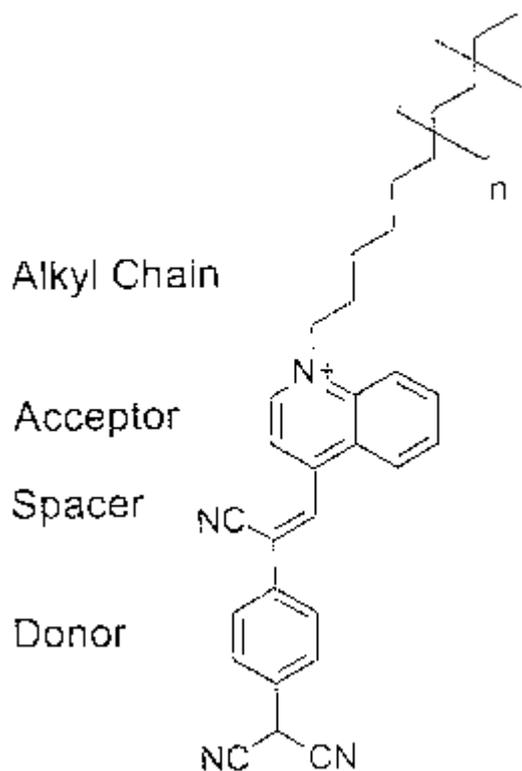


Figura 1.8: Tipo de molécula que se utilizó por primera vez para depositarlas sobre una superficie metálica por el método de Langmuir-Blodgett. La molécula está formada por cuatro grupos moleculares diferentes: donador-espacio-aceptador y cadena alquilo.

Otro dispositivo interesante fue propuesto por Reed y Tour [34]. La molécula tipo *rod* que se nombró anteriormente, que viene representada en la figura 1.9, la cual tiene un grupo funcional tiol en uno de sus extremos. Ésta se inmovilizó en una pequeña superficie de Oro en un poro de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , formando de esta manera una monocapa ensamblada, usando el término en inglés, *self assembly monolayer* (SAM). Esta monocapa se cubrió posteriormente con un electrodo de Oro. Estas moléculas tipo *rod* establecen un enlace covalente al electrodo de base de oro, gracias al grupo tiol que posee. El enlace con el electrodo superior no se definió. El dispositivo, además de mostrar la característica I-V propia de un diodo, presentó adicionalmente una resistencia diferencial negativa (NDR) en la corriente eléctrica. Este fenómeno consiste en una caída de la corriente conforme se incrementa el voltaje por encima de un cierto valor umbral. Se observó que este efecto era dependiente de la temperatura, reversible y reproducible. Los sustituyentes que tenga esta molécula tipo “rod” juegan un papel importante en este efecto. Aunque este dispositivo ha demostrado el enorme potencial del concepto, la naturaleza de este efecto todavía no se entiende por completo y es un tema muy extendido en investigaciones actuales.

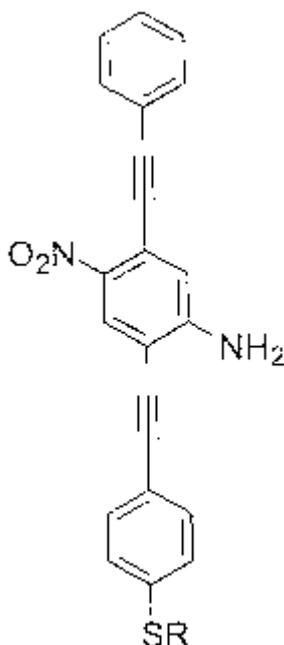
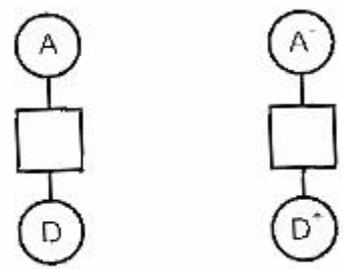
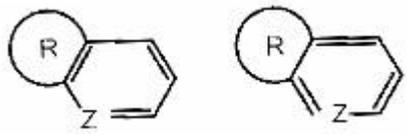
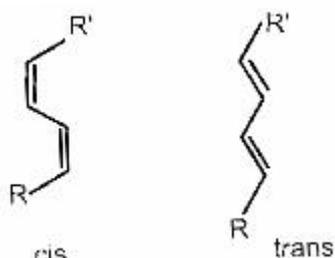


Figura 1.9: Molécula tipo rod.. Ésta se inmovilizó en una pequeña superficie de Oro en un poro de  $Si_3N_4$ , formando de esta manera una monocapa ensamblada.

### 1.2.5 Conmutadores y elementos de memoria

Hay tipos de moléculas que son estables en dos estados diferentes, de ahí su nombre: moléculas metaestables. Como consecuencia algunas propiedades físicas tales como la conductancia de la molécula diferirá en los dos estados. Si esta diferencia en la conductancia es suficientemente alta, entonces podríamos utilizar este tipo de moléculas como elementos de memoria moleculares, siempre que podamos conseguir localizarlas (*addressing*) y que podamos controlar la conmutación (*switching*). En la figura 1.10 vienen representadas algunas posibilidades de este tipo de moléculas conmutadoras biestables. En el caso (a) un proceso de reducción-oxidación (redox) puede hacer que los grupos aceptadores y donadores de una molécula cambien de un estado neutro a uno ionizado. En el caso (b) ocurre un cambio de configuración de la molécula

debido a una reacción reversible de reordenamiento. (c) En este caso el cambio en la conformación de la molécula se ha de poder controlar de tal manera que las dos configuraciones posibles sean suficientemente estables a la temperatura de operación del elemento de memoria dado. (d) En este caso, estados electrónicamente excitados se usan de la misma forma que en los casos anteriores. Requerimiento: el estado  $A^*$  ha de tener un tiempo de vida media suficientemente alto. (e) la misma idea que en el apartado d) pero aplicada al momento spin magnético [35].

	<b>Procesos</b>	<b>Ejemplos de sistemas biestables</b>
a)	<b>Procesos REDOX</b>	
b)	<b>Cambio de configuración</b>	
c)	<b>Cambio conformació</b>	
d)	<b>Excitación electrónic</b>	
e)	<b>Orientación spin magnético</b>	
f)	<b>Estados lógicos</b>	<b>0</b> <b>1</b>

*Figura 1.10: Ilustración de estructuras moleculares biestables. a) Estados Redox, donde A denota un grupo aceptador y D uno donador. b) configuraciones que se obtienen mediante una reacción reversible de reordenamiento del grupo Z. c) Ejemplo de conformaciones cis y trans. d) Estados de spin paralelos y antiparalelos dentro de una molécula. e) la misma idea que en el apartado d) pero aplicada al momento spin magnético.*

En todos los casos que se recogen en la figura 1.10, los conmutadores biestables se caracterizan por tener dos potenciales de onda referentes a su energía y por exhibir una histéresis cuando van de un estado a otro. En la mayoría de los casos, más de uno de los mecanismos que acaban de ser descritos han de darse a su vez para que se obtenga una histéresis.

El hecho de poder controlar las propiedades de estructuras metaestables moleculares por medio de estímulos externos, ha sido objeto de muchas investigaciones y publicaciones en la última década, recogidas la mayoría en el libro titulado “Molecular Switches” [36].

En general, se pueden clasificar los conmutadores moleculares atendiendo a:

- El estímulo que provoca la conmutación
- O por la propiedad o función que es conmutada.

Normalmente se usan como estímulos que provocan la conmutación, la luz o parámetros químicos, tales como el pH y la función que conmuta suele ser una característica estructural. Los sistemas más interesantes desde el punto de vista de las posibles aplicaciones de la electrónica molecular, son aquellos en los que los dos estados del conmutador presentan propiedades diferentes de transporte de corriente.

Uno de los ejemplos mejor estudiados en el campo de la química es el conmutador activado por luz de Masahiro Irie (fig. 1.11) [37]. Dos unidades metil-tiofeno están unidas por un puente de hexafluorciclopenteno, en la forma abierta del conmutador. Si se ilumina con luz con una longitud de onda comprendida entre 200 y 300nm, la molécula pasa a tomar su configuración conjugada cerrada, la cual es más apropiada para la transferencia de carga. Si se ilumina esta segunda configuración con luz de longitud de onda comprendida entre 450 y 720nm, se vuelve a abrir el conmutador. El potencial de este tipo de conmutador se ha estudiado extensamente en elementos que se han sintetizado con núcleos redox o núcleos foto-activos situados en los tiofenos.

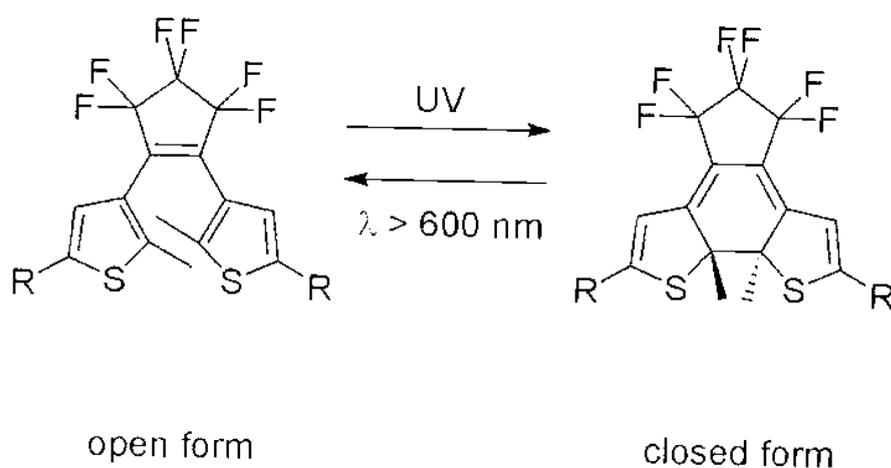


Figura 1.11: El conmutador de Masahiro Irie que se activa con luz.

Estos tipos de elementos han permitido que se investigue la deslocalización de los electrones en estas estructuras conmutadoras. Aunque

este sistema proporciona propiedades prometedoras, tales como buena localización (o *addressability*) y buen control de conversión entre estados, presenta una desventaja, el hecho de usar la luz como parámetro detonador de la conmutación. En aplicaciones electrónicas, los elementos de memoria que son localizados o direccionados por voltajes o por carga son mucho más interesantes ya que permitirían una posterior integración de dicho elemento en un circuito nanoelectrónico.

Por ahora han sido muy pocos conmutadores los que han satisfecho estas condiciones. Una aproximación muy interesante viene de la química supramolecular. Rotaxanes y catenanes se han sintetizado para que conmuten entre dos estados en función del potencial aplicado [38].

En particular los catenanes se han usado ya en la construcción de dispositivos de almacenamiento de memoria [39, 40].

Un catenane consiste en dos anillos entrelazados. En el ejemplo particular que se observa en la figura 1.12, los dos anillos son diferentes, uno está funcionalizado con dos unidades viologenas y el otro con una unidad dioxinaftalena y otra tetratrafalvalena (TTF). La interacción de los dos estados redox diferentes de estas unidades hacen posible que un anillo rote con respecto al otro. De esta manera, la molécula es biestable a voltaje cero, es decir puede existir en sus dos configuraciones. Si aplicamos un potencial positivo a la molécula, la ponemos en una configuración (la unidad dioxinaftalena en el anillo viologeno), mientras que si se aplica un pulso negativo, resulta la otra configuración (unidad TTF dentro del anillo viologeno). Este mecanismo se explica gráficamente en la figura 1.13. Los estados de la molécula se pueden considerar como bits de memoria, los cuales se pueden escribir y borrar.

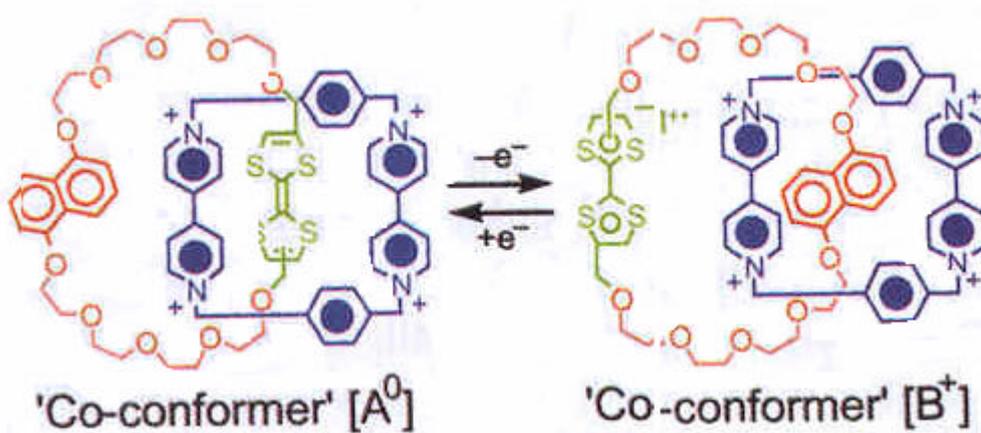


Figura 1.12: Reordenación Redox con histéresis del catenane.

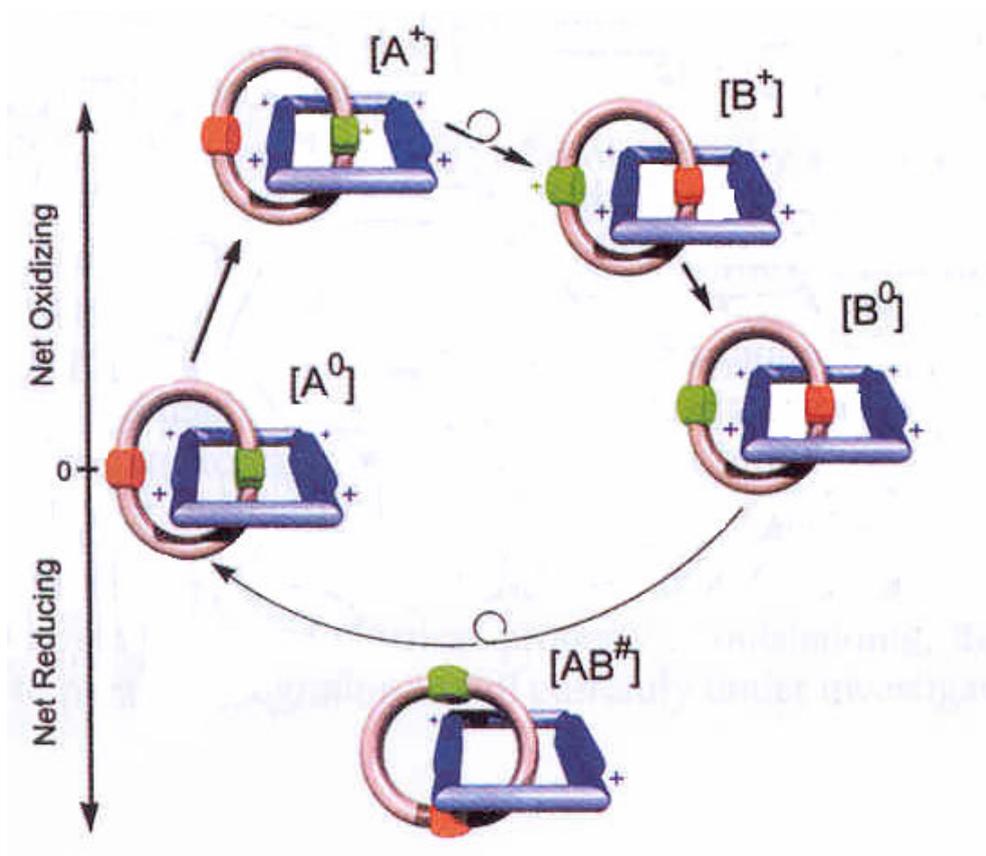


Figura 1.13: Mecanismo de funcionamiento de reordenación Redox del catenano. En este ejemplo los dos anillos son diferentes, uno está funcionalizado con dos unidades viologenas y el otro con una unidad dioxinaftalena y otra tetratialfulvalena (TTF). La interacción de los dos estados redox diferentes de estas unidades hacen posible que un anillo rote con respecto al otro. La molécula puede tomar dos estados diferentes para un voltaje nulo. Si aplicamos un potencial positivo a la molécula, la ponemos en una configuración (la unidad dioxinaftalena en el anillo viologeno), mientras que si se aplica un pulso negativo, resulta la otra configuración (unidad TTF dentro del anillo viologeno).

Más información sobre este tema se encuentra en el libro “Nanoelectronics and Information Technology” [41].

## 2 El Futuro de las Memorias no volátiles

Como ya se ha explicado en el capítulo anterior, la demanda de productos móviles ha hecho que el mercado de las memorias, en especial de las no volátiles haya crecido a un ritmo vertiginoso. Hoy en día todas los tipos de memorias no volátiles están basadas en el concepto de *chage storage* o almacenamiento de carga y están fabricadas todas ellas con materiales disponibles en los procesos CMOS. Este tipo de memorias tiene varios inconvenientes, entre ellos, que son lentas de programar (desde micro a milisegundos), que tienen una duración limitada (normalmente de  $10^5$  a  $10^6$  ciclos de escritura- lectura) y además necesitan altas tensiones para su programación y borrado (10-20V). Esta serie de deficiencias implican una serie de restricciones a la hora de diseñar estos sistemas. Una memoria que trabajara como una de acceso aleatorio, similar a una DRAM o a una SRAM y además que fuera no volátil, simplificaría mucho el diseño de estos sistemas, ya que se trataría de una memoria universal, no como hoy en día que se necesitan dos o tres tipos de memorias.

Con el objeto de encontrar este tipo de memoria universal, se han venido introduciendo en la tecnología CMOS nuevos materiales que poseen características conmutadoras. Durante muchos años se han estudiado varias aproximaciones basadas en materiales inorgánicos. Las más destacadas fueron las memorias ferroeléctricas [42-45], las magnetoresistivas [46-48] y las memorias de cambio de fase [49-51]. Las memorias ferroeléctricas, para guardar un bit de información, usan el hecho de que un voltaje de polarización nulo, el material presenta dos estados distintos de polarización. Para las memorias magnetoresistivas existen un gran número de aproximaciones. Para el caso de aplicaciones de alta densidad, la aproximación que se basa en la unión túnel magnética, es la única que presenta características adecuadas con respecto a la señal y la resistencia de la celda. Por último, las memorias de cambio de fase están basadas en las transformaciones de fase reversibles que presentan los

materiales calcogénicos, entre un estado amorfo de resistencia alta y uno cristalino de baja resistencia.

Recientemente se ha desarrollado otro concepto basado en la deposición de Plata electroquímicamente activa, en una célula electroquímica. (Ver capítulo 4.3).

Además de conceptos de memorias basados en materiales inorgánicos, también se ha discutido la posibilidad de integrar materiales orgánicos en las memorias del futuro. Un ejemplo de ello lo constituyen las memorias de polímeros, éstas hacen uso de propiedades de materiales inorgánicos bulk, que puede ser bien conmutación resistiva o conmutación ferroeléctrica. Las memorias basadas en polímeros podrían abrir un camino hacia una clase de memorias que poseyeran una densidad comprendida entre las memorias semiconductoras de hoy en día y las de los discos duros, sin más que apilando varias capas unas encima de otras. Además se podría incluso prever una circuitería basada también en esta tecnología de polímeros, lo que abarataría los costes de producción tremendamente. (Un ejemplo de este tipo de materiales se ha estudiado en nuestro proyecto, ver el capítulo 4.2). Y, por último las propiedades de moléculas aisladas también se han estudiado para crear dispositivos de memorias. En este caso también se podría prever una completa integración de los dispositivos con dichas moléculas. Con este tipo de memorias también se ha trabajado en este proyecto. (Recogido en el capítulo 4.1). La principal ventaja de este tipo de memorias es que permitiría escalar la característica mínima (*feature size*) por debajo del límite de las memorias bulk (<10nm). En última instancia, se podría hasta trabajar con una única molécula, pero por razones referentes a la mecánica cuántica, parece más adecuado trabajar con conjuntos (*assembly*) de estas moléculas. Por ejemplo, características de 10nm x 10 nm recogerían unas 500 moléculas. Otra ventaja importante de este tipo de memorias sería que la variación estadística que se espera debería ser más baja que en las memorias de tipo bulk, ya que en estas últimas el tamaño de los dominios es bastante más grande (10-100nm<sup>2</sup> en las memorias bulk, mientras que en las moleculares es 0.2 nm<sup>2</sup>). Por otro lado, la

función eléctrica de este tipo de memorias es una función de la molécula, no un efecto bula o una función de la superficie, por tanto será más fácil de ajustar. En este tipo de memorias, se esperan también bajas tensiones de conmutación.

Este último tipo de memorias se han proyectado ya en el ITRS-Roadmap. A continuación se expone una tabla (Tabla 2) con las características principales. En la figura 2.1 se presenta un esquema de todos estos posibles nuevos conceptos de memorias no volátiles.

MEMORIAS MOLECULARES	Datos previstos	Datos experimentales
Tipo de dispositivo	Conmutador biestable	
Disponibilidad	>2010	
Elementos de celda	1T1R	
F inicial	45nm	40-150nm
Tamaño de celda	No se especifica	$9F^2 \approx 0.01 \mu m^2$
Tiempo de acceso	$\approx 10ns$	No se sabe
Tiempo de salvado	$\approx 10ns$	$\approx$ segundos
Tiempo de retención	1 mes	440 segundos
Ciclos de escritura/lectura	$>10^{15}$	$\approx 10^2$

*Tabla 2: Características principales previstas para las futuras Memorias Moleculares recogidos por el ITRS- Roadmap.*

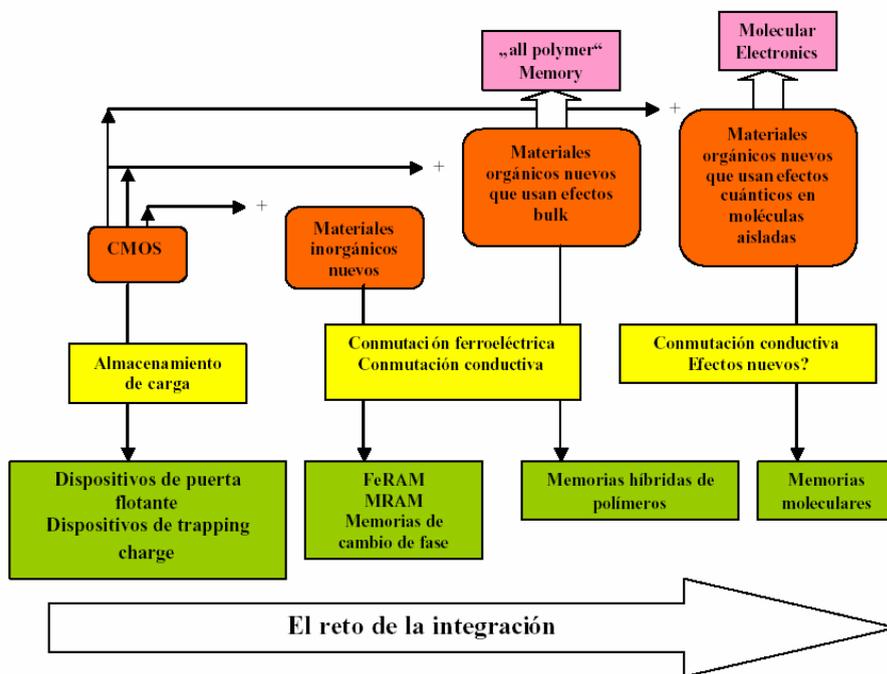


Figura 2.1: Esquema que recoge los principales conceptos y tendencias referentes a memorias no volátiles [52].

### **3. Microscopías de escaneo**

Uno de los puntos principales del boom de la nanociencia fue el desarrollo de los métodos de microscopía de escaneo. Por primera vez se pudieron comprobar propiedades como por ejemplo, forma, tamaño, difusión, conductividad, etc, de moléculas individuales sobre superficies. Los microscopios de efecto túnel (STM de Scanning Tunneling Microscope) [53-65] y de fuerza atómica (AFM de Atomic Force Microscope) [66, 67], así como otros instrumentos similares proporcionan una amplia cantidad de aplicaciones. Es importante hacer notar que las microscopías de escaneo han sido las primeras herramientas de test que han servido no solo para visualizar moléculas sino también para contactarlas e investigar sus propiedades en presencia de una corriente eléctrica e incluso para manipularlas. [68-74].

Mientras que en el AFM, las fuerzas mecánicas que hay entre una punta y una muestra cualquiera, colocadas a una distancia nanométrica, son el parámetro que el microscopio mide y utiliza en su realimentación, en el STM, el parámetro que se mide es la corriente túnel que existe entre punta y muestra necesariamente conductora.

A continuación se da una descripción más detallada sobre estos dos tipos de microscopios, por ser los elementos de caracterización principales que se han utilizado para la caracterización de los distintos materiales (tanto moleculares como no moleculares) dentro de esta tesis doctoral.

#### **3.1 Microscopio de efecto túnel**

La primera combinación con éxito de efecto túnel en el vacío junto con la capacidad de escaneo se consiguió por primera vez en los años 80 cuando en los laboratorios de IBM en Rüschlikon, Binnig, Rohrer, Gerber y Weibel inventaron el Microscopio de EfectoTúnel. A partir de ahora STM por su nombre en inglés, Scanning Tunneling Microscope. [53].

El primer STM que se diseñó incluía un escáner piezoeléctrico en forma de trípode y un andador (*walker*) piezoeléctrico que permitía la aproximación entre la muestra y la punta.

En la noche del 16 de Marzo de 1981, se logró obtener la primera curva logarítmica característica I-s, que demostraba la dependencia exponencial de la corriente túnel I con respecto a la separación entre muestra y punta, s. Este primer logro se obtuvo usando una punta de Tungsteno y una muestra de Platino. Este dato ha sido posteriormente identificado como el nacimiento del STM (Binnig y Rohrer, 1987).

Aunque, el punto clave del invento desarrollado por Binnig, Rohrer, Gerber y Weibel, fue cuando se obtuvo la primera imagen de la superficie 7x7 del Silicio (111) con resolución atómica; esto sucedió en Otoño de 1982. Esta primera imagen con STM de la estructura de una superficie bien definida hizo que el STM no solo fuera diferente a otros instrumentos de efecto túnel en vacío que habían sido desarrollados hasta el momento, sino superior. Quizás se debería considerar este hito como el verdadero nacimiento del STM.

La propiedad del STM que ha legado a ser la más importante es la capacidad que tiene este instrumento para resolver atómicamente la superficie de materiales conductores. La elevada resolución tanto lateral como vertical del STM hace que sea un microscopio excepcional.

Además, la capacidad de resolución atómica en espacio real que tiene, implica consecuencias importantes, como por ejemplo:

1.- Se pueden monitorizar y controlar a una escala atómica, estructuras superficiales, bien naturales o creadas artificialmente, por ejemplo con MBE (Molecular Beam Epitaxy),

2.- La punta puede posicionarse justo encima de una estructura atómica determinada, con precisión atómica, pudiendo realizar de esta manera una medida local. Esto es posible gracias a la capacidad de resolución atómica del microscopio.

3.- Con la capacidad de monitorizar estructuras en superficies con resolución atómica, junto con la posibilidad de posicionar la punta encima de

cualquier estructura seleccionada con precisión atómica se tiene la oportunidad de crear dispositivos de escala atómica.

A continuación se expone una tabla donde se comparan las resoluciones de diferentes microscopios que se utilizan hoy en día.

Tipo de Microscopio	Resolución (aprx)
Ojo humano	2,500,000 Å
Óptico (luz) (OML)	3000 Å
Láser confocal de escaneo (CLSM)	1000 Å
Escaneo de electrones (SEM)	10-50 Å
Transmisión de electrones (TEM)	2-5 Å, casi atómica
Microscopio de escaneo (SPM)	0.1 Å, atómica, & sub. atómica

Tabla 3: Comparación de la resolución de diferentes microscopios. Las resoluciones vienen dadas en Amstrong (Å),  $1\text{Å} = 10^{-10} m$ .

El principio de operación de un instrumento tan potente es sencillo y viene ilustrado en la figura 3.1.

Una punta de metal afilada se aproxima a una superficie conductora a una distancia menor de 1nm, aplicando a su vez una diferencia de potencial de

varios voltios entre ellas. De esta manera electrones de la muestra o de la punta, dependiendo de la polarización que se aplique, pueden fluir en modo de corriente túnel mecano-cuántica por el espacio que separa la punta de muestra, también llamado GAP, término proveniente del inglés. La corriente túnel que se genera, que viene a ser del orden de  $1\text{nA}$ , depende exponencialmente de la distancia del GAP entre punta y muestra, de modo que una variación de  $0.1\text{ nm}$  en el GAP, ocasiona una variación de la corriente en un factor  $\sim 10$ . Si regulamos el GAP de tal manera que la corriente permanezca constante mientras que la punta escanea la muestra, los perfiles adyacentes de la topografía de la superficie de la muestra se pueden recoger en una imagen generada vía ordenador.

A continuación se presentan los componentes del microscopio de efecto túnel así como los principios de medida y espectroscopia del mismo.

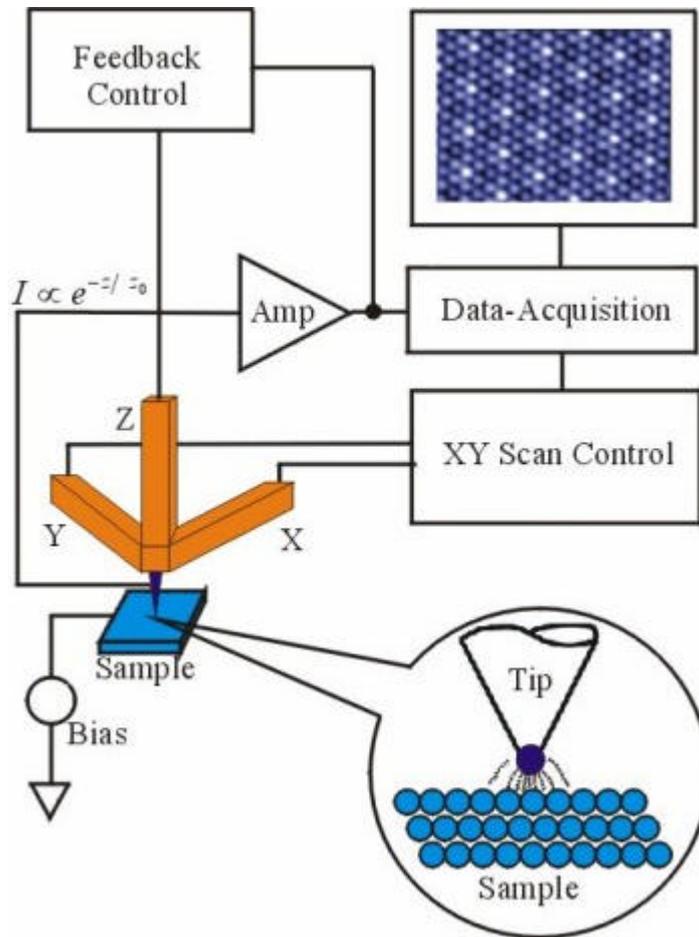


Figura 3.1: Elementos principales del Microscopio de Efecto Túnel

### 3.1.1 Componentes del Microscopio de Efecto Túnel

Para conseguir la resolución atómica, los componentes mecánicos y eléctricos del STM tienen que ser capaces de posicionar la punta a una distancia aproximada de 1nm de la muestra y además de poder controlar la punta con respecto a la muestra vertical y lateralmente, con una precisión

$< 0.01$  nm. Esta precisión requiere un sistema de antivibración mecánica en combinación con una circuitería que posea un ruido electrónico bajo (*low noise*). Se han desarrollado diferentes sistemas para poder lograr esta estabilidad mecánica, se ilustran a continuación en la figura 3.2 los elementos más comunes empleados.

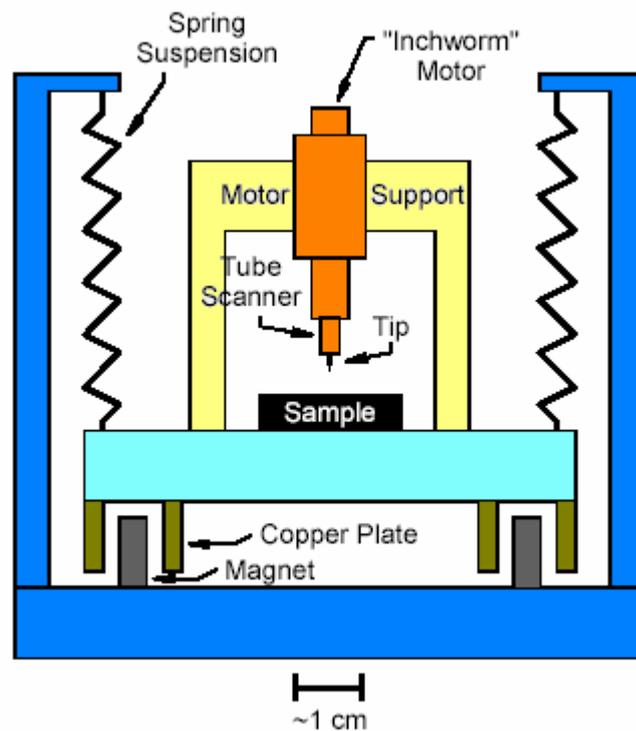


Figura 3.2: Elementos comunes en un STM. Están incluidos la punta montada en un scanner de tubo piezoeléctrico, el mecanismo de aproximación grueso (en este caso es un motor *inchworm*) y un sistema de aislamiento antivibraciones.

Un STM ha de incluir un mecanismo de aproximación a grosso modo, por ejemplo un motor *inchworm* como el que se muestra en la Figura 3.2, capaz de poner a la punta en rango túnel con la muestra. Una vez alcanzado el rango donde el efecto túnel es posible, un transductor de escaneo controla la posición tanto vertical como lateral de la punta con respecto a la muestra.

La muestra y la punta están montadas sobre un mismo armazón, para así minimizar el efecto de las posibles resonancias mecánicas. Un sistema de aislamiento antivibraciones, que a menudo se usa, consiste en un mecanismo de suspensión con muelles amortiguados magnéticamente, tal y como se aprecia en la figura 3.2 anterior, este es necesario para reducir la transmisión de vibraciones externas.

### **3.1.2 El Scanner**

El transductor de posición es el elemento central del STM, y está normalmente compuesto por un material cerámico piezoeléctrico PZT [ $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ]. Este material se expande o se contrae de manera aproximadamente lineal cuando se somete a una diferencia de potencial.

Los primeros STMs que se diseñaron tenían un trípode que constaba de tres barras ortogonales que controlaban los movimientos en las tres dimensiones, hoy en día, es más común usar la geometría de un tubo, debido a su rigidez. A continuación se muestra en la figura 3.3 un diseño típico de scanner de tipo tubo.

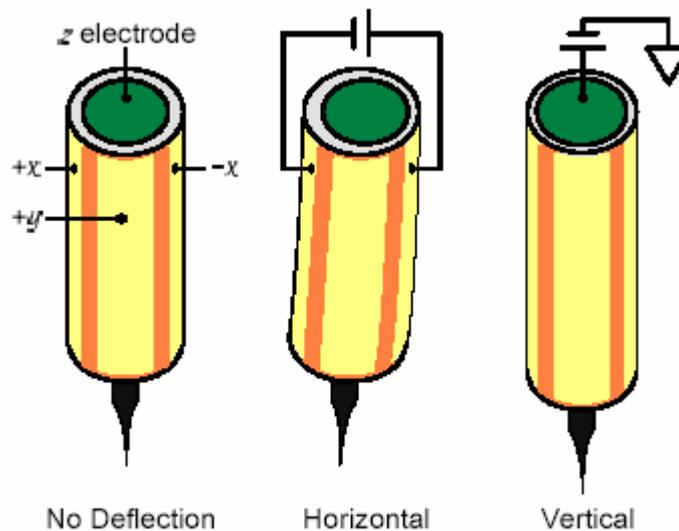


Figura 3.3: Operación de un scanner piezoeléctrico con forma de tubo. El electrodo externo está dividido en cuatro cuadrantes encargados de los movimientos horizontales y el electrodo interno se ocupa de los movimientos verticales. Cuando se aplica un voltaje entre dos electrodos externos ocurre una deflexión horizontal y cuando el voltaje se aplica al electrodo interno con respecto a los otros cuadrantes del electrodo externo, sucede una deflexión vertical.

Un tubo delgado de PZT revestido con un metal tanto en su parte interior como en la exterior, la cual está dividida por regiones delgadas no metálicas, en cuatro cuadrantes iguales. La parte interior del tubo se utiliza como electrodo para los desplazamientos verticales ( $z$ ), mientras que las diferentes partes del electrodo externo se usan para los desplazamientos laterales ( $x$  e  $y$ ). En esta geometría, si se aplica un voltaje entre el electrodo interior y el exterior, se obtiene un cambio de longitud del tubo. Y si se aplican voltajes opuestos a dos partes distintas del electrodo exterior, se ocasionará una contracción del tubo por una parte y una expansión por otra, causándose de esta manera un

desplazamiento lateral. Por ejemplo, un tubo comercial de PZT de 15mm de longitud, 2.5mm de radio y 0.75mm de grosor, que se pueda someter desde -150V hasta 150V, proporcionará un rango de escaneo máximo vertical de 1.0 *mm* y de 2.8 *mm* lateral.

### 3.1.3 La aproximación a grosso modo

La separación entre punta y superficie se puede reducir hasta 0.1mm con medios ópticos. El requerimiento básico de esta aproximación a grosso modo es que el GAP que quede después de la primera aproximación sea tal que pueda ir reduciéndose en pasos que sean más pequeños que el rango de deflexión z del piezo-tubo. De esta manera se podrá dar un paso de aproximación entre punta y muestra con el piezo-tubo totalmente retraído, seguido por una expansión controlada del mismo hacia la superficie (buscando el contacto túnel), sin estrellar la punta con la superficie. Se han desarrollado muchas técnicas para implementar esto, una de las más extendidas es el uso de un motor “inchworm”. Ver la figura 3.4.

Un motor *inchworm* consta de un eje que está sujeto a un piezo-tubo por medio de dos pinzas de un material que también es piezoeléctrico. Si el tubo exterior está fijado en un punto, entonces el eje irá avanzando muy poco a poco gracias a una secuencia de estiramiento y encogimiento de las piezo-pinzas, ya que éstas al estirarse y encogerse van empujando despacio al eje. Por simplicidad, lo que se hace es que se montan tanto la punta como el scanner tipo tubo justo debajo del eje *inchworm*, tal y como se ilustra en la figura 3.4.

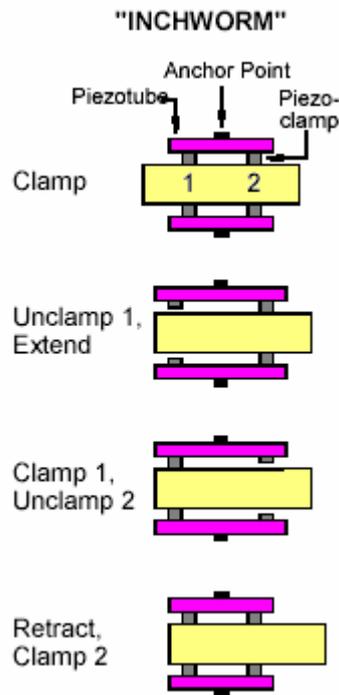


Figura 3.4: Principio de operación de una técnica de aproximación muy empleada, un motor inchworm utiliza un piezo-tubo y una piezo-pinza para mover un eje con una serie continuada de extensiones y retracciones de las piezo-pinzas.

### 3.1.4 Aislamiento antivibraciones

La amplitud de las vibraciones que pueda haber entre muestra y punta tienen que ser reducidas al mínimo posible para poder obtener una resolución óptima. Para tener una resolución a escala atómica, el ruido ha de ser menor de 0.01 nm dentro de la respuesta en frecuencia del sistema de control de la corriente túnel, que tiene un valor típico de 10 KHz. Teniendo en cuenta que la amplitud de vibración del suelo y otros ruidos acústicos de esta frecuencia, normalmente están comprendidos entre 0.1 y 1  $\mu\text{m}$ , esta condición para el ruido es un reto. La transmisión de estas vibraciones se puede reducir haciendo que los componentes del STM sean lo más rígidos posible, en particular, aquellos

que se encuentran en el lazo de realimentación mecánico que hay entre punta y muestra, así como montando el scanner y la muestra encima de una tabla aislante a las vibraciones. Hay dos soluciones básicas para el problema de las vibraciones, la primera consiste en suspender toda la construcción de uno o más muelles cuya frecuencia de resonancia sea de unos cuantos Hz máximo. Normalmente se añade también un amortiguamiento externo, compuesto por imanes permanentes que cuelgan de placas de cobre, tal y como viene representado en la figura 3.4. Esta forma de amortiguamiento funciona inhibiendo electromagnéticamente el movimiento relativo entre los imanes y las placas de metal.

La segunda solución con respecto al aislamiento antivibraciones consiste en montar todo el instrumento en una pila de placas metálicas pesadas y separadas entre si por goma. Esta segunda solución es más fácil de implementar pero menos efectiva que la primera.

### **3.1.5 Electrónica de control**

Los elementos esenciales de la electrónica de control son los siguientes: un amplificador de corriente, un sistema de control de realimentación (feedback), un sistema de control de posición, que incluya convertidores digitales-analógicos (DAC) así como convertidores analógicos-digitales (ADC), amplificadores de alto voltaje para controlar el scanner y un ordenador para controlar todo el sistema y para mostrar las imágenes. (Ver figura 3.5).

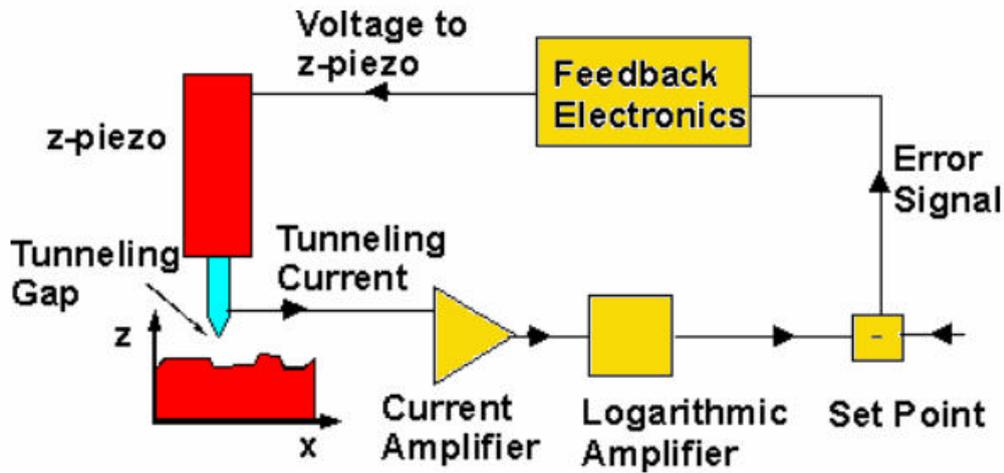


Figura 3.5: La corriente túnel se convierte a voltaje por medio de un amplificador de corriente. A continuación la señal se procesa por un amplificador logarítmico para conseguir una respuesta lineal con respecto a la distancia túnel (tunneling GAP) entre punta y muestra (la corriente es exponencialmente dependiente de la distancia GAP). La salida del amplificador logarítmico se compara con un voltaje predeterminado que se usa como corriente de referencia. Entonces, la señal error que resulta entra en sistema de feedback, el cuál aplica un voltaje al piezo Z para hacer que la diferencia entre la corriente set point y la corriente túnel sea lo mínima posible.

La corriente túnel típica está comprendida en un rango que va desde 0.1nA a los 10nA, para mantenerla constante mediante la realimentación, se convierte a un voltaje y se compara con uno de referencia que normalmente es de  $\sim 1V$ . Para ello se requiere un amplificador de corriente a voltaje con una ganancia comprendida entre  $10^8$  y  $10^{10}$  V/A y un ruido menor de 10pA.

Como la corriente varía exponencialmente con respecto al GAP túnel, se usan normalmente amplificadores logarítmicos con el objeto de convertir la corriente a voltaje y a la vez linealizar la respuesta del sistema. Se usan también feedback integrales y/o proporcionales que generan voltajes que controlan la altura de la punta sobre la muestra. La señal error representa la topografía de la

superficie, por ello, se manda a un convertidor analógico digital (ADC) para guardarla y monitorizarla.

La función principal del sistema de control de posición es convertir las señales de bajo voltaje del convertidor digital analógico DAC, generadas por el ordenador, en señales apropiadas para el control del scanner de posición. Para recoger una imagen de la topografía de la muestra, la punta escanea en un sentido y en otro un área determinada de la muestra mientras se va recogiendo periódicamente la altura de la punta. El resultado es una matriz bidimensional de valores, los cuales pueden ser representados en una imagen.

### **3.1.6 La preparación de la punta**

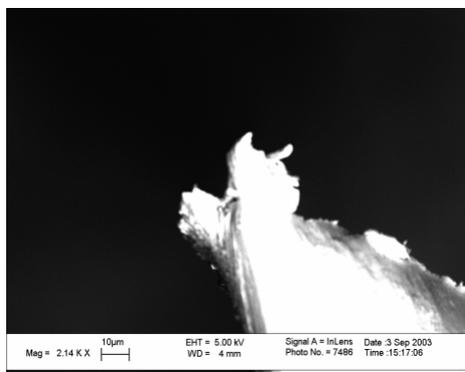
La punta túnel es el elemento más crítico de un STM, ya que al final es la que determina la resolución y la calidad de la imagen en general. Tanto su forma como el tipo de átomos del ápice de la misma afectan a la imagen. En el caso ideal, el efecto túnel ocurre en un átomo situado justo en el ápice de una punta metálica muy afilada. Conforme aumenta el número de átomos en el ápice, decrece la resolución, aunque resolución atómica podemos obtener incluso con un cúmulo de unos cuantos átomos. Si la superficie que se va a estudiar es muy poco rugosa (a escala nanométrica), entonces sólo es importante el ápice de la punta, ya que solo los átomos cercanos al final de la misma son los que contribuyen al efecto túnel. Sin embargo, si las superficies son rugosas, la imagen de la topografía que se obtiene es una convolución de la topografía de la muestra junto con la forma de la punta. Al depender la corriente túnel no solo del GAP sino también de la estructura electrónica de la punta (ver punto 3.1.7), un cúmulo de átomos no metálicos en el ápice, puede afectar también a la imagen.

Los materiales más usados para las puntas son hilos de Tungsteno y Platino/Iridio y existen varios métodos de preparación de las mismas [75-82].

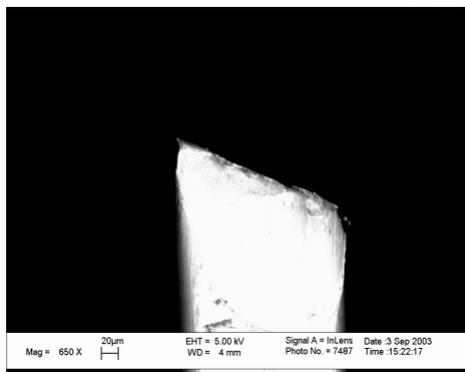
En la figura 3.6 se presentan imágenes tomadas con microscopio de escaneo de electrones de diferentes tipos de puntas que se han utilizado en el transcurso de esta tesis doctoral.

Estudio y caracterización con microscopías de escaneo de nano-materiales  
empleables en nuevas arquitecturas para memorias.

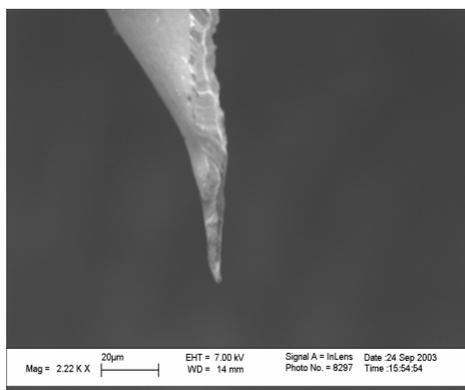
a)



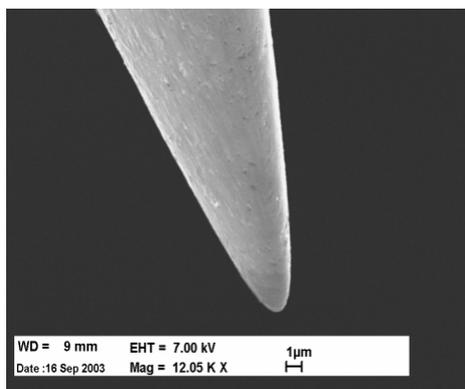
b)



c)

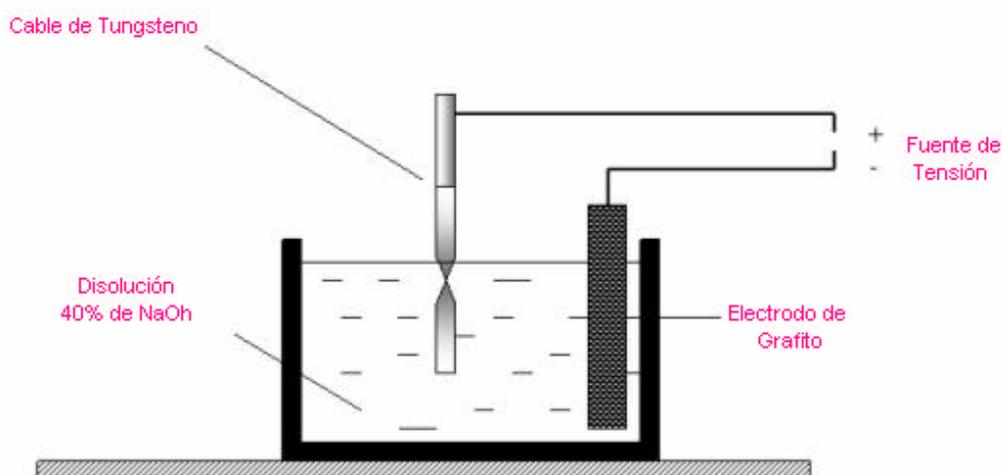


d)



*Figura 3.6: Imágenes con el microscopio de escaneo de electrones (SEM) de cuatro puntas hechas por procedimientos diferentes. a) Cable comercial de Pt/Ir cortado diagonalmente con alicates. Cuando este es el procedimiento de corte del cable, se obtienen normalmente más de una punta, aunque éstas son muy afiladas. El que se obtenga más de una punta no es un inconveniente mientras que una de ellas sea más larga que las demás, ya que será la que establezca el contacto túnel con la muestra. b) Cable comercial de Pt/Ir cortado diagonalmente con unas tijeras. A diferencia de cortar el cable con alicates, las tijeras no desgarran el material, produciendo de esta manera un corte en el cable que no tiene forma de punta. c) Punta de Pt/Ir cortada mecánicamente comercial. Aquí vemos que la punta es única y afilada. d) Cable de Tungsteno grabado con NaOH. Con este método se obtienen puntas únicas, pero no tan afiladas como cuando se cortan mecánicamente puesto que el Tungsteno se oxida muy rápidamente.*

A lo largo de esta tesis doctoral las puntas que se han utilizado son normalmente o comerciales de Pt/Ir cortadas mecánicamente o bien grabadas con NaOH, mediante un mecanismo que se desarrolló en Infineon Technologies especial para esta funcionalidad. Éste viene representado en la figura 3.7.



*Figura 3.7: Dispositivo que se diseñó para grabar puntas de Tungsteno. Se trata de un grabado electroquímico. Cuando se pasa una corriente a través de una disolución de NaOH, actuando el electrodo de grafito como positivo y el cable de tungsteno como negativo. La parte que está sumergida en la disolución de éste último acaba por caerse, dejando así una punta afilada en el otro extremo que está en el aire. En ese momento ha de cerrarse la fuente de tensión. [83, 84].*

### **3.1.7 Principios para tomar imágenes y espectroscopia**

La resolución inherente del STM es una consecuencia directa del efecto mecánico cuántico túnel que se da entre la muestra y la punta. Esta corriente depende tanto de la anchura y de la altura de la barrera túnel como de la estructura electrónica de la punta y de la muestra. (Ver figura 3.8).

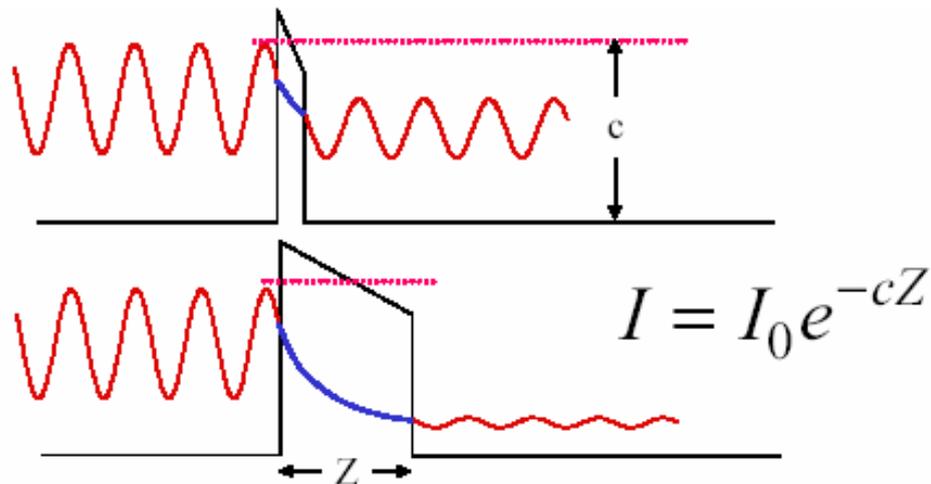


Figura 3.8: Si un electrón alcanza una barrera de potencial, la probabilidad de que penetre la misma, decrece exponencialmente con el grosor y con la altura de la barrera.

Midiendo la interdependencia de varios parámetros que influyen en el efecto túnel, tales como el voltaje Bias, la corriente túnel y el GAP túnel, podemos obtener imágenes y espectros de una variedad de propiedades electrónicas además de la topografía de la muestra.

A continuación se presenta una visión general sobre los aspectos físicos esenciales de los procesos hasta ahora mencionados.

### 3.1.8 La Física del efecto túnel

En la figura 3.9 se ilustra un diagrama de energía potencial idealizado de electrones situados en una muestra metálica y en una punta también metálica separados entre sí por una distancia  $s$ , y con funciones trabajo  $f_s$  y  $f_t$  respectivamente, así como un potencial  $V$  aplicado entre punta y muestra. Atendiendo a un planteamiento clásico, la función de trabajo, que es la energía

necesaria para mover un electrón que esté situado en el nivel de Fermi ( $E_f$ ) de la superficie hasta el nivel de vacío, evita que haya un transporte de electrones entre dos electrodos. Sin embargo desde el punto de la mecánica cuántica, el fenómeno túnel puede darse debido al solapamiento de las funciones de onda de los electrones que están próximos al GAP. Tratando a la barrera de potencial como un trapecoide, la probabilidad de que un electrón situado en la punta, con una energía  $E$  con respecto a  $E_f'$  (que es el nivel de Fermi de la punta) tunelee hasta la superficie, se puede aproximar por la siguiente expresión:

$$T \approx \exp \left\{ -2s \left[ \frac{2m}{\hbar^2} \left( \bar{f} - E - \frac{eV}{2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \right\},$$

Donde  $\bar{f}$  es la función de trabajo media entre punta y muestra,  $m$  es la masa del electrón,  $e$  es la carga del electrón y  $\hbar$  es la constante de Planck. Para voltajes de polarización pequeños, la probabilidad de que electrones de la punta cercanos al nivel de Fermi tuneleen, se puede aproximar por:

$$T(s) \approx \exp(-2ks),$$

Siendo  $k$  la constante de caída del vacío y  $(2m\bar{f}/\hbar^2)^{\frac{1}{2}}$  es aproximadamente  $10 \text{ nm}^{-1}$  para funciones de trabajo típicas.

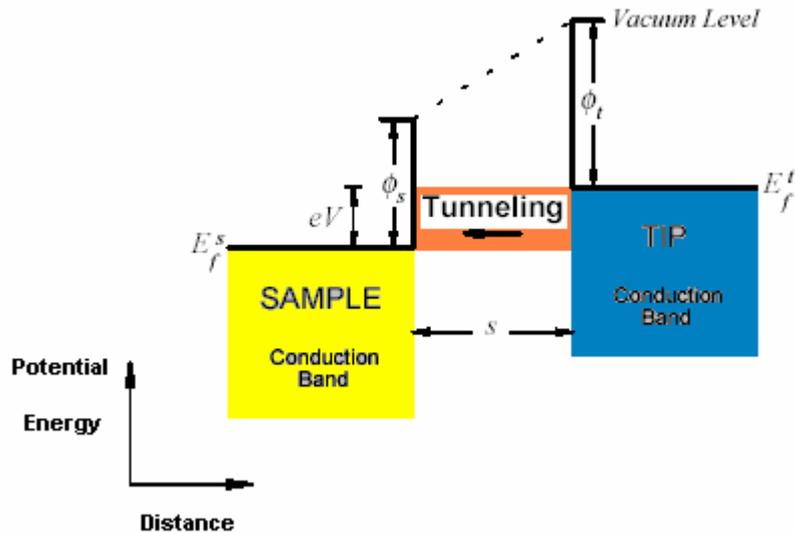


Figura 3.9: Representación del efecto túnel mecánico cuántico entre una punta de metal y una superficie de metal separadas por una distancia  $s$ . La barrera de potencial túnel viene determinada por las funciones trabajo de la superficie y de la punta,  $\phi_s$  y  $\phi_t$ , respectivamente, así como por el potencial aplicado entre las dos,  $V$ . Para el caso representado en la figura, la superficie tiene un potencial positivo con respecto a la punta, por eso, los electrones situados en bandas por debajo del nivel de Fermi de la punta fluyen, o tunelean, hasta las bandas situadas por encima del nivel de Fermi de la superficie.

### 3.1.9 Densidad de estados

La corriente túnel neta depende del número total de estados electrónicos, tanto de la muestra como de la punta, los cuales se solapan dentro del rango de energías en el cual puede darse el fenómeno de túnel. Ver la representación en la figura 3.10.

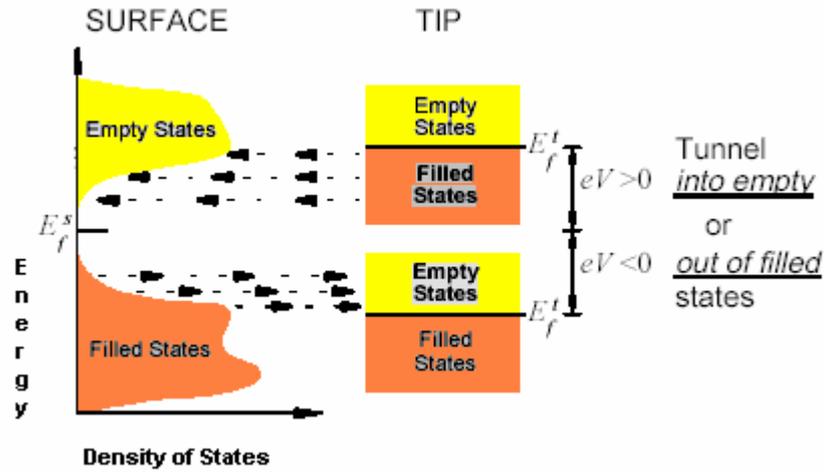


Figura 3.10: Esquema del papel que juegan la densidad de estados cercanos al nivel de Fermi  $E_f$  en el proceso túnel, en la superficie de un semiconductor.

Cuando se aplica un potencial positivo a la muestra (o al contrario, un potencial negativo a la punta), los electrones que están en los estados ocupados de la punta pueden tunear elásticamente a los estados vacíos con energía equivalente de la banda de conducción de la muestra. De igual manera, un voltaje positivo aplicado a la muestra, haría que los electrones que ocupan los estados ocupados en la superficie tuneen hasta los estados vacíos de la punta. La probabilidad de que este efecto túnel se lleve a cabo viene dado por la expresión siguiente:

$$I \propto \int_{-eV}^0 r_t(E) r_s(eV + E) T(E, eV) dE,$$

Donde  $r_s$  y  $r_t$  son la densidad de estados dependientes de la energía de la muestra y de la punta respectivamente. Para metales (incluye por tanto a la

punta),  $r$  es aproximadamente constante cerca del nivel de Fermi, con estados uniformemente ocupados por debajo de  $E_f$ , y vacíos por encima. En superficies semiconductoras  $r$  puede ser fuertemente dependiente de la energía (incluyendo también posibles energías cercanas a cero), por eso la dependencia del voltaje es la que más predomina.

### 3.1.10 Modos de imagen

El primer modo operacional del STM es el modo corriente constante, donde la distancia punta-muestra se mantiene invariable mientras que se escanea la superficie, obteniéndose una corriente túnel constante. Cuando el fenómeno túnel ocurre desde la muestra hasta la punta, el resultado es una imagen topográfica de estados ocupados, sin embargo si el fenómeno túnel ocurre desde la punta hasta la muestra, la imagen topográfica que se obtiene corresponde a estados vacíos.

En una superficie cristalina perfecta, la corrugación de la topografía de un átomo a otro (es decir, la altura de pico a valle) está comprendida normalmente entre 0.001 hasta 0.01 nm para metales y entre 0.01 nm y 0.1 nm en semiconductores. Si la densidad de estados es uniforme en la superficie y están modulados sólo por la posición donde se encuentran los átomos (como ocurre normalmente en el caso de los metales), la topografía representará un contorno de la altura constante de la punta sobre la superficie de átomos. Sin embargo, lo que pasa con frecuencia es que  $r_s(E)$  varía en la superficie de átomo a átomo, entonces, a ciertas energías puede ocurrir que haya un máximo que no corresponda con el centro de un átomo. En estos casos las imágenes serán diferentes en apariencia para voltajes de polarización diferentes (los máximos van cambiando de posición), haciendo que la interpretación de la imagen sea difícil.

Un principio importante para el STM es: Las medidas de topografía en modo corriente constante son las más adecuadas para medir superficies que tengan una densidad de estados constante, superficies que normalmente son dependientes de la polarización y pueden no estar correlacionadas con la posición de los átomos de la superficie. Este principio revela a su vez una limitación del STM, y es que éste no es sensitivo a la identidad química de los átomos de la superficie. Afortunadamente, combinado imágenes topográficas con información espectroscópica, junto con otras técnicas de caracterización de superficies, es posible llegar a obtener la composición química de la superficie. Además, estas limitaciones afectan principalmente a los estudios con resolución atómica de superficies monocristalinas, no siendo los más adecuados cuando la topografía a escala nanométrica es de principal interés en el estudio.

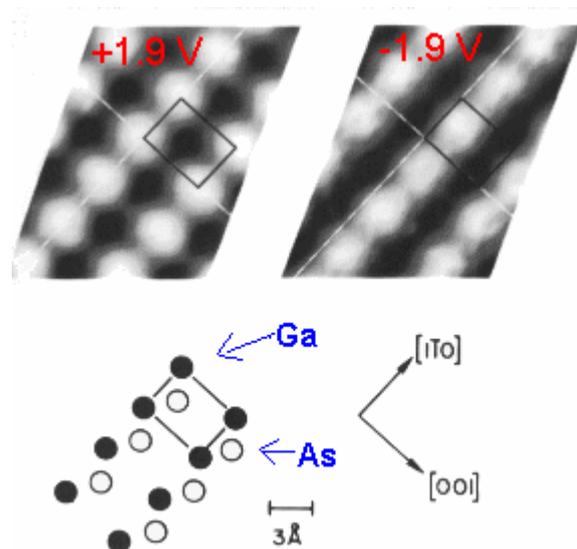


Figura 3.11: De acuerdo con la regla de reparto de electrones, los tres enlaces covalentes dativos del Galio están vacíos, mientras que los tres del arsenio están totalmente ocupados, es decir, la densidad de carga de estados ocupados está preferencialmente localizada alrededor del As, mientras que la densidad de estados desocupados está preferencialmente alrededor del Galio.

*A un voltaje Bias de +1.9V, la imagen que se resuelve corresponderá a los átomos de Galio, mientras que con una polarización de -1.9 V resolveremos los átomos de Arsenio.*

*Imagen (Feenstra and Stroscio, Phys. Rev. Lett. 59 2173 (1987)).*

Un Segundo método de adquisición de imágenes con STM se conoce como imagen de corriente o imagen a altura constante. En este modo las imágenes se adquieren recogiendo la corriente túnel mientras que la punta va recorriendo la muestra a una altura constante. El resultado es una imagen de la variación de la densidad de estados integrados a una altura determinada y fija por encima de los átomos de la superficie. Este método se puede utilizar sólo sobre superficies que sean muy planas, donde la rugosidad sea menor que la distancia GAP túnel, pero tiene como ventaja que es un método muy rápido, ya que el feedback que se necesita es mínimo.

Otro modo estándar de adquisición de imágenes es el llamado Imagen MultiBias, en el que se graban múltiples topografías a corriente constante simultáneamente con diferentes voltajes de polarización. Este tipo de imágenes, normalmente tomadas repitiendo cada línea de escaneo a un voltaje de polarización diferente y luego avanzando a la siguiente línea, revela la dependencia espacial y energética de la densidad de estados integrados con respecto a la polarización y es a menudo útil a la hora de interpretar figuras atómicas.

### **3.1.11 Espectroscopía túnel**

Si medimos la dependencia que existe entre la corriente túnel en el GAP punta-muestra y el voltaje de polarización, se pueden obtener datos espectrales que contienen información sobre la función trabajo o sobre la densidad de estados de la superficie. Además, debido a que el fenómeno túnel solo ocurre en un área de la superficie  $<1\text{nm}^2$ , este espectro revela esas propiedades en una escala atómica. La función de trabajo media se puede obtener midiendo la

corriente túnel  $I$  con respecto a la distancia  $s$  a un valor  $V$  fijo, de la siguiente manera:

$$\bar{f} \approx \frac{\hbar^2}{8m} \left( \frac{d \ln I}{ds} \right)^2.$$

Las medidas  $I$ - $s$ , pueden hacerse periódicamente sobre la superficie para crear una imagen de la función trabajo media.

La espectroscopia túnel se refiere normalmente a un segundo tipo de medida: la dependencia de  $I$  con respecto a  $V$  a una determinada distancia  $s$  fija. Esta medida se hace normalmente invalidando el feedback y midiendo a su vez la corriente túnel  $I$ . El espectro  $I$ - $V$  revela rasgos de la densidad de estados local en la superficie. Siendo la probabilidad de que se de el efecto túnel dependiente de  $V$ , puede pasar que esta forma de medir esconda rasgos del espectro que estén asociados a la variación de la densidad de estados, por eso, a menudo, para evitar esto, lo que se hace es representar la conductividad diferencial,  $dI/dV$ , en vez de  $I$ . Omitiendo cualquier posible influencia de la densidad de estados de la punta tendremos:

$$dI/dV \propto \mathbf{r}_s(eV)T(eV).$$

Los efectos del factor  $T(eV)$  se pueden compensar posteriormente normalizando  $dI/dV$  con la conductancia total,  $I/V$ , de esta manera se revela de manera más clara los rasgos asociados a la densidad de estados de la superficie:

$$\frac{dI/dV}{I/V} \propto \mathbf{r}_s(eV).$$

Tomar el espectro  $I$ - $V$  se puede hacer en cualquier punto de la imagen de la topografía para crear un set de imágenes topográficas que muestran la variación de la densidad de estados en función del voltaje de polarización.

### **3.2 Microscopio de Fuerza atómica**

Como ya hemos dicho anteriormente, en el microscopio de fuerza atómica (AFM) las fuerzas mecánicas que hay entre una punta y una muestra cualquiera, colocadas a una distancia nanométrica, son el parámetro que el microscopio mide y utiliza en su realimentación. Se trata de un instrumento muy versátil y extremadamente preciso para estudiar estructuras y medir las fuerzas superficiales sobre una muestra del material.

La información sobre la superficie bajo examen se recoge a través de una punta muy delgada (pocas decenas de micrones) montada en el extremo de una varilla elástica. Esta última consiste, por lo general, de uno o varios haces de fibras de Nitruro de Silicio o de Silicio metálico cuya longitud varía entre 100 y 500 micrómetros (0,1 a 0,5 mm), con un espesor entre 0,5 y 5 micrómetros. La punta sensible transmite la fuerza que se ejerce entre la misma y los átomos o moléculas de la superficie de la muestra cuando aquélla se mueve hacia arriba y hacia abajo sobre ésta última, detectando su rugosidad, y este movimiento puede ser medido con extrema precisión por medio de, por ejemplo, un haz láser reflejado por un espejo pequeño colocado sobre la punta y recogido por un elemento sensible (fotodiodo). Los datos procesados permiten reconstruir la estructura superficial en la dirección vertical,  $z$ . Una pequeña unidad que contiene un cristal piezoeléctrico, del tipo de las antiguas cápsulas con la púa de los tocadiscos, permite detectar la estructura horizontal de la superficie, en función de las ordenadas  $x$  e  $y$ . Se puede obtener así, con resolución nanométrica, la topografía de una muestra en una escala que varía desde 100 hasta 150.000 nm (0,15 mm), pudiéndose lograr resoluciones del orden de 1 nm. Las figuras 3.11 y 3.12 que recogen esquemas de los principales elementos que componen un AFM y del escaneo sobre una muestra.

Estudio y caracterización con microscopías de escaneo de nano-materiales empleables en nuevas arquitecturas para memorias.

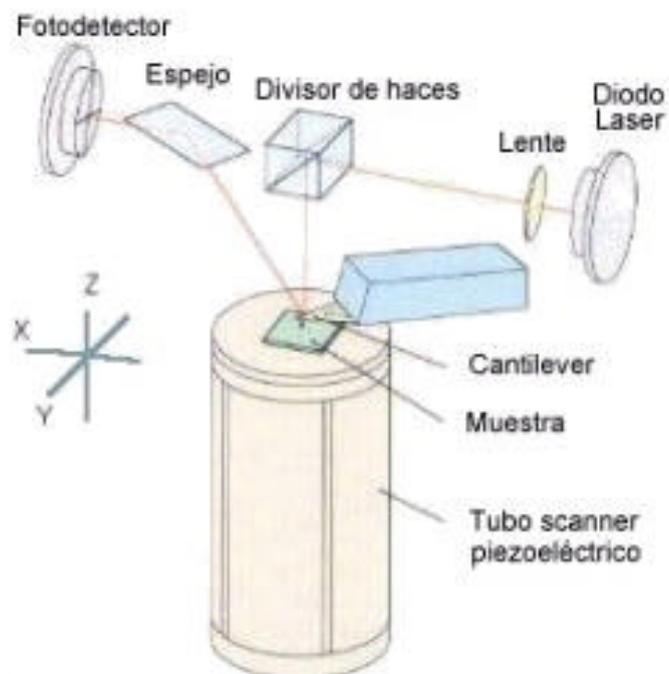


Figura 3.12: Esquema de los elementos principales que componen un microscopio de fuerza atómica.

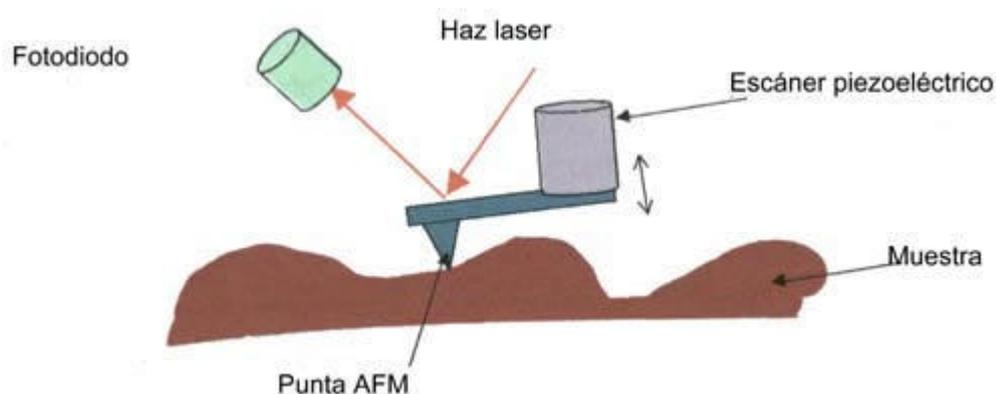


Figura 3.14: Esquema que representa a la punta del AFM escaneando sobre una muestra. Esta punta está fija a una varilla elástica. Sobre esta varilla incide un haz láser que se refleja en un fotodiodo. Cuando la punta sigue la superficie de la muestra, la varilla se mueve y esto hace que el reflejo del haz láser dibuje este movimiento en el fotodiodo. Esta información se utiliza después para transformarse en un dibujo de la topografía de la muestra.

El AFM puede trabajar en aire, bajo vacío y en medio líquido (para muestras biológicas), y analizar tanto materiales aislantes como conductores de la electricidad. Generalmente puede trabajar en tres modos: *contact mode*, *non-contact mode* y *tapping mode*. En el *contact mode* la punta está en contacto con la muestra. Este método es en principio el único con el que se pueden obtener imágenes con resolución atómica, además es el más adecuado cuando las muestras presentan una superficie irregular, sobre todo verticalmente. Por el contrario, las fuerzas normales a la interacción punta-muestra pueden llegar a ser muy altas debido a fuerzas de capilaridad que aparecen procedente de la capa adsorbida de vapor de agua que existe en la superficie de la muestra.

En el *non-contact mode* la punta de la varilla elástica se mantiene a una distancia pequeña de la muestra (entre 5nm y 15nm). La varilla elástica empieza a oscilar y cuando se aproxima a la muestra, la frecuencia de vibración de la misma varía como consecuencia de la fuerzas de atracción entre punta y muestra. La imagen resultante es una reconstrucción de esta variación en la

frecuencia de oscilación. En este modo, si bien se evitan daños a la muestra debido a la adherencia entre la punta y la superficie, se tiene una resolución menor respecto a los otros dos modos. Finalmente, en el *tapping mode* la varilla se mantiene en oscilación, y la punta está en contacto en forma intermitente con la superficie, lo que permite tener una información topográfica de alta resolución en el caso de muestras blandas o adhesivas. En este caso la varilla se pone a oscilar a su frecuencia de resonancia, que suele estar comprendida entre los 50KHz y los 400KHz. La punta toca a la muestra intermitentemente. El parámetro que se mide es la amortiguación que sufre la amplitud de vibración cuando la punta toca la superficie de la muestra.

Dentro de la microscopía de fuerza atómica en modo contacto, existe un modo llamado microscopio de fuerza atómica conductivo (c-AFM) [85, 86], que se ha utilizado también para la caracterización de las muestras a lo largo de este trabajo de investigación.

Con este modo, una punta conductora en contacto con la muestra escanea la superficie. La topografía de la imagen se formará a partir de la información que se obtiene de las variaciones de la fuerza entre punta y muestra. Pero en este caso, además de medirse esta variación de la fuerza, también se obtiene información sobre la corriente. Para ello habrá que someter a una diferencia de tensión a la punta con respecto a la muestra.

En este modo de medida, c-AFM, existen principalmente dos tipos de medidas. La medida de la corriente bajo tensión constante y la medida espectroscópica I-V (corriente-tensión). En la primera, se escanea la superficie de la muestra a una tensión constante, de manera, que además de proporcionar una imagen de la topografía, también proporciona una imagen de la corriente túnel que se ejerce entre punta y muestra en toda la zona de la muestra que se está escaneando. La ventaja de esta medida es que el dibujo de la topografía está correlacionado con el de la corriente túnel y se pueden estudiar por tanto los dos juntos. Con la medida de la espectroscopia IV, se obtiene la curva de la corriente cuando la tensión varía, esto es la característica I-V de un determinado punto de la muestra en el que se haya detenido la punta para hacer esta medida.

En este modo se pueden variar tanto el rango de tensión que se quiere aplicar entre punta y muestra, así como la velocidad de la rampa de tensión.

Con todos estos modos, además de obtener una imagen de la topografía de la superficie de la muestra, es posible obtener, al mismo tiempo y en escala nanométrica, un mapa cualitativo de la fricción, de la dureza y de la adhesión, informaciones complementarias que completan la imagen topográfica (por ejemplo, individualizando los distintos componentes en un material compuesto o la presencia de contaminantes en su superficie). Modelando adecuadamente los fenómenos de fricción, dureza y adhesión en escala micrométrica y nanométrica, y caracterizando las propiedades mecánicas de la varilla, resulta posible obtener una información cuantitativa sobre estos fenómenos. Ello puede ser útil, por ejemplo, para estudiar el estado de una pieza mecánica antes y después de su uso, poniendo en evidencia los fenómenos incipientes de desgaste que ha experimentado.

También resulta posible reconstruir el mapa de las propiedades magnéticas de la muestra, lo que encuentra aplicación en los dispositivos magnéticos para el almacenamiento de datos. Más información acerca de los modos de medida, se encuentran en las referencia [87].

## **4 Resultados experimentales**

### **4.1 Proyecto MOLEcular MEMory. Descripción y resultados**

Tal y como se ha dicho en el apartado introducción a la nanotecnología en el capítulo 1.1, la fabricación de estructuras de dimensiones nanométricas está siendo, desde hace unos años, uno de los temas que más interés despierta en la investigación. Este interés se potencia también con la demanda continua que existe de elementos conmutadores (diodos, transistores) y elementos de memoria cada vez más escalados.

En la tecnología de semiconductores de hoy en día, la fabricación de elementos electrónicos cada vez más pequeños se hace mediante la aproximación llamada “*top-down*”, que consiste en fabricar elementos eléctricos y ópticos mediante la estructuración de materiales semiconductores (normalmente cristalinos). Pero con esta continua miniaturización llega un momento en el que las técnicas de estructuración que hasta ahora están siendo utilizadas (la litografía óptica, por ejemplo), llegan a su límite de aplicación.

Paralelamente a este planteamiento aparece la aproximación “*bottom up*”, que se establece como una manera conceptualmente diferente de evitar las limitaciones de la aproximación anterior. Con este concepto se pretenden fabricar arquitecturas periódicas hechas de moléculas de escala nanométrica. Arquitecturas que no eran posibles de fabricar con la tecnología actual.

La meta principal de esta parte del proyecto, llamada MOLMEM, proveniente de *Molecular Memory*, es, desarrollar elementos conmutadores y de memoria basados en unidades moleculares, así como investigar su posible uso dentro de circuitos integrados. A largo plazo, se pretenden realizar elementos de memoria nuevos, cuya funcionalidad esté basada en cambios de resistencia en estructuras de escala nanométrica. Se han propuestos dos caminos para llevar a cabo este fin, la ruta inorgánica, que usa nanoestructuras autoorganizadas

sintetizadas a partir de moléculas metalorgánicas y la ruta orgánica, la cual tendrá como finalidad el diseño, la síntesis y la integración de combinaciones de elementos moleculares, con resultados del orden supramolecular. Además de investigar la disponibilidad de los sistemas moleculares que se van a utilizar, también serán cuestiones importantes a tener en cuenta, la estabilidad y la posibilidad de integración de los mismos.

Este proyecto MOLMEM está financiado por el Ministerio de Formación e Investigación alemán (número de beca 13N8361). Es una cooperación entre dos institutos de investigación: Instituto de Investigación de Karlsruhe e instituto de Investigación de Jülich, junto con la empresa Infineon Technologies en Munich.

La caracterización de los materiales relacionados con este proyecto MOLMEM se lleva a cabo dentro de esta Tesis Doctoral, junto con otros dos tipos de materiales, que también se presentan en los siguientes capítulos: los dispositivos basados en el polímero Rosa de Bengal, recogido en el capítulo 4.2 y los elementos de memoria iónicos de estado sólido, capítulo 4.3.

En el Instituto de Investigación de Karlsruhe se investigarán tipos de moléculas adecuadas para la formación de capas que posean nuevas características de transporte de carga, se sintetizarán y se caracterizarán. La caracterización se efectuará en moléculas aisladas, gracias al experimento de la “*break junction*”, con el cual se puede conseguir aislar una sola molécula entre dos electrodos de oro y medir después la característica eléctrica de la misma [88-91].

En el Instituto de Investigación de Jülich se estudiarán también nuevos conceptos de memoria basados en estructuras oxidas. Y los resultados de estas dos partes del proyecto se recogerán e integrarán en Infineon Technologies, los dos sistemas se usarán para construir demostradores para los nuevos elementos de memoria. La tarea de Infineon Technologies se puede dividir en cinco apartados o temas:

- Obtención de un electrodo de base con propiedades adecuadas para el posterior crecimiento de capas moleculares autoorganizadas.

- Fabricación de las capas moleculares
- Caracterización de las capas moleculares con técnicas de microscopía de escaneo
- Obtención del electrodo superior
- Caracterización del demostrador.
- 

#### 4.1.1 Capas Moleculares

En la primera parte del proyecto, en la que se trabaja con las capas moleculares, se tienen que diseñar y caracterizar, con respecto a sus propiedades físicas, modelos de compuestos que sean fáciles de sintetizar y de acceder a ellos. Han de ser compuestos que posean una función eléctrica sencilla y además que sean adecuados para la formación de capas moleculares.

Una molécula de este tipo es el derivado del Paraquat, cuya estructura viene representada en la figura 4.1.1.

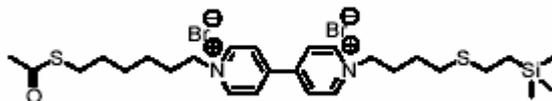


Figura 4.1.1: derivado del Paraquat.

El derivado del Paraquat consta de un núcleo electroquímicamente activo que es el Paraquat-cromofor y de dos cadenas alquilaras terminales funcionalizadas por dos grupos tiol en los extremos. Estas cadenas alquilaras terminales son las que permiten que sobre un sustrato adecuado, se formen las monocapas moleculares autoorganizadas. Estas monocapas son las que se cubrirán posteriormente con un electrodo metálico superior. El núcleo electroquímicamente activo, el Paraquatcromofor, es el que hace posible que la molécula pueda variar su estado REDOX así como también es el que hace que a voltajes altos el enlace entre las cadenas alquílicas y el paraquatcromofor se

rompa irreversiblemente. Esta propiedad se podría usar como elemento de memoria de información irreversible, ya que la corriente túnel que pasa a través de las capas con enlaces rotos es distinta y diferenciable de la que pasa por las capas que no han sido destruidas. Hace poco el equipo de los científicos colaboradores de Schiffrin, en Liverpool [92], han demostrado que, en moléculas como las de la figura 4.1.1, la variación de estado de carga de la molécula, puede influir en el comportamiento de la corriente que pasa a través de ellas.

Con respecto a los derivados del Paraquat, se han sintetizado compuestos con distinta longitud de cadenas alquílias. Todas estas cadenas vienen funcionalizadas por el Azufre (S), pero con diferentes grupos protectores. Ver figura 4.1.2.



*Figura 4.1.2: Derivado del paraquat. Cada cadena alquílica terminal tiene un grupo protector diferente.*

El objeto de dotar a cada cadena alquílica con un grupo protector diferente es que de esta manera podemos desproteger químicamente a la molécula de uno de sus grupos protectores, entonces puede establecer el enlace con el electrodo de base y luego, con otra reacción química diferente podemos desproteger el otro extremo de la molécula y posteriormente cubrirla con el electrodo superior. Así, lo que conseguimos es que las moléculas tengan la orientación deseada con respecto a los electrodos. Estos tres pasos vienen representados en la figura 4.1.3.

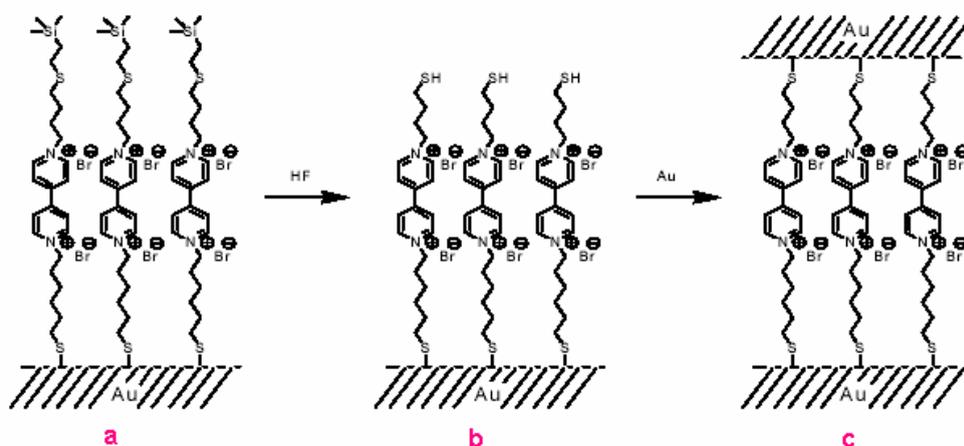


Figura 4.1.3: a) Molécula de la figura 4.1.2 ya desprotegida de un grupo protector y unida al electrodo de base. b) Reacción con HF para desprotegerla de su segundo grupo protector. c) Cubierta por el electrodo de oro superior.

De esta manera el grupo electroquímicamente activo está más cerca de un electrodo que del otro, por eso se espera un transporte de carga asimétrico a través de las capas moleculares.

En una segunda etapa, la idea es pasar de la síntesis de moléculas “fáciles de sintetizar” a sistemas moleculares más complejos. Moléculas cuyas estructuras sean hechas a medida y que presenten propiedades interesantes de transporte electrónico.

Con este propósito se han sintetizado y caracterizado las moléculas tipo rod (o tipo palo) que se representan en la figura 4.1.4. Estas moléculas presentan la funcionalidad de un diodo.

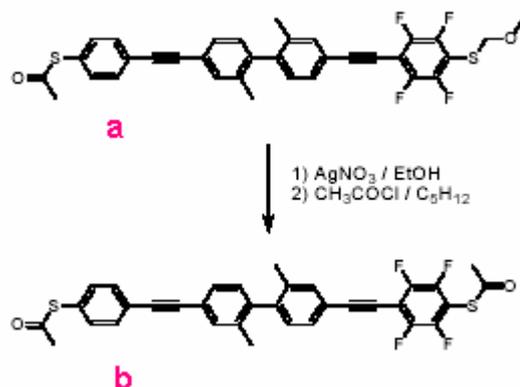
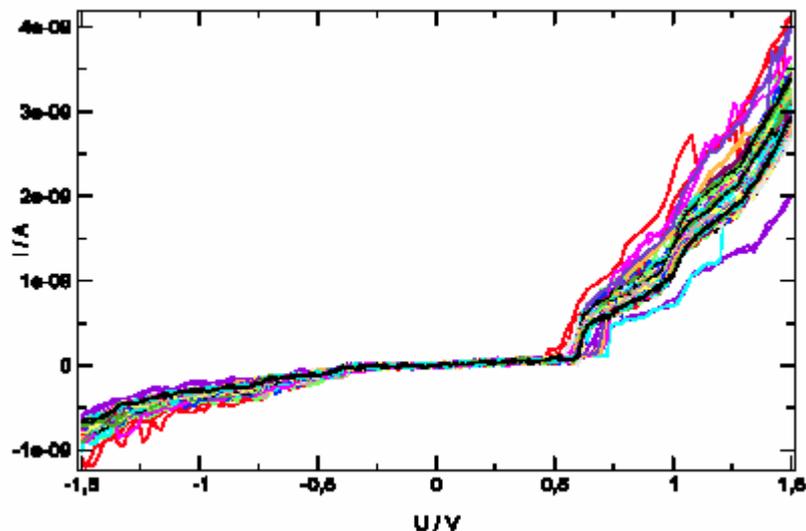


Figura 4.1.4: Moléculas tipo “rod” con funcionalidad de diodo. Constan de una parte rica en electrones (unidad fluorada) y otra pobre en electrones, separadas entre ellas por una unidad aromática. La única diferencia que hay entre molécula a y molécula b son sus grupos protectores terminales.

Las moléculas anteriores están compuestas por una unidad aromática rica en electrones y otra pobre, separadas entre ellas por otra unidad aromática bifenila. Los dos grupos metilo que están unidos a la parte central bifenila ocasionan un ángulo de torsión en la molécula que es el que impide que se iguale la distribución asimétrica de electrones que posee la molécula.

Los primeros estudios que se han hecho en el Instituto de Nanotecnología en el Centro de Investigación de Karlsruhe, han demostrado que, cuando moléculas tales como las representadas en la figura 4.1.4 se sitúan entre dos electrodos de oro (break junction), muestran una característica I-V (corriente-tensión) asimétrica, tal y como la presenta un diodo. En la figura 4.1.5 se presenta la curva característica que se ha medido para esta moléculas [93].



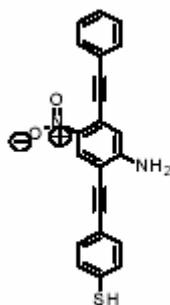
*Figura 4.1.5: Curva característica de moléculas individuales del tipo de la que se ilustra en la figura 4.1.3, en la break junction. Representación de la corriente que pasa por la molécula en función de la tensión a la que se someten sus terminales.*

De gran interés para este proyecto de la memoria molecular es la síntesis de capas moleculares que conmuten entre dos estados diferentes de resistencia.

Un ejemplo de este tipo de capas moleculares autoassembledas lo componen moléculas del tipo que se representa en la figura 4.1.6, cuando forman una estructura de sandwich entre dos electrodos de oro. Es ya sabido que cuando este tipo de moléculas forman capas autoassembledas entre electrodos de oro, presentan, a bajas temperaturas, un efecto de resistencia diferencial negativa (NDR). Tales resultados se recogen en la publicación de la referencia [36]. La causa de este fenómeno es objeto de numerosos estudios hoy en día.

Moléculas de este tipo, que presentaban 2 estados diferentes de transporte de electrones, se sintetizaron en el Instituto de Investigación de Karlsruhe. Cuando su síntesis se concluyó, las moléculas se transportaron a Infineon Technologies donde se formaron las capas autoassembledas de las

mismas, sobre sustratos de oro que poseen una rugosidad adecuada para la formación de dichas capas y a continuación se caracterizaron mediante el Microscopio de Efecto Túnel. Hay que prestar aquí especial atención al hecho de que las capas moleculares autoassembledas van a presentar propiedades inherentes al hecho de estar crecidas mediante el método *self assembly*, que no van a tener las mismas moléculas individualmente. Las moléculas, una vez en la capa autoassembleda van a interferir unas con otras, hecho que no ocurre cuando están aisladas. Por eso la caracterización con el STM de dichas capas es esencial en el proyecto.



*Figura 4.1.6: molécula que conmuta entre dos estados diferentes de transporte cuando forma una estructura de sandwich entre dos electrodos de oro.*

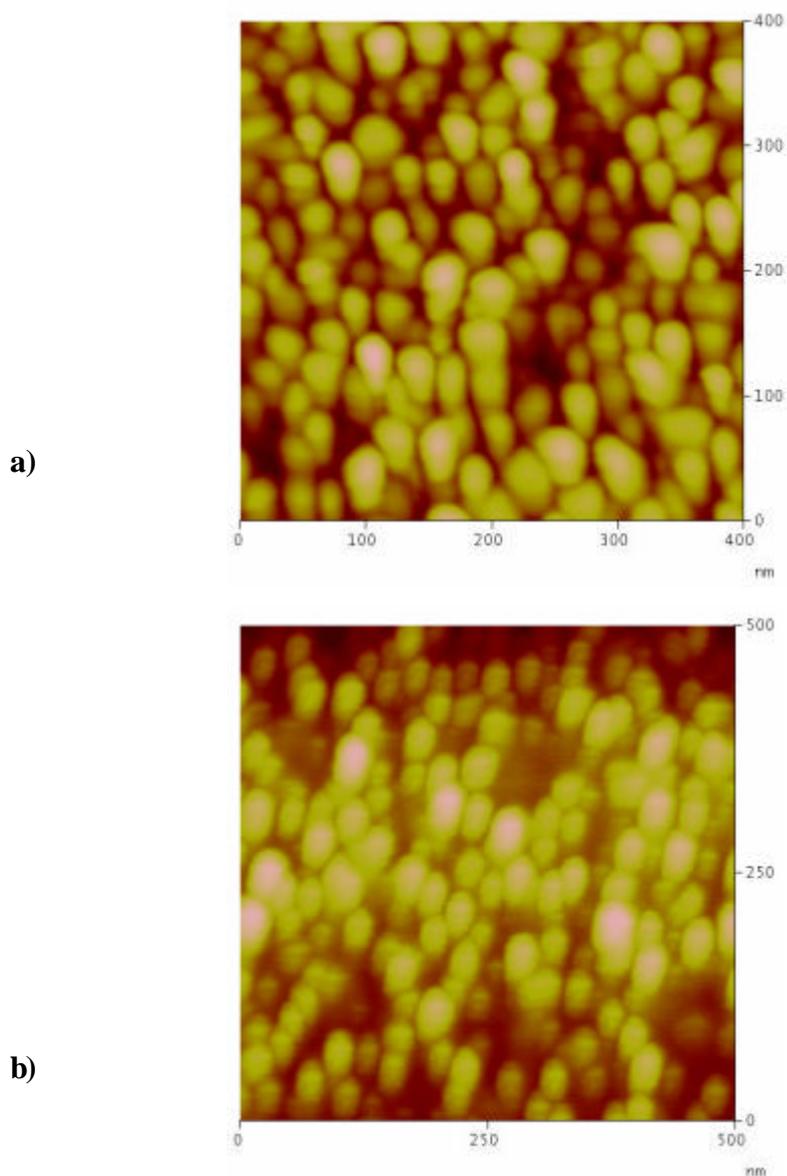
#### **4.1.2 Electrodo de base**

Como ya se ha dicho anteriormente, es necesario que el electrodo de base posea una rugosidad mínima, para que las capas moleculares autoassembledas puedan crecer sobre el mismo. Las capas moleculares tienen un grosor de pocos nanómetros, por eso la rugosidad media del oro ha de ser más pequeña (máximo 0.4nm en un área de  $0.5\mu\text{m}^2$ , para que no se destruya la ordenación de la capa molecular. Como electrodo de base se va a utilizar oro con orientación (111), ya que es sobradamente conocido, que los Alcantioles

crecen ordenadamente sobre el mismo. El enlace tio-oro ha sido durante mucho tiempo estudiado y esta ventaja se quiere usar en el proyecto.

Hay varios parámetros que pueden influir en la morfología de la capa de oro, tales como el sustrato sobre el cuál se deposita, el tratamiento que se le da al mismo, los métodos de deposición del oro sobre el sustrato (temperatura y velocidad) así como el tratamiento posterior, una vez depositado el oro. Todo este tipo de parámetros se varían y optimizan en el Instituto de Investigación de Jülich y posteriormente se caracterizan con microscopías de escaneo en Infineon Technologies.

Se han caracterizado con AFM cuatro tipos de capas de oro. En primer lugar se estudiaron los sistemas formados por sustratos de Silicio, Cromo o Titanio como capa de adhesión y capas de oro de distintos grosores tanto evaporadas sobre el Silicio como bombardeadas (*sputtered*). Ninguno de estos dos métodos resultaron ser válidos para los requerimientos en cuanto a rugosidad media de la capa de oro que requieren las capas moleculares que posteriormente han de formarse. A continuación se muestran en la figura 4.1.7 imágenes obtenidas con el AFM de estos dos tipos de sustratos.



*Fig. 4.1.7. a) Imagen con AFM (modo tapping), 400nm x 400nm de una superficie de oro evaporada sobre Silicio. La rugosidad media de esta imagen es RMS: 1,227 nm. b) Imagen con AFM (modo tapping), 500nm x 500nm de una superficie de oro bombardeada (sputtered) sobre Silicio. La rugosidad media de esta imagen es RMS: 1,229 nm En los dos casos se observa que el oro se deposita formando cúmulos del mismo material.*

Tras extensos estudios referentes a este tema del electrodo de base, dos alternativas propuestas han resultado cumplir los requerimientos en cuanto a rugosidad.

El primero consiste en crecer oro epitácticamente sobre un sustrato de Mica y el segundo, conocido por su nombre inglés "*Template Stripped*", consiste en evaporar oro sobre una oblea de Si/SiO<sub>2</sub>. La ventaja del segundo procedimiento frente al primero es el hecho de que es compatible con la tecnología CMOS de semiconductores actual.

Con el uso de Mica como sustrato, se aprovecha que ésta tiene grietas que bordean zonas muy poco rugosas, en forma de terrazas. Estas superficies se calientan en una cámara de vacío, para que elementos que se hayan podido absorber se desabsorban. A continuación, una vez que la superficie está limpia, se evapora una capa de 200nm de oro a 400° C en dos pasos, primero a 50 Å/s y luego a 0.5 Å/s. Con esto se consigue una rugosidad muy pequeña. Al final del proceso de deposición se someten las capas a una temperatura de 400° C en vacío, posteriormente se dejan enfriar lentamente las mismas. Estas capas se han analizado con el STM. A continuación una imagen de STM, figura 4.1.8, donde se pueden ver las terrazas de 100nm que se forman en el oro. También se puede observar que dichas terrazas están separadas por escalones de 0.24nm, que corresponden con el valor teórico de separación entre escalones atómicos de oro con orientación (111). La mejor medida de rugosidad obtenida con este tipo de muestras ha sido de 0.2-0.3nm en superficies de 0.5  $\text{mm}^2$

Este resultado está dentro del rango de rugosidad del oro que otros grupos de investigación utilizan. Ver referencia [94].

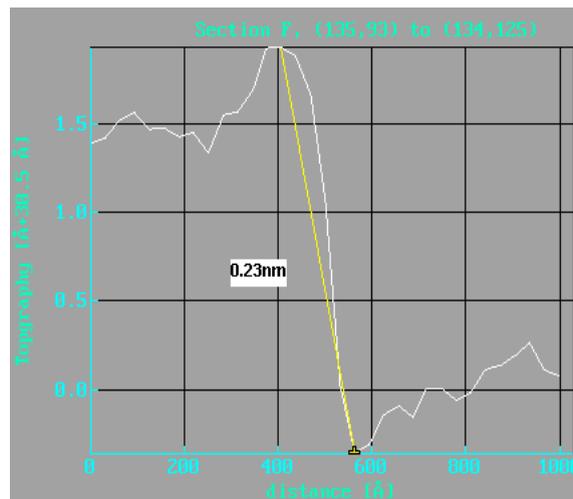
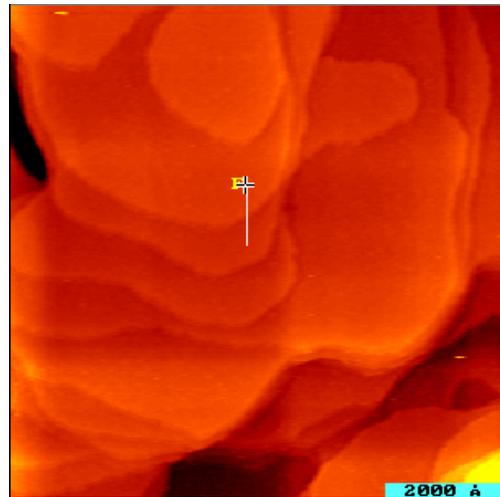


Figura 4.1.8: a) Imagen con STM, 100nm x 100nm de oro evaporado sobre Mica. La rugosidad media de esta imagen es de  $RMS=0,3nm$ . En la imagen se puede apreciar como el oro se deposita formando terrazas. En esta ocasión ya no hay cúmulos de material como pasaba en los casos anteriores cuando el oro se evaporaba o bombardeaba sobre Silicio. b) Línea de escaneo correspondiente a la línea amarilla de la imagen a). La línea de escaneo señala un escalón atómico de 0.23nm.

Con el método “template stripped” que se ha adaptado a nuestros requerimientos, lo que se hace es depositar directamente oro (111) sobre un

sustrato de Silicio pulido. La deposición se puede hacer bien por evaporación o bombardeo del oro. A continuación se pega con epoxy otra oblea de Silicio al oro que se acaba de depositar. Como la adhesión entre el Silicio pulido y el oro es muy mala, es posible eliminar con una pinza la capa de Silicio pulido. Este procedimiento se representa gráficamente en la figura 4.1.9.

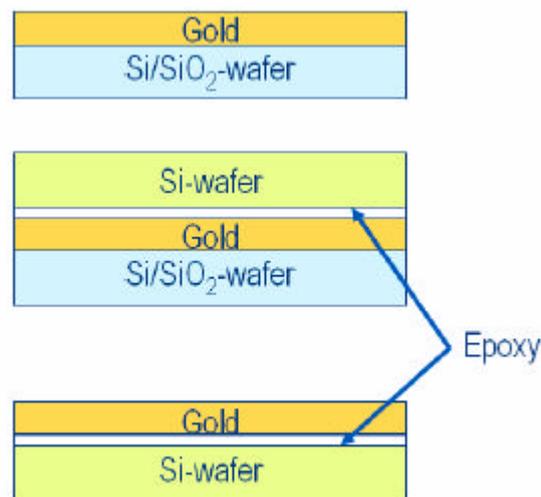
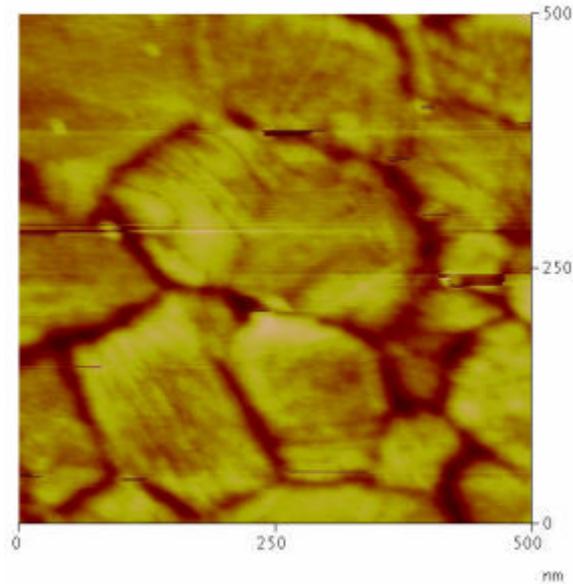


Figura 4.1.9: Secuencia del método “template stripped”. Se deposita directamente oro (111) sobre un sustrato de Silicio o  $\text{SiO}_2$  pulido. La deposición se puede hacer bien por evaporación bien por bombardeo de oro. A continuación se pega con epoxy otra oblea de Silicio al oro que se acaba de depositar. Como la adhesión entre el Silicio pulido y el oro es muy mala, es posible eliminar con una pinza la capa de Silicio pulido, quedando de esta manera, una capa de Oro muy poco rugosa sobre un sustrato de Silicio.

Con este procedimiento se han conseguido unas rugosidades mínimas de 0.3nm en una superficie de  $0.5 \text{ mm}^2$ . A continuación en la figura 4.1.10 una imagen de AFM del oro crecido con este procedimiento.



*Figura 4.1.10: a) Imagen con AFM, 500nm x 500nm de oro sobre Silicio depositado con el método “template stripped”. La rugosidad media de esta imagen es de  $RMS=0.3nm$ . En la imagen se puede apreciar como el oro se deposita formando terrazas, que están separadas entre ellas por hendiduras.*

A continuación se resume en la tabla 3 los resultados de la caracterización con Microscopías de escaneo del electrodo de base de oro.

<b>Tipo de Oro</b>	<b>Evaporado sobre Silicio</b>	<b>Bombardeado sobre Silicio</b>	<b>Evaporado sobre Mica</b>	<b>Template stripped</b>
<b>Rugosidad media en <math>0.5 \text{ mm}^2</math></b>	1.223 nm	1.227 nm	0.3 nm	0.3 nm
<b>Forma</b>	Cúmulos	Cúmulos	Terrazas monoatómicas	Terrazas separadas por hendiduras

Tabla 4: Resumen de los resultados obtenidos en la caracterización de electrodo de oro de base con Microscopías de escaneo. (AFM, STM).

Los tipos de oro que a partir de ahora se van a utilizar en nuestro proyecto van a ser: el oro evaporado sobre Mica y el depositado por el método de “Template stripped”.

### **4.1.3 Capas moleculares autoasambladas. Crecimiento sobre el sustrato y caracterización**

Sobre las capas de oro crecidas por los dos métodos optimizados, explicados anteriormente, se crecen a continuación las monocapas moleculares.

Hasta ahora las capas que se han crecido son moléculas de distintos tipos de Alcantioles. Esto es así ya que al principio de nuestro proyecto carecíamos de moléculas funcionales, ya que el proceso de síntesis que se lleva a cabo en el Instituto de Investigación de Karlsruhe necesita su tiempo. Con objeto de probar las técnicas de caracterización de las que se dispone sobre capas moleculares,

así como poder estudiar el crecimiento de las mismas, se usan las capas de Alcantioles, que son fáciles de manipular y a su vez son baratas.

Para el caso del Dodecantiol, se prepara una disolución 1mmol de la misma sustancia en Etanol. A continuación se sumerge el sustrato de oro en la disolución y se deja unas seis horas. Luego se saca el sustrato, en el cual ya se habrán formado las capas moleculares autoassembledas de Dodecantiol y se limpia con etanol abundantemente, para que las moléculas que no hayan encallado en el sustrato se eliminen. Luego se secan con una pistola de Nitrógeno.

La muestra ahora está lista para ser caracterizada con STM. A continuación se esquematiza el aspecto que tendrán dichas capas. (Ver la figura 4.1.11).

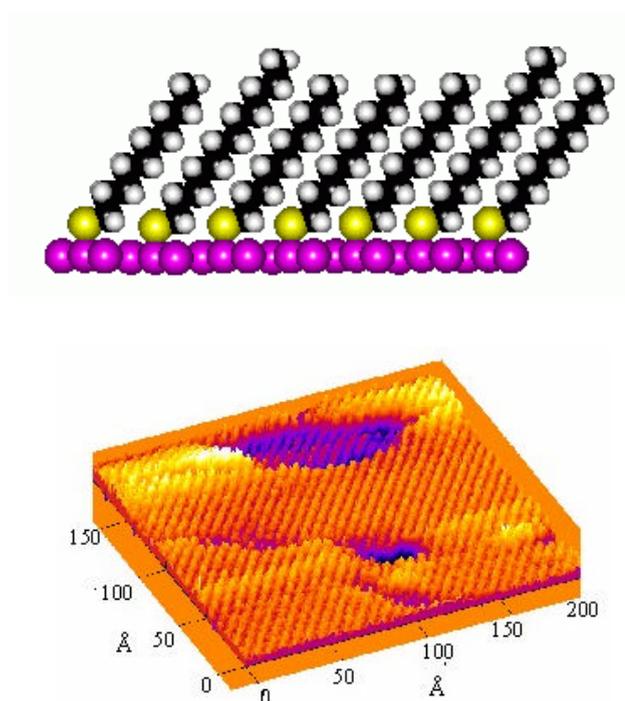
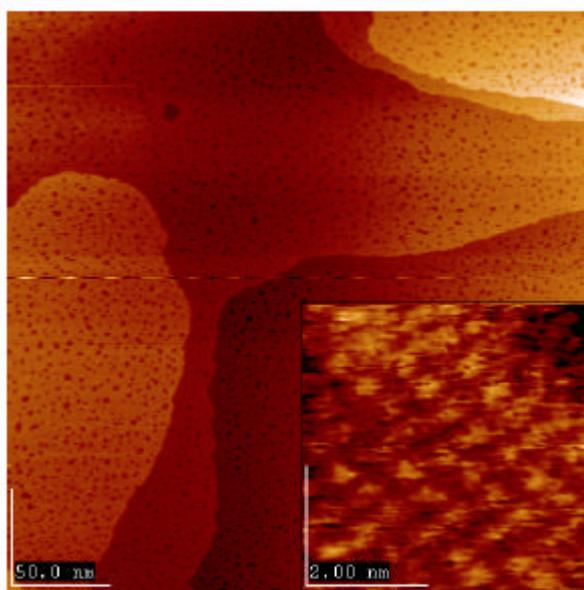


Figura 4.1.11: a) Representación de una capa de dodecanetioli sobre superficie de oro. b) Representación del aspecto que toman las capas moleculares de dodecanethiol visto con STM.

Y a continuación en la figura 4.1.12, se muestra una imagen de STM, donde se distinguen las moléculas de dodecantiol sobre un sustrato de oro sobre Mica. En la imagen se distingue la ordenación hexagonal de las capas moleculares, tal y como predice la teoría. Las imágenes fueron tomadas en el Instituto de Investigación de Jülich.



*Figura 4.1.12: Imagen con STM  $300\text{nm}^2$  de una monocapa autoasamblada de Dodecantiol sobre una superficie de oro sobre Mica. En la imagen más pequeña se muestra una parte de la primera imagen, de  $4\text{nm}^2$ . En esta se pueden diferenciar las moléculas de dodecantiol ordenadas.*

Sobre estas capas moleculares también se ha hecho espectroscopia con el STM. Esto consiste en lo siguiente: la punta de Pt/Ir se pone en contacto túnel con la muestra, que en este caso es el oro crecido sobre un sustrato de Mica y sobre él las capas monomoleculares de Dodecantiol.

Se programa una rutina en el software del STM, mediante la cuál mientras que se escanea la superficie de la muestra, sobre determinadas

moléculas el escaneo se para y entre la muestra y la punta se aplica una diferencia de potencial variable, mientras que se recoge la corriente túnel que se mide. De esta manera obtenemos las curvas características IV de moléculas individuales dentro de una monocapa. A continuación una imagen donde se aclara este procedimiento. Ver la figura 4.1.13.

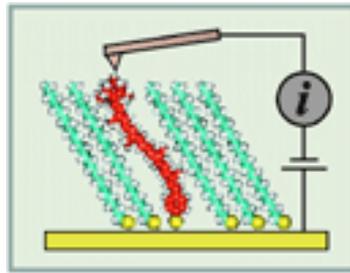


Figura 4.1.13: Representación de la espectroscopia con STM sobre capas moleculares.

A continuación, en la figura 4.1.14 se van a exponer las curvas espectroscópicas recogidas con el STM.

El experimento consta de lo siguiente:

Se preparan dos tipos de muestras diferentes:

**Muestra A:** Oro crecido sobre Mica con terrazas separadas por escalones monoatómicos.

**Muestra B:** Oro de la muestra A y sobre él se deposita una capa monoatómica de Dodecantiol crecida por el método del “*Self Assembly*”

Se hará espectroscopia sobre las dos muestras y se compararán los resultados.

Para la muestra de oro, se programa una rutina en la cuál mientras que se va tomando una imagen de la topografía de la muestra en modo corriente constante, con el STM, se para la misma, en un determinado punto, la punta se queda quieta sobre este punto y se mide la corriente túnel que circula entre punta y muestra variando la Tensión que hay entre las dos.

Esto se repetirá para varias distancias entre la punta y la muestra. Esta distancia viene reflejada en la resistencia del GAP, que la podemos medir mediante el

software de nuestro STM. Es importante tomar estas medidas para resistencias del GAP variables, ya que la corriente túnel depende de esta distancia exponencialmente.

La tensión que se aplica entre la punta y la muestra se variará en cada imagen. Primero de 0 a 1 Voltios, después de 0 a 1.5 Voltios y luego de 0 a 3 Voltios. De esta manera también se puede ver la dependencia que hay de la corriente túnel con la tensión.

Con la muestra B se hará exactamente lo mismo que con la muestra A, salvo que ahora la rutina se programa tal que la punta contacte a una molécula de Dodecantiol.

Se toman las mismas medidas que con la muestra A y a continuación se comparan las curvas entre las dos muestras para cada resistencia de GAP dada y en un rango de variación de tensión igual.

Las líneas magenta se corresponden con la corriente túnel en la muestra A y la amarilla con la corriente túnel de la muestra B.

En la primera fila de imágenes, la Resistencia del GAP es de  $2\text{ G}\Omega$ .

En la segunda fila de imágenes, la Resistencia del GAP es de  $1\text{ G}\Omega$ .

En la tercera fila de imágenes, la Resistencia del GAP es de  $0.5\text{ G}\Omega$ .

En la cuarta fila de imágenes, la Resistencia del GAP es de  $0.2\text{ G}\Omega$ .

Esto quiere decir que la secuencia de imágenes está tomada de mayor distancia GAP (Mayor resistencia) entre punta y muestra a menor distancia GAP (Menor resistencia).

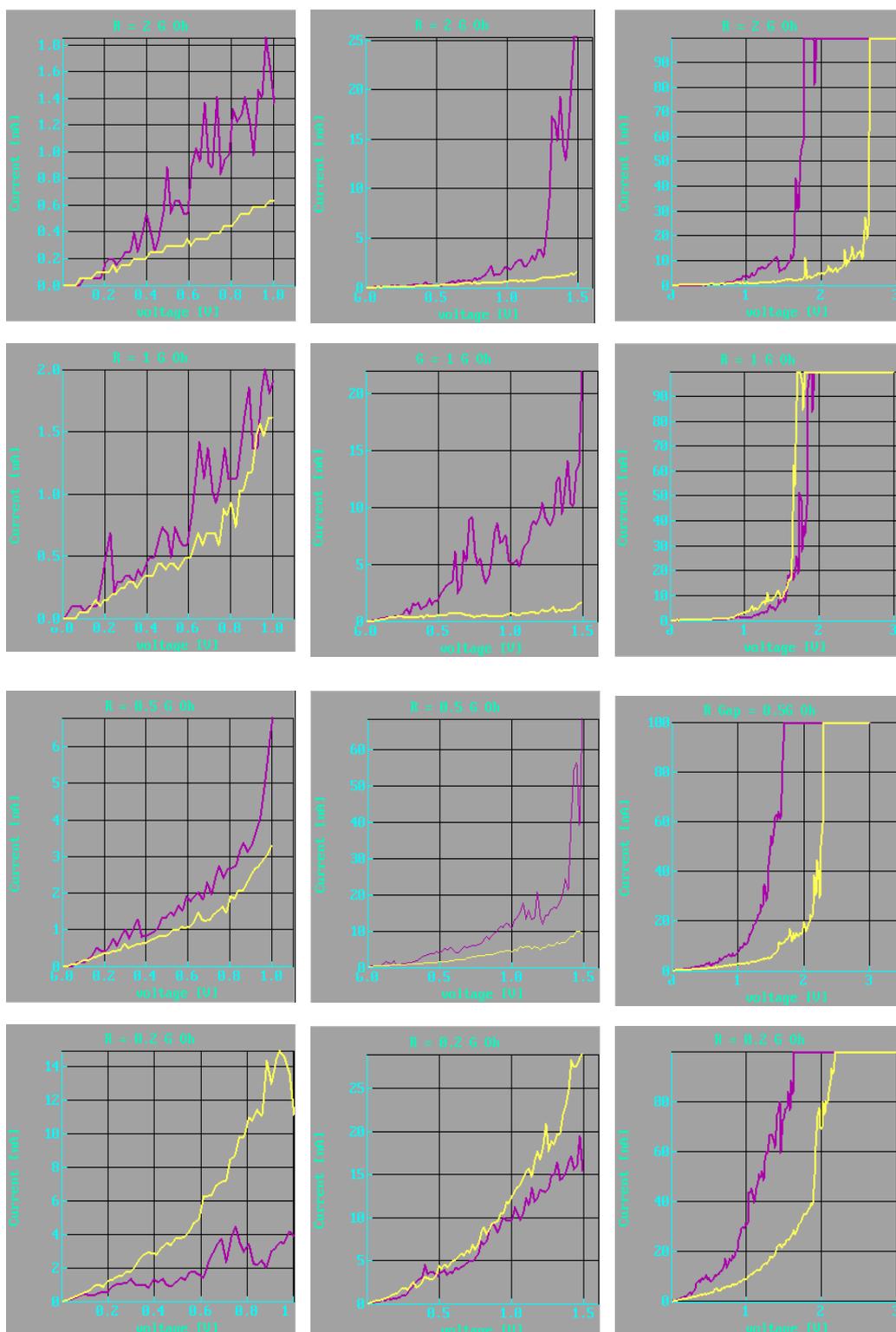


Figura 4.1.14: Curvas espectroscópicas recogidas con el STM.

De las figuras anteriores se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- En la mayoría de las curvas se puede distinguir la diferencia entre las curvas de los dos tipos de muestra. Y tal como es lógico, las curvas amarillas son menores que las magenta. Recordad que las capas de Alcantiol se son aislantes, por eso, la corriente túnel a través de estas moléculas para una resistencia determinada del GAP son más pequeñas que la corriente cuando solo hay oro y aire por encima.
- Conforme la distancia GAP decrece, esto es, más cerca están punta y muestra, los valores de la corriente túnel en las dos muestras crecen.
- Las curvas que llegan a los 3 V de Tensión se saturan a los 100nA, esto no es una saturación física sino una limitación del amplificador usado.

#### **4.1.4 Electrodo superior**

Lo primero que se intentó en nuestro proyecto de la memoria molecular con respecto al electrodo superior fue simplemente evaporar o bombardear oro sobre el conjunto formado por el electrodo de base y las capas moleculares autoorganizadas una vez formadas sobre el electrodo de base. El problema de este caso era que posiblemente el electrodo de oro superior penetraba entre las capas moleculares originándose de esta manera numerosos cortocircuitos.

En la figura 4.1.15 se comparan las curvas  $I-V$  característica de dos sistemas, en azul los dos electrodos sin capa molecular en medio y en rojo con capa molecular. En ambos casos el electrodo inferior se depositó con el método “Template Stripped” y el superior se evaporó una vez formada la capa molecular autoasamblada. Estas medidas se han hecho con un “prober”.

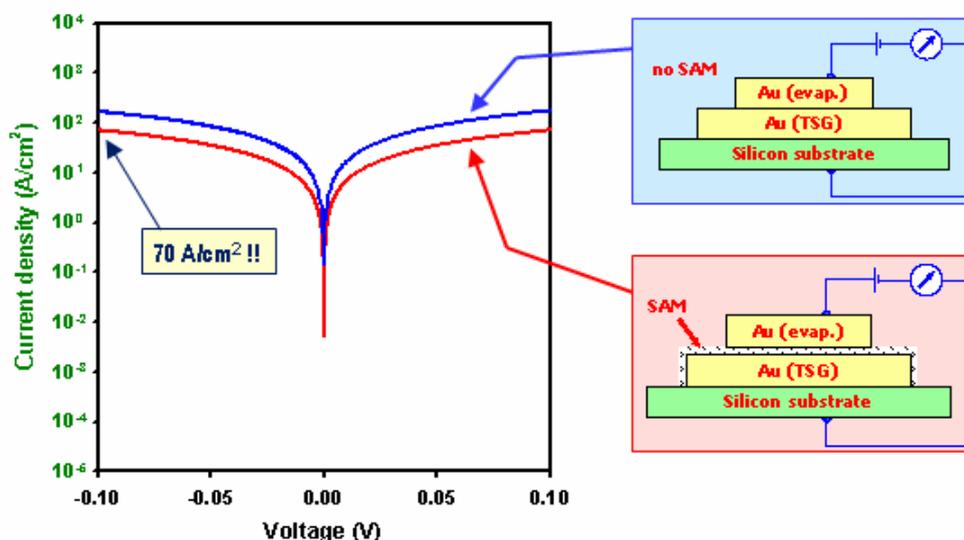


Figura 4.1.15: Comparación de las curvas I-V característica de dos sistemas, en azul los dos electrodos sin capa molecular en medio y en rojo con capa molecular de Octadecanditiol. En ambos casos el electrodo inferior se depositó con el método “Template Stripped” y el superior se evaporó una vez formada la capa molecular autoassembleda. Estas medidas se han hecho con un “prober”. Apenas si se diferencian las dos curvas. Cortocircuitos.

La solución alternativa a la que se llegó para depositar el electrodo superior sin penetrar en la capa molecular, está basada en el método conocido por su nombre en inglés “Microcontact Printing”. Más detalles sobre este método en la referencia [95].

El proceso se explica a continuación en la figura 4.1.16.

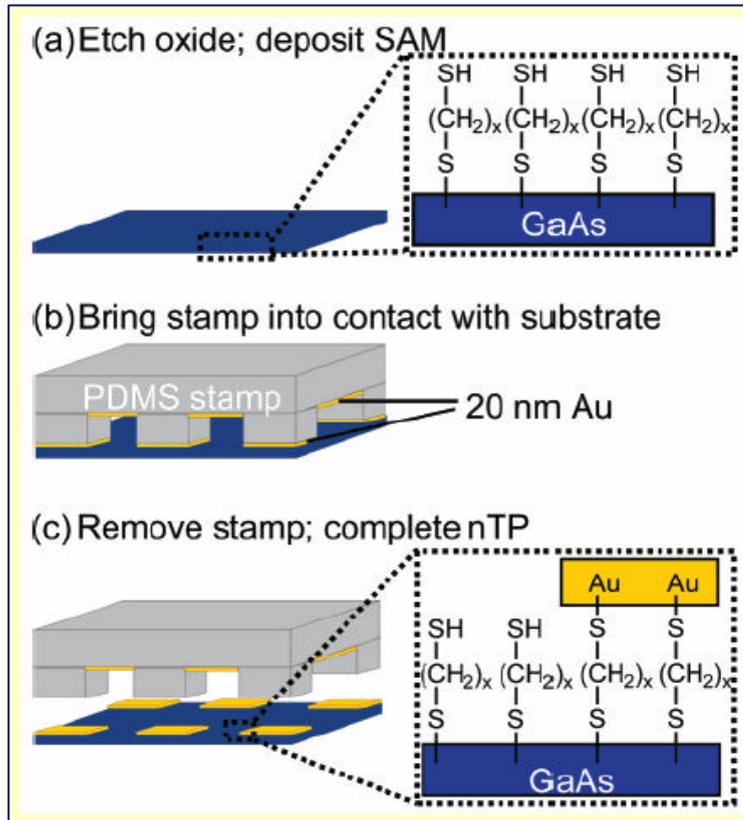


Figura 4.1.16: Esquema del proceso de “Microcontact Printing”. Como electrodo de base se eligió Arseniuro de Galio (GaAs) por ser muy poco rugoso. Las capas de Alcantiol también se autoasamblean sobre este sustrato al igual que sobre oro. a) El óxido que crece sobre el GaAs se quita y a continuación se depositan las monocapas de cualquier Alcantiol por el método anteriormente explicado del “Self Assembly”. b) Se pone encima de las moléculas un sello flexible que está hecho de un tipo de Silicona, sobre el cuál se evaporó una capa de oro. Sin hacer ninguna presión extra, lo que ocurre es que el oro que se había evaporado sobre el sello de Silicona está ahora encima de las moléculas. c) Por último se quita el sello y así conseguimos tener una estructura de sandwich formada por electrodo inferior de GaAs, capa molecular de cualquier Alcantiol y electrodo superior de Oro [95].

#### 4.1.5 Modelo molecular basado en sustratos GaAs

A continuación se midieron las curvas características con prober de sistemas en los cuales los electrodos superiores se han depositado con la técnica del “Microcontact Printing” y el electrodo inferior no es de Oro sino de Arseniuro de Galio. Se emplearán dos materiales moleculares distintos, en primer lugar los Alcantioles y en segundo lugar, también se medirán las características con la molécula Paraquat-2 (molécula cuya estructura viene representada en la figura 4.1.3b). El primer sistema consiste en un electrodo inferior de GaAs y directamente sobre él, evaporado, un electrodo superior de Au. En la figura que se representa a continuación (4.1.17) la curva característica de este sistema es la de color azul. El segundo sistema consiste también en un electrodo inferior de GaAs, pero ahora se ha crecido por el método del “Self Assembly” una monocapa de Octanetioliol y a continuación se ha evaporado el electrodo de Au superior. En la figura 4.1.17, la curva correspondiente a este sistema es la de color verde. Y el tercer sistema es exactamente igual que el segundo, salvo que ahora el electrodo superior de Au no se evapora sobre la monocapa molecular sino que se deposita por el método del “*Microcontact Printing*”. La curva correspondiente es la roja en la figura 4.1.17 que se muestra a continuación.

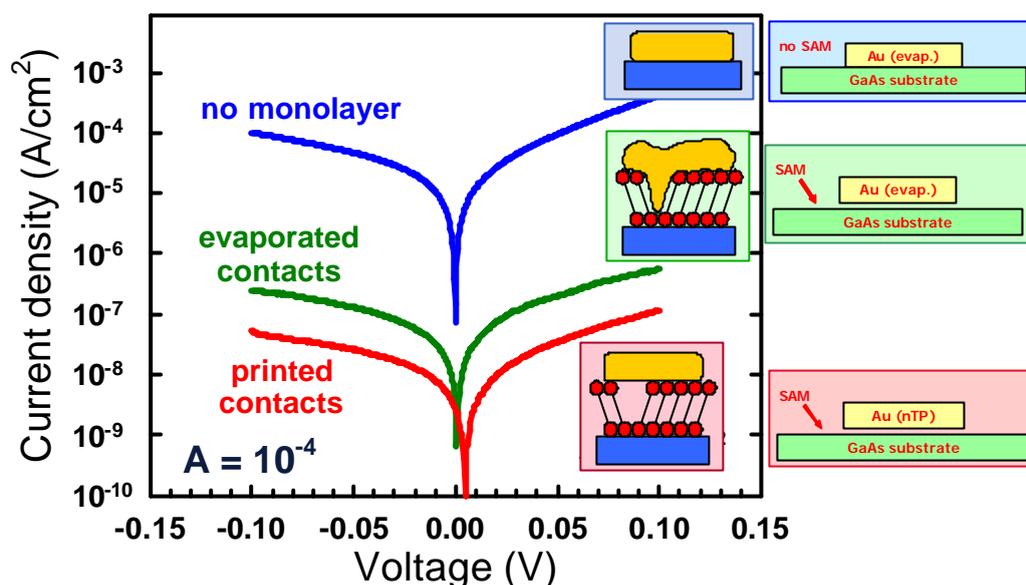


Figura 4.1.17: Comparación de las curvas I-V característica de tres sistemas, en azul el formado por un electrodo superior de oro directamente evaporado sobre uno inferior de GaAs. La curva verde se corresponde con la característica eléctrica del sistema formado por una monocapa autoassembleda de Octanetiol crecida sobre GaAs y como electrodo superior, Oro evaporado. Y la curva roja es la que se mide del sistema formado por el Octanetiol crecido sobre GaAs y el electrodo superior de Au se ha depositado mediante la técnica del “Microcontact Printing”.

Como vemos en esta figura, cuando el electrodo superior se deposita mediante la técnica del “Microcontact Printing”, se reduce por lo menos en un orden de magnitud la carga de fuga o “charge leakage”. En esta ocasión, se distingue perfectamente la curva característica perteneciente al sistema con moléculas del sistema cortocircuitado sin material molecular, a diferencia de en el caso que viene representado en la figura 4.1.15. Otro grupo de investigación ha llegado a conclusiones muy parecidas a las nuestras, usando también la técnica del “Microcontact Printing” [95].

A continuación se hace lo mismo pero esta vez las moléculas que se utilizan no son los Octanetioles con característica aislante sino moléculas de

Paraquat-2 (figura 4.1.3b). En teoría estas moléculas deberían de presentar una característica conmutadora en su curva eléctrica característica.

En la figura 4.1.18 se representan tres curvas características de tres sistemas diferentes. El primero consiste en un electrodo superior de Au directamente evaporado sobre un electrodo inferior de GaAs. Su curva característica es la de color azul en la figura. El segundo consiste en una monocapa autoassembleda de Octanetioli crecida sobre un electrodo inferior de GaAs y sobre ella un electrodo superior de Au depositado mediante la técnica del “Microcontact Printing”. Curva correspondiente de color rojo. Y el tercer sistema consiste en una monocapa de moléculas de Paraquat autoassembledas sobre un electrodo inferior de GaAs y sobre ellas se deposita un electrodo superior de Au, también mediante la técnica del “Microcontact Printing”.

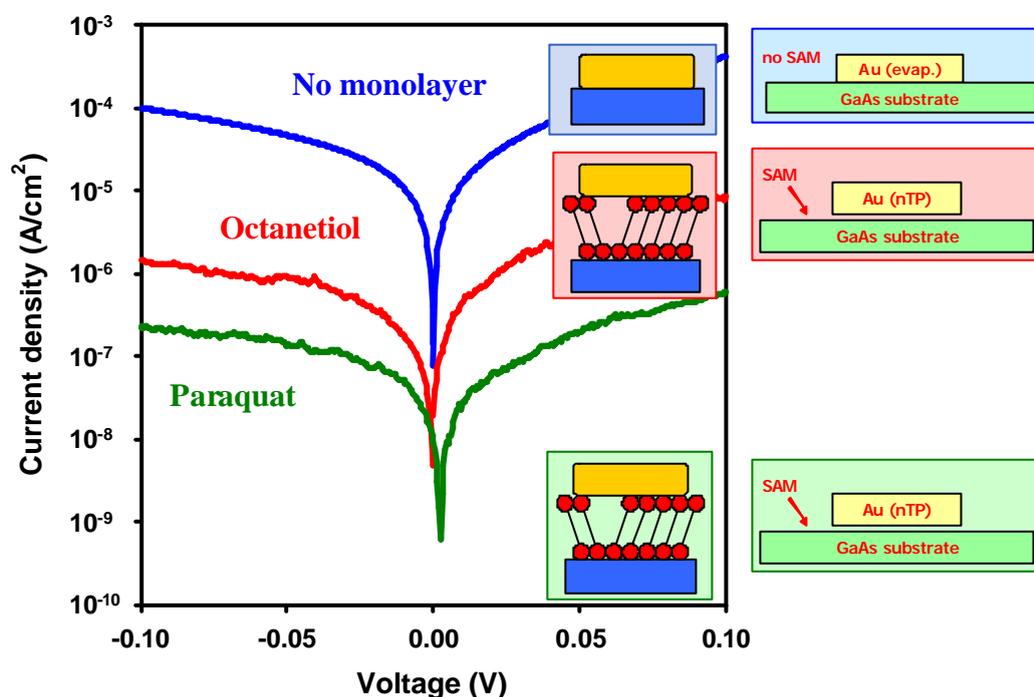


Figura 4.1.18: Comparación de las curvas *I-V* característica de tres sistemas, en azul el formado por un electrodo superior de oro directamente evaporado sobre uno inferior de GaAs. La curva roja se corresponde con la característica eléctrica del

*sistema formado por una monocapa autoassembleda de Octanetiol crecida sobre GaAs y como electrodo superior, Oro depositado mediante la técnica del “Microcontact Printing”. Y la curva verde es la que se mide del sistema formado por el Paraquat crecido sobre GaAs y el electrodo superior de Au se ha depositado mediante la técnica del “Microcontact Printing”.*

Como vemos en esta imagen, la carga de fuga en el dispositivo basado en el Paraquat es menor que en el basado en Octanetiol. Esto es lógico dado que la longitud del Paraquat es mayor que la del Octanetiol, resultando por ello en una monocapa autoassembleda molecular más gruesa.

En la siguiente figura se expone la curva característica del dispositivo basado en el Paraquat, variando la tensión entre -1V y +1V. Tal y como se aprecia, las capas de Paraquat autoassembledas sobre un electrodo de GaAs presentan una conmutación no reversible en el rango entre -1V y +1V.

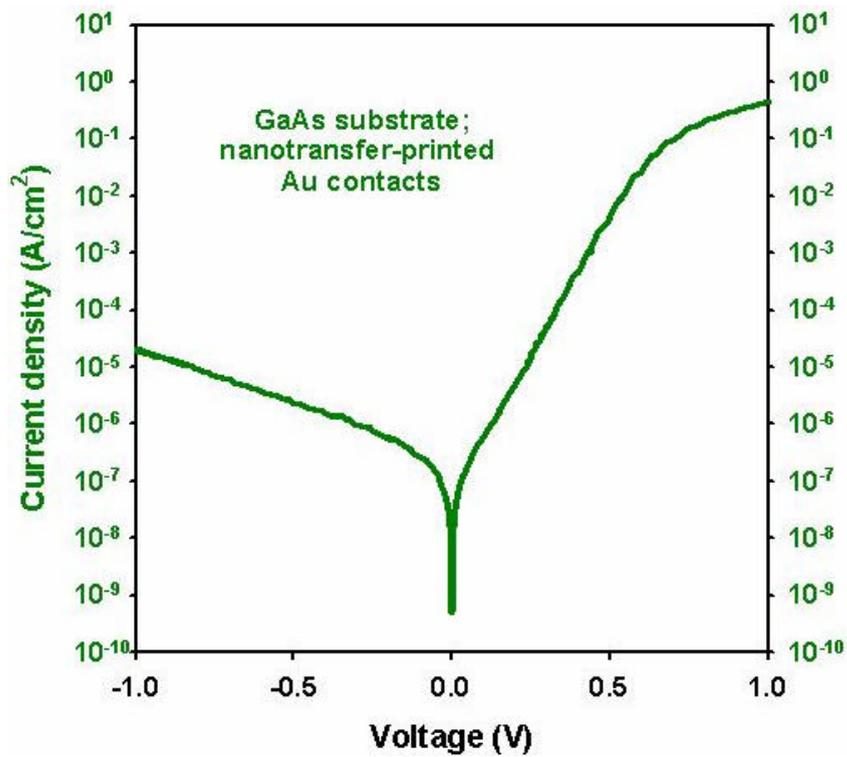


Figura 4.1.19: Característica eléctrica del dispositivo formado por el Paraquat crecido sobre GaAs y el electrodo superior de Au depositado mediante la técnica del "Microcontact Printing".

En la figura 4.1.20 se comparan las curvas eléctricas características de los diferentes dispositivos basados en el Octanetiol y en el Paraquat. Se comparan a su vez los dispositivos con electrodo inferior de Oro (TSG) y de GaAs, en ambos dispositivos el electrodo superior viene depositado por la técnica del "Microcontact Printing".

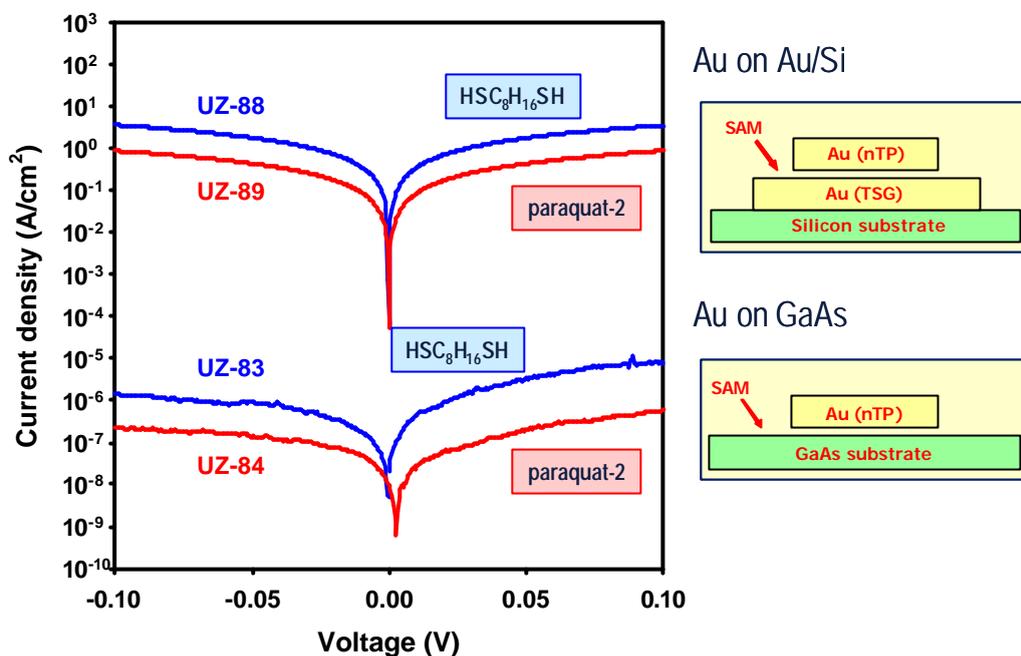


Figura 4.1.20: Comparación entre las características eléctricas entre monocapas de Octanetioli y Paraquat ambas en un dispositivo formado por Au (TSG) como electrodo inferior y Au “Microcontact Printing” como electrodo superior (curvas azul y roja superiores). A su vez se comparan estas dos curvas, con las que provienen de las mismas moléculas, pero en un dispositivo formado por GaAs como electrodo inferior y Au “Microcontact Printing” como electrodo superior (curvas azul y roja inferiores).

Independientemente de los electrodos y de los contactos, la capa molecular del Paraquat muestra siempre una resistencia mayor a la fuga de carga, por eso, las curvas rojas, que son las que corresponden al Paraquat siempre están por debajo de las azules que son las que corresponden al Octanetioli. Esto viene atribuido simplemente a que la molécula de Paraquat es más larga que la de Octanetioli.

Por último se recibieron del Instituto de Investigación de Karlsruhe, moléculas como la que se representa en la figura 4.1.21, que teóricamente presenta una característica eléctrica de diodo, ya que posee en un extremo un grupo con tendencia a aceptar electrones y en el otro extremo uno con tendencia a donarlos. Estas moléculas dos grupos finales “de anclaje” diferentes, esto

permite que podamos desproteger a la molécula selectivamente para que crezca sobre el electrodo inferior con una orientación determinada. En la figura 4.1.22 se representa la curva característica, medida con el prober, de una muestra compuesta por un electrodo inferior de Oro de 10nm de grosor evaporado sobre una capa de 5nm de Titanio que se usa para favorecer la adhesión. Como electrodo superior una capa de Oro depositada por la técnica del “Microcontact Printing”. Efectivamente se mide una característica de diodo, aunque el cociente  $R_{OFF}/R_{ON} \sim 3$ , un valor muy pequeño para ser un buen diodo.

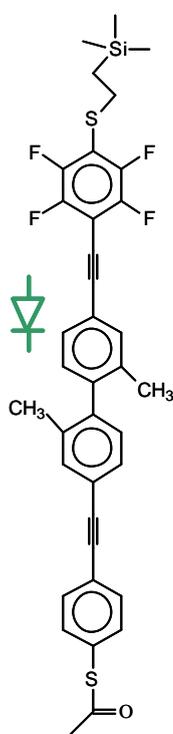


Figura 4.1.21: Molécula que teóricamente presenta una característica eléctrica de diodo, ya que posee en un extremo un grupo con tendencia a aceptar electrones y en el otro extremo uno con tendencia a donarlos.

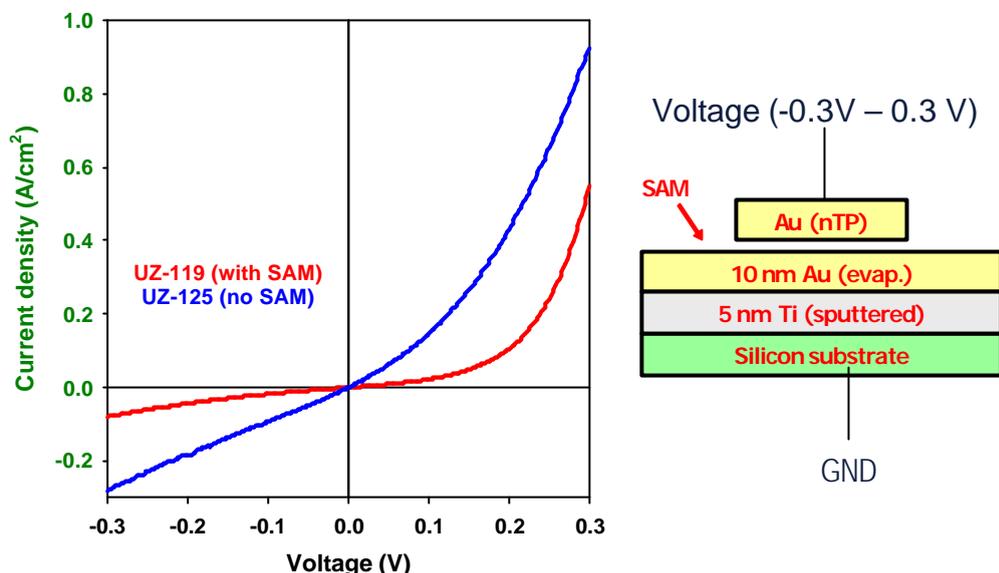


Figura 4.1.22: Comparación entre las características eléctricas entre monocapas de moléculas diodo crecidas como SAMs (línea roja) y sin ninguna capa molecular (línea azul). Ambas en un dispositivo formado tal y como se representa a la derecha.

#### 4.1.6 Conclusiones

Como ya hemos escrito anteriormente, la meta principal de esta parte del proyecto era sintetizar y caracterizar diversos materiales moleculares orgánicos que presentaran funciones electrónicas, tales como propiedades aislantes, conductores, diodos y en última instancia conmutadoras. El estudio de este tipo de materiales abre la discusión sobre su estabilidad y posibilidad de integración en los circuitos electrónicos actuales.

Al mismo tiempo que se sintetizaban las moléculas orgánicas de interés en el Instituto de investigación de Karlsruhe, se hacían las investigaciones sobre el electrodo de base en Infineon Technologies. Se desarrollaron dos métodos nuevos para crecer Oro con las características de rugosidad requeridas para la posterior deposición de las capas moleculares; el método de crecimiento de Oro

depositado epitácticamente sobre Mica y el método del “Template Stripped”, consistente en evaporar Oro sobre una oblea de Silicio/Óxido de Silicio.

Los dos métodos ofrecían una rugosidad del Oro semejante de 0.3nm en un área de  $0.5 \text{ mm}^2$ . La ventaja del método del “Template Stripped” es que es compatible con la tecnología CMOS actual.

Con respecto a las capas moleculares, se sintetizaron moléculas aislantes, con característica de diodo y moléculas en teoría conmutadoras. Todas ellas se depositaron sobre el sustrato de base de oro por el método del self-assembly y se caracterizaron con microscopios de efecto túnel y de fuerza atómica. Con estos dos microscopios también se llevaron a cabo medidas eléctricas para determinar las características eléctricas del conjunto formado por las moléculas sobre el electrodo de Oro. Las características que se consiguieron medir fueron la aislante y la de diodo.

Una vez depositadas las moléculas orgánicas sobre el sustrato de base, ahora había que depositar un electrodo superior para conseguir un dispositivo planar en donde se pudieran contactar dos electrodos separados por material molecular. Una vez descartados los métodos tradicionales de evaporación o bombardeo para la deposición del electrodo superior, debido a la presencia de muchas zonas cortocircuitadas, se recurrió al método del “Microcontact Printing”. Para probar la eficacia de este método, se llevó a cabo sobre moléculas aislantes y conmutadoras crecidas sobre electrodo de Oro crecido por el método del “Template Stripped” o bien sobre electrodos de GaAs.

Los dispositivos formados de esta manera se caracterizaron con un prober, donde se midieron las características de los diferentes dispositivos formados. Las características aislantes y de diodo se midieron de esta manera, pero no se apreció ninguna característica conmutadora.

## **4.2 Dispositivos basados en el polímero Rosa de Bengal**

Paralelamente al estudio de dispositivos compuestos por las capas monomoleculares mencionadas anteriormente, también se han caracterizado dispositivos basados en otro tipo de material molecular orgánico llamado Rose Bengal. El método de deposición sobre los electrodos que se usa con estas moléculas es el Spin-cast (o técnica del centrifugado). Con este método de deposición podemos controlar el grosor de la capa molecular que se forma sobre los electrodos, pero en este caso no se trata de monocapas, como en los casos del capítulo anterior, sino de capas moleculares más o menos gruesas que no poseen ningún ordenamiento específico.

En los dispositivos basados en este tipo de moléculas se observó un comportamiento conmutador resistivo. Las curvas características I-V presentan una histéresis. A continuación se escriben los detalles experimentales de todos los experimentos llevados a cabo con sistemas basados en este tipo de moléculas así como la discusión de los resultados. Estos resultados también se han recogido en varias publicaciones de nuestro grupo. [96-99].

### **4.2.1 Detalles experimentales**

La molécula llamada Rose Bengal (4,5,6,7-Tetracloro-2',4',5',7'-tetrayodofluoresceína, sal disódica) está representada en la figura 4.2.1.A. Varios grupos de investigación han observado el carácter conmutador en dispositivos basados en esta molécula. [100-104]. Se han dado dos explicaciones posibles que podrían justificar este mecanismo conmutador observado, una de ellas hace responsable a la rotación del anillo benzoico superior que posee la molécula, y la segunda se basa en la modificación del estado de conjugación de la molécula, provocada por reacciones de oxidación-reducción que se pueden dar, ya que la molécula posee a su alrededor grupos aceptores de electrones.

Para obtener las capas moleculares de Rosa Bengal, se disuelven 0.1g de dicho material en 50ml de etanol y a continuación, la disolución se deposita mediante spin cast sobre un substrato de óxido de zinc (ZnO) comercial o bien sobre un substrato de óxido de Indio dopado con estaño, conocido por su abreviatura ITO (Indium Tin Oxide), también comercial.

El grosor de las capas moleculares es controlable con la velocidad de rotación que se le da a la centrifugadora que alberga el material molecular en la técnica del spin cast. Las velocidades utilizadas en nuestros experimentos fueron de 500, 1000, 2000 y 3000 revoluciones por minuto, obteniéndose así capas de grosores de 160, 86, 55 y 42 nm respectivamente. Estos grosores se determinaron mediante elipsometría.

Una vez depositadas las capas moleculares sobre el substrato, se evaporan los electrodos de Aluminio sobre dichas capas. Éstos tienen un grosor de 100nm y se evaporan en una cámara de vacío con e-gun a una presión de  $10^{-7}$  mbar, a una velocidad de deposición de 0.1nm/s, a través de una máscara que permite obtener 4 áreas diferentes de contacto,  $0.013\text{mm}^2$ ,  $0.028\text{mm}^2$ ,  $0.067\text{mm}^2$  y  $0.233\text{mm}^2$ .

También se depositaron electrodos superiores de Oro (Au), Plata (Ag) y Titanio (Ti), de la misma manera que la mencionada para los electrodos de Aluminio.

Además de los dispositivos que se acaban de mencionar, también se fabricaron otros no basados en la molécula Rose Bengal, con la intención de comprobar si el mecanismo conmutador era específico de este material molecular o si por el contrario existían otros elementos que fueran responsables del mismo.

El segundo tipo de dispositivos fabricados, consiste en una capa molecular de Xanteno (ver figura 4.2.1.B) entre un electrodo de base de ZnO o ITO y electrodos superiores de Aluminio, todo depositado de la misma manera que para los dispositivos con Rose Bengal. La molécula Xanteno es mucho más simple que la Rose Bengal, como se puede apreciar en las figuras 4.2.1.A y B. Esta molécula no posee ni grupos aceptadores de electrones ni tampoco anillo

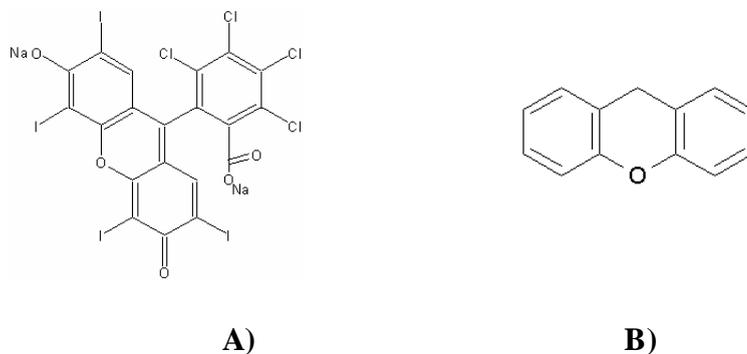
benzoico (elementos que se según [100-104] son los responsables de la conmutación en los dispositivos basados en la Rose Bengal), por lo tanto, esta molécula no debería presentar características conmutadoras. La capa molecular de Xanteno se depositó sobre el sustrato de base mediante la técnica del spin-cast, al igual que la rose bengal, a las velocidades de 500, 1000, 2000 y 3000 revoluciones por minuto, resultando en capas de grosores 70, 51, 38 y 26 nm respectivamente, grosores medidos con el elipsometro.

Y por último, el tercer tipo de dispositivo no tiene capa molecular de ningún tipo, sino que consiste en el electrodo de base, de ZnO, encima una capa de óxido de Aluminio de 4nm y sobre ésta, electrodos de Aluminio evaporados de la misma manera que en los dispositivos anteriores. La capa de óxido de aluminio se formó de la siguiente manera: Se depositó Aluminio sobre el electrodo de ZnO por el método del “Sputtering” y se oxidó en una cámara de  $O_2$ , dando lugar a una capa de óxido de Aluminio.

Todos los dispositivos fabricados se guardaron en una cámara de vacío a temperatura ambiente y después se procede a medir las características I-V con una fuente de tensión (burster Digistant 4462). La caracterización de los dispositivos se hace a temperatura ambiente en aire. Las tensiones se aplicaron con el electrodo de base como cátodo y el electrodo superior de ánodo, y variaron en escalones de 0.1V, resultando por tanto la frecuencia de medida en unos pocos mHz. La resistencia de los contactos es siempre  $< 50 \Omega$ .

Las características I-V de los dispositivos se toman en bucles, de 0 a +2V, de +2V a -2V y vuelta a 0V.

También se estudiaron las características I-V de los dispositivos a más altas frecuencias, hasta 1MHz, estas medidas se llevaron a cabo con un “Aixacct TF analyzer 2000”.



**Figura 4.2.1:** A) Molécula Rose Bengal B) Molécula Xanthene

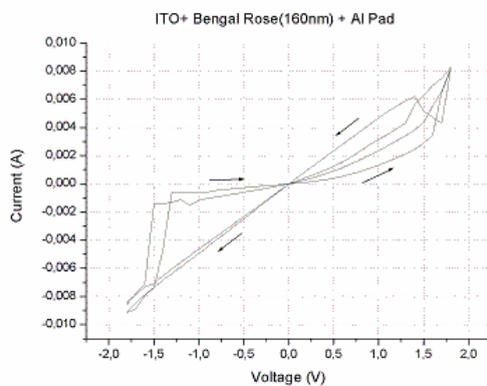
#### 4.2.2 Resultados y discusión

En primer lugar se midieron las características eléctricas de los dispositivos formados por ITO como electrodo de base, capas de Rose Bengal de diferentes grosores (160nm, 86nm, 55nm y 42nm) y como electrodo superior, Aluminio con un área de contacto de  $0.0067 \text{ mm}^2$ .

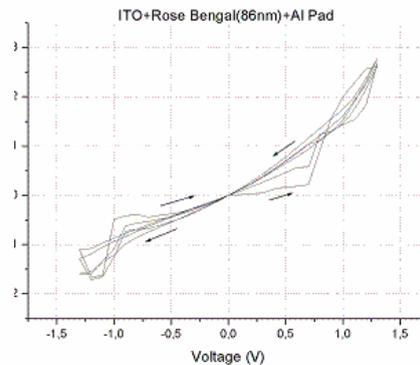
Tanto el esquema del dispositivo que se construyó, como las características I-V que se obtuvieron de cada uno de ellos, vienen representadas en la figura 4.2.2. Como se puede ver en ella, los cuatro dispositivos, cada uno de ellos formado por un grosor distinto de capa molecular, presentan ciclos de histéresis en sus características eléctricas.



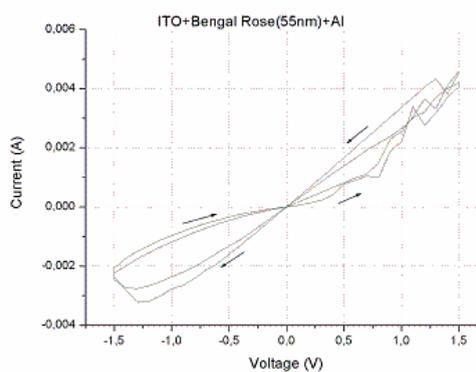
A)



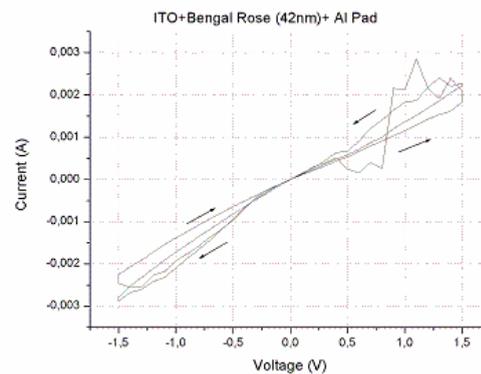
B) ITO + R.B.160nm + Al Pad  
 $R_{OFF}/R_{ON} = 9.07$



C) ITO + R.B.86nm + Al Pad  
 $R_{OFF}/R_{ON} = 4.47$



D) ITO + R.B.55nm + Al Pad  
 $R_{OFF}/R_{ON} = 3.8$



E) ITO + R.B.42nm + Al Pad  
 $R_{OFF}/R_{ON} = 1.32$

Figura 4.2.2: A) Esquema del dispositivo formado por capas moleculares de Rose Bengal de cuatro espesores diferentes (160nm, 86nm, 55nm, 42nm) sobre un electrodo

*inferior de ITO, sobre la capa molecular, los electrodos de Aluminio, todos con un área de contacto de 0.067mm<sup>2</sup>.*

*B) Característica I-V del dispositivo con la capa de Rose Bengal de 160nm. C) Característica I-V del dispositivo con la capa de Rose Bengal de 86nm. D) Característica I-V del dispositivo con la capa de Rose Bengal de 55nm. E) Característica I-V del dispositivo con la capa de Rose Bengal de 42nm.*

De la figura anterior podemos ver, en cualquiera de las curvas que se muestran, que cuando el voltaje entre los dos electrodos se incrementa de 0V a valores positivos de tensión, la corriente presenta un valor bajo, podríamos decir que el dispositivo se encuentra en su estado OFF y, permanece en él hasta que la tensión alcanza un determinado valor umbral negativo a partir del cual la corriente toma un valor alto, estado al que podemos denominar como ON. El espesor de la capa de Rose Bengal no juega un papel importante en las tensiones umbrales. Vemos que para tensiones positivas, la tensión umbral  $V_{ON}$ , está siempre comprendida entre 0.5V y 1V y para tensiones negativas,  $V_{OFF}$ , entre -0.5V y -1.7V. Las pequeñas variaciones de las tensiones umbrales no guardan correlación con el incremento del espesor de la capa molecular.

Para cada uno de los dispositivos se ha calculado el cociente de las resistencias entre los dos estados diferentes que puede tomar el dispositivo, es lo que en la figura 4.2.2 aparece como  $R_{OFF}/R_{ON}$ . Podemos observar de la figura anterior que este cociente aumenta conforme el espesor de la capa molecular crece. Por ejemplo, para una capa de Rose Bengal de 160nm, la relación  $R_{OFF}/R_{ON}$  es 9.7, mientras que para una capa molecular de 42nm,  $R_{OFF}/R_{ON}$  es de tan solo 1.32.

A continuación se expone en la figura 4.2.3 una gráfica que representa los cocientes  $R_{OFF}/R_{ON}$ , calculados para una tensión de 0.3V, la tensión umbral a la que los diferentes dispositivos se ponen en su estado de menor resistencia,  $V_{ON}$  y también  $V_{OFF}$ , tensión umbral a la que los dispositivos pasan a tener un estado óhmico alto, frente al espesor de la capa molecular de Rose Bengal.

Esta misma observación se hizo con respecto a dispositivos compuestos por la misma capa molecular y electrodo superior de Aluminio, pero sobre electrodos de ZnO. La única diferencia encontrada fue que para estos dispositivos con ZnO, se midieron cocientes  $R_{OFF}/R_{ON}$  de hasta 50.

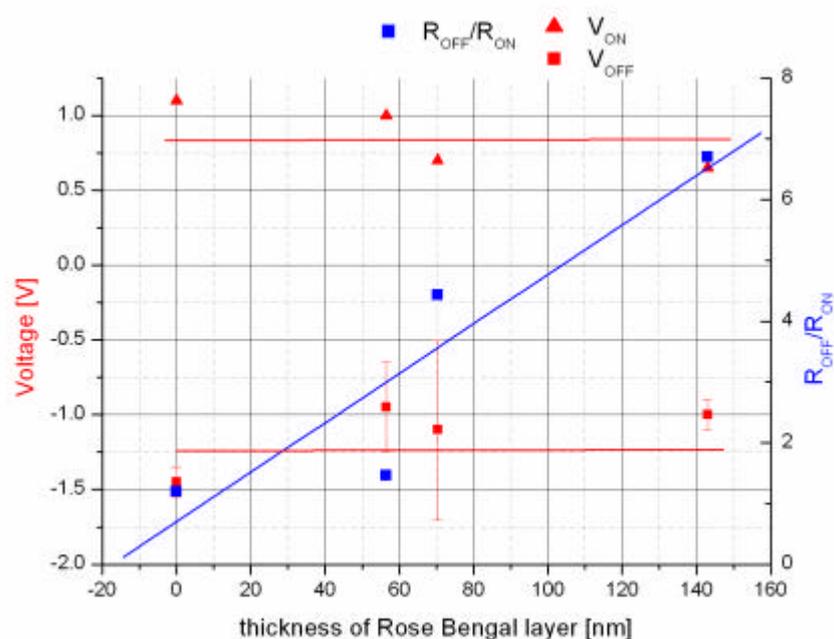


Figura 4.2.3: Cocientes  $R_{OFF}/R_{ON}$  (calculados a 0.3V) y valores umbrales de la tensión,  $V_{ON}$  y  $V_{OFF}$  en función del grosor de la capa molecular de Rose de Bengal.

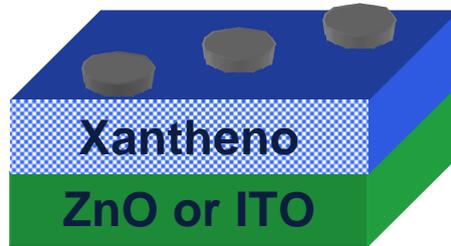
El hecho de que el cociente  $R_{OFF}/R_{ON}$  aumente según lo hace la capa molecular de Rose Bengal indica que la capa molecular juega un papel en el mecanismo conmutador que presentan los dispositivos.

A continuación se fabricaron dispositivos similares a los anteriores, pero esta vez la capa molecular fue de Xantheno, una molécula mucho más simple que la Rose Bengal, que teóricamente no posee en su estructura ningún

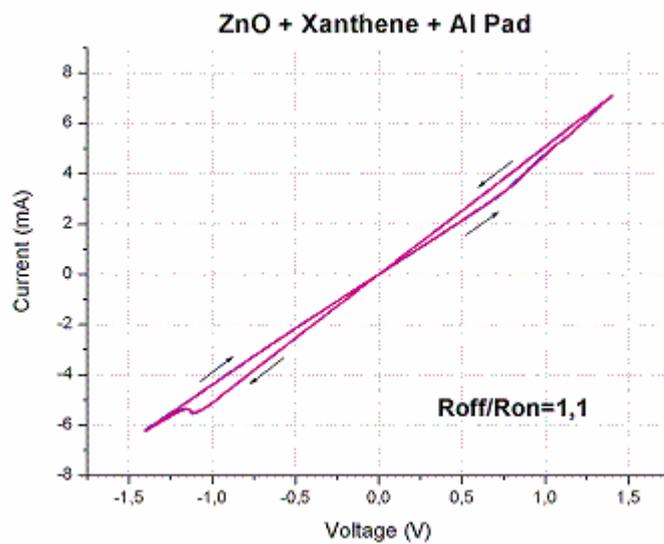
elemento que haga pudiera justificar un carácter conmutador. (Ver su estructura en la figura 4.2.1.B).

Sobre un sustrato de ZnO, se crecieron cuatro capas de diferentes grosores de Xantheno, de 80nm, 51nm, 38nm y 26nm respectivamente y a continuación se evaporaron los electrodos de Aluminio, todo tal y como se ha detallado en el apartado de detalles experimentales. En la figura 4.2.4 se representa la característica I-V de uno de estos dispositivos basados en Xantheno, en este caso, sobre el sustrato de ZnO hay una capa de 80nm de Xantheno y se midió sobre un pad de aluminio con un área de contacto de 0.028mm<sup>2</sup>.

Se ha elegido este dispositivo por ser el que presentó las curvas más fáciles de reproducir.



A)



B)

Figura 4.2.4: A) Esquema del dispositivo formado por una capa molecular de Xantheno de 80nm de espesor sobre un sustrato de ZnO. Los electrodos son de Aluminio y presentan un área de contacto de 0.028mm<sup>2</sup>.

B) Característica eléctrica I-V del dispositivo mostrando propiedades conmutadoras.

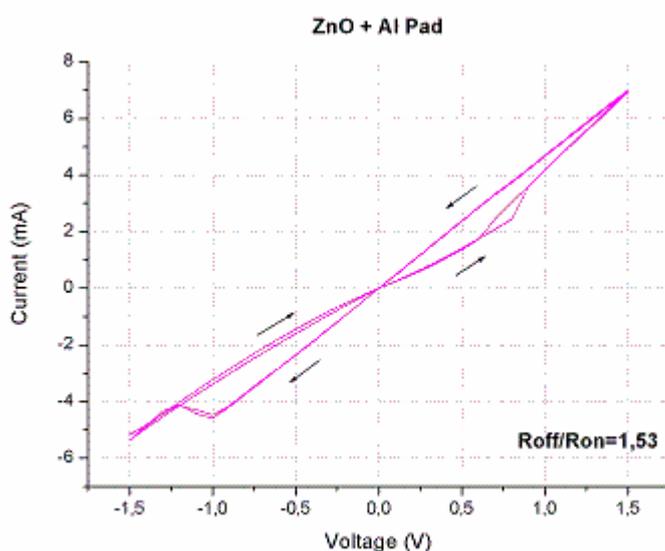
Sorprendentemente, el dispositivo que contiene Xantheno también presenta un mecanismo de histéresis, con una tensión umbral  $V_{ON} \approx 0.7V$  y

una tensión de apagado  $V_{OFF} \approx -1.1V$ . Ambas similares a las tensiones umbrales a las que los dispositivos basados en la molécula Rose Bengal se encienden y se apagan. Aunque hay una diferencia importante con respecto a la característica eléctrica de los dispositivos que contienen Rose Bengal y es que para los de Xantheno, el cociente  $R_{OFF}/R_{ON}$  es mucho más pequeño que para los otros. Concretamente, el estado OFF para el Xantheno presenta una resistencia mucho más baja (2300Ohm), mientras que la resistencia del estado ON (2000Ohm) es similar a la de los dispositivos de Rose Bengal.

Al haber obtenido propiedades conmutadoras también con este segundo material molecular, hemos pensado, que a lo mejor, este carácter conmutador no es específico de las moléculas, sino que la interfaz molécula-electrodo pudiera ser el responsable del mismo. Para comprobar esta hipótesis se construyeron otro tipo de dispositivos, esta vez sin material molecular simplemente se evaporaron los electrodos superiores de Aluminio sobre el electrodo inferior de ZnO. Tanto el esquema de este dispositivo como la característica eléctrica que se midió con el prober, vienen representadas en la figura 4.2.5.



A)



B)

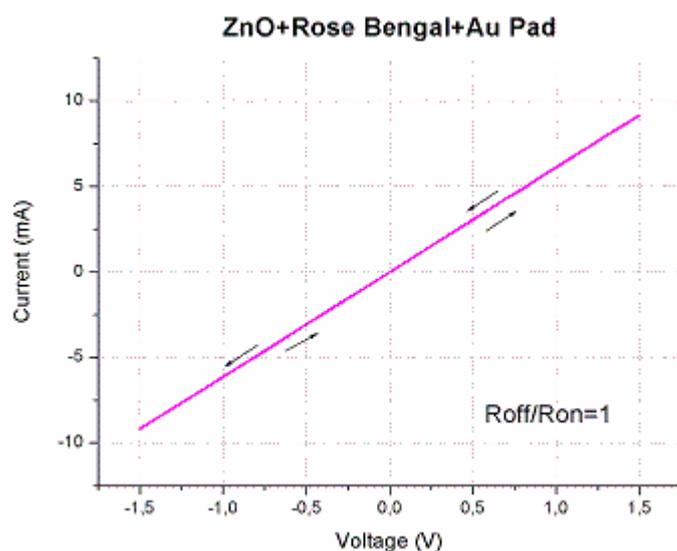
Figura 4.2.5: A) Esquema del dispositivo formado por electrodos de Aluminio directamente evaporados sobre un electrodo inferior de ZnO. B) Característica eléctrica I-V del dispositivo mostrando propiedades conmutadoras.

Como podemos ver en esta figura, aún sin material molecular entre los electrodos de base y los superiores, el dispositivo presenta características conmutadoras. Además éstas son similares a las que presentaban los dispositivos basados en el Xantheno. Está claro de esta manera que este mecanismo no viene solamente provocado por el material molecular, sino que los electrodos también juegan un papel en el mismo. Se cree que el origen del

mecanismo conmutador observado en los dispositivos basados en Xantheno y los formados por los electrodos superiores directamente sobre e electrodo inferior, tiene el mismo origen, probablemente una capa de Óxido de Aluminio formada justo debajo del electrodo superior de Aluminio. Para verificar esta hipótesis, se han hecho dos experimentos. El primero consistió en sustituir los electrodos superiores de Aluminio por electrodos de Oro (Au) y de Plata (Ag), en los dispositivos basados en la Rose Bengal Este tipo de metales son nobles, por lo tanto mucho más difíciles de oxidar que el aluminio. Efectivamente en ninguno de los dos casos se observó el mecanismo conmutador, tal y como se muestra en la figura 4.2.6.



A)



B)

Figura 4.2.6: A) Esquema del dispositivo formado por electrodos de Oro sobre una capa molecular de 86nm de Rose Bengal depositada sobre un electrodo inferior de ZnO.

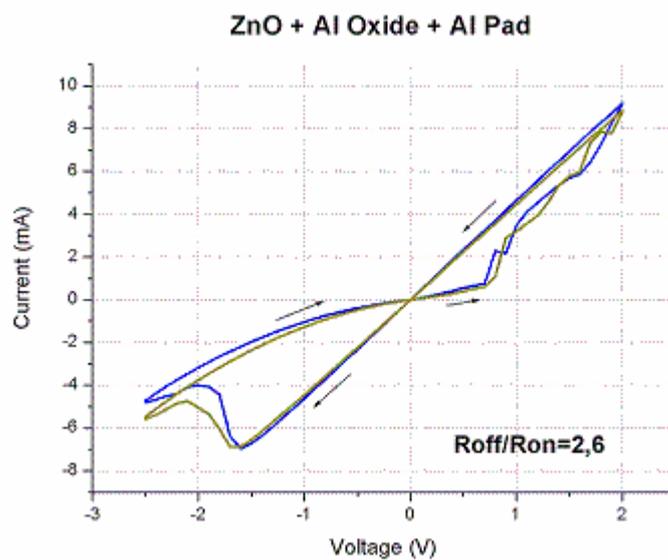
B) Característica eléctrica I-V del dispositivo mostrando un cortocircuito.

El segundo test que se hizo para ayudar a verificar nuestra hipótesis consistió en fabricar un dispositivo que en vez de poseer una capa molecular entre el electrodo inferior de ZnO y el superior de Aluminio, poseyera una capa de 4nm de grosor de Óxido de Aluminio. Los detalles sobre su fabricación

vienen dados en el apartado de detalles experimentales. Se volvió a medir de la misma manera que en los demás dispositivos, la característica eléctrica y se volvió a obtener una característica conmutadora. Tanto el esquema del dispositivo como su curva característica vienen representados en la figura 4.2.7.



A)



B)

Figura 4.2.7: A) Esquema del dispositivo formado por una capa de 4nm de óxido de Aluminio sobre un electrodo inferior de ZnO. Los electrodos superiores son de Aluminio.

B) Característica eléctrica I-V del dispositivo mostrando propiedades conmutadoras.

Efectivamente, las curvas características que se midieron eran muy similares a las obtenidas en los dispositivos basados en la Rose Bengal. Estas dos pruebas que se han hecho fortalecen nuestra hipótesis, la cual hace responsable del mecanismo conmutador a una capa de Óxido de Aluminio formada justo debajo del electrodo superior de Aluminio.

En el caso de los dispositivos que contienen Rose Bengal, se supone que también se forma una capa de Óxido de Aluminio en la interfaz entre la capa molecular y el electrodo superior. Este proceso de formación de una capa de óxido en la interfaz entre un material orgánico y un metal como el Aluminio, se conoce hoy en día del mecanismo de degradación que se da en los diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) [105]. El material orgánico Rose Bengal, fomenta este mecanismo conmutador, por eso observábamos en las curvas características medidas (figura 4.2.2) un aumento en el cociente  $R_{OFF}/R_{ON}$  conforme crecía el grosor de la capa molecular. Es sabido por la literatura, que este material molecular es foto sensitivo, produciendo oxígeno, acelerando de esta manera el proceso de oxidación del electrodo de Aluminio. [106, 107]. También se ha reportado en la literatura [108] que en presencia de sustancias foto sensible como es el caso de la Rose Bengal, se produce una desabsorción de oxígeno de la superficie del ZnO en presencia de luz. Esta puede ser otra razón que contribuye a que la Rose Bengal fomente el mecanismo conmutador.

No es la primera vez que se ha observado un mecanismo conmutador en materiales óxidos, de hecho se han encontrado en la literatura muchas referencias sobre este tema. No solo para Óxido de Aluminio,  $Al_2O_3$ , sino que también se ha hecho referencia a otro tipo de óxidos, como por ejemplo, para Óxido de Titanio, TiO, Óxido de Niobio, NiO, Óxido de Hafnio  $HfO_2$ , Óxido de Zirconio,  $ZrO_2$  y Óxido de Vanadio,  $V_2O_5$ . [109-116].

Este efecto conmutador observado en los óxidos que se han nombrado, se ha relacionado a menudo con la ruptura dieléctrica del óxido (*dielectric breakdown*) y con el proceso de *forming* que provoca un cambio de fase o de composición del material entre los electrodos. El mecanismo de *forming* no es

exactamente lo mismo que el de ruptura, aunque son similares. El *forming* se da justo antes de que se de el *dielectric breakdown*, cuando se le aplica al óxido una determinada tensión mayor que una tensión umbral  $V_f$ , conocida por tensión de *forming*. Cuando esto ocurre, el óxido sufre un cambio en sus propiedades eléctricas. Por otra parte, la ruptura dieléctrica aparece cuando los electrones del óxido ganan energía suficiente de la tensión que se le aplica y ésta excede de la energía que los mantiene en el óxido. Muchos autores opinan que el mecanismo conmutador o de *switching* se puede obtener sin más que controlando el mecanismo de la ruptura dieléctrica.

Como ya hemos dicho, el fenómeno de conducción en óxidos de este tipo ha sido estudiado por muchos grupos de investigación a nivel mundial, y son varias las teorías que existen para explicar dicho mecanismo. Nosotros nos inclinamos por el modelo de Dearnaley [113]. Aquí se explica el mecanismo de *switching* con la ruptura y regeneración de filamentos en el óxido. Estos filamentos pueden desaparecer y volver a formarse bajo determinadas condiciones y presentarán una conducción de tipo óhmica. Cuando se aplica una determinada tensión a nuestros dispositivos formados por aluminio directamente sobre el electrodo de base, o los formados por óxido de aluminio sobre electrodo de base, lo que ocurre es lo siguiente: Al principio se provoca un movimiento de iones dentro del óxido al aplicar la tensión, lo que resulta en un incremento de la conductividad del dispositivo. Este aumento de corriente a través del dispositivo da lugar a un calentamiento que también contribuye al incremento de la corriente y a la larga provoca la formación de un filamento que pone en contacto a los dos electrodos. Este mecanismo de formación de filamentos no es igual de probable en todo el óxido, ya que la interfaz entre el ánodo y el óxido no se completamente lisa, así habrá determinados sitios donde el campo eléctrico sea muy alto en un determinado momento, es ahí donde se lleva a cabo un cambio estructural en el óxido, dando lugar a un filamento. El campo eléctrico en el aislante justo en la punta de este filamento es alto, por eso el filamento conductor se propaga a través del aislante produciendo un camino conductor entre los dos electrodos.

Estos filamentos, según Dearnaley, se pueden romper y dejar de contribuir en la conducción. Además, estos filamentos son capaces de reformarse bajo condiciones determinadas. La ruptura del filamento es probablemente consecuencia del calentamiento Joule, que hace que la temperatura de una parte (al menos) del filamento ascienda, de manera que se da una reorganización atómica local, justo en ese sitio, como si se tratase de un cambio de fase. Donde se localiza exactamente la fractura del filamento no se sabe, ya que éstos no son uniformes, Dearnaley postula que éstos presentan determinados sitios débiles, ya que crecen en un aislante de naturaleza amorfa.

Como hemos dicho, los filamentos se romperían porque sufren un calentamiento Joule, cuando superan una determinada temperatura,  $T > T_{\max}$ . Los filamentos se pueden re-formar también, esto dependerá de su temperatura, de la temperatura ambiente, del campo eléctrico y de posibles efectos espacio-carga (relajación dieléctrica y movimiento iónico).

Con el propósito de entender algo más sobre el mecanismo conmutador que se observa en nuestros dispositivos, se hicieron otro tipo de medidas que a continuación exponemos. Para una muestra formada por una capa de Rose Bengal de 80nm sobre un electrodo de ZnO y cuatro tamaños diferentes de electrodos de Aluminio superiores, 0.013mm<sup>2</sup>, 0.028mm<sup>2</sup>, 0.067mm<sup>2</sup> y 0.233mm<sup>2</sup> respectivamente.

<b>Aluminium Pad size</b>	<b>Current Density ON and OFF (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>R_{OFF}/R_{ON}</math></b>
<b>0.013mm<sup>2</sup></b>	17 / 6.4	2.65
<b>0.028mm<sup>2</sup></b>	22 / 9	2.39
<b>0.067mm<sup>2</sup></b>	5.5 / 2.5	2.15
<b>0.233mm<sup>2</sup></b>	1.13 / 0.5	2

*Tabla 5: Dependencia de la densidad de corriente en los dos estados ON y OFF en los que puede encontrarse el dispositivo y cociente entre las dos resistencias de los mismos,  $R_{OFF}/R_{ON}$ , en función del tamaño del electrodo superior de Aluminio. Se trata de un dispositivo basado en una capa de Rose Bengal de 80nm de espesor.*

Como apreciamos de la tabla 5, la densidad de corriente tanto en el estado ON como en el OFF del dispositivo, no es constante, cuando se varía el tamaño del pad del electrodo superior de Aluminio, pero, sin embargo, el cociente de las resistencias de los dos estados,  $R_{OFF}/R_{ON}$ , si que permanece prácticamente constante independientemente del tamaño del pad, lo que también apoya la teoría de la formación de filamentos.

La dependencia de este mecanismo de conmutación en función de la frecuencia también se estudió. Para los dispositivos basados en la Rose Bengal, 80nm de espesor, se observó este mecanismo hasta los 100KHz, a partir de esta frecuencia, el mecanismo de *switching* desaparece. Este resultado se muestra en la figura 4.2.8.

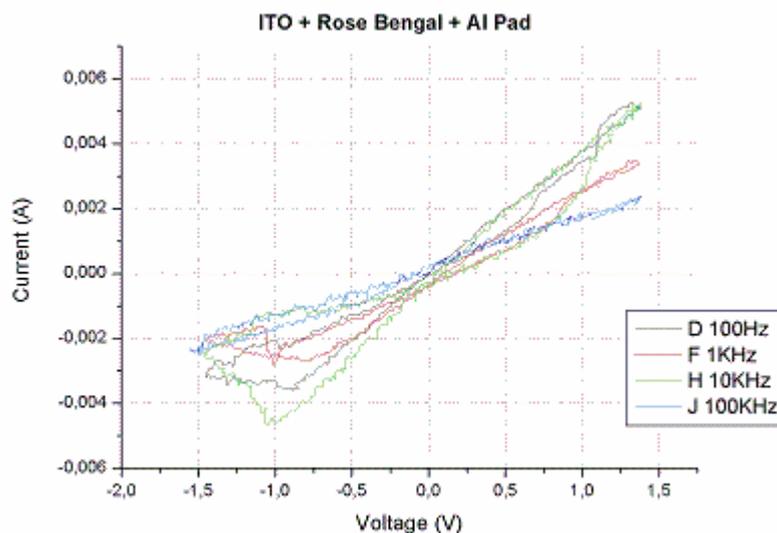


Figura 4.2.8: Dependencia con la frecuencia del mecanismo conmutador de un dispositivo basado en Rose Bengal (80nm).

Probablemente para frecuencias mayores de 100KHz, lo que ocurre es que los filamentos que se han roto, no tienen el tiempo necesario que requieren para re-formarse, por eso, la conducción a partir de esta frecuencia permanece muy baja, porque viene determinada por los pocos filamentos que han permanecido sin romperse. Otro fenómeno interesante que se observa en la figura anterior es que la conmutación del estado de alta impedancia al de baja impedancia es más lento que la conmutación contraria, del estado bajo al alto, es lógico que el tiempo que se necesita para fundir o romper los filamentos sea menor que el empleado en re-establecerlos.

Al mecanismo conmutador que observamos en estos dispositivos, se le asocia también un efecto de memoria, ya que el estado ON permanece hasta que se alcanza una determinada tensión negativa. Este tipo de efecto de memoria puede dar lugar a aplicaciones de salvado de datos. En la figura 4.2.9 se representa la curva del rendimiento del mecanismo conmutador “switching performance”, de un dispositivo formado por una capa de Rose Bengal de 80nm

sobre un electrodo de ZnO y sobre ella un electrodo de Aluminio con un área de contacto de  $0.067\text{mm}^2$ . Lo que se hace en esta curva es tomar secuencias de escritura, lectura, borrado, lectura durante un determinado tiempo. En nuestro caso se escribió y borró a  $\pm 2\text{V}$  respectivamente, durante 2 segundos y se leyó a  $-0.3\text{V}$  durante 5s. Esta secuencia se llevó a cabo más de 800 veces, mostrando un funcionamiento adecuado.

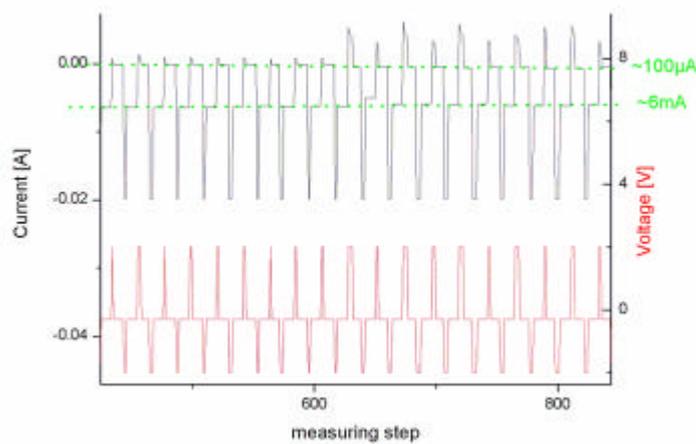


Figura 4.2.9: Rendimiento del carácter conmutador de un dispositivo formado por una capa de Rose Bengal de 80nm sobre un electrodo de ZnO, el electrodo superior es de Aluminio y tiene una superficie de contacto de  $0.067\text{mm}^2$ . La secuencia de pulsos de tensión se muestra en la curva inferior roja y la superior negra corresponde a la respuesta en corriente. El estado ON se ha inducido con un pulso de tensión de  $+2\text{V}$  (escritura) mientras que el estado OFF se ha reestablecido a  $-2\text{V}$  (borrado). Entre estos dos tipos de escrituras, se han leído los valores de corriente a  $-0.3\text{V}$ . En la curva superior correspondiente a la respuesta en corriente se ha señalado la  $I_{\text{ON}} \approx 6\text{mA}$  y la  $I_{\text{OFF}} \approx 100\mu\text{A}$ .

Para la misma muestra formada por una capa de Rose Bengal de 80nm también se investigó la dependencia con la temperatura de su carácter conmutador. En la figura 4.2.10 que se expone a continuación, se observa claramente que las curvas de histéresis que caracterizan al mecanismo conmutador, se van haciendo más pequeñas conforme la temperatura crece hasta que llega un momento, para temperaturas superiores a 130°C donde la curva de histéresis desaparece por completo. Probablemente lo que ocurre es que la temperatura fomenta la formación del óxido y a partir de 130°C el óxido es simplemente muy grueso, por eso la característica eléctrica que se mide es la de un aislante.

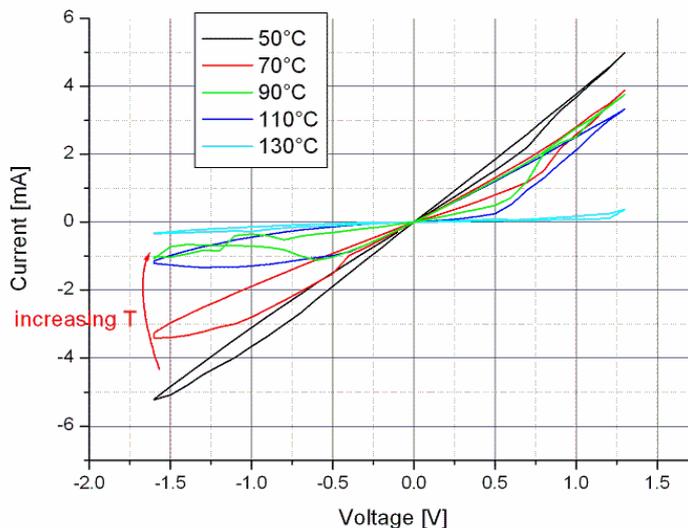


Figura 4.2.10: Dependencia con la temperatura del carácter conmutador que presenta una muestra de un dispositivo formado por una capa de Rose Bengal de 80nm sobre un electrodo de ZnO, el electrodo superior es de Aluminio y tiene una superficie de contacto de 0.067mm<sup>2</sup>.

### **4.2.3 Caracterización con microscopías de escaneo en dispositivos basados en Rose Bengal y Xantheno.**

La caracterización más importante que se realizó con herramientas de microscopías de escaneo, fue la que se hizo con el microscopio de fuerza atómica en modo conductivo (c-AFM). Como ya se explicó en el capítulo 3.1, con esta técnica es posible tomar imágenes de la topografía de la muestra que se está escaneando al mismo tiempo que un mapa de conductividad de la misma.

Con este tipo de caracterización se pretende comprobar con un segundo método el carácter conmutador del dispositivo. Con esta herramienta es posible además, averiguar si este mecanismo tiene un carácter local o no.

Los dispositivos que se fabricaron para la caracterización con el c-AFM fueron los siguientes:

En primer lugar, se crecieron capas de distintos grosores del material molecular Rose Bengal, mediante la técnica del centrifugado, sobre un electrodo de ITO. En principio se evaporaron también electrodos de aluminio sobre el material molecular, pero la caracterización con el c-AFM sobre estos electrodos no fue posible, probablemente porque estos electrodos se oxidaban muy rápido y la característica eléctrica que se medía era la de un aislante. Por ello, la caracterización se llevó a cabo en dispositivos únicamente formados por la Rose Bengal directamente crecida sobre el electrodo de ITO. La punta metálica del AFM contactaba directamente con el material molecular cuando se hacía el escaneo.

En segundo lugar también se caracterizaron muestras que consistían en capas moleculares de Xantheno crecidas de la misma manera que las de Rose Bengal, sobre un electrodo inferior de ITO. En este caso, la punta del AFM también estaba en contacto directamente con el material molecular.

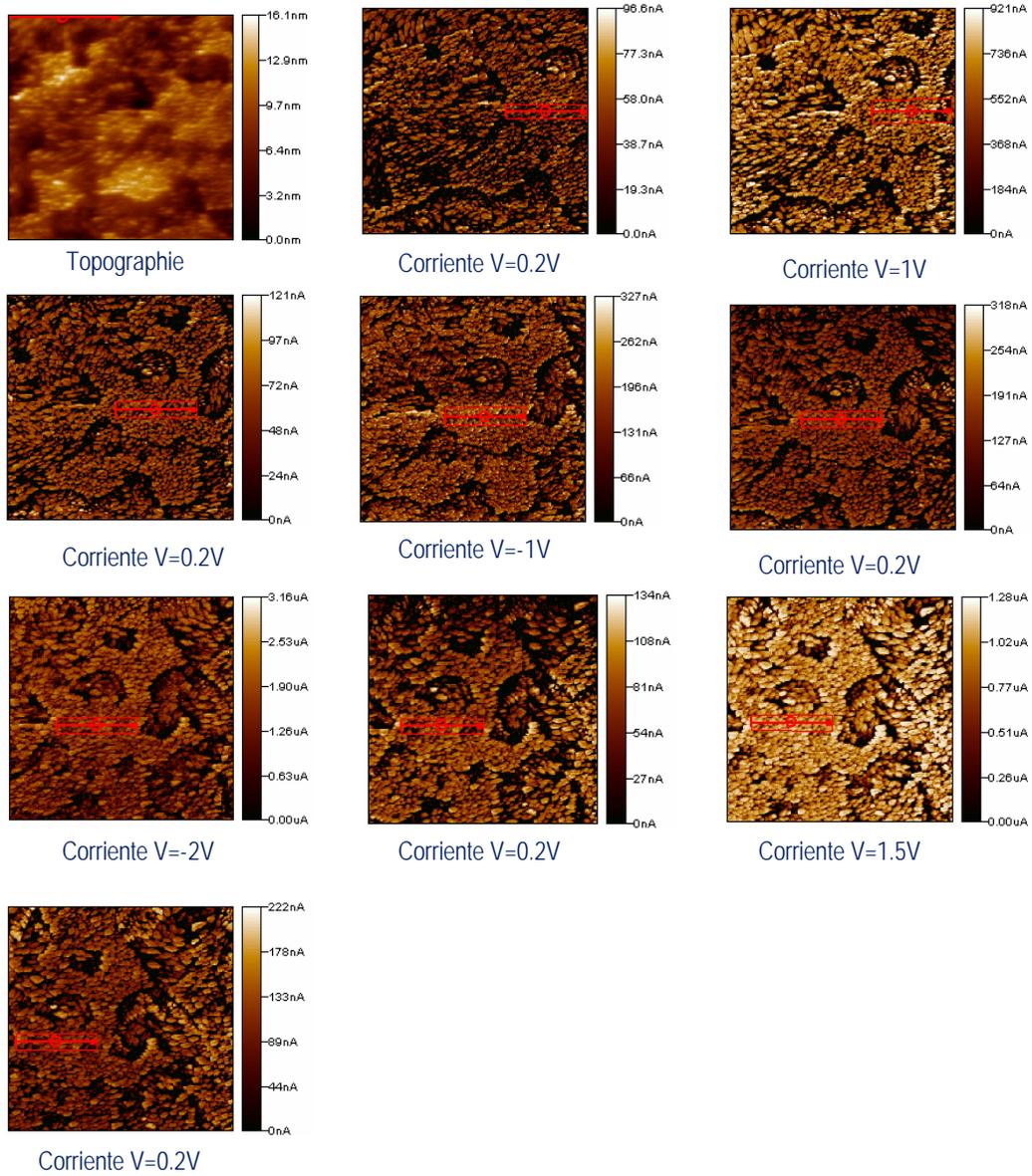


Figura 4.2.11: Imágenes de la topografía y corriente de una muestra de Rose Bengal de 55nm sobre un sustrato de ITO. Las imágenes de la corriente están tomadas siguiendo una secuencia de tensiones correspondientes a escritura-lectura-escritura. Las lecturas siempre se hacen con una  $V=0.2V$ . Todas se corresponden a la misma zona de  $1 \mu m^2$  de la muestra.

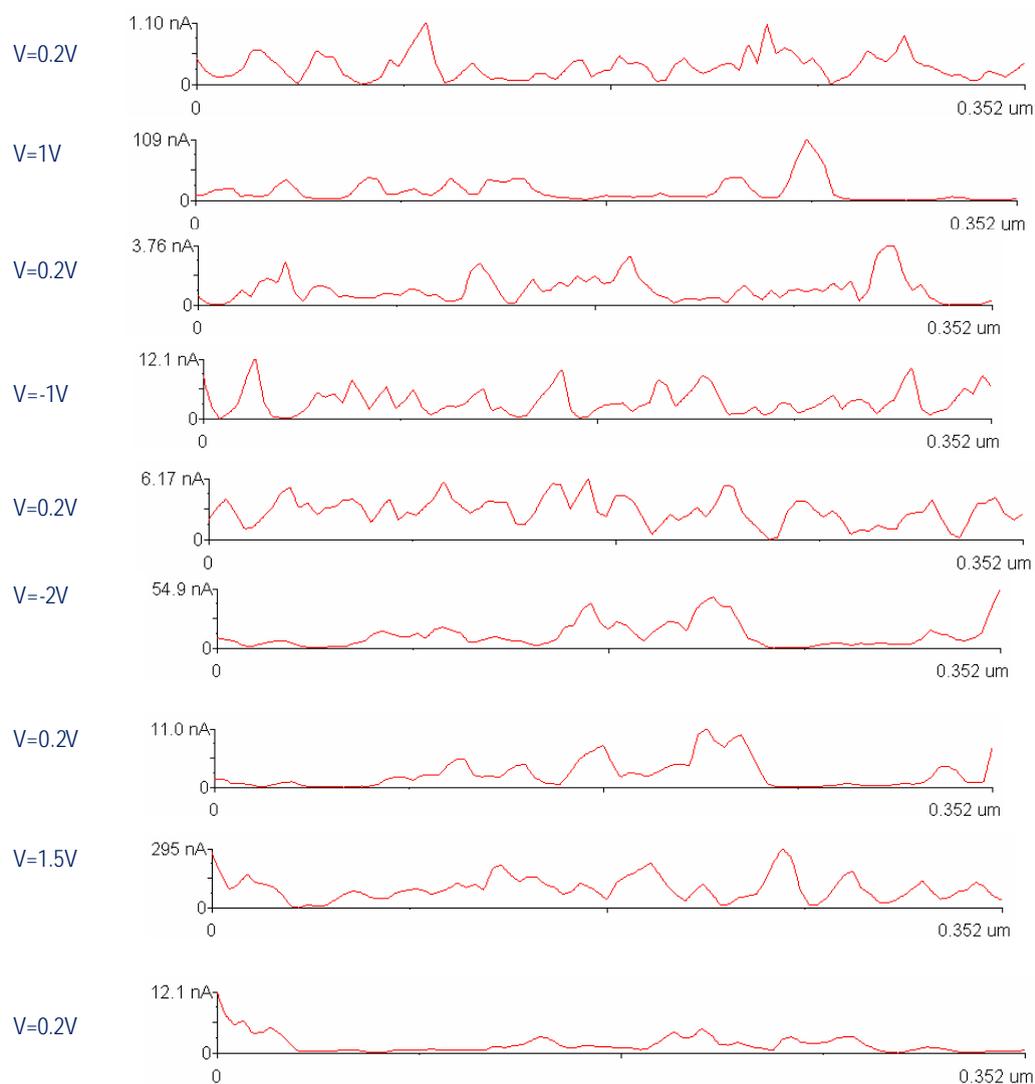


Figura 4.2.12: Líneas de escaneo de cada una de las imágenes de corriente de la figura 4.2.10 (rectángulo marcado en rojo en cada una de las imágenes de corriente).

En la 4.2.11 se presenta una serie de imágenes tomadas con el AFM en modo conductivo sobre una muestra de Rose Bengal de 55nm de espesor sobre un sustrato de ITO. La primera imagen corresponde a la topografía de una zona de la muestra de  $1 \mu\text{m}^2$ . Todas las demás son imágenes de corriente de la misma

zona de  $1 \text{ nm}^2$  de la muestra tomadas a distintas tensiones. Se ha puesto tan solo una imagen de la topografía, sometida a una tensión  $V=0.2\text{V}$ , porque ésta no varía con la polarización. Lo que se ha pretendido hacer con esta serie de imágenes es llevar a cabo un ciclo completo de escritura (estado ON), lectura, borrado (o escritura del estado OFF) y otra vez lectura. En primer lugar se somete a la muestra a una tensión  $V=0.2\text{V}$ , que es la tensión a la que se va a hacer la lectura. Las imágenes de la corriente tienen todas un recuadro rojo pintado. En esta zona comprendida dentro, se ha tomado una línea de escaneo (promedio de todas las líneas verticales incluidas en el recuadro), y se han representado en la figura 4.2.12. Esta medida es útil para saber exactamente los valores que toma la corriente. Cada una de las líneas de escaneo que se presentan en esta figura corresponde con una de las imágenes de corriente que se presentan en la figura 4.2.11.

Como hemos dicho, primero se toma una imagen de corriente de la muestra polarizada con una  $V=0.2\text{V}$ , esto es, una diferencia de potencial de  $0.2\text{V}$  entre punta y muestra. Vemos en la figura 4.2.12 en la primera curva, la línea de escaneo correspondiente, donde todos los puntos presentan una corriente menor que  $1.10\text{nA}$ . A continuación aplicamos una diferencia de potencial de  $1\text{V}$  y comprobamos si esta tensión es suficiente para llevar a cabo la escritura. Efectivamente en la imagen de la corriente se observan colores mucho más claros que en la figura anterior. Según el convenio de corrientes del software de nuestro AFM, cuanto más claros son los colores, más alta es la corriente. En la segunda curva de la figura 4.2.12, correspondiente a la línea de escaneo, se comprueba efectivamente que la corriente de la zona se ha incrementado, el máximo ha sido de  $109\text{nA}$ . En teoría hemos escrito un valor alto de corriente en la muestra, ahora procedemos a hacer la lectura. Aplicamos otra vez una diferencia de potencial de  $0.2\text{V}$  y observamos que la corriente baja otra vez considerablemente, presentando un máximo de  $3.76\text{nA}$ . Luego, no hemos podido leer el valor alto de la tensión. Puede ser por dos razones, que el tiempo de retención del estado de baja impedancia haya sido menor que el tiempo que ha transcurrido entre las dos imágenes (que ha sido  $<120\text{s}$ ), o bien

que la diferencia de potencial que se ha aplicado ha sido muy pequeña y de alguna manera el estado no se ha llegado a escribir bien. Luego aplicaremos una diferencia de tensión más elevada. Pero antes, aplicaremos una diferencia de potencial negativa,  $V=-1V$ , con objeto de escribir el estado contrario. (La corriente que mediremos con el software que estamos utilizando no va a presentar valores negativos, sino siempre positivos, pero hay que tener en cuenta en su correcta interpretación el signo de la diferencia de potencial que se está aplicando). Vemos que en esta ocasión los valores de la corriente vuelven a subir, pero muy poco, presentando un máximo en su corriente de  $12.1nA$ . Luego, no podemos decir claramente que hemos escrito un estado. A continuación volvemos a leer, aplicando un  $V=0.2V$ , y la corriente permanece más o menos igual. Ahora, aplicamos una diferencia de potencial negativa de  $V=-2V$  y efectivamente, la corriente incrementa su valor, presentando un máximo de  $54.9nA$ , pero al volver a leer a continuación, los valores bajan otra vez por debajo de  $11nA$ . Luego, podemos concluir diciendo que para diferencias de potencial negativas tampoco podemos leer el estado que se escribe. Se vuelve a aplicar una diferencia de potencial positiva,  $V=1.5V$  y se vuelve a medir un estado alto de la corriente, máxima corriente  $209nA$ , pero al leer, seguimos sin poder medir este valor alto de la corriente. Esta situación cuando los valores de la polarización se incrementan en ambos sentidos, no habiendo problema para la escritura, pero no siendo posible realizar la lectura. Se ha incrementado la polarización hasta los  $3V$ , donde las imágenes empiezan a distorsionarse, probablemente punta y muestra se deterioran.

El mismo problema también ha aparecido en muestras compuestas por otras capas de distintos grosores de Rose Bengal, por eso no se van a poner las imágenes obtenidas.

Al igual que pasó con las muestra de los elementos de memoria iónicos de estado sólido (ver el capítulo 4.3), el AFM se presenta como una herramienta útil para caracterizar la topografía de la muestra, incluso también para determinar algunas propiedades eléctricas de la misma. Pero, al no ser posible escanear estas muestras con un electrodo superior, las medidas se hacen muy

complicadas, así como su interpretación, ya que la punta del AFM está en contacto directo con el material molecular, con todo lo que esto implica. En primer lugar, nunca sabemos en que posición exacta está la punta con respecto a la muestra, esto es, podría darse el caso de que la punta penetrara esta capa molecular y que la imagen de corriente que se recoge no sea la que proporciona el dispositivo formado por el electrodo de base con las moléculas, sino que provenga solo del electrodo. También puede haber otro tipo de problemas que hagan aún más difícil la interpretación, como por ejemplo, que las moléculas se adhieran a la punta y falseen la imagen.

Tenemos también la impresión de que de alguna manera, cuando escaneamos sobre la superficie de la muestra, poco a poco, vamos destrozando el material molecular. Probablemente lo que ocurre no es solo que algunas moléculas se peguen a la punta, sino que también vamos haciendo con la misma punta un agujero sobre la muestra, desplazando el material molecular. Esto se observa claramente en la imagen siguiente, figura 4.2.13.

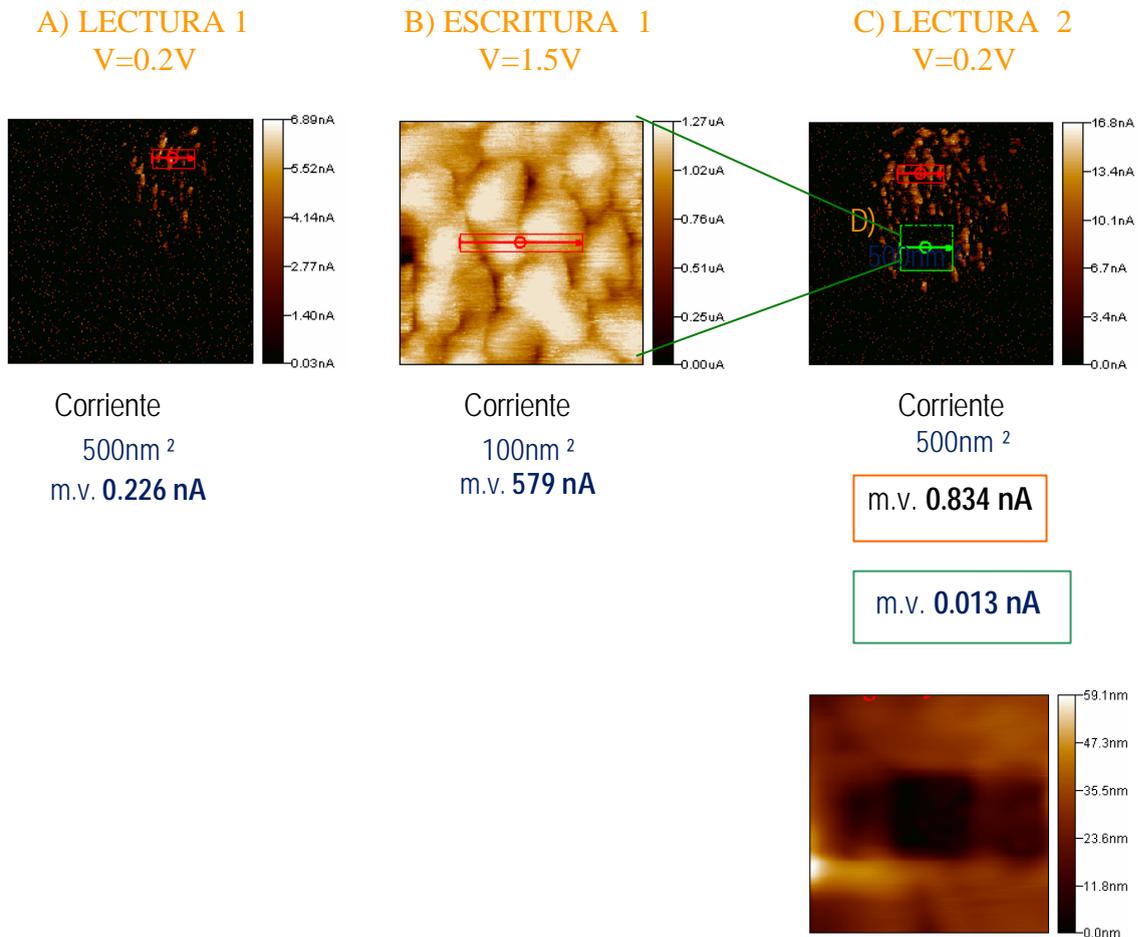


Figura 4.2.13: Muestra: Capa de Rose Bengal de 55nm sobre un sustrato de ITO. (A) Imagen de corriente de una zona de 500nm<sup>2</sup> cuando la diferencia de tensión es V=0.2V (correspondiente a una lectura). El valor medio de la corriente en los puntos dentro del recuadro rojo es el parámetro m.v (medium value) señalado. B) Imagen de la corriente de una zona de 100nm<sup>2</sup> cuando V=1.5V (escritura). La imagen es mucho más clara que la anterior porque aquí la corriente medida es mucho más alta. C) Imagen de corriente de una zona de 500nm<sup>2</sup> tomada a V=0.2V (lectura), (la imagen C era una pequeña parte de ésta). Los valores medios de la corriente vienen recuadrados, en rojo y en verde, según correspondan con los recuadros de la figura. D) Topografía correspondiente a la imagen C). En esta imagen se ve claramente un cuadrado más oscuro, de 100 nm<sup>2</sup>

*aproximadamente, donde parece ser que no hay material molecular. Esta es la zona donde se escribió a  $V=1.5V$ .*

Lo mismo que para las muestras basadas en Rose Bengal ocurre para las muestras formadas por Xantheno depositado sobre un electrodo de ITO. En la figura 4.2.14 que se expone a continuación se ve claramente como al escanear, la punta del AFM quita material molecular de la superficie de la muestra, suponemos que este material se acumula en los extremos de la zona que se escanea. Es como si la punta barrera este material molecular. Observar que en esta ocasión todas las imágenes han sido tomadas a  $V=0.1V$ , que es la tensión de lectura. Con esto se demuestra que aunque no se someta la muestra a una diferencia de potencial elevada, con el transcurso de los escaneos, la punta acaba desgastando la muestra.

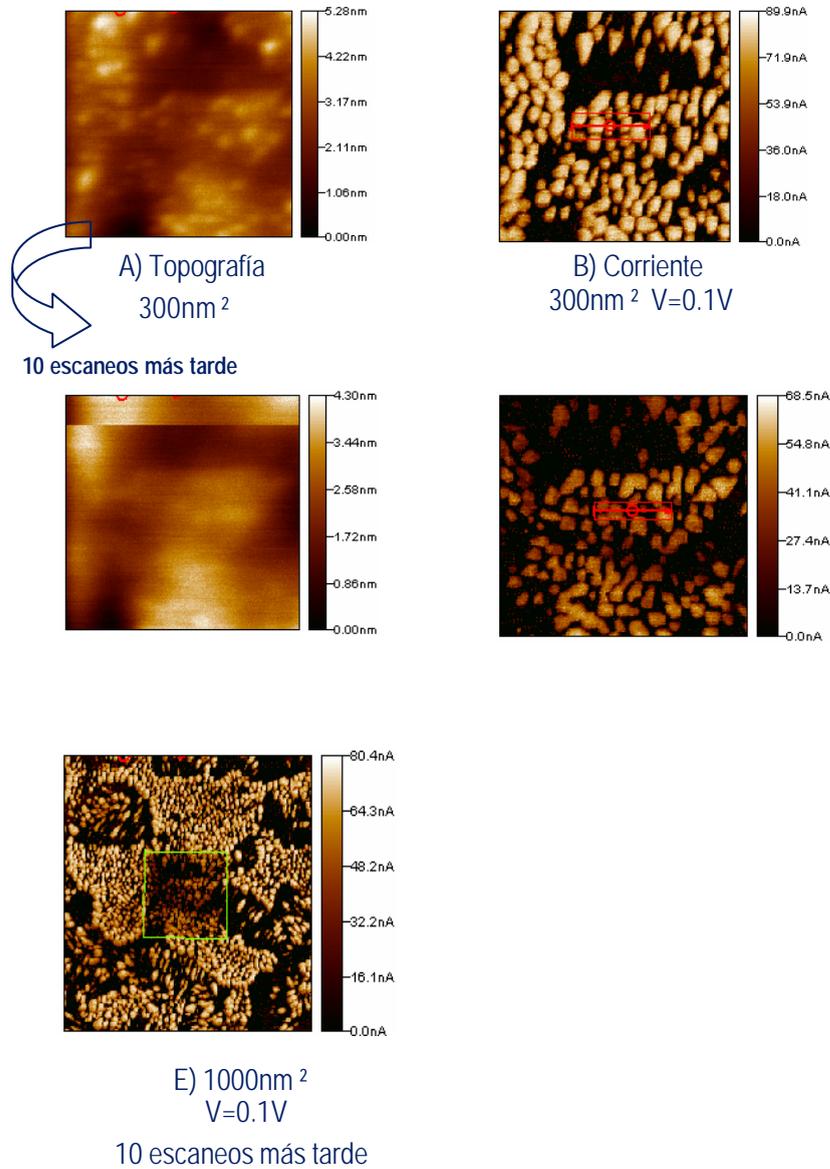


Figura 4.2.14: Muestra: Capa de Xantheno de 69nm sobre un electrodo de ITO. A) Dibujo de la topografía de una zona de la muestra de 300 nm<sup>2</sup>. B) Dibujo de la corriente correspondiente a la imagen de la topografía A), tomada a V=0.1V. C) Dibujo de la topografía de la misma zona de la muestra de 300 nm<sup>2</sup>, después de haber escaneado repetidamente esta zona diez veces. D) Imagen de corriente correspondiente a la topografía de la imagen C), tomada a V=0.1V, también después de haber escaneado diez veces esa misma zona. E) Imagen de la corriente de una zona de

*1000nm<sup>2</sup> que contiene a la zona de 300 nm<sup>2</sup> que se ha escaneado diez veces consecutivas. En esta imagen se ve claramente un cuadrado mucho más oscuro justo en el centro de la imagen, que corresponde con la zona de 300 nm<sup>2</sup> que estamos nombrando.*

Podemos concluir este capítulo diciendo que efectivamente se ha demostrado un comportamiento conmutador resistivo en dispositivos de tipo MIM (*Metal-Insulator-Metal*). Estos dispositivos están basados en el material molecular Rose Bengal depositado entre dos electrodos metálicos.

La naturaleza de este mecanismo se había explicado en la literatura como propia de la molécula [100-104], pero nosotros hemos demostrado, gracias a caracterizaciones eléctricas hechas con el Prober y con el AFM, que el origen de este mecanismo está en la interfaz formada por el electrodo superior y la capa molecular orgánica. Cuando la capa molecular orgánica es la Rose Bengal, este mecanismo se ve realizado, por el carácter oxidante que posee la misma.

Sobre la caracterización podemos decir también que es mucho más fácil, no sólo de realizar sino también de interpretar la que se hace con el Prober frente a la que se hace con el AFM. En principio la ventaja principal es que los dispositivos que se caracterizan con el Prober poseen el electrodo superior, mientras que al caracterizar con el AFM, es imposible hacerlo de esta manera, por lo que la punta del AFM está en contacto directo con el material molecular lo que genera muchos problemas, tal y como se ha descrito a lo largo de este capítulo.

### **4.3 Caracterización de elementos de memoria iónicos de estado sólido**

Las memorias iónicas de estado sólido se presentan como una de las tecnologías candidatas más prometedoras para las memorias no volátiles. Al igual que las memorias resistivas basadas en materiales orgánicos, se pretende también con este nuevo concepto de memorias iónicas, superar las barreras que presentan las tecnologías actuales de memorias (DRAM, SRAM, Flash, ver capítulo 1).

El concepto principal de este tipo de memorias está basado en el uso a escala nanométrica de propiedades electroquímicas de ciertos materiales, los que se conocen por el nombre de electrolitos sólidos.

Los elementos de memoria fabricados con este tipo de tecnología están compuestos por una capa muy fina de un material calcogenido dopado con plata, o bien por un cristal metalo sulfúrico (bien sulfuro de plata,  $Ag_2S$ , bien sulfuro de Cobre,  $Cu_2S$ ) en los cuales los iones metálicos se mueven por la rígida red formada por los iones sulfúricos. Estos cristales son conductores electrónicos e iónicos, este es el electrolito ya mencionado. Esta capa estará comprendida entre un ánodo de plata y un cátodo de un material inerte, como puede ser por ejemplo el platino.

Bajo la influencia de un campo eléctrico la corriente electrónica que fluye desde el cátodo reduce un número equivalente de iones de plata ( $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ ) formándose de esta manera un electro depósito rico en metal de Plata justo en el electrolito.

La magnitud y la duración de la corriente iónica determinarán la cantidad de Plata que se deposita y de esta manera, la conductividad del camino conductor que se ha formado.

Este electro depósito es eléctricamente neutro y estable, no obstante el proceso de formación del mismo se puede hacer al contrario, sin más que aplicar una tensión de polaridad opuesta al metal inerte. La corriente iónica contraria fluiría hasta que el material de plata que se ha inyectado previamente

se oxide por completo ( $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag} + e^-$ ) y se deposite de nuevo en el electrodo que proporciona dicho metal. De esta manera aumenta la resistividad del electrolito otra vez, hasta que se alcanza el valor más alto de resistencia. Ver la figura 4.3.1.

Esta conmutación resistiva que se acaba de explicar para estos materiales, que viene causada por la formación y destrucción de un camino metálico (de plata) en el electrolito, puede ser apta para guardar información.

A continuación se muestra una figura donde se ilustran los procesos que están envueltos en las operaciones de escritura y lectura en este tipo de elementos de memoria. El elemento basado en esta tecnología que presenta el principio de operación que se acaba de mencionar, recibe el nombre de célula de metalización programable, o PMC.

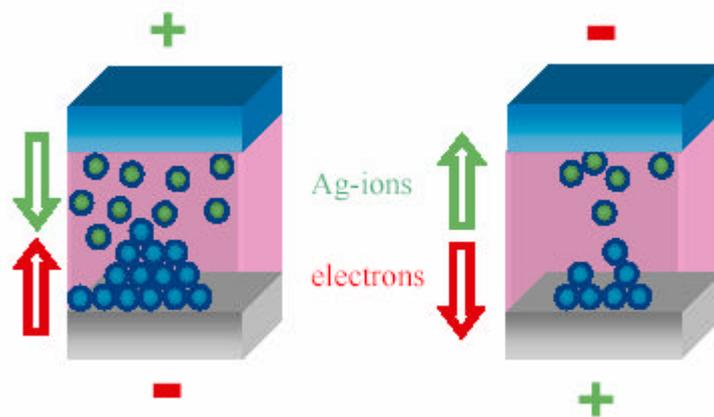


Figura 4.3.1: Ilustración esquemática en una célula iónica de estado sólido del proceso de la electro deposición durante la escritura (parte izquierda de la figura) y de la eliminación durante el borrado (parte derecha de la figura).

### 4.3.1 Layout y procesamiento de un dispositivo de test

Para poder caracterizar la tecnología PMC se diseñaron y procesaron unos chips de test.

La célula de memoria consiste en una estructura de varias capas, la primera un electrodo de base (el cátodo inerte), luego la capa del material activo (el electrolito sólido), el electrodo superior (el ánodo oxidable) y por último una metalización que permita el contacto eléctrico.

Este conjunto de capas está rodeado por un material dieléctrico que servirá como aislante y como encapsulado.

En la figura 4.3.2 se ilustra la estructura de la célula de memoria que se acaba de describir.

El procesamiento de este tipo de estructuras se lleva a cabo con herramientas estándar de la tecnología CMOS. El electrodo de base y la capa dieléctrica de  $\text{SiO}_2$  se crecen mediante deposición química-vapor. La estructura que sirve de vía para la posterior deposición del electrolito, la capa de Ag y la metalización, (ver figura 4.3.2) se define en el dieléctrico mediante litografía DUV y un posterior proceso de grabado. Al final, se hace uso de la técnica del “lift off” para quitar el material que sobra alrededor de la vía.

Una vez hecho esto, se deposita mediante evaporación térmica del cristal de base, una capa de electrolito sólido de  $\text{Ge}_3\text{Se}_7$ , seguido de una primera capa de Plata. Para completar la formación del electrolito, se lleva a cabo un proceso de foto disolución para conseguir que haya un 33% de Plata en el material calcogenico. [117].

A continuación se deposita una segunda capa de Plata, que servirá como fuente de iones de este material durante la operación eléctrica. Al final se evapora una capa de Oro para mejorar el contacto eléctrico. El electrodo superior viene definido por otro proceso de “lift off” y los contactos con el electrodo de base se hacen a través de la capa de mediante un proceso de grabado con iones reactivos  $\text{SiO}_2$ .

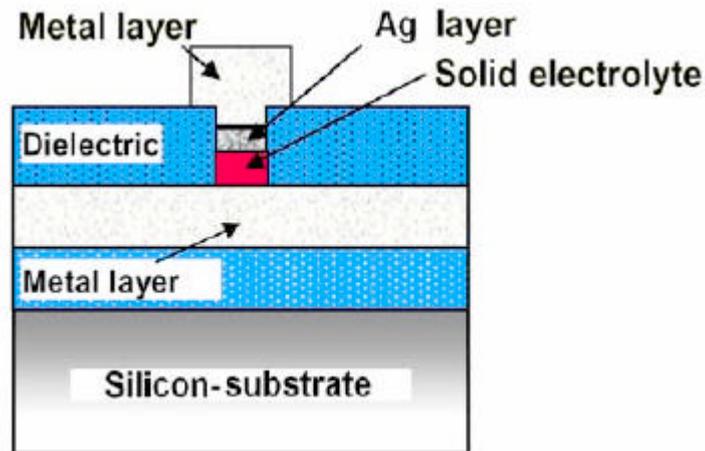


Figura 4.3.2: Esquema de la sección transversal de una celda de memoria.

### 4.3.2 Características eléctricas

Las características IV de los dispositivos de test que se fabricaron se midieron con un “Prober y un *Semiconductor Parameter Analyzer*” del modelo Agilent 4156 a temperatura ambiente. A continuación se muestra en una figura (figura 4.3.3) la característica I-V típica de este tipo de dispositivos.

Se empieza con una tensión negativa hasta una positiva determinada y se repite el ciclo una vez más. Para proteger al dispositivo se limitan las corrientes que se pueden medir.

De la figura 4.3.3 se puede observar que el dispositivo conmuta de un estado de alta resistencia (OFF) a otro estado de baja resistencia (ON) aproximadamente cuando la tensión alcanza un valor de +240mV. Esta tensión se define como tensión umbral  $V_{th}$ . Si ahora se cambia la polaridad de la tensión, resulta que el dispositivo conmuta otra vez a su estado inicial de OFF, esto pasa a una tensión de aproximadamente -80mV.

El valor típico  $R_{off}/R_{on}$  de estos dispositivos es del orden de  $10^6$ .

Con estas características, tenemos un dispositivo que se puede usar como memoria, basado en una conmutación resistiva a tensiones bajas y con un cociente Off/On alto.

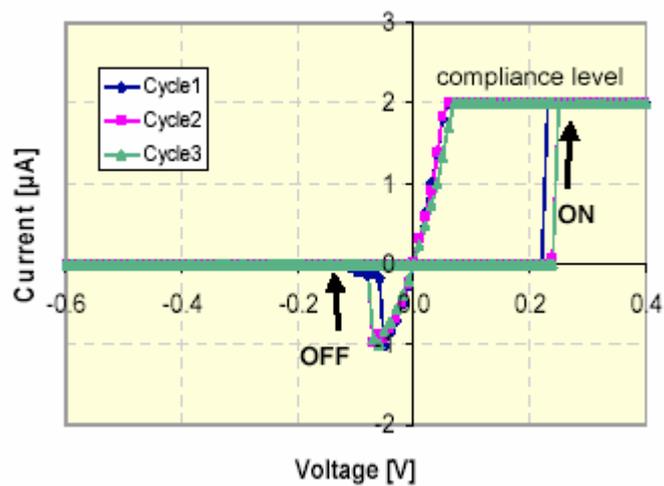


Figura 4.3.3: Característica I-V de un dispositivo de test PMC (de  $1 \text{ nm}^2$  de área) a temperatura ambiente. El límite en corriente se estableció en  $2 \text{ mA}$ .

A continuación se muestran también los valores de las resistencias para los dos estados OFF y ON,  $R(\text{OFF})$ ,  $R(\text{ON})$  respectivamente, en función del tamaño del área de contacto A.

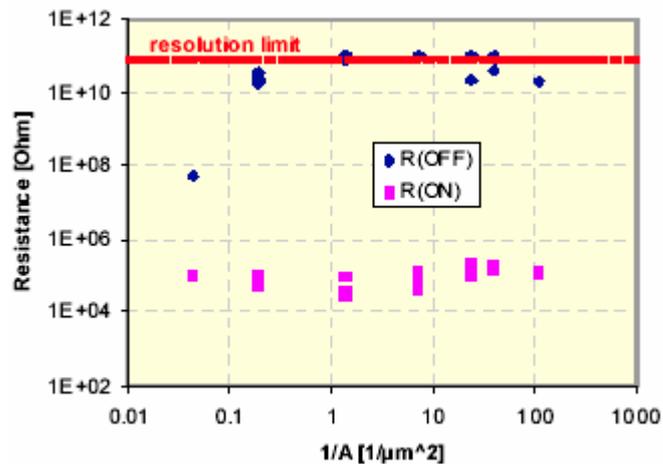


Figura 4.3.4: Resistencias  $R(OFF)$  y  $R(ON)$  en función del área, calculados a partir de las características  $I-V$ .

Como se puede ver en la curva anterior, la  $R(ON)$  no se ve afectada por el tamaño de  $A$ , los valores oscilan entre  $30K\Omega$  y  $200K\Omega$  (siempre teniendo en cuenta que la corriente está limitada por seguridad a  $2mA$ ). Para el estado  $OFF$  se espera que una corriente homogénea fluya a través de todo el área  $A$  de la capa activa. Por eso, se espera una variación de  $R(OFF)$  con respecto a  $1/A$ . Efectivamente esto se comprueba que es así, tal y como se puede ver en la figura 4.3.4. Para celdas de tamaño medio, la resolución de los datos que se pueden medir (máx.  $10^{11}\Omega$ ), limita los valores de  $R(OFF)$ , tal y como se puede apreciar en la imagen. Para los dispositivos más pequeños la  $R(OFF)$  decrece ligeramente, esto es debido que la cobertura de los escalones con el método de la deposición es insuficiente. Esto hace que el electrolito sea más delgado y por lo tanto la  $R(OFF)$  sea también más baja.

### **4.3.3 Caracterización con técnicas de microscopía de fuerza atómica**

A continuación se procedió a la caracterización de este tipo de material con la técnica del microscopio de fuerza atómica en modo conductivo (c-AFM, conductive-AFM). Más detalles sobre esta técnica vienen detallados en el capítulo 2.1.

La intención de caracterizar este material a nivel nanométrico es la siguiente: se pretende visualizar en la imagen de corriente que proporciona el c-AFM, los caminos o puentes conductores que se forman en el material en el estado de baja resistencia. Si esto es posible, podremos calcular el diámetro de dichos caminos conductores, así como la distancia mínima necesaria para poder diferenciar dos caminos conductores próximos entre sí. Esto será importante a la hora de construir una memoria, es imprescindible saber la distancia mínima que hay que respetar a la hora de escribir los valores en el material.

Además también será interesante comprobar con otra técnica distinta, el mecanismo conmutador del material, que antes ya se ha comprobado con el prober o multímetro.

Los dispositivos que se fabricaron para este tipo de caracterización son planares y no poseen electrodo superior metálico. Esto no es necesario, ya que la punta del AFM, está recubierta por un metal, que va a hacer las funciones de electrodo superior en el dispositivo.

En la figura 4.3.5, se presenta un esquema de la estructura de los dispositivos. Éstos se conocen con el nombre de dispositivos de puente conductor (*Conductive Bridging*). Consisten en una oblea de Silicio altamente dopada con dopantes de tipo p, esto permite un contacto eléctrico trasero con la base del AFM (donde se aplicará la tensión de tierra). A continuación se deposita una capa de Plata, sobre la oblea 1, el espesor de esta capa será de 100nm, para la oblea 2, será de 50nm. Luego se deposita una capa de Seleniuro de Germanio, para la oblea 1, de 40nm y para la oblea 2, de 50nm de espesor.

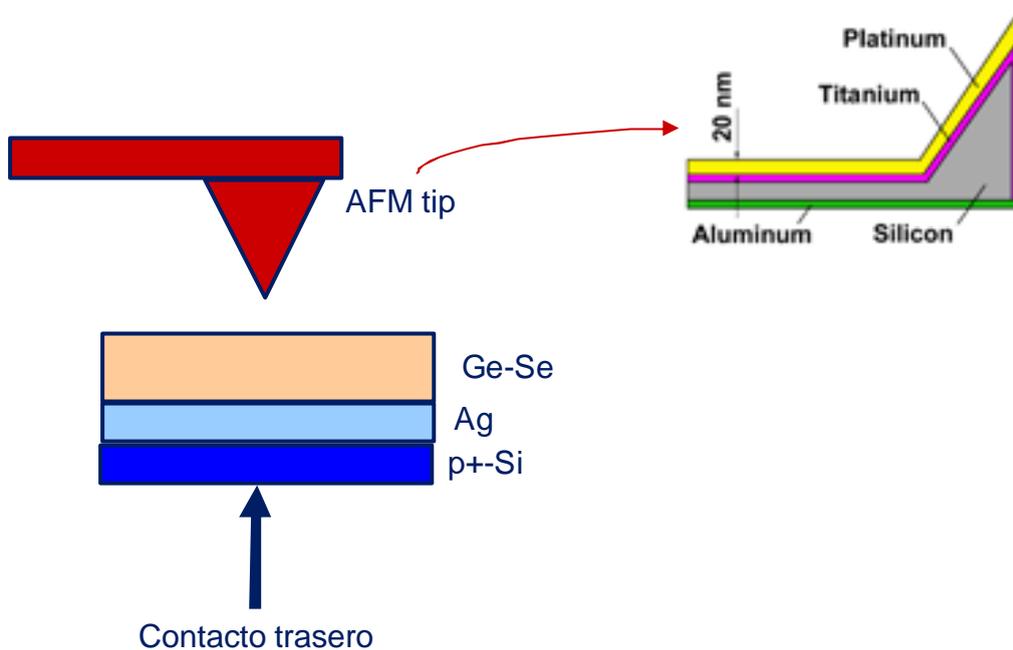
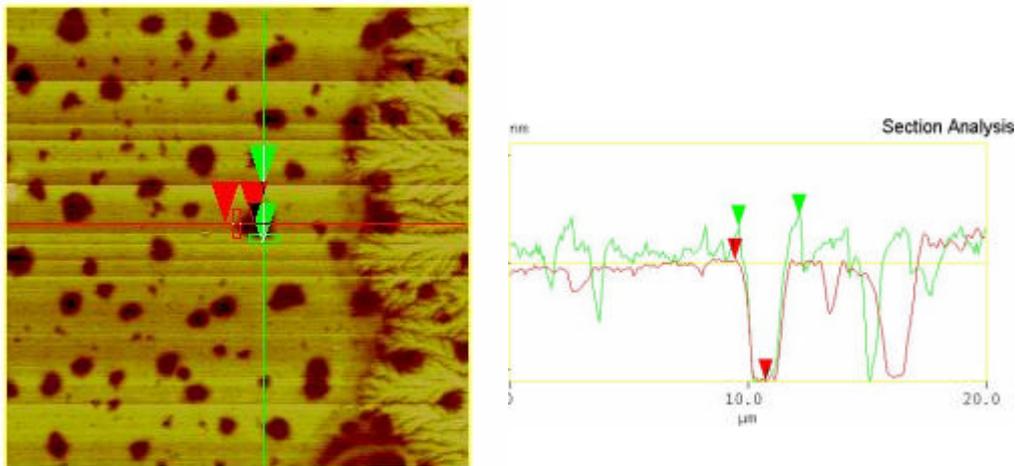


Figura 4.3.5: Esquema de la estructura planar de los dispositivos de puente conductor, formados sobre una oblea de silicio fuertemente dopada, que permite el contacto trasero con la base del AFM, una capa de plata y otra de seleniuro de germanio. La punta del AFM viene también representada, así como su composición. Se trata de una punta de silicio cubierta por una capa de titanio y otra de platino.

#### 4.3.4 Resultados oblea tipo 1 (100nm Ag/ 40nm Ge-Se)

En primer lugar, antes de medir con el microscopio de fuerza atómica cualquier característica eléctrica se toma una imagen de la topografía de la muestra. Esta medida es esencial, ya que se presenta como una manera fácil de ver si la muestra es homogénea o no. Si no lo es, la medida eléctrica con este instrumento no va a ser reproducible normalmente. A continuación se expone la imagen de una zona de la topografía de la primera muestra.

Como se puede apreciar de la figura 4.3.6 la topografía de la muestra no es homogénea, la superficie presenta muchos agujeros y estos son incluso más profundos que la capa superior de Ge-Se de la misma. Tomar medidas eléctricas en este tipo de muestra fue muy complicado dada la inhomogeneidad de la misma, además la reproducibilidad de las medidas fue muy baja, no solo por la razón anterior sino también porque la punta del AFM sufría muchas desviaciones, lo que hacía prácticamente imposible medir dos curvas I-V justo en el mismo punto. Aún así, se pudieron tomar algunas curvas I-V que demuestran el carácter conmutador de la muestra. Ver figura 4.3.7.



a)

b)

Figura 4.3.6: a) Imagen de la topografía de una zona de 20 nm x 20 nm de la muestra tipo 1. b) Líneas de escaneo horizontal y vertical. Las flechas señalan el diámetro y la profundidad de un agujero de los múltiples que presenta la superficie de esta muestra.

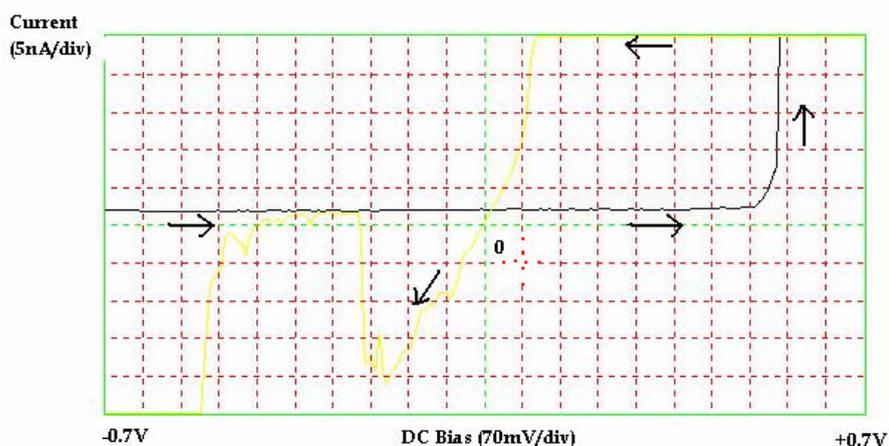


Figura 4.3.7: Características I-V mostrando la característica conmutadora propia del material. a) el ciclo se recorre de la siguiente manera: desde -0.7V hasta +0.7V y otra vez hasta -0.7.

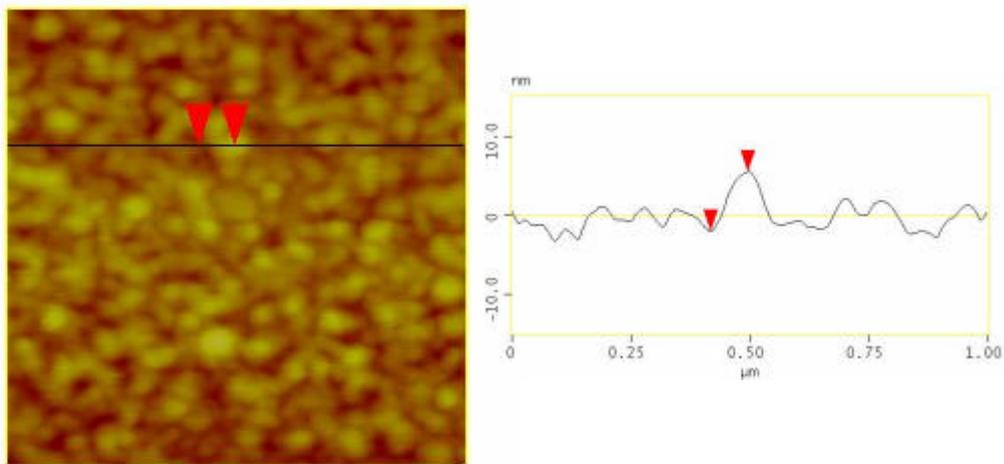
Efectivamente, de la característica I-V tomada con el c-AFM que se han mostrado en la figura anterior, se aprecia la naturaleza conmutadora del material. El problema es que estas curvas no eran reproducibles y además fue imposible medir el tiempo de retención de cada estado, ya que la corriente de que pasaba por la punta se confinaba en el máximo valor que podía tomar, 10nA.

#### 4.3.5 Resultados oblea tipo 2 (50nm Ag/ 50nm Ge-Se)

A continuación se repite la misma secuencia de medidas con el AFM que se han hecho para la oblea n°1, pero ahora para la oblea n° 2, que consiste en una oblea de Silicio altamente dopada (tipo p), una capa de Ag de 50nm y a continuación una de GeSe también de 50nm.

En la figura 4.3.8, se puede observar la imagen de la topografía de una zona de la oblea 2 de área  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ . En esta ocasión la superficie de la muestra es mucho más homogénea que en el caso de la muestra n°1 anterior. Mientras que

se escanea con la punta metálica del AFM sobre la muestra para recoger la imagen de la topografía, también se puede parar en un punto determinado la punta y recoger la característica IV. Al hacer esto se observó que para esta muestra también se podía medir la característica conmutadora, ésta viene representada en la figura 4.3.9.



a)

b)

Figura 4.3.8: a) Imagen de la topografía de una zona de  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  de la muestra tipo 2. b) Línea de escaneo horizontal. Las flechas señalan la altura de uno de los cúmulos de material.

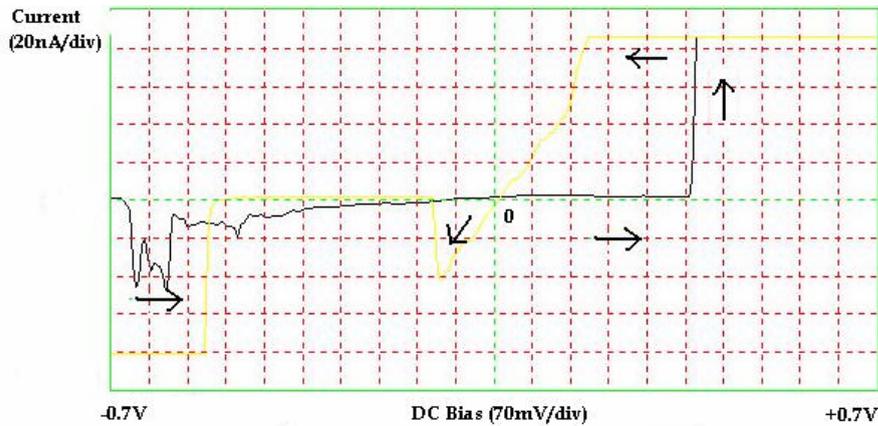


Figura 4.3.9: Características I-V, el ciclo se recorre de la siguiente manera: desde -0.7V hasta +0.7V y otra vez hasta -0.7. El material pasa al estado su estado de baja resistencia cuando se alcanza un valor umbral de la tensión  $V_{th\ ON} \approx 350mV$ , y pasa de nuevo al estado de alta resistencia cuando la tensión alcanza el valor umbral  $V_{th\ OFF} \approx -105mV$ .

Con esta muestra ha mejorado notablemente la reproducibilidad de las medidas, con lo cual fue posible separar el proceso de escritura y lectura, la intención de separar estas dos curvas es, que de esta manera, es posible medir el tiempo que el material se queda en un estado determinado, esto es el tiempo de retención.

A continuación, en la figura 4.3.10 se muestran dos curvas, una correspondiente a la escritura en el material, es decir, la tensión que se aplica entre la muestra y la punta del AFM recorre un ciclo, que va desde 0V hasta +0.7V y vuelta a 0V. Al no tomar la tensión en ningún momento valores negativos, suponemos que el material permanece en su estado de baja resistencia, luego, ON. A continuación de la escritura, volvemos a recorrer el ciclo, empezando con 0V hasta 0.2 V y otra vez hasta 0V, de esta manera se hace la lectura. El valor de la corriente en este ciclo de lectura, debería de permanecer en su valor alto, suponiendo que el tiempo de retención sea mayor

que el tiempo que tardamos en programar la rutina de lectura en el AFM, justo después de ejecutar la rutina de escritura.

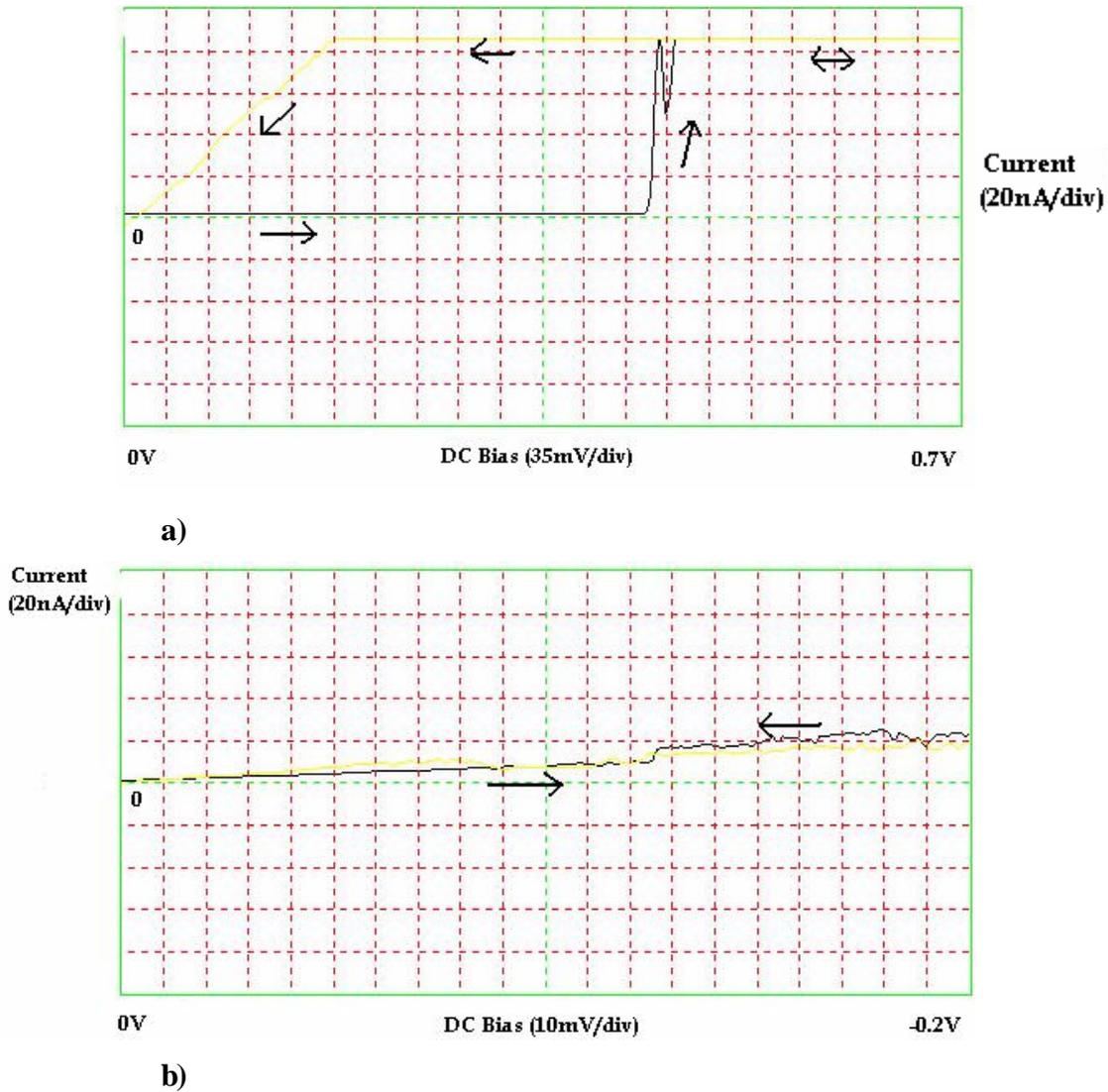


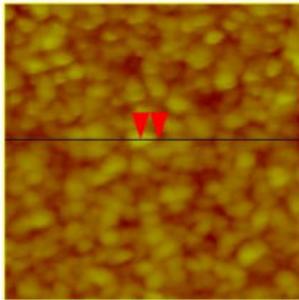
Figura 4.3.10: a) Ciclo de escritura: 0V a 0.7V y vuelta a 0V. En este caso el valor umbral de la tensión  $V_{th ON} \approx 100mV$ , y el valor que toma la corriente en el estado ON es  $I \approx 85nA$ . Este ciclo de escritura se tomó variando la tensión a una frecuencia de 0.3Hz. b) Ciclo de lectura: de 0V a +0.2V. Valor máximo de la corriente  $I=20nA$ .

Como vemos en estas imágenes, es posible escribir en nuestro material, a partir de una cierta tensión umbral, el material pasa de su estado de alta resistencia o estado OFF, a su estado de baja resistencia o estado ON. Al hacer la lectura, observamos que el valor de la corriente sube a 20nA para una tensión de 0.2V. Este valor de 20nA para la lectura solo se alcanza cuando la frecuencia a la que se realiza la escritura es menor que 0.3Hz, es decir, parece ser que cuanto más tiempo se tarda en escribir, mayor es el tiempo de retención.

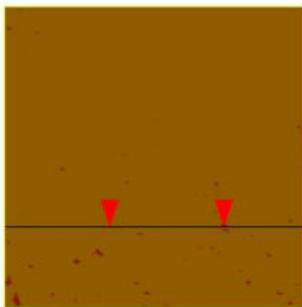
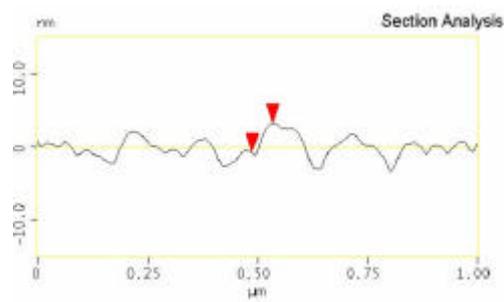
Ahora, intentamos medir el tiempo de retención de otra manera. Mientras se escanea con la punta del AFM la muestra y se recogen simultáneamente las imágenes de la topografía y de la corriente, se va a cambiar la tensión que se aplica entre punta y muestra de la siguiente manera: Se empieza escaneando sobre una determinada zona de la muestra, tomando una imagen de la topografía y de la corriente de la misma, a un voltaje constante de +100mV. A continuación, se escanea la misma zona de la muestra, pero esta vez se empieza aplicando un voltaje de +1.3V, se escanea así aproximadamente un tercio de la zona, de esta manera estamos poniendo a esa parte de la muestra en su estado ON (o escribiendo un estado alto de corriente), los otros dos tercios se escanean a +100mV. Por último, se empieza a escanear de nuevo la misma zona, pero esta vez a una tensión constante de +100mV. Con este tercer escaneo, lo que se pretende es hacer una lectura de la corriente de toda la zona. Si el tiempo de retención de la muestra es suficientemente largo, deberíamos apreciar en esta tercera imagen dos zonas distintas en la muestra, una en ON (más clara según el convenio de colores del AFM) y otra en OFF, que no se ha llegado a poner en ON en ningún momento (dos tercios inferiores de la zona que se está escaneando). Ver figura 4.3.11.

Como vemos en esta cuarta imagen correspondiente a la lectura de la zona, no hay diferencia ninguna en el dibujo de corriente del primer tercio de la imagen con respecto a los dos últimos, luego podemos concluir diciendo que el tiempo de retención del estado ON de este material no es suficientemente largo para que se pueda hacer una lectura. También puede haber otra razón por la cual con la técnica del c-AFM no se puede hacer una lectura, y es la siguiente: Con

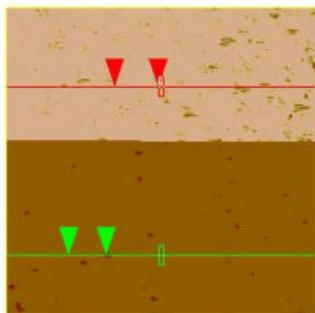
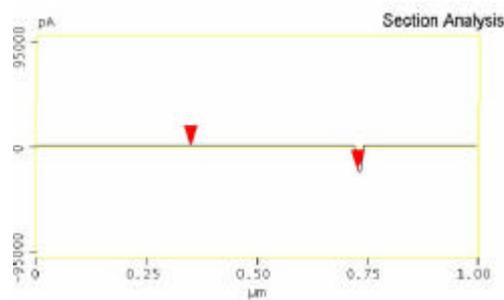
este método la corriente máxima que se puede aplicar a la muestra es de 100nA, quizás esta corriente sea demasiado pequeña para que el dispositivo se ponga en su estado ON y se mantenga en él. Para comprobar si este último argumento es cierto, vamos a hacer la escritura variando la frecuencia, esto es, vamos a escribir más lento, a ver si de esta manera, con la técnica empleada es posible hacer la lectura del estado ON. El resultado de esta medida viene representado en la figura 4.3.12.



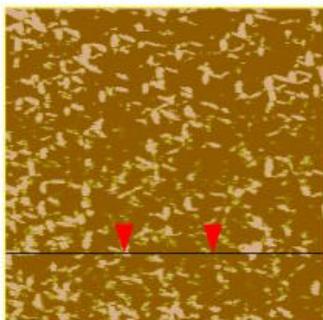
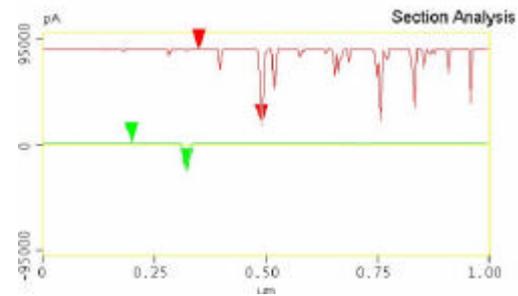
a) Topografía ( $1 \text{ nm}^2$ )



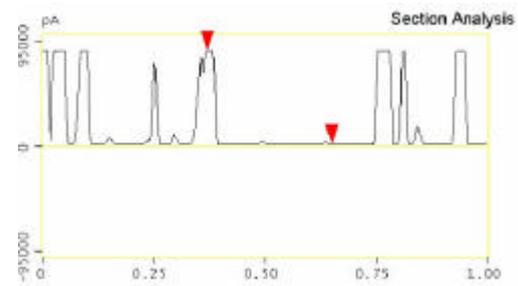
b) Corriente ( $V=0.1V$ )

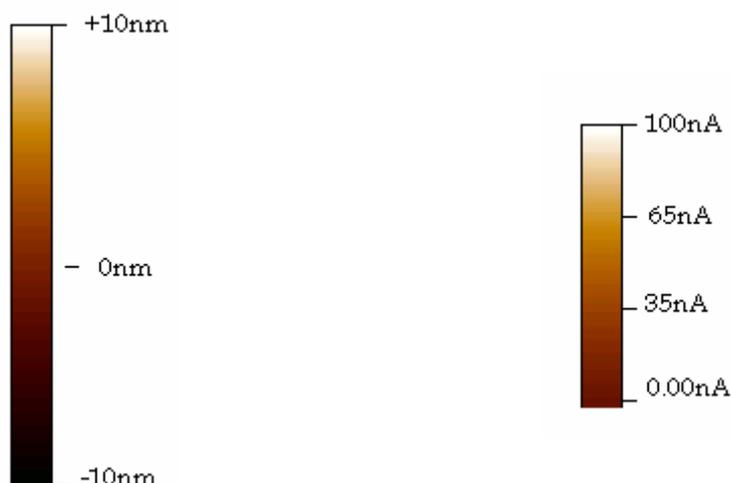


c) Corriente ( $V=1.3V$  y  $V=0.1V$ )



d) Corriente ( $V=0.1V$ )





**e) Convenio de colores para la topografía y la corriente.**

*Figura 4.3.11: Secuencia de imágenes proporcionadas por el AFM al escanear una misma zona de  $1 \mu\text{m}^2$  de la muestra. La primera imagen a) corresponde a la topografía de la muestra y a su derecha una gráfica que muestra el perfil de una línea de escaneo. La imagen b) corresponde a la corriente de la zona que se escanea a  $V=0.1\text{V}$ , a su derecha, el perfil de una línea de escaneo. La tercera imagen, c), corresponde a la corriente, el primer tercio de la imagen está tomado a  $V=1.3\text{V}$ , sería la parte en la que se escribe un valor alto de corriente. Y el resto, más oscuro, está tomado a  $V=0.1\text{V}$ .*

*A la derecha, en el perfil de escaneo, la línea roja mide la corriente en el primer tercio de imagen (la corriente está prácticamente saturada a  $100\text{nA}$ , que es la corriente máxima que se puede medir con el amplificador del AFM). Y la línea verde mide la corriente de una línea de escaneo tomada a  $V=0.1\text{V}$  (es prácticamente cero). La imagen d) corresponde a la corriente tomada a una  $V=0.1\text{V}$  constante. De esta manera se hace la lectura. Como se aprecia, no hay diferencia entre la corriente del primer tercio de la zona que se escanea con respecto al resto. Luego, el tiempo de retención no ha sido suficientemente largo para poder medirlo de esta manera. A su derecha, en el perfil se aprecia cómo hay determinados puntos donde la corriente se satura al valor máximo,  $100\text{nA}$ , pero estos aparecen en toda la zona, a diferencia de lo que cabría esperar, que solo aparecieran en el primer tercio de la imagen, que es donde se escribió un valor alto en el paso anterior. En la imagen e) se representa el convenio de*

colores del AFM, tanto para las imágenes de la topografía como para las de corriente.

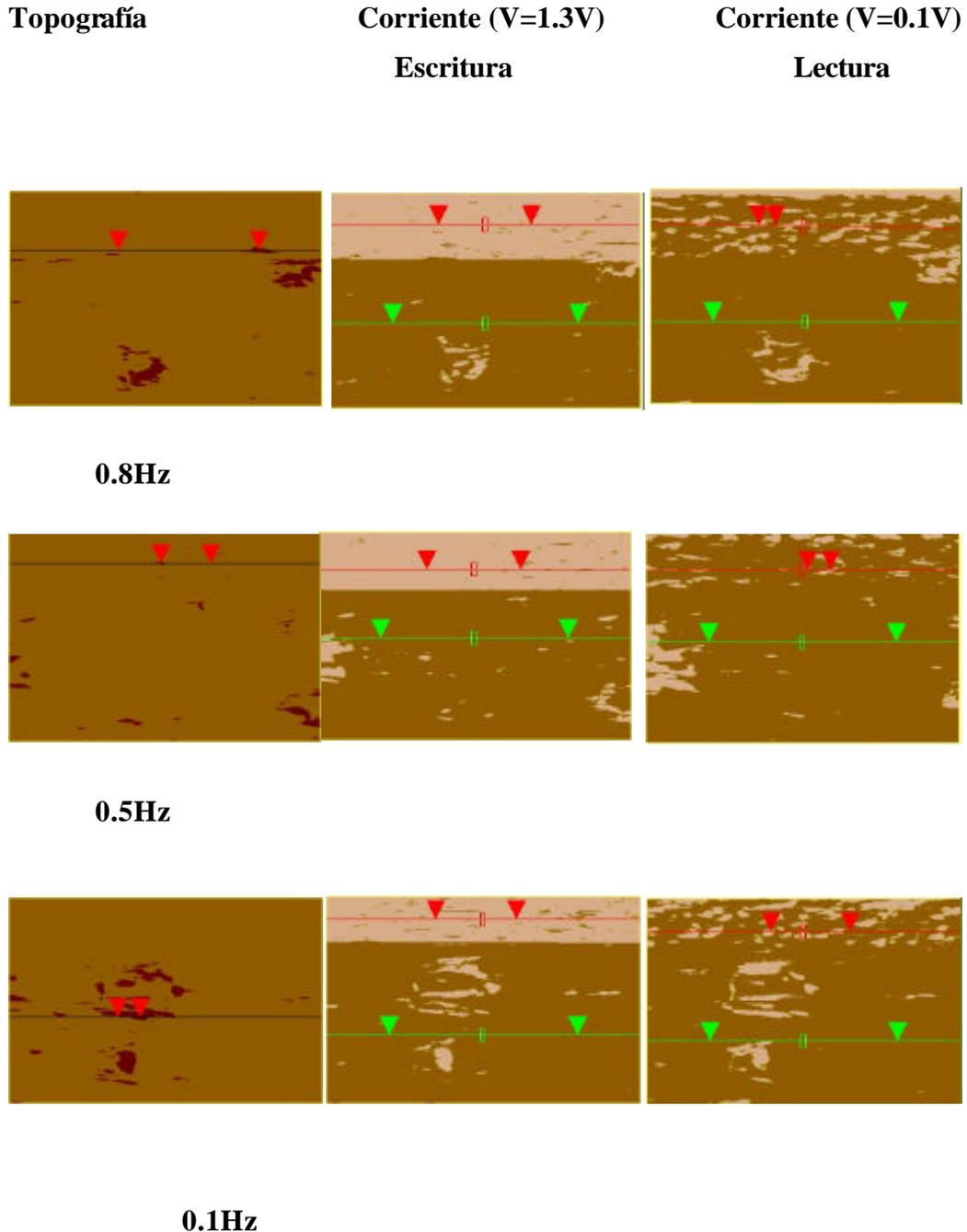


Figura 4.3.12: Imagen de la topografía y la corriente de una misma zona de la muestra. La escritura se ha hecho a una frecuencia diferente en cada caso, en el primer caso (fila primera), se ha escrito aplicando una tensión  $V=1.3V$  al primer tercio de la zona que se escanea, a una frecuencia de  $0.8Hz$ . En el segundo caso, se ha hecho lo mismo

*para escribir, pero esta vez a una frecuencia de 0.5Hz y por último, en el tercer caso (que corresponde a la tercera fila), la frecuencia de escritura es de 0.1Hz.*

Como se aprecia de la figura 4.3.12, no se puede admitir tan claramente que cuanto más tiempo se emplea en escribir mejor sea el tiempo de retención. De la figura anterior incluso se podría decir que la lectura es peor en el tercer caso, cuando la frecuencia de escritura ha sido la mínima. El problema que nos encontramos siempre que hacemos este tipo de medidas, donde se quieren comparar imágenes tanto de topografía como de corriente de una misma área de la muestra, pero en distintos instantes de tiempo, es el *drift*, o desviación que hay en las imágenes como consecuencia, normalmente, de la temperatura. Pensemos que estamos tomando imágenes a escala nanométrica, aún siendo el drift mínimo, al comparar imágenes sucesivas, se nota perfectamente como los rasgos característicos de la muestra van apareciendo en distintos sitios de las imágenes, se puede observar de una imagen a otra la desviación o corrimiento de los mismos. Esto hace mucho más difícil la comparación directa de las imágenes. Pese a esta dificultad, claramente apreciable en la figura anterior, se puede concluir diciendo que el tiempo de retención de la muestra no tiene dependencia clara del tiempo de escritura.

A continuación escribiremos como anteriormente, solo un tercio de la zona que escaneamos, pero leeremos secuencialmente. Ver figura 4.3.13.

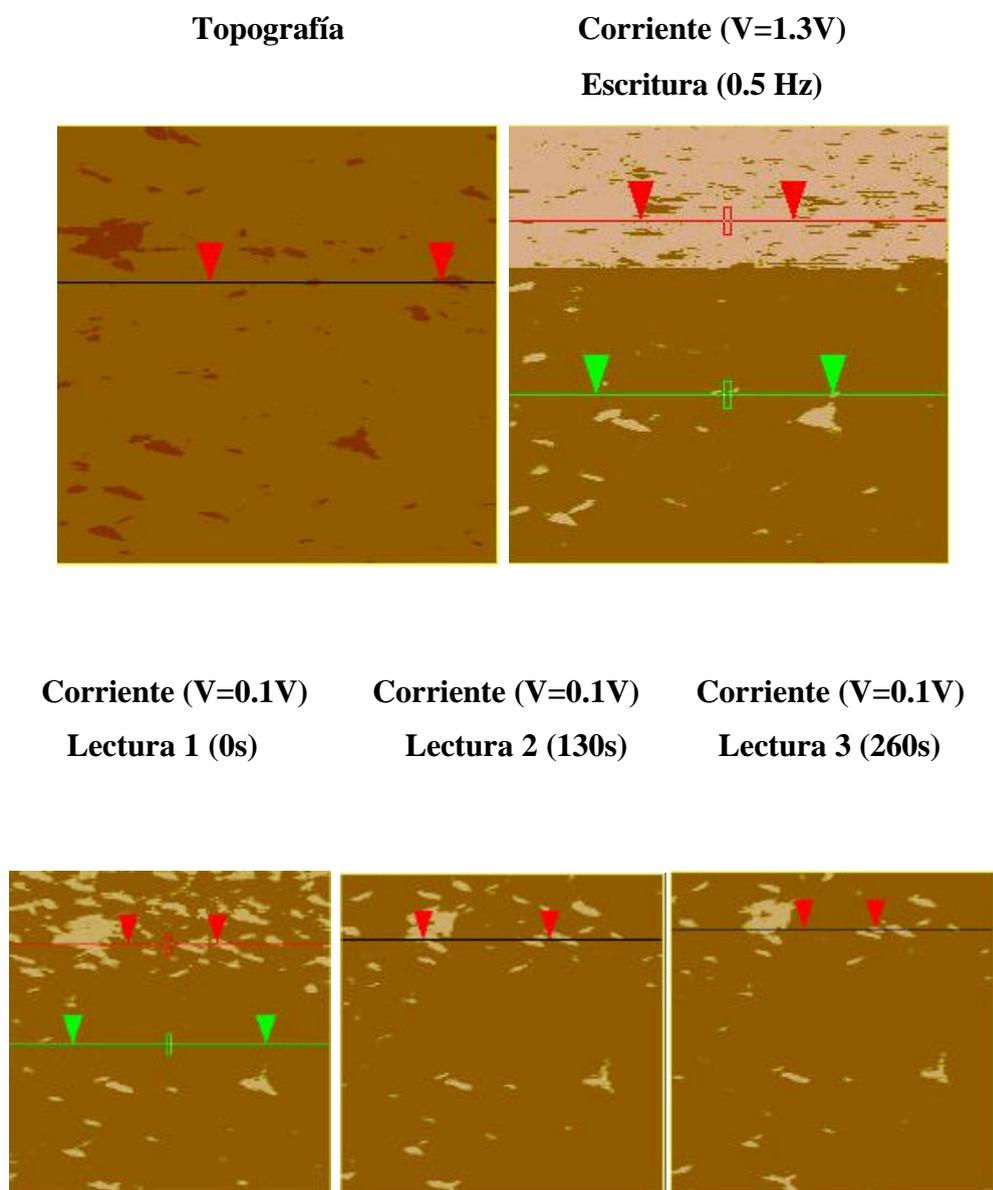


Figura 4.3.13: La primera imagen corresponde a la topografía de la muestra, tomada a una  $V=0.1V$ . La segunda imagen es un dibujo de la corriente de la misma zona en la que se ha visualizado la topografía. En el primer tercio del área que se escanea, la tensión corresponde a la de escritura,  $V=1.3V$  (franja más clara,  $I=100nA$ ), a una frecuencia de  $0.5Hz$ , el resto de la imagen se toma a una tensión  $V=0.1V$ , (franja oscura,  $I=0A$ , salvo algunas pequeñas zonas que parecen estar en ON, donde  $I=100nA$ , probablemente son zonas que no están bien recubiertas con GeSe). La segunda línea de imágenes corresponden a tres lecturas sucesivas, el voltaje en todas ellas fue

*constante  $V=0.1V$ . La primera justo después de la escritura, la segunda 130s más tarde y la tercera a los 260s.*

Como podemos ver en esta figura 4.3.13, en primer lugar el drift de las imágenes es mucho más pequeño en esta ocasión, luego se hace más fácil la comparación entre las distintas imágenes.

La escritura de la primera franja de la zona que se escanea se ha hecho a una frecuencia de 0.5Hz y a continuación se ha leído tres veces consecutivas, la primera vez, justo después de haber escaneado hasta el final la zona cuyo primer tercio se ha escrito. Merece la pena observar en esta figura que en la primera franja de la imagen de corriente, efectivamente hay zonas más claras que corresponden a corrientes máximas de 100nA. En las zonas marrones, la corriente vuelve a ser cero. A los 130 segundos se ha vuelto a leer la misma zona y se ha observado lo mismo que en la primera lectura, salvo que en esta ocasión, las zonas claras de la franja que se había escrito con un valor alto de la corriente, son menos. Esto significa, que sigue habiendo puntos o pequeñas zonas que retienen su estado ON. Cuando se hace la tercera lectura, a los 260s, las zonas que retienen el estado ON son ya muy pocas, aunque se sigue notando la diferencia en la imagen de corriente entre la franja que se escribió y la que no. Notar que todas estas lecturas se hicieron a una tensión  $V=0.1V$ .

Podemos concluir diciendo que en este tipo de muestra, es posible conseguir un tiempo de retención de 260s, eso si, solo para algunas áreas pequeñas de la muestra, en ningún caso, para toda el área donde se escribió un valor alto para la corriente.

### 4.3.6 Conclusiones

Se han caracterizado con el microscopio de fuerza atómica, en modo conductor (c-AFM), dos muestras diferentes de un mismo material, con propiedades conmutadoras en su característica IV. Este tipo de material se puede usar como elemento de memoria de iónica en estado sólido. La caracterización se ha hecho con respecto a tres tipos de parámetros; en primer lugar se ha medido la topografía de las muestras, en segundo lugar, la imagen de corriente de las mismas y en tercer lugar, se han hecho curvas espectroscópicas en diferentes puntos. Estas caracterizaciones se han hecho todas sobre dispositivos de test especialmente diseñados para poder llevar a cabo dichas caracterizaciones con el AFM.

En el primer tipo de muestra, al que hemos denominado oblea 1, la imagen de la topografía de la misma, muestra una inhomogeneidad muy grande, presentando numerosos huecos y salientes en la superficie. Esto hizo que no fuera posible la caracterización de los parámetros eléctricos.

En el segundo tipo de muestra, oblea 2, sin embargo, la topografía era mucho más homogénea, quizás porque la capa superior de Seleniuro de Germanio es de 50nm, algo más gruesa que en la oblea 1, que era de 40nm y la cobertura de escalones es mejor en este segundo caso. Esta homogeneidad en la muestra hizo posible la caracterización eléctrica de la misma con el AFM. Se tomaron curvas espectroscópicas en diferentes puntos de la muestra y se comprobó su carácter conmutador. Esta característica conmutadora que se obtuvo con el AFM era similar a la que se obtuvo midiendo con el prober [117].

También se hicieron distintos experimentos para ver si a partir de las imágenes de corriente que proporciona el AFM se podían sacar conclusiones con respecto al uso de este material como elemento de memoria, esto es, se intentó escribir, leer y medir el tiempo de retención de los diferentes estados del material. Todo esto fue posible con el AFM, con más o menos dificultad, dependiendo de la zona donde se estuviera midiendo y de las condiciones de medida (estado de la punta, tiempo de medición, temperatura, etc.).

En cambio, no fue posible hacer la medida de discriminación que se planteaba al principio de este capítulo. Lo que se pretendía era, ver, en el dibujo de corriente de la muestra, que proporciona el AFM, a qué distancia mínima tendrían que estar dos puntos en estado ON, para que se distinguieran. El problema reside en los límites del propio AFM. Con esta herramienta de medida se puede tener una información local de la muestra muy precisa, pero también hay que tener en cuenta que el *drift* en este tipo de medidas es alto, lo que hace muy difícil la comparación de imágenes tomadas en distintos instantes de tiempo. Lo que se pretendía hacer era escribir en muchos puntos de una zona, variando la distancia entre ellos, creando así un patrón que después fuera posible de leer. Pero el *drift* de la muestra con respecto a la punta, sumado con el escaso tiempo de retención del material, hizo que esta medida fuera imposible de realizar. A su vez, la corriente que máxima que se puede medir con el AFM en modo conductivo también tiene un límite máximo, de 100nA, como ya se ha dicho anteriormente, esta también puede ser la razón responsable de que el tiempo de retención sea tan corto. Como conclusión podemos decir que el AFM no es la herramienta adecuada para poder hacer la medida de la discriminación de los estados. Probablemente una herramienta que permita ejecutar este tipo de medida no exista en la actualidad.

El AFM si se presenta como una herramienta adecuada para comprobar el carácter conmutador de la muestra y medir el tiempo de retención de los diferentes estados de resistencia que puede presentar, así como para medir otros parámetros importantes de la misma como la rugosidad de la superficie o las imágenes de corriente.

## 5 Conclusiones

Como se ha dicho en el capítulo de introducción de esta tesis doctoral, la tecnología CMOS actual del silicio en la que se basan todos los sistemas electrónicos de hoy en día, va a sufrir una serie de limitaciones en su continua tendencia a reducir las dimensiones críticas de los transistores MOSFETs basados en dicha tecnología.

En 1975, Gordon Moore, fundador de la empresa Intel, predijo que el rendimiento de un microprocesador, que viene definido por el número de transistores en un chip, se duplicaría cada 18 meses. Esto supone una tasa de crecimiento anual del 58% y es lo que se conoce como *ley de Moore*. [1,2]. Desde entonces hasta ahora la industria de los semiconductores ha venido cumpliendo esta ley.

Históricamente, esta mejora continuada se llevó a cabo principalmente con la reducción progresiva de las dimensiones de las estructuras, de esta manera se permitía que el número de transistores en un chip se incrementara, incrementando de esta manera a su vez la velocidad de los circuitos.

Los factores más importantes de esta mejora no son el aumento de la velocidad y de la densidad de integración, sino que el ritmo de estos aumentos sea mayor que el incremento en el coste por chip. De esta manera, la revolución de la información continuará tal y como viene siendo hasta ahora, mientras que el coste por función sea cada vez más barato.

Con el objeto de no tener que invertir ni en equipamiento ni en nuevos conocimientos, se está intentando aprovechar de la tecnología del Silicio todo lo que se puede.

Esta mejora exponencial de los circuitos integrados ha hecho que la economía, la ciencia y por supuesto la tecnología de la información crezcan en estos últimos años. Pero es obvio que este crecimiento desmesurado no va a poder sostenerse permanentemente.

En lo que a tecnología de memorias respecta, esta reducción continua de los tamaños característicos se va a enfrentar con obstáculos en un futuro muy próximo [3].

Para la tecnología de las memorias DRAM (*Dynamic Random Access Memory*) se cuestiona actualmente si su tamaño mínimo característico (*feature size*) va a poder alcanzar los 35nm. En estas memorias, la carga mínima que se requiere para almacenar en el condensador tiene un valor fijo, por ello el condensador va a ser en última instancia el principal elemento que limite el tamaño de la celda de memoria. Las memorias no volátiles basadas en puertas flotantes también van a alcanzar límites similares, ya que los voltajes de escritura y lectura de dichas memorias no son escalables [4]. Con respecto a las SRAM (*Static Random Access Memory*) la celda básica consiste en seis transistores, por lo que este tipo de memorias no puede competir en tamaño con las mencionadas anteriormente, además se ha observado que la aparición de errores *soft* crece cuando la geometría disminuye.

Recientemente han ganado mucho interés las memorias resistivas, ya que en principio éstas no muestran las limitaciones que se han descrito en el párrafo anterior. Este tipo de memorias están compuestas por materiales en los cuales la información se puede guardar en dos estados diferentes de resistencia. Estos materiales pueden ser bien moléculas aisladas, polímeros o incluso materiales óxidos. La ventaja principal de este tipo de memorias, además de su no volatilidad, es su potencial de miniaturización, en última instancia se podrían fabricar celdas de memoria compuestas por tan solo una o unas cuantas moléculas aisladas.

En este proyecto de tesis doctoral han investigado tres tipos de materiales que en teoría presentan estos dos estados de resistividad y basándonos en este estudio, se van a discutir las posibilidades que tienen los mismos de formar parte de las memorias del futuro que sustituyan a las actuales.

La investigación de estos materiales se centra principalmente en su caracterización tanto eléctrica como estructural, caracterizaciones que se llevan a cabo con “*prober stations*” y con herramientas de microscopía de escaneo

básicamente. Uno de los temas principales de la tesis fue la puesta a punto de un microscopio de escaneo de efecto túnel, el cuál se empleó en dicha caracterización.

El primer tipo de material que se estudió fueron moléculas orgánicas que habían sido estudiadas teóricamente y presentaban características eléctricas interesantes, que podrían ser de utilidad para implementar circuitos eléctricos moleculares en el futuro. El principal objetivo de esta parte de la tesis fue sintetizar y caracterizar alguno de estos materiales, por ejemplo aislantes, conductores, diodos y conmutadores, todos ellos moleculares. También fue importante estudiar aspectos tales como estabilidad térmica, compatibilidad con la tecnología actual CMOS, facilidad de manejo de este tipo de materiales, etc.

Con la colaboración del Instituto de Investigación de Karlsruhe, se sintetizaron moléculas nuevas cuyas características eléctricas habían sido estudiadas teóricamente previamente. Todas estas moléculas tenían en común grupos químicos tioles en sus extremos, los cuales permitían el enlace químico con los electrodos. Como sustrato se eligió el oro, aunque también se hicieron algunos experimentos con Arseniuro de Galio. Para fabricar capas de oro suficientemente planas, para la deposición posterior, por el método del ‘*Self Assembly*’, del material molecular, se desarrollaron dos nuevos métodos tecnológicos, ya que los usuales, evaporación y bombardeo o *sputtering* no satisfacían las necesidades de rugosidad. El primer método consistía en crecer epitácticamente Oro sobre Mica, a unas condiciones determinadas, que fueron optimizadas en el Instituto de Investigación de Jülich. Y el segundo método, registrado para patente, se conoce con el nombre de *Template Stripped*. Los detalles se dieron en el capítulo de resultados experimentales. Con estos dos métodos fue posible medir con AFM rugosidades de 0.3nm en un área de 0.5nm<sup>2</sup> de oro. La ventaja de este segundo método era la compatibilidad con la tecnología actual CMOS.

Una vez depositadas las moléculas sobre el sustrato inferior, se caracterizó el sistema con el STM en aire en condiciones normales. Con esta herramienta se pudo ver localmente la estructura que tomaban las moléculas, así

como los fallos que a veces ocurren en su formación y la densidad de los mismos; parámetros muy importantes para la posterior caracterización eléctrica, ésta también se hizo con el STM, con la herramienta espectroscópica. El problema de este tipo de herramienta es que para obtener la resolución atómica es prácticamente imprescindible trabajar en vacío. Esto hace que las caracterizaciones tomen mucho tiempo y sean más difíciles, lo que hace que este tipo de herramientas no puedan ser tomadas como herramientas estándar de caracterización.

Por último se hicieron investigaciones sobre el electrodo superior que habría de cubrir las moléculas. Se desarrolló una nueva forma de depositar bien oro, bien GaAs sobre el material molecular, de manera no destructiva para dicho material molecular. Esta técnica se conoce por el nombre de *Microcontact Printing*, y permitió que los dispositivos formados por las moléculas entre los dos electrodos, se pudieran medir eléctricamente con un prober. De esta manera se pudieron demostrar características aislantes, conductoras y de diodo en diferentes moléculas caracterizadas.

Una de las principales desventajas del uso de moléculas orgánicas en general y de su integración en los circuitos electrónicos es que solo son estables hasta los 120°C, lo que hace imposible su compatibilidad con algunos procesos de la tecnología actual CMOS.

El segundo material que se estudió en esta tesis fue el polímero conocido por el nombre de Rose de Bengal. Se formaron dispositivos que contenían distintas capas de este material depositadas por el método del Spin Cast, sobre sustratos de ITO o de ZnO y cubiertas por pads de Aluminio. Según la literatura este tipo de dispositivo posee un carácter conmutador causado por el polímero. Esta característica conmutadora se investigó en nuestra tesis con microscopía atómica, en modo c-AFM y también con el prober.

Se fueron cambiando sistemáticamente los distintos elementos del dispositivo y caracterizando eléctricamente a su vez. Cuando se sustituyó el polímero de Rose de Bengal por otro mucho más simple y teóricamente sin ningún elemento en su estructura que pudiera justificar una conmutación, se

observó al contrario de lo previsto, una conmutación similar al del dispositivo con Rose Bengal pero más pequeña en referencia al cociente  $R_{off}/R_{on}$ . Incluso cuando se prescindió de material polímero entre los electrodos de base y top, se midió un mecanismo similar de conmutación. Después de extensas investigaciones, variando no solo la composición de los electrodos, sino también su tamaño de contacto con el polímero, se llegó a la conclusión de que el mecanismo responsable del carácter conmutador del dispositivo original era la interfaz entre el polímero con el electrodo superior del mismo, siempre que este fuera de un material fácilmente oxidable. Este mecanismo conmutador en materiales óxidos ya se había observado en la literatura y existen varios modelos que intentan explicar el mismo.

Después de caracterizar el mecanismo observado más detalladamente en el dispositivo basado en el polímero Rose Bengal, (se estudió por ejemplo, la respuesta en frecuencia, la dependencia con la temperatura, dependencia con la variación de los grosores del polímero y del electrodo superior), se concluyó apoyando el modelo de Dearnley, que explica el mecanismo de conmutación en óxidos con la teoría de la formación y aniquilación de filamentos.

Este mecanismo se caracterizó también con el microscopio de fuerza atómica. La punta del mismo hacía de electrodo superior sobre el material polímero. Se observaban distintas conductividades en el dispositivo según la polarización que a la que estuviera sometido, pero cuando se medía varias veces sobre la misma zona, con objeto de caracterizar la conmutación entre los dos estados de manera local, el material polímero se deterioraba considerablemente haciendo muy difícil la caracterización eléctrica con este tipo de herramienta.

La caracterización llevada a cabo con el *prober* es mucho más fácil, más flexible y los resultados son más fáciles de interpretar que la que se hace con el microscopio de fuerza atómica. La diferencia principal es que cuando se caracteriza con el *prober* el dispositivo posee electrodo superior mientras que cuando se caracteriza con AFM, es indispensable medir con la punta directamente sobre el material polímero, sino, no se puede medir la característica eléctrica del dispositivo, ya que el electrodo es demasiado

conductor y entonces el amplificador del AFM se satura directamente a su valor más alto de corriente o bien es demasiado aislante y el amplificador se satura al valor más pequeño. El que la punta del AFM esté en contacto directo con el polímero genera muchos problemas que se han descrito a lo largo del capítulo dedicado a la Rose de Bengal.

Y por último se caracterizaron un tipo de memorias basadas en materiales iónicos en estado sólido, los cuales, a escala nanométrica, poseen propiedades electroquímicas interesantes en nuestro proyecto. Este tipo de memorias están siendo estudiadas ahora mismo en Infineon Technologies y se presentan como uno de los candidatos más prometedores como sustitutas de las actuales memorias. La arquitectura que se ha desarrollado en Infineon Technologies empleando este tipo de material se conoce como CBRAM, de Conductive Bridging Random Access Memory.

Las celdas de memoria consisten en una capa muy fina de un material calcogenido dopado con Plata, en este caso el material era  $\text{Ge}_3\text{Se}_7$ , en el cual los iones metálicos se mueven por la red rígida formada por los iones del material calcogenido. Esta capa está comprendida entre un electrodo de base de Plata, que actúa como ánodo y uno superior de un material inerte, como el Platino que actúa como cátodo.

Las características eléctricas de este tipo de dispositivo se midieron con un "Semiconductor Parameter Analyzer" y se obtuvo una característica IV conmutadora. Un dispositivo similar planar, donde la punta del microscopio de fuerza atómica actuaba como electrodo superior, se caracterizó con el c-AFM.

La caracterización se ha hecho con respecto a tres tipos de parámetros; en primer lugar se ha medido la topografía de las muestras, en segundo lugar, la imagen de corriente de las mismas y en tercer lugar, se han hecho curvas espectroscópicas en diferentes puntos. Se comprobó que esta herramienta es adecuada para comprobar el carácter conmutador de la muestra y medir el tiempo de retención de los diferentes estados de resistencia que puede presentar, así como para medir otros parámetros importantes de la misma como la rugosidad de la superficie o las imágenes de corriente. Sin embargo, el AFM no

se presentó como herramienta adecuada para discriminar en una zona de la muestra el mecanismo de switching. El problema principal es la dificultad que existe para medir dos veces con este tipo de herramienta sobre una misma superficie de la muestra. El drift entre la punta del AFM y la muestra entre una imagen y la siguiente es normalmente mayor que el tiempo de retención de la muestra, por lo que es muy difícil determinar la zona exacta de la muestra donde se produce el mecanismo conmutador.

Resumiendo podemos decir que en esta tesis se han caracterizado tres tipos de materiales; en dos de ellos se han encontrado características conmutadoras que podrían ser empleables como elementos de memoria. Con respecto a las caracterizaciones que se hicieron, hay que notar que el prober o multímetro se presenta como la herramienta más fácil y flexible de usar para hacer la caracterización eléctrica de los dispositivos. La razón principal de esto, es que para medir con el prober el dispositivo ha de tener electrodo superior, por lo que nunca está en contacto directo con el material nanométrico, ya sea molecular, polímero o calcogenido. Sin embargo con los microscopios de escaneo, la punta de estas herramientas contacta directamente con el material nanométrico, contactando de manera no homogénea, haciendo que las medidas eléctricas sean difíciles de interpretar y muy variables. Sin embargo el AFM es una herramienta adecuada para hacer determinadas medidas locales que son imposibles de hacer con el prober.

De los tres sistemas que hemos medido, los elementos de memoria iónicos de estado sólido son los que parecen más prometedores para llegar a ser empleados en las memorias del futuro. Las principales ventajas con respecto a las moléculas orgánicas o los polímeros es la estabilidad térmica a temperaturas superiores a los 120°C y también el hecho de que se puede procesar de manera compatible a la tecnología CMOS actual, facilitando con ello la fabricación de celdas de memoria que llevan a arquitecturas parecidas a las de hoy en día, aprovechando por tanto el know how que existe. Con respecto a las moléculas orgánicas y polímeros, estos presentan resultados prometedores también, pero el uso exclusivo de este tipo de materiales en la tecnología aún está lejos. Quedan

por delante muchas cuestiones pendientes que resolver y muchas mejoras que establecer en las técnicas de caracterización actuales, para que se puedan adaptar a este tipo de materiales.

En Infineon Technologies se sigue adelante con el proyecto referente a la CBRAM y pero se ha cancelado el proyecto referente a las moléculas orgánicas. Con respecto a materiales polímeros la investigación continúa, pero con materiales distintos al estudiado en esta tesis doctoral.

## 5 Conclusions

As it was already mentioned in the introduction, silicon CMOS technology has been the base of all kinds of electronic systems, and microelectronics in general, in the last 25 years.

In 1975 Gordon Moore, founder of the semiconductor company Intel, foretold a doubling in the number of transistors per chip every 18 months. Such behaviour has been coined as Moore's Law, and since then the semiconductor industry has been fulfilling his forecast. This has been carried out by means of a progressive reduction in the feature size, which translated into an increase in the number of transistors per chip and a speed up of the integrated circuits.

Aside from improving the performance of the chip, it is also important to maintain or reduce its production costs. In order to save in equipment and research costs, it is necessary to take advantage of the current silicon technology as much as possible, given that it is already well-established and requires little ramp-up investment. Still, such cost reductions may not be feasible to maintain in the long-term, and alternate technologies should be studied.

As regards memories, the constant reduction in feature size will produce many different obstacles in the very near future. As it was already mentioned about DRAM memories, it is nowadays questioned whether the minimum feature size will reach 35nm. In such memories, the minimum charge required to load the capacitor has a fixed value, and ultimately the capacitor size will be the limiting factor in the area of a memory cell. For non-volatile memories, based on floating gates, the writing and reading voltages are not reducible and will face similar limits as those found in DRAM memories. The six transistor cell size is getting to be too large and the frequency of soft errors in those memories is intensifying when the memories employ smaller geometries.

The main purpose of the investigation of the first material studied in this thesis, the organic molecules, was to synthesize and characterize some of such materials to determine whether they possess electronic properties such as isolators, conductors, diodes and also switching properties. It is also interesting

to find out if these materials are suitable to take part or to be integrated in the common electronic circuits. Thermal stability, duration, and compatibility with CMOS technology should also be taken into account. The first step in fabricating molecular devices for investigation of their electronic properties is to synthesize the molecular material. This work was made in collaboration with the Forschungszentrum Karlsruhe. These organic molecules were chosen for their theoretically predicted electronic properties. All of them possess thiols functional groups as head groups. At the same time, at Infineon Technologies, investigations were performed regarding the substrate materials where the molecules should be attached. Gold material was chosen to be the substrate, because of the already well-known chemistry between the thiols and gold in the literature. It was seen that the common methods for gold deposition were not suitable to obtain the required smoothness in the substrate for further molecular growth. Therefore, two new methods were used to reach the requisites: epitaxial growth of gold into Mica and one based on template stripping. This last method was developed at Infineon Technologies and a patent has been filed. Both methods allowed a roughness of 0.3nm in a 0.5 $\mu$ m<sup>2</sup> of gold, which fulfilled the required expectations. The main advantage of the second method was the compatibility with the CMOS technology.

All the organic molecules were deposited on the substrate by forming monolayers with the self-assembly technique. Characterization via scanning microscopy was done on these systems, with the substrate and microscope tip acting, respectively, as the bottom and top electrodes. The structure of the grown molecular monolayers was examined, and some of its electronic properties were measured via the spectroscopy tool of our STM.

In the end, investigations about the top electrode were performed. A new technique, known as microcontact printing, was used because more typical ones (evaporation or sputtering directly onto the molecules) lead to many electronic shorts. With the microcontact printing technique we were able to put gold or gallium arsenide top electrodes onto our molecules and to measure the electronic properties of the complete device with a prober. As such, we could

demonstrate insulator, conductor and diode characteristic in our devices, but switching behaviour was not observed.

The organic molecules are stable up to 120 degrees Celsius. Once the molecules are present in the device, it is not possible to carry out many of the CMOS processes, because they are made at higher temperatures. This makes integration of organic molecules into existing technologies very difficult.

The second material studied herein was the Rose Bengal polymer. We developed devices consisting of several layers of this material, spin-cast deposited onto indium-tin-oxide substrates and covered by Aluminium pads. In the literature the switching characteristic of such devices had been attributed to the polymer, and this was investigated in our thesis by means of conducting atomic force microscope and prober.

The different elements of these devices were systematically replaced and at the same time electrically characterized. When we substitute the Rose Bengal for a much simpler polymer, Xanthene, which theoretically does not possess any elements in its structure that can justify a switching behaviour, we still observed a switching characteristic similar to that of the Rose Bengal sample, albeit to a smaller extent. Even without molecular material, the same behaviour was electrically measured.

After many investigations were carried out to find out the origin of the reported switching behaviour, the interface between the polymer and the readily oxidable top electrode was found to be responsible. Such switching behaviour in oxides was already reported in the literature, and there are several models that try to explain the mechanism.

We characterized the observed behaviour in more detail, performing other measurements with the devices, such as the frequency response, and studying the dependences on temperature, polymer layer thickness and top electrode size. We concluded that the model of Dearnley best explained the switching behaviour, via the theory of formation and annihilation of filaments in oxides.

This mechanism was also studied with atomic force microscopy. The AFM tip acted as top electrode contacting the polymer material. The characterization of the switching behaviour was really difficult because the polymer material was being removed as the AFM tip scanned over the area being observed.

The characterization performed with the prober was more flexible and easier to interpret than the characterization done with the atomic force microscope. Unlike with the prober, which touches a fixed top electrode, employment of the AFM requires that its tip be used as the top electrode. This makes the electric measurement difficult because the contact between the polymer and the tip is not homogeneous. In the case of the prober, measurements required a top electrode above the molecules because the prober tips are too large to contact small areas and too rough to contact soft materials like the polymers. The prober system did benefit from the fact that complete devices, i.e., having both electrodes, are much easier to handle and to measure.

Lastly, a new concept of memories known as Conductive Bridging Random Access Memory (CBRAM) developed at Infineon Technologies was characterized with the c-AFM.

The memory cells are constituted by a very thin layer of a chalcogenide material, in our case  $\text{Ge}_3\text{Se}_7$  doped with Ag, in which the metal ions move over the rigid net formed by the chalcogenide material. This layer is sandwiched between a Ag bottom electrode, acting as an anode, and an inert top electrode, Pt in our case, acting as a cathode.

The switching behaviour was observed through the IV characteristic measured with a 'Prober and Semiconductor Parameter Analyzer'. A device similar to the aforementioned memory cell, but with the AFM tip acting as the top electrode, was characterized via c-AFM. This characterization was done via three parameters, the sample topography, the corresponding current images and the spectroscopy curves at different points of the sample. This tool was found to be suitable to prove the switching behaviour of the sample and to measure the retention time of the two different resistive states that were present. But it was

not the ideal tool to perform discrimination measurements, that is, it was not possible to precisely determine the area of a sample that had switched. The main problem, like in the Rose Bengal case was the existing drift between two consecutive images, normally bigger than the retention time of the material.

In summary, three different kinds of materials were characterized; two of them presented resistive switching behaviour that could be used in future memory elements. Regarding the characterization tools, we found that the prober was the most suitable tool to measure the electric characteristics of our devices, mainly because this tool requires samples with top electrodes, avoiding a direct contact between the soft material and the prober tip. As already discussed, that makes sample handling much easier. Conversely, the STM or AFM tips need to be in contact with the soft materials, making other parameters, like temperature drift (which was aggravated by our lack of vacuum conditions), contact forces, and scanning speed, play an important role in the measurement. We also note that the AFM and STM are the only tools nowadays that allow local electronic measurements or atomic-resolution observations of the topography and morphology of the sample, but they are still not practical enough to be employed as standard characterization tools in electronics.

Regarding the three characterized materials, we can conclude by saying that the most developed is the CBRAM. It is one of the most promising materials for future memories. The cell concept is already completed and Infineon is now optimizing many parameters within this concept. On the other hand, the main disadvantage of the organic molecules and polymers is their thermal instability, as they are stable only up to 120°C, making them incompatible with present-day CMOS technology processes. Within the semiconductor industry, there are still many open questions regarding the possibility of integrating molecular materials into current technologies; as such, Infineon, for example, has closed their investigations in this field.

## Referencias

1. - CMOS Technology Limit. Will Moore's Law Continue? Austin Community College. Term Paper for DFTG 1494.
- 2.- 40 años de la Ley de Moore. *www.intel.com*.
3. - 2004 Int. Technology roadmap for Semiconductors: SEMATECH (Austin, TX) *http://public.itrs.net*.
4. - Concepts for hybrid CMOS-molecular non-volatile memories. *Nanotechnology* **14**, 273-276.
5. - There's Plenty of Room at the Bottom. *Engineering and Science* **23**, 22-36.
6. - Engines of Creation. *www.foresight.org*
7. - Research, Development and Market Applications for Nanomaterials and Carbon Nanotubes. AzoNanotechnology Article.
8. - Self-Assembly in synthetic routes to molecular devices. Biological principles and chemical perspectives: a review. J.S. Lindsey. *New Journal of Chemistry*, **15**, n° 2-3-1991.
9. - Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. A. Ulman. *Chem. Rev.* **96**, 1533-1554 (1996).
10. - J. Xu, H. L. Li. *Journal of Colloid and Interface Science*, **176**, 138-149 (1995).
11. - J. Noh, M. Hara. *RIKEN Review No. 38*, (August 2001)
- 12.- A. Aviram, M. A. Ratner. *Chemical Physics Letters*. **29, 2**, 277-283 (1974).
- 13.- C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **408**, 541 (2000).
- 14.- Langmuir and Langmuir-Blodgett Films. *KSV Instruments LTD Application Note #107*.
- 15.- Langmuir-Blodgett film preparation. *www.fisica.unam.mx*.
- 16.- W. B. Davis, W. A. Svec, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *Nature* **396**, 60 (1998).
- 17.- J. M. Tour, *Chem. Rev.* **96**, 573 (1996).
- 18.- K. Müllen, G. Wegner, *Electronic Material: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH, 1998.

- 19.- R. Kuhn, *Angew. Chem.* **50**, 703 (1937).
- 20.- W. Kern, M. Seibel, H.-O. Wirth, *Makromol. Chem.* **29**, 164 (1941).
- 21.- W. Steinkopf, R. Leistmann, K.-H. Hofmann, *Lieb. Ann. Chem.* **546**, 180 (1941).
- 22.- G. Drefahl, G. Plötner, *Chem. Ber.* **94**, 907 (1961).
- 23.- G. Drefahl, G. Plötner, *Chem. Ber.* **91**, 1274 (1958).
- 24.- Z. J. Donhauser, B. A. Mantooh, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. D. Monnell, J. J. Stapelton, D. W. Price Jr, A. M. Rawlett, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **292**, 2303 (2001).
- 25.- M. Uno, P. H. Dixneuf, *Angew. Chem.*, **110**, 1822 (1998)
- 26.- H. Fink, N.J. Long, A.J. Martin, G. Opromolla, A. J. P. White, D. J. Williams, P. Zanello, *Organometallics* **16**, 2646 (1997).
- 27.- M. Mayor, J.-M. Lehn, K. M. Fromm, D. Fenske, *Angw. Chem.*, **109**, 2468 (1997).
- 28.- M. Mayor, C. von Hänisch, H. B. Weber, J. Reichert, D. Beckmann, *Angw. Chem. Int. Ed.* **41**, 1183 (2002).
- 29.- P. F. H. Schwab, M. D. Levin, J. Michl, *Chem. Rev.* **99**, 1863 (1999).
- 30.- A. S. Martin, J. R. Sambles, G. J. Ashwell, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 218 (1993).
- 31.- C. M. Fischer, M. Burgard, S. Roth, K. von Klitzing, *App. Phys. Lett.* **66**, 3331 (1995).
- 32.- R. M. Metzger, *Acc. Chem. Res.* **32**, 950 (1999).
- 33.- T. Xu, I. R. Peterson, M.V. Lakshmikantham, R. M. Metzger, *Angw. Chem. Int. Ed* **40**, 1749 (2001).
34. - J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, J. M. Tour, *Science* **286**, 1550 (1999).
- 35.- R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. Novak, *Nature* **365**, 141 (1993).
- 36.- B. L. Feringa, *Molecular Switches*, Wiley-VCH, 2001.
- 37.- M. Irie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **227**, 263 (1993).
- 38.- V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angw. Chem. Int. Ed.* **39**, 3349 (2000).
- 39.- M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, C. Hamers, G. Mattersteig, M. Montalti, A. N. Shipway, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S.

- Trolley, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angw. Chem. Int. Ed.* **37**, 333 (1998).
- 40.- C. P. Collier, G. Mattersteig, E. W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Science* **289**, 1172 (2000).
- 41.- R. Waser, *Nanoelectronics and Information Technology*, 2003.
- 42.- P. Zurcher et al., *IEEE Trans. Comp. Pack & Manufact. Techn. A* **20**, 175 (1997).
- 43.- J. F. Scout, C. A. Paz de Araujo, *Science* **246**, 1400 (1989).
- 44.- R. Waser, *J. Euro. Ceram. Soc.* **19**, 655 (1998).
- 45.- Fujitsu Ltd., *FRAM Guidebook* (2000).
- 46.- L. J. Schwee, P. E. Hunter, K. A. Restorff, M. T. Shephard, *J. Appl. Phys* **53**, 2762 (1982).
- 47.- C. W. Baugh, J. H. Cullom, E. A. Hubbard, M. A. Mentzet, R. Fedorak, *IEEE Trans. Magn. Vol. MAG-18*, **6**, 1782 (1982).
- 48.- A. V. Pohm, J. S. T. Huang, J. M. Daughton, D. R. Krahn, V. Mehra, *IEEE Trans. Magn.* **24**, 3117 (1988).
49. - M. Libera, M. Chen, *MRS Bulletin*, **40** (1990).
- 50.- I. Friederich, V. Weidenhof, W. Njoroge, P. Franz, M. Wuttig, *J. Appl. Phys.* **87**, 4130 (2000).
- 51.- M. Vollmer, A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **119**, 277 (1925).
- 52.- T. Mikolajick, C. Pinnow. *Solid-State Circuits Conference*, 2003. *ESSCIRC '03*.
- 53.- G. Binning, H. Rohrer, *Spektrum der Wissenschaft*, Sonderdruck (1986).
- 54.- J. Bardeen, *Phys Rev. Lett.* **6**, 57 (1961).
- 55.- J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev.* **B 31**, 805 (1985).
- 56.- J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983).
- 57.- J. A. Stroscio, R. M. Feenstra, D. M. Newns, A. P. Fein, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 499 (1988).
- 58.- R. M. Feenstra, et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1192 (1987).
- 59.- Ph. Ebert, B. Engels, P. Richard, K. Schroeder, S. Blügel, C. Domke, M. Heinrich, K. Urban, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2997 (1996).

- 60.- Ph. Ebert, G. Cox, U. Poppe, K. Urban, *Surface Sci.* **271**, 587 (1992).
- 61.- A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, D. C. Chen, *Phys. Rev. B* **31**, 2602 (1985).
- 62.- J. A. Stroscio, R. M. Feenstra, A. P. Fein, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2579 (1986).
- 63.- C. J. Chen, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 319 (1988).
64. - Tunneling Microscopy and Spectroscopy. L. J. Whitman. *The Encyclopedia of Applied Physics*.
65. - Scanning Tunneling Microscopy I. H. J. Guntherodt, R. Wiesendanger.
66. - S. N. Magonov, M.-H. Whangbo. *Surface Analysis with STM and AFM*. VCH publishing company, Weinheim, 1996.
67. - S. Amelinkx, D. van Dyck, J. van Landuyt, G. van Tendeloo. *Handbook of Microscopy, Method II*. VCH publishing company, Weinheim, 1997.
- 68.- L.A. Bumm, J. J. Arnold, L. F. Charles, T. D. Dunbar, D. L. Allara, P. S. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 8017 (1999).
69. - R. K. Smith, S. M. Reed, P. A. Lewis, J. D. Monell, R. S. Clegg, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. E. Hutchison, P. S. Weiss, *Science* **292**, 2303 (2001).
- 70.- Z. L. Donhauser, B. A. Mantooth, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. D. Monell, J. Stapleton, D. W. Price Jr., A. M. Rawlett, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **292**, 2303 (2001).
71. - M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Science* **262**, 218 (1993).
- 72.- D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature* **344**, 524 (1990).
73. – Ph. Ebert, M. G. Lagally, K. Urban, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1437 (1993).
74. – G. Lengel, J. Harper, M. Weimer, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4725 (1993).
75. – L.A. Nagahara, T. Thundat, S. M. Lindsay, *Rev. Sci. Instrum.* **60** (10), 3128 (1989).
76. – B. Hacker, A. Hillebrand, T. Hartmann, R. Guckenberger, Elsevier Science Publishers B. V.
77. – A. Melmed, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 9** (2) (1991).
78. – L. Libioulle, Y. Houbion, J. M. Gilles, *Rev. Sci. Instrum.* **66** (1), (1995).
79. - M. Fotino, *Rev. Sci. Instrum.* **64** (1) (1993).

80. – T. Schaub, R. Wiesendanger, H. J. Güntherodt, *Nanotechnology* **3**, 77 (1992).
- 81.- Y. Naitoh, K. Takayanagi, M. Tomitori, *Surface Science Elsevier Science B. V.* 357 (1996).
82. – B. W. Mao, J. H. Ye, X. D. Zhuo, J. Q. Mu, Z. D. Fen, Z. W. Tian, *Ultramicroscopy Elsevier Science B. V.* 42 (1992).
83. - V. Weinstein, M. Slutzky, A. Arenshtam, E. Ben-Jacob. *Rev. Sci. Instrum.* **66 (4)**, (1995).
84. - S. N. Magonov, M.-H. Whangbo. *Surface Análisis with STM and AFM.* VCH publishing company, Weinheim, (1996).
85. - G. K. Ramachandran, A. M. Rawlett, T. J. Hopson, L. A. Nagahara, R. K. Tsui, S. M. Lindsay, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **728** (2002).
86. - A. M. Rawlett, T. J. Hopson, L. A. Nagahara, R. K. Tsui, *Applied Physics Letters* **81**, 3043 (2002).
87. - S. Amelinkx, D. van Dyck, J. van Landuyt, G. van Tendeloo. *Handbook of Microscopy, Method II.* VCH publishing company, Weinheim (1997).
88. - M. Mayor, M. Büschel, J. Daub, K. M. Fromm, J.-M. Lehn, H. B. Weber, J. Reichert, D. Beckmann , Ninth Foresight Conference on Molecular Nanotechnology (2001).
- 89.- M. Mayor, M. B. Schel, K. M. Fromm, J. M. Lehn, J. Daub, *Chem. Eur. J.*, **6**, 1266 (2001).
- 90.- M. Mayor, J.-M. Lehn, K. M. Fromm, D. Fenske, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2370 (1997).
91. - M. Mayor, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11231 (1999).
92. – D. I. Gittins, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. J. Nichols, *Nature*, **408**, 67 (2000).
93. – M. Elbing, R. Ochs, M. Koentopp, M. Fischer, C. von Hänisch, F. Weigend, F. Evers, H. B. Weber, M. Mayor, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **102**, 8815 (2005).
94. - Wagner et al, *Langmuir*, **11**, 3867 (1995).
95. - Y.-L. Loo et al., *Nanoletters* **3**, 7913 (2003).

96. – S. Karhäuser, B. Lüssem, S. Kronholz, R. Oligschlaeger, K. Szot, R. Waser, M. Alba. *Advances in Molecular Electronics* (2004).
97. – M. Alba, B. Lüssem, S. Kronholz, S. Karhäuser, R. J. Luyken, R. Waser, L. Risch. *Trends in Nanotechnology* (2005).
98. – B. Lüssem, M. Alba, S. Kronholz, S. Karhäuser, R. Waser. Submitted.
99. - M. Alba, B. Lüssem, . Kronholz, S. Karhäuser, R. J. Luyken, R. Waser, L. Risch. Preparation.
100. - A. Bandyopadhyay, A. J. Pal, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 6084 (2005).
101. – B. Pradhan, A. Bandyopadhyay, A. J. Pal, *Applied Physics Letters*, **85**, 663 (2004).
102. – S. K. Majee, A. Bandyopadhyay, A. J. Pal, *Chemical Physics Letters*, 399, 284 (2004).
103. – H. S. Majumdar, A. Bandyopadhyay, A. J. Pal, *Organic Electronic*, **4**, 39 (2003).
104. - A. Bandyopadhyay, A. J. Pal, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 2531 (2003).
105. – M. Schaer, F. Nüesch, D. Berner, W. Leo, L. Zuppiroli, *Advanced Functional Materials*, **11**, 116 (2001).
106. - J. Paczkowski, D.C. Neckers, *Macromolecules* ,**18**, 1245 (1985).
107. - J. Paczkowski, D.C. Neckers, *Macromolecules*, **18**, 2412 (1985).
108. - J. Lagowski, H.C. Gatos, C.L. Balestra, *Journal of Applied Physics*, **49**, 2821 (1978).
109. - Shiodar, V. S.; Chourey, A. J. *Journal of Materials Science Letters*, **7**, 1235 (1999).
110. - Gloos, K. Koppinen, P. J.; Pekola, *J. P. Journal of Physics: Condensed Matter*, **15**, 1733 (2003).
111. - Ansari, A. A.; Qadeer, A. *Journal of Physics D*, **18**, 911 (1985).
- 112.- Seo, S.; Lee, M. J.; Seo, D. H.; Jeoung, E. J.; Suh, D.-S.; Joung, Y. S.; Yoo, I. K.; Hwang, I. R.; Kim, S. H.; Byun, I. S.; Kim, J. S.; Choi, J. S.; Park, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5655 (2004).
113. - Dearnaley, G.; Stoneham, A. M.; Morgan, D.V. *Rep. Prog. Phys.*, **33**, 1129 (1970).

114. - Baek, I. G.; Lee, M. S.; Park, S. O.; Kim, H. S.; Chung, U-In.; Seo, S.; Lee, M. J.; Seo, D. H.; Suh, D.-S.; Park, J. C.; Yoo, I. K.; Moon, J. T. *IEDM Tech. Dig.*, pp. 587-590 (2004).
115. - Schmidt, P. E.; Davila, C.; Esqueda, P.; Callarotti, R. *Journal of solid State Chemistry*, **12**, 293 (1975).
116. -Nadkarni, G. S.; Shirodkar, V. S. *Thin Solid Films*, **105**, 115 (1983).
117. - R. Symanczyk, M. Balakrishnan, C. Gopalan, T. Happ, M. Kozicki, M. Kund, T. Mikolajick, M. Mitkova, M. Park, C. U. Pinnow, J. Robertson, K. D. Ufert. *Proceedings of the Non-Volatile Technology Symposium* (2003).