

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANDRESSA TOPPEL

FABRICAÇÃO DE MEMÓRIAS RESISTIVAS DOS TIPOS REGRAVÁVEL E WORM
COM NANOCOMPÓSITO DE CIANOACRILATO E NANOPARTÍCULAS DE
CARBONO

CURITIBA

2022

ANDRESSA TOPPEL

FABRICAÇÃO DE MEMÓRIAS RESISTIVAS DOS TIPOS REGRAVÁVEL E WORM
COM NANOCOMPÓSITO DE CIANOACRILATO E NANOPARTÍCULAS DE
CARBONO

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Celso de Araujo Duarte

CURITIBA

2022

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

T675f Toppel, Andressa

Fabricação de memórias resistivas dos tipos regravável e *worm* com nanocompósito de cianoacrilato e nanopartículas de carbono [recurso eletrônico] / Andressa Toppel – Curitiba, 2022.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Celso de Araújo Duarte

1. Física. 2. Nanopartículas. I. Duarte, Celso de Araújo. II. Universidade Federal do Paraná. III. Título.

CDD 531

Bibliotecária: Vilma Machado CRB-9/1563



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA - 40001016020P4

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **ANDRESSA TOPPEL** intitulada: "Fabricação de memórias resistivas dos tipos regravável e WORM com nanocompósito de cianoacrilato e nanopartículas de carbono", sob orientação do Prof. Dr. CELSO DE ARAUJO DUARTE, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 15 de Dezembro de 2022.

CELSO DE ARAUJO DUARTE
Presidente da Banca Examinadora

MARLUS KOEHLER

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

KELI FABIANA SEIDEL

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

RICARDO CANUTE KAMIKAWACHI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

FABIANO YOKAICHIYA

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente:

Ao meu orientador Prof. Dr. Celso de Araújo Duarte por ser a pessoa mais humilde que já conheci, toda a sua preocupação, colaboração e destreza com meu trabalho de pesquisa.

À minha mãe que foi meu exemplo de luta, coragem e honestidade. Sempre me mostrou a importância dos estudos e que acima de tudo teve fé no meu potencial quando até eu mesma não acreditava mais em mim.

Ao meu companheiro de vida que nunca me deixou desistir, abdicando de vários momentos juntos. Por aguentar minhas lamúrias e alegrias no decorrer de todo meu estudo e por me amar simplesmente.

Ao meu pai que não se faz mais presente em corpo, mas que de alguma forma se faz presente todos os dias da minha vida. Sinto sua falta.

Aos meus amigos que me aguentaram por esses longos 4 anos, com as minhas dúvidas e incertezas.

Ao programa de Pós-Graduação em Física da UFPR pela oportunidade.

À Capes pela bolsa de estudos.

Aos meus colegas de laboratório, que me serviram de exemplo na minha formação como profissional.

Aos Professores Dr. José Pedro Mansueto Serbena e o Dr. Ivo Alexandre Hümmelgen (in memoriam) pelo auxílio e disponibilidade do uso do laboratório do Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos (GOOD).

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

“Você nunca sabe a força que tem. Até que sua única alternativa seja ser forte.”

Johnny Depp

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre dispositivos de memória orgânica do tipo resistivas tendo como camada ativa um filme fino de nanocompósito de cianoacrilato e nanoestruturas de carbono de uma única camada. O cianoacrilato foi usado como matriz polimérica por suas vantagens como mudança no subtipo do dispositivo de regravável para WORM (Write Once Read Many Times Memory) controlando apenas o tempo de envelhecimento. Para conferir biestabilidade ao cianoacrilato, que por si só é um ótimo isolante, e possibilitar seu emprego no desenvolvimento das memórias resistivas, adicionou-se quantidade controlada de nanoestruturas condutivas de Carbono (C). As nanoestruturas usadas foram nanopartículas de Carbono (NPC). Os dispositivos apresentaram razões de I_{ON}/I_{OFF} da ordem de 10^4 a 10^5 , revelando eficácia por meio da grande distinção dos estados de bits "0" e "1" e tensão de gravação de 2.0 V, o que é uma tensão baixa quando comparada com as pesquisas da área.

Palavras-chave: Memória resistivas, regravável, WORM, cianoacrilato.

ABSTRACT

This work presents a study on organic resistive memory devices with nanostructures/cyanoacrylate thin film nanocomposites as the active layer. Cyanoacrylate was used as a polymer matrix for its advantages such as changing the device subtype from rewritable to WORM (Write Once Read Many Times Memory), controlling only the aging time. In order to provide bistability, since the cyanoacrylate is itself an excellent insulator, enabling its use in the development of resistive memories, a controlled amount of conductive Carbon (C) nanostructures was added. The nanostructures used were Carbon nanoparticles (NPC). The devices showed an I_{ON}/I_{OFF} of the order of 10^4 to 10^5 , revealing efficacy for the application owing to the distinguishability of the “0” and “1” bit states at the recording voltage of 2.0 V, which would be a low voltage when compared to research in the area.

Key-words: resistive memory, rewritable, WORM, cyanoacrylate.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Máquina tabuladora do cartão perfurado de Herman Hollerith	20
FIGURA 2 – Foto do IBM 726. Primeiro sistema de armazenamento de alta velocidade com fitas magnéticas	21
FIGURA 3 – Dispositivos de memórias atuais	22
FIGURA 4 – Classificação dos tipos de memória.....	23
FIGURA 5 – Estruturas típicas de células de memória orgânica resistiva	28
FIGURA 6 – Representação esquemática dos dispositivos de memória orgânicos ..	29
FIGURA 7 – Uma série de imagens MET in situ cortadas do vídeo e as medidas I-V correspondentes.	31
FIGURA 8 – Ilustração esquemática da formação filamentos metálicos e os efeitos relevantes de troca.....	32
FIGURA 9 – Projeto eletrônico dos processos em uma molécula de PVK e C60 produzindo os efeitos de memória	33
FIGURA 10 – Curvas de Log I–log V de memória biestável PS + Au-NP.....	34
FIGURA 11 – Diagramas de banda esquemáticos para o mecanismo de transporte da condução de limitação de carga espacial interceptada.....	35
FIGURA 12 – Esquemas das curvas de corrente em função da tensão que apresenta o comportamento de uma memória orgânica do tipo Re.....	37
FIGURA 13 – Características J-V experimentais e ajustadas e mecanismo de condução dos dispositivos ITO/PVK CNT/Al	39
FIGURA 14 – comportamento IxV do dispositivo com nanopartículas de Au e sem nanopartículas	42
FIGURA 15 - Representação da propagação do som em um líquido mostrando formação de bolhas de cavitação e colapso	47
FIGURA 16 – E Imagem de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de carbono	51
FIGURA 17 - Estrutura química de DGEBA	52
FIGURA 18 – Reação de polimerização dos monômeros do cianoacrilato.....	53
FIGURA 19 – Fotos internas do perfilômetro para mostrar como é realizada a varredura.....	57
FIGURA 20 – Processo de spin coating, mostrando o passo a passo da formação do filme fino.....	62

FIGURA 21 - Fotos da câmara de evaporação usada para evaporar Al sobre os substratos.....	63
FIGURA 22- Imagem da amostra com 8 dispositivos de NPC.....	64
FIGURA 23- Esquema da fabricação de uma amostra com 8 dispositivos, método A.....	64
FIGURA 24- Esquema de fabricação de uma amostra com 8 dispositivos, método B.....	65
FIGURA 25- Gráfico do dispositivo de memória de nanopartículas de Au com resina epóxi.....	68
FIGURA 26- Foto de frascos numerados de acordo com a Tabela 4, contendo soluções de cianoacrilato em acetona.....	71
FIGURA 27- Espessura das amostras conforme sua concentração de cianoacrilato.....	72
FIGURA 28- Amostras com concentrações de NPC, cianoacrilato e acetona.....	74
FIGURA 29- Curvas de I x V para os dispositivos de cianoacrilato com.....	77
FIGURA 30- Imagens tridimensionais das superfícies dos filmes finos obtidas por perfilometria.....	80
FIGURA 31- Curvas de I x V para os dispositivos com tempo de envelhecimento do nanocompósito.....	81
FIGURA 32- Curvas de IxV para os dispositivos sem e com inserção de água para os casos.....	85
FIGURA 33- Vial com nanocompósito e água após 24h de envelhecimento.....	85
FIGURA 34- medidas de IxV dos dispositivos com envelhecimento de 24h do nanocompósito submetida a escuro, luz ambiente e UV.....	87
FIGURA 35- Curva log I x log V do dispositivo de memória Re do tipo WORM com 24h de envelhecimento do nanocompósito.....	88
FIGURA 36- Curva log I x log V do dispositivo de memória Re do tipo regravável sem tempo de envelhecimento do nanocompósito.....	89
FIGURA 37- Imagens de MEV dos dispositivos de NPC: a) sem tempo de envelhecimento e b) com tempo de envelhecimento de 24h.....	90
FIGURA 38- Imagens das curvas IxV para 1 e 20 ciclos dos dispositivos de memória.....	91

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Propriedades de diversos dispositivos de memória com camada ativa de polímero com inserção de nanopartículas, relatados pela literatura.....	43
TABELA 2–Quadro comparativo das propriedades de matrizes poliméricas empregadas por outros autores e cianoacrilato	45
TABELA 3 – Concentrações de NP de Au e o método usado para modificar sua concentração.....	69
TABELA 4– Concentrações de acetona e cianoacrilato utilizados na fabricação dos filmes.....	70
TABELA 5– Concentrações de acetona, cianoacrilato e NPC utilizados na fabricação dos filmes.....	75
TABELA 6- Concentrações de NPC e seus resultados elétricos.....	77
TABELA 7- Concentrações e suas espessuras e rugosidades médias.....	79

LISTA DE ABREVIATURAS

WORM	Write Once Read Many Times Memory (Memória Escreve Uma Vez e Lê Muitas Vezes)
RAM	Random Access Memory (Memória de Acesso Randômico)
SRAM	Static Random Access Memory (Memória Estática de Acesso Randômico)
ROM	Read Only Memory (Memória Somente de Leitura)
EPROM	Erasable Programmable Read-Only Memory (Memória Programável Apagável Somente de Leitura)
EEPROM	Electrically Erasable Programmable Read-Only Memory (Memória Eletrônica Programável Apagável Somente de Leitura)
FeRAM	Ferroelectric Random Access Memory (Memória Ferroelétrica de Acesso Randômico)
ReRAM	Resistive Random Access Memory (Memória Resistiva de Acesso Randômico)
PCM	Phase Change Memory (Memória de Mudança de Fase)
RR	Resistiva Regravável
RnR	Resistiva não Regravável
MIM	Metal / Isolante/ Metal
MSM	Metal/ Semicondutor/ Metal
NPs	Nanopartículas

MO	Material Orgânico
NPAu	Nanopartícula de Ouro
SCLC	Space Charge Limited Current (Corrente Limitada por Carga Espacial)
CBRAM	Memória de Acesso Randômico de Ponte Condutiva
MET	Microscopia Eletrônica de Trasmissão
EELS	Espectroscopia de Perda de Energia Eletrônica
LUMO	Mais Baixo Orbital Molecular Desocupado
HOMO	Mais Alto Orbital Molecular Ocupado
NTC	Nanotubos de Carbono
RE	Resistiva
NPAg	Nanopartículas de Prata
NPC	Nanopartículas de Carbono
CNWs	Nanoparedes de Carbono
Ciano	Cianoacrilato
NEC	Nanoesferas de Carbono
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NPM	Nanopartículas Metálicas

SUMÁRIO

1	<u>INTRODUÇÃO</u>	17
1.1	BREVE HISTÓRICO DO DESENVOLVIMENTO DOS DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA.....	19
1.2	DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA ELETRÔNICOS.....	22
1.2.1	Memória RAM.....	23
1.2.1.1	Memória SRAM.....	23
1.2.1.2	Memória DRAM.....	23
1.2.2	Memória ROM.....	24
1.2.2.1	Memória WORM.....	24
1.2.2.2	Memória EPROM.....	24
1.2.3	Memórias Híbridas.....	25
1.2.3.1	Memórias Flash.....	25
1.2.3.2	Memórias EEPROM.....	26
1.2.3.3	Memórias FeRAM.....	26
1.2.4	Tipos de memória da atualidade.....	26
1.3	DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA DO TIPO RESISTIVO.....	27
1.4	O ESTADO DA ARTE DAS MEMÓRIAS ORGÂNICAS DO TIPO RESISTIVAS.....	39
1.5	NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	44
1.6	OBJETIVOS DE ESTUDO.....	48
2	<u>MATERIAS</u>	51
2.1	NANOPARTÍCULAS DE CARBONO	519
2.2	RESINA EPÓXI	52
2.3	CIANOACRILATO	53
3	<u>MÉTODOS</u>	56
3.1	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	56
3.1.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	56
3.1.2	Perfilometria.....	57
3.1.3	Medidas elétricas de corrente em função da tensão.....	58
4	<u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	60
4.1	LIMPEZA DOS SUBTRATOS DE VIDRO.....	60

4.2 FABRICAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO.....	60
4.3 PROCESSO DE "SPIN COATING".....	61
4.4 EVAPORAÇÃO DAS TRILHAS DE Al.....	62
4.5 FABRICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS.....	63
5 <u>RESULTADOS E DISCUSSÕES</u>.....	67
5.1 ESTUDOS PRELIMINARES	68
5.2 ESTUDO DA MELHOR CONCENTRAÇÃO DE CIANOACRILATO.....	70
5.2.1 Estudo das concentrações de cianoacrilato e acetona.....	70
5.2.2 Estudo das concentrações de cianoacrilato, acetona e NPC.....	72
5.3 ESTUDO DA MELHOR CONCENTRAÇÃO DE NPC NO NANOCOMPÓSITO...74	
5.3.1 Medidas de IxV em função da concentração das NPC com 24h de envelhecimento do nanocompósito.....	74
5.3.2 Caracterização estrutural dos filmes por meio de perfilometria com base na concentração de NPC.....	78
5.4 MEDIDAS IXV EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NPC COM ENVELHECIMENTO DO NANOCOMPÓSITO DE 0H A 24H.....	81
5.5 ESTUDO SOBRE A MUDANÇA NO TIPO DO DISPOSITIVO DE MEMÓRIA RE.....	83
5.5.1 Estudo de inserção de água com e sem tempo de envelhecimento.....	84
5.5.2 Estudo em relação a exposição a luz com tempo de envelhecimento.....	86
5.5.3 Análise do possível mecanismo para explicar a mudança da condutividade do material e as imagens de MEV.....	87
5.6 ESTUDO DA ESTABILIDADE DOS DADOS REFERENTE A 20 CICLOS.....	91
6 <u>CONCLUSÕES</u>.....	93
TRABALHOS FUTUROS.....	95
REFERÊNCIAS.....	96
APÊNDICE ARTIGOS PUBLICADOS.....	106

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO

Dispositivos de memória são componentes usados para armazenar informações ou dados em caráter permanente ou temporário. No caso de dispositivos de memória eletrônicos, a energia é introduzida num dispositivo de memória pela aplicação de uma tensão que muda o estado dos diversos setores de dados, ou seja, muda a configuração de desgravado para gravado, fazendo-os assumir valores de bits 0 e 1, que quando lidos em conjunto, formam os bytes de informação.

Os dispositivos de memória estão presentes em vários aparelhos eletrônicos como celulares, *tablets* e *notebooks*. Esses aparelhos nem funcionariam sem memória, dado que o sistema de processamento ocupa um espaço na memória.

Os dispositivos de memória magnética são baseados em materiais magnéticos e, no caso de memórias eletrônicas, em semicondutores inorgânicos. Dentre os semicondutores inorgânicos, destaca-se o Silício (Si), que, por sua abundância na natureza e baixo custo quando comparado a outros inorgânicos, é o semicondutor mais utilizado. Destaca-se também pelo fato de se conseguir produzir Si com alto grau de cristalinidade, resultando em alta mobilidade eletrônica, durabilidade, potencial de miniaturização e eficiência [1].

Com a finalidade de se obter benefícios, por exemplo, no que diz respeito ao custo operacional, vem surgindo o interesse crescente na confecção de dispositivos a base de semicondutores orgânicos, devido a potenciais vantagens financeiras e à simplicidade de processamento na fabricação desses dispositivos. Dentre os dispositivos orgânicos, ressaltamos aqui as memórias orgânicas, que se revelam tão eficientes quanto as equivalentes inorgânicas, com baixo custo de processamento, elevada razão entre correntes dos estados de *bits* “ON” (ligado, I_{ON}) e “OFF” (desligado, I_{OFF}), rápida gravação, excelente estabilidade e retenção de dados por longos períodos, além de apresentarem flexibilidade mecânica, predicado este que os dispositivos constituídos de semicondutores inorgânicos não apresentam [2]. Esses dispositivos também armazenam dados de forma binária como na tecnologia de Si.

Contudo, o desenvolvimento de dispositivos de memória orgânica ainda encontra certas dificuldades, em particular, no que diz respeito à vulnerabilidade das camadas ativas aos agentes ambientais como, por exemplo: temperatura, umidade, ação de fungos. Essa dificuldade é eliminada ao escolher um material adequado para a camada ativa do dispositivo. Uma alternativa é o emprego de resina epóxi, na

camada ativa, que é reconhecidamente um polímero robusto à ação de agentes degradadores, e que por essa razão é normalmente utilizada no próprio encapsulamento de dispositivos.

A deposição da resina epóxi pode ser feita pela técnica de deposição por centrifugação, diluída em solvente (acetona) com o seu agente de cura específico. Após a evaporação do solvente e da cura da resina, ela se torna insolúvel, o que possibilita a deposição de camadas adicionais consecutivas sem prejuízo da integridade das camadas consolidadas. O emprego da resina epóxi no desenvolvimento de memórias orgânicas do tipo WORM (“Write Once Read Many Times Memory”, graváveis apenas uma única vez) já foi recentemente comprovado em nosso grupo de pesquisa [2-5].

Entretanto, esses dispositivos que utilizam resina epóxi como camada ativa, demandam um certo tempo na fabricação, uma vez que, segundo nossos resultados, a resina epóxi necessita de um tempo de 5 dias de envelhecimento, esse processo é diferente do processo de tempo de cura e será explicado neste trabalho mais adiante. Conforme relatado em trabalhos anteriores, o tempo de cura da resina é de aproximadamente 40 min por camada [2-4]. Tentando reduzir esse tempo, pensamos no uso de cianoacrilato na camada ativa. Por se tratar de um componente muito parecido com a resina, uma vez que ambos são usados como cola, o que teoricamente resultaria em processo similar de fabricação do dispositivo, popularmente conhecido como “super cola”. Até o presente momento não se tem conhecimento do emprego desse material como filme da camada ativa de dispositivos.

Estudos preliminares dentro de nosso grupo de pesquisa indicaram que se pode criar memórias orgânicas *regraváveis* com a mudança de nanopartículas de Carbono (NPC) para nanopartículas metálicas (NPM), mantendo a resina epóxi como matriz do compósito na montagem da camada ativa. Essa configuração de dispositivo regravável entra em uma categoria de memórias conhecidas como memórias resistivas, uma tecnologia promissora com vantagens como processamento rápido e economia de energia superiores as das memórias *flash*.

Contudo, estudos com nanoestruturas de Carbono (C) imersas em uma camada resistiva também revelaram a criação de diferentes dispositivos de memória orgânica resistiva, variando apenas a concentração das nanoestruturas na matriz polimérica. O aumento do percentual de concentração levou a comportamentos

elétricos como: isolante, WORM, regravável e condutor, abrindo um leque de oportunidades com os mesmos materiais [6-7].

Nesse sentido, este projeto se propõe ao estudo e desenvolvimento de dispositivos de memória orgânica resistiva, com filmes finos (camada ativa) de nanocompósitos de cianoacrilato e nanopartículas de C.

1.1 BREVE HISTÓRICO DO DESENVOLVIMENTO DOS DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA

Quando analisamos a evolução da história da civilização como todo, não paramos para observar algo que se fez tão importante para esse progresso: a memória. Ao longo dos anos, a memória foi uma maneira eficiente de passar legados, tradições, culturas, foi a partir dela que ocorreram também inovações, renovação e melhoramento de ideias. Nossos ancestrais desenhavam nas paredes das cavernas como uma forma de perpetuar conhecimento para gerações futuras. Podemos analisar também os pergaminhos que foram empregados como meio de armazenamento de informações, afinal depois dos desenhos, a escrita foi outra forma de comunicação. O problema está na degradação desses métodos de armazenagem, que dependem de vários fatores para retardar o processo de envelhecimento. Por este motivo se fez necessário a procura por novas maneiras de retenção de dados. A humanidade sempre esteve nessa procura incessante.

Um dispositivo de memória mais contemporâneo foi o cartão perfurado usado por Herman Hollerith, mostrado na figura 1, utilizado para contar dados do censo dos EUA em 1890, já que os dados do censo de 1880 levaram cerca de 7 anos para serem contabilizados. A posição do furo nos cartões representava dados como a idade e profissão dos candidatos. A leitura dos dados era feita utilizando uma agulha metálica que, quando encontrava o furo do cartão, fechava um circuito elétrico e acionava o sistema de contagem. O censo de 1890 foi contabilizado em apenas 1 ano [8].

Já o primeiro dispositivo magnético de armazenamento de dados de que se teve notícia, foi criado por Oberlin Smith em 1888, mas foi em 1894 que Valdemar Poulsen criou o gravador feito de fio magnético. Era um aparelho que gravava músicas, possuindo uma cabeça indutora que magnetizava um meio material com informações sonoras - no caso o meio material utilizado era um fio magnético [9-11].

Em 1932, Gustav Tauschek criou o tambor magnético que se trata de um cilindro giratório feito de material que podia ser magnetizado positivamente ou negativamente gravando assim bits 0 ou 1, esse material se tratava de fita de papel perfurado ou cartão perfurado. Os dados eram carregados dentro desse tambor que era o único que girava. Conseguia armazenar 500 mil bits, o que é igual a 61 mil números e letras. Esse dispositivo foi o precursor ao HD moderno [8,9].



Figura 1: Máquina tabuladora do cartão perfurado de Herman Hollerith [12].

Foi por volta da década de 50 que Fred Williams e Tom Kilburn criaram a primeira memória elétrica. Utilizava um tubo de raios catódicos e armazenava bits como pontos na tela do tubo. Uma placa de metal detectava as mudanças de bits representadas no tubo [10,12].

O primeiro *drive* de armazenamento de fitas magnéticas para um computador comercial foi criado em 1951, mas foi no ano seguinte em 1952, que a IBM lançou o sistema de fitas de alta velocidade. Uma foto do *drive* está na figura 2. Armazenava 2 milhões de dígitos por fita [10,12].

Em 1956 a IBM criou um computador de armazenamento em disco de 5 MB de memória. Só o disco pesava em torno de 1 tonelada. A máquina trabalhava com caracteres de 7 bits e não 8 bits, o que é utilizado nos dias de hoje [12,13]. Lembrando que 1 byte representa 8 bits de armazenamento. Mas foi em 1963 que a IBM criou o disco rígido removível que tinha 14 polegadas e 2,6 megabytes. A ideia principal do disco rígido era o acesso aleatório (*Random Access*) [10,12,13].

Em 1962 a memória *thin-film* foi produzida. Apesar do nome familiar, comparado ao que temos de camada ativa fina da ordem de nanômetros nos dispositivos atuais, foi chamada assim por ter pequenos pratos finos de vidro que tinham pontos metálicos em um filme interligados. Uma memória muito mais rápida em relação as anteriores [12,13].



Figura 2: Foto do IBM 726. Primeiro sistema de armazenamento de alta velocidade com fitas magnéticas [9].

A primeira fita cassete foi inventada em 1963, que consistia de uma fita magnética que armazenava os dados, acomodada dentro de uma caixa plástica. Os disquetes foram inventados em 1960, mas só chegaram nas mãos dos consumidores em 1971 [9].

O CD-R surgiu em 1985 com 700 MB de capacidade de memória. Já o DVD surgiu em 1995 com capacidade 4,7 GB de memória, o que é superior ao CD graças a sua tecnologia óptica mais aprimorada [9].

Foi em 2000 que surgiu o primeiro *pendrive*, criado pela IBM, um tipo de memória diferente e que é tão usada atualmente, as memórias *flash*. Na época, oferecia uma memória de 8 MB de armazenamento [9]. Depois do *pendrive*, vieram os HD externos, cartões de memória, entre outros.



Figura 3: imagem de alguns dispositivos de memória [15]

O que mudou com o passar dos anos nesses dispositivos de armazenamento disponíveis no mercado foram suas velocidades de leitura/escrita e suas capacidades de armazenamento. Os *pendrives* atuais têm memória de até 4 TB (terabyte), como o inventado pela San Disk e apresentados em 2019 [14].

Graças ao desenvolvimento do sistema de transporte de dados por rede (internet), hoje em dia dispomos até de recursos de armazenamento de dados que se beneficiam de meios virtuais – o *cloud computing* (conceito de computador em nuvem), que é baseado em dispositivos de memória. Hoje se disponibiliza, por exemplo, 15 GB por conta de e-mail gratuitamente, podendo chegar a 2TB com adicionais pagos.

1.2 DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA ELETRÔNICOS

Existem vários tipos de dispositivos eletrônicos de armazenamento de dados. O uso de cada um depende da finalidade e de seu comportamento. Para isso existe uma classificação conforme o funcionamento, desempenho e os aspectos técnicos de sua construção [16].

Essencialmente, existem dois grupos centrais que são divididos em subcategorias. Esses grupos são separados conforme sua volatilidade: memórias voláteis e não voláteis. As memórias voláteis são aquelas que perdem os dados armazenados assim que a fonte de energia é desligada. Nesse grupo estão as memórias RAM (Random Access Memory) que compreendem as memórias DRAM (Dynamic random-access memory) e SRAM (Static Random Access Memory). Já as memórias não voláteis são aquelas que retêm os dados mesmo sem uma fonte de energia ligada, como as memórias ROM (Read Only Memory) e híbrida, ambas divididas em categorias menores ainda conforme mostrado na figura 4 [16].

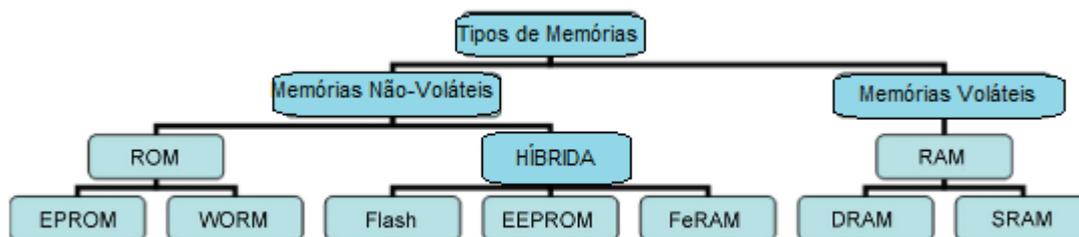


Figura 4: Classificação dos tipos de memória [16].

As memórias WORM, DRAM, Flash e agora também a FeRAM (Ferroelectric Random Access Memory), são as mais relatadas na literatura [16-23].

1.2.1 MEMÓRIA RAM

A memória RAM vem da expressão *Random Access Memory*, que em português significa “memória de acesso randômico ou aleatório”, ou seja, ela acessa os dados de forma aleatória, resultando em maior velocidade para gravação, já que não necessita de uma posição fixa para armazenar os dados. As frequências das operações desse tipo de memória, que nada mais é que a taxa da leitura e da escrita de dados em um certo intervalo de tempo, estão na ordem de MHz. Por ser uma memória volátil, ao cessar o fornecimento de energia os dados são perdidos [16].

1.2.1.1 MEMÓRIA SRAM

Conhecida também como memória cache. Seu nome significa *Static Random Access Memory*, ou seja, memória de acesso aleatório estático, também conhecida como memória transistorizada. Se trata de uma memória RAM, mas por utilizar mais componentes em sua fabricação, muda um pouco sua estrutura, o que a deixa mais rápida e mais cara também. É constituída de material semicondutor, e usa circuitos de travas biestáveis para armazenar cada bit [15,16].

Sendo utilizada na maioria dos processadores, uma vez que o seu sistema operacional no armazenamento de dados, resulta em melhor desempenho e processamento de dados. Se um processador tem maior quantidade de cache significa um desempenho melhor [16,24].

1.2.1.2 MEMÓRIA DRAM

Dynamic random-access memory, ou seja, memória de acesso aleatório dinâmico, conhecida como memória capacitiva. Seu funcionamento é feito por meio de armazenamento de bits de dados em um capacitor separado. O número de elétrons no capacitor é que vai determinar a correspondência com o bit 0 ou 1. Por se tratar de um capacitor, existe fuga de elétrons, logo a informação se perde, então para manter as informações se faz necessária a recarga dos capacitores de tempo em tempo. Esse processo é chamado de *refresh* [16,25].

Atualmente é usada como memória principal em muitos computadores. Por ser uma memória volátil, ela consegue armazenar mais dados com maior velocidade. Tem uma simplicidade estrutural por possuir biestabilidade [25].

1.2.2 MEMÓRIA ROM

Significa *Read Only Memory*, memória somente de leitura, podendo ser lida várias vezes, mas o usuário não tem como apagar ou modificar seu conteúdo. O fabricante grava os dados uma única vez e o conteúdo não pode ser alterado, muito menos excluído pelo usuário. Somente no caso a exposição a outros fatores como por exemplo, luz ultravioleta [16].

A memória ROM está presente em qualquer dispositivo digital, como um relógio por exemplo. Ao iniciar qualquer sistema, ele necessita de informações básicas para ser carregado ou até mesmo informações principais. Essas informações devem estar sempre disponíveis e não podem ser perdidas ao desligar sua alimentação de energia. Essa memória se enquadra nas memórias não voláteis.

Existem dois tipos de memória ROM: a memória WORM e a EPROM.

1.2.2.1 MEMÓRIA WORM

Abreviatura de *Write Once Read Many times memory*, são memórias gravadas uma única vez, mas que podem ser lidas um número incontável de vezes. Retêm a informação gravada, mesmo com a alimentação desligada. São aplicadas em CDR e DVD convencionais, como exemplo o CD de música de um artista ou DVD de um filme.

O usuário pode acessar os dados quantas vezes quiser, mas não pode apagá-los ou editá-los [2-5,17].

1.2.2.2 MEMÓRIA EPROM

Erasable Programmable Read-Only Memory, memória programável apagável somente de leitura. Trata-se de um chip de computador que mantém os dados gravados mesmo sem alimentação que é programado por um dispositivo eletrônico. Só pode ser apagado no caso de exposição à luz ultravioleta, isso por causa do material utilizado na sua fabricação.

Possui uma janela transparente, por onde o chip de silício pode ser visto. Essa janela permite que a luz ultravioleta passe, para possibilitar o apagamento dos dados [26].

1.2.3 MEMÓRIAS HÍBRIDAS

Trata-se de memórias não voláteis que além de gravar incontáveis vezes podem ser lidas por um número limitado de vezes. Nesse tipo de memória pode-se escrever, apagar e reescrever no mesmo armazenamento de dados.

1.2.3.1 MEMÓRIAS FLASH

A memória Flash oferece uma velocidade de acesso rápida, mas não é superior à da memória DRAM, por se tratar de uma memória não volátil. São mais duráveis que os discos rígidos e podem resistir à pressão interna quando feitas no estilo “cartões de memória”.

Essa memória permite várias funcionalidades ao mesmo tempo em uma única operação: modificar, apagar e escrever vários dados ao mesmo tempo. Tem vantagens como baixo consumo de energia, alta resistência e durabilidade, ocupação mínima de espaço, por fazer uso da tecnologia de semicondutores. Por não ter peças removíveis, não há danos de causa mecânica.

Está presente em vários dispositivos atuais como: cartões de memória, flash drives USB (pen drives), SSD, MP3 Players entre outros. Atualmente é chamado de disco sólido e é o substituto dos discos rígidos em computadores [20].

1.2.3.2 MEMÓRIAS EEPROM

Electrically Erasable Programmable Read Only Memory, é usada para armazenar pequenas quantidades de dados mesmo sem fonte de alimentação. Os dados podem ser lidos, escritos e reescritos de forma independente. Pode ser programada e apagada dentro do próprio circuito.

Podem ser lidas inúmeras vezes, mas existe um número limitado de reprogramações, uma vez que para reprogramar é necessário utilizar uma tensão maior no dispositivo e isso acaba deteriorando com o passar do tempo. É geralmente utilizada para informações de configurações de um aparelho, justamente por sua reprogramação ser limitada [27].

1.2.3.3 MEMÓRIAS FeRAM

Ferroelectric Random Access Memory, memória que usa um filme ferroelétrico como um capacitor para armazenar dados. Com apenas um pulso de energia, determinará a polaridade da estrutura do disco, assumindo como resultado os bits 0 ou 1. Pode fazer gravações em alta velocidade comparados com a memória DRAM sem perder os dados assim que a energia é desligada. Possuem fácil incorporação em circuitos lógicos LSI, que permite vários transistores por chip [22].

Usada em cartões inteligentes e etiquetas de identificação por radiofrequência, trata-se de um tipo de memória em expansão por sua eficiência, mas ainda apresenta desvantagens, como a deterioração na hora do processo de leitura. Várias pesquisas de outros tipos de dispositivos mostraram evolução nesse quesito [2,28-33].

1.2.4 TIPOS DE MEMÓRIA DA ATUALIDADE

Um dos tipos de memória que tem sido estudado atualmente é a *memória ReRAM (Resistive Random Access Memory)*, memória resistiva de acesso aleatório. Já foi comprovado que esse tipo de memória pode produzir subtipos de memória como WORM e regravável [6-7]. Essa memória utiliza na camada ativa um material isolante ou semicondutor entre dois eletrodos metálicos. A camada ativa muda seu estado de resistividade quando se aplica um campo elétrico, seus estados de alta resistência

(OFF) e baixa resistência (ON) estão relacionados ao estado sem gravação (bit 0) e ao estado com gravação (bit 1). O estado gravado responderá com uma corrente (I_{ON}), e o estado não gravado responderá com uma corrente baixa (I_{OFF}). Na memória ReRAM, os dados podem ser escritos, apagados ou não, quando se altera o campo elétrico aplicado.

Esse dispositivo pode ser feito de materiais orgânicos que apresentem biestabilidade, em que o material passa de um estado para o outro através de uma ação externa, como a aplicação de um campo elétrico de intensidade acima de um valor limiar mínimo. Representa uma nova linha de pesquisa na área dos dispositivos orgânicos por suas vantagens como alta velocidade de processamento, fabricação simplificada, resistência, baixo custo, alta relação I_{ON} e I_{OFF} e possibilidade de miniaturização [5,6,28-32].

Outro tipo é a memória PCM, *Phase Change Memory*, em que se pode ler e escrever dados com uma velocidade superior a 100 vezes à das memórias flash, e permite 100 milhões de ciclos de escrita. Veio para substituir as memórias RAM, uma vez que é não volátil. Feita de um material semiconductor, quando induzido um pulso elétrico ela muda seu estado de condutividade da rede cristalina e permanece assim mesmo sem uma fonte de alimentação. Seu estado de condutividade só mudará novamente após a aplicação de um outro pulso [33,34].

1.3 DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA DO TIPO RESISTIVO

O presente trabalho, concentra-se no estudo de memórias do tipo resistivo, de caráter regravável que neste trabalho abreviaremos como RR (Resistiva Regravável ou *Resistive Rewritable*) e não regravável RnR (Resistiva não Regravável ou *Resistive non Rewritable*). Elas são memórias não voláteis, uma vez que retêm a informação gravada, mesmo com a alimentação desligada. Nas RR, pode-se fazer a gravação, regravação e apagamento de dados um número incontável de vezes, enquanto que nas RnR pode-se fazer a gravação apenas uma vez, sem a possibilidade de se apagar os dados. As memórias RnR se enquadram numa categoria conhecida na literatura como "WORM". Memória desse tipo são tipicamente confeccionadas em camadas, e quatro modelos de estruturas já foram implementadas e descritas na literatura, conforme ilustrado na figura 5 (a-d). A primeira, correspondente à fig. 5 (a), seria a estrutura de camada única, havendo uma camada

ativa de um material isolante ou semicondutor ensanduichada por duas camadas de eletrodos, constituindo assim a formação metal/isolante/metal (MIM) ou metal/semicondutor/metal (MSM) [35]. A segunda, fig. 5 (b), é uma bicamada de dois tipos de materiais orgânicos entre eletrodos. A terceira, fig. 5 (c), é a composição de 3 camadas em que nanoestruturas são colocadas entre uma camada orgânica, na seguinte ordem: camada orgânica, nanoestruturas, camada orgânica novamente. A última, fig. 5(d), seria um compósito polimérico de nanoestruturas (a mistura de uma matriz polimérica com nanoestruturas), nas quais nanoestruturas são distribuídas por toda a região da matriz. A concentração e a distribuição dessas nanoestruturas devem ser cuidadosamente controladas durante a preparação da solução [2-6,35].

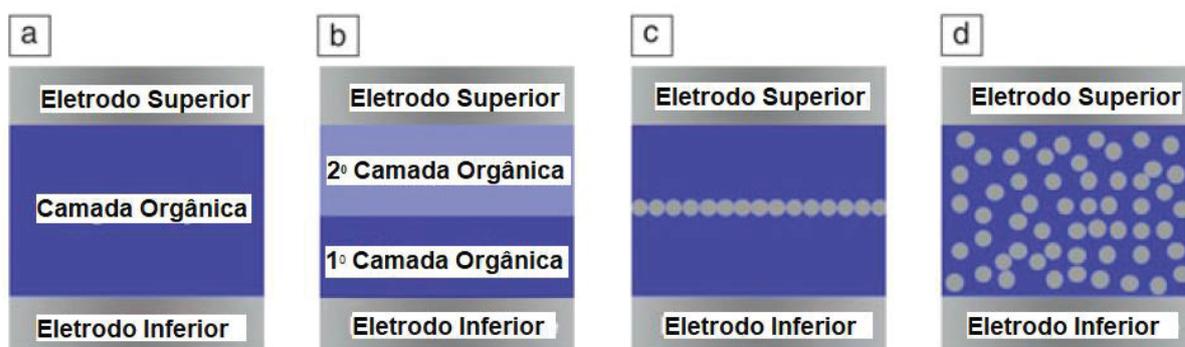


Figura 5: Estruturas típicas de células de memória orgânica resistiva: (a) uma estrutura de camada única sem nanopartículas (NPs), (b) uma estrutura de bicamada contendo dois tipos de polímeros, (c) uma estrutura com nanoestruturas enterradas (representada pelas bolinhas na imagem) no meio de uma camada orgânica, e (d) um compósito polímero-nanoestruturas distribuídas aleatoriamente por todo o polímero hospedeiro [35].

A mudança do estado resistivo, comutação resistiva também conhecida como *switching*, de materiais inorgânicos não é nenhuma novidade há algum tempo [35-37]. Dispositivos de memória orgânica baseados em semicondutores e/ou polímeros isolantes estão sendo amplamente estudados e os resultados são promissores [36-45]. Nas memórias resistivas com material isolante, a camada ativa deve apresentar biestabilidade elétrica, ou seja, dependendo do campo elétrico aplicado, pode ocorrer uma mudança significativa de sua condutividade elétrica. Entretanto, o processo é reversível ou irreversível, o que possibilita a gravação e desgravação que pode depender do sentido do campo elétrico aplicado.

A maioria dos polímeros são materiais isolantes, e o que importa para o uso em memórias é que sejam passíveis de mudar seu estado de condutividade sob uma

influência externa. A biestabilidade pode também aparecer em um material com a introdução de uma segunda fase, nanoestruturada, nanopartículas, formando assim um nanocompósito. A figura 6 exemplifica a arquitetura típica dos dispositivos de memória com nanocompósito na camada ativa, em que primeiro coloca-se os eletrodos de alumínio sobre um substrato, logo após uma camada ativa de material orgânico e nanopartículas de Ouro (NPAu) e por último os eletrodos de alumínio.

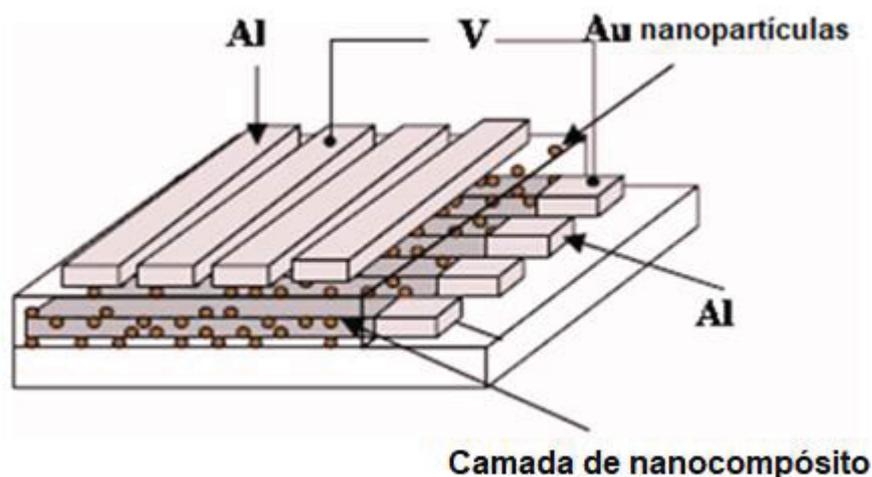


Figura 6: Representação esquemática dos dispositivos de memória orgânicos com apenas uma camada ativa e nanopartículas de Au [44].

Para se aferir a biestabilidade, aplica-se uma diferença de potencial na amostra e mede-se a corrente resultante. Se a diferença de potencial está abaixo de um certo valor limiar, característico de cada amostra, fluirá apenas uma corrente negligível, que retrata o estado altamente resistivo da amostra. Se, por outro lado, aplica-se uma diferença de potencial acima de um valor limiar, a corrente acaba aumentando em geral em ordens de magnitude. Lin et al. fizeram dois dispositivos de camada ativa do polímero PS, um com inserção de NPAu (nanopartículas de ouro) e outro apenas o polímero PS, entre dois eletrodos de Al. Observaram que apenas no dispositivo com NPAu na matriz polimérica ocorreu mudança abrupta na corrente. Apesar do outro dispositivo apresentar um estado de memória, a variação da corrente ocorreu em ordens de grandezas bem menores, o que comprova que a inserção das nanopartículas faz com que a comutação resistiva seja maior [45].

Os mecanismos de condução em materiais orgânicos são complexos, pois a sua estrutura amorfa não pode ser explicada com base nos materiais inorgânicos. A condução é normalmente explicada pela geração de portadores de carga intrínseca

nos materiais orgânicos e/ou a injeção de portadores de carga dos eletrodos para o material orgânico (MO) [35].

Vários mecanismos já foram propostos para explicar essa transição abrupta do estado de condutividade do material. Entre eles temos: 1) formação de filamentos condutivos [2-5,16,47], 2) condução baseada em transferência de carga [1,35,48] e 3) e o processo de preenchimento de armadilhas afetado pela corrente limitada pela carga espacial (*Space Charge Limited Current*, SCLC) [1,47,49,50].

A formação de filamentos condutivos pode se dar por dois mecanismos bem diferentes: um é pelo citado efeito Joule de aquecimento em regiões por onde flui uma corrente residual pela amostra ainda em seu estado altamente resistivo. É que esse aquecimento progressivo resulta na carbonização dessas trilhas, que passam para um novo estado, altamente condutivo e irreversível. Sua irreversibilidade se deve à degradação irreversível do material, o que resulta em um dispositivo do tipo WORM (RnR). O outro mecanismo, de natureza não térmica, consiste no deslocamento de íons dos eletrodos metálicos, causado pelo campo elétrico aplicado que atingiu um certo valor limiar. Esses íons deslocados formam uma estrutura filamentar semelhante a um “colar de contas”, perfazendo uma estrutura de percolação de corrente.

Os dispositivos que utilizam um óxido como camada ativa são chamados de memória de acesso aleatório de óxido de metal (OxRAM), e os que são baseados em íons metálicos são chamados de memória de acesso aleatório de ponte condutiva (CBRAM) [36]. Em 2013, Chen et al. conseguiram comprovar a formação de filamentos em tempo real por meio da microscopia eletrônica de transmissão (MET) *in situ*. Demonstraram que a abrupta mudança no estado condutivo do material se dá pela formação de filamentos condutivos. O dispositivo estudado por eles tinha uma arquitetura Pt/ZnO/Pt, onde o óxido de zinco (ZnO) é o material semiconductor. Além disso, a MET detalhada de alta resolução (HR) e a espectroscopia de perda de energia eletrônica (EELS) foram usadas para identificar a estrutura dos filamentos no ZnO, o que acabou comprovando que a comutação resistiva acontece por meio da migração de íons de oxigênio. A figura 7 mostra a imagem da MET. Esse tipo de dispositivo, quando submetido a uma tensão inversa (no sentido negativo), faz com que esse filamento seja desfeito e volte ao seu estado inicial. Logo, trata-se de um processo de gravação reversível [51].

O gráfico das curvas de corrente (I) em função da tensão aplicada (V) é uma ferramenta suficiente para se verificar na prática a ocorrência da mudança na

condutividade. Essa tensão aplicada produz um campo elétrico que, por sua vez induz uma força elétrica que, provoca um deslocamento de átomos ao longo da matriz, formando filamentos condutivos, e conseqüentemente alterando a condutividade do material. Dessa maneira é possível analisar a tensão de transição (tensão de gravação) e a corrente elétrica no estado ON seria o estado de alta condutividade do material, e no estado OFF (o estado baixa condutividade).

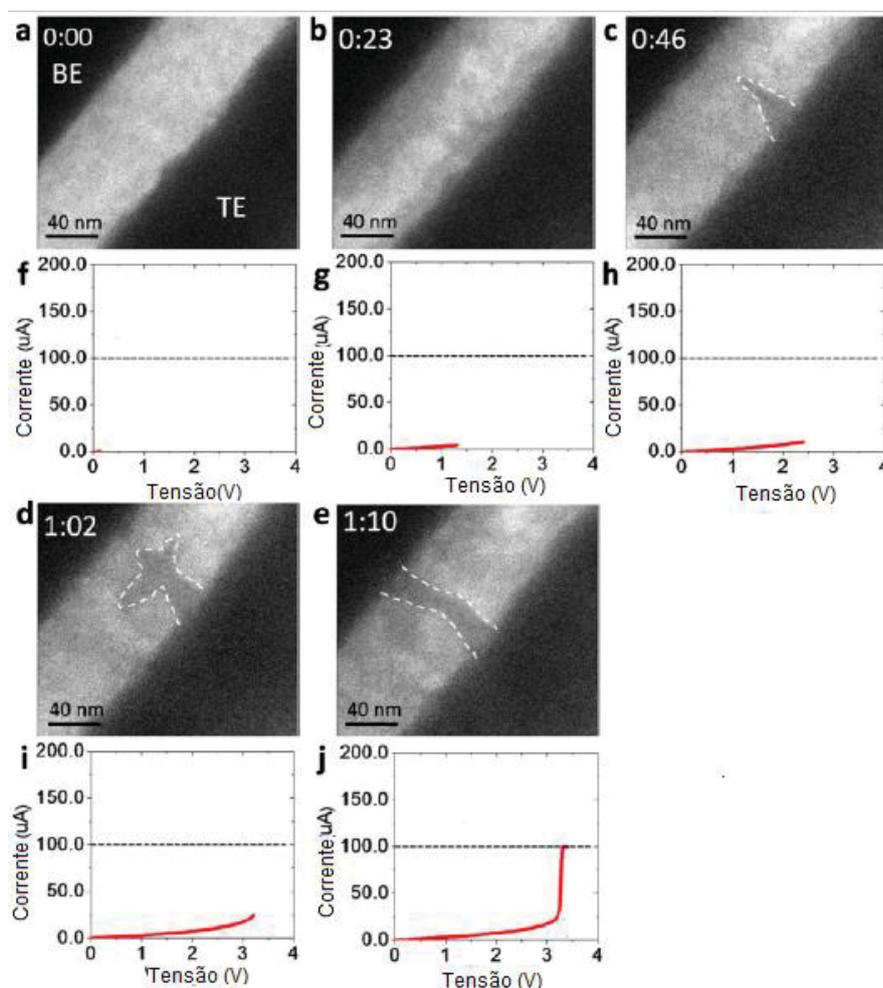


Figura 7: Uma série de imagens MET *in situ* cortadas do vídeo e as medidas I-V correspondentes. (a) No início da gravação, o ZnO estava no estado inicial. (b) Quando a tensão foi aplicada, o contraste de ZnO aumentou perto dos dois eletrodos. (c) Um filamento de forma cônica gerado próximo ao eletrodo superior. A linha tracejada branca destaca o contorno do filamento. (d) O filamento se transformou em uma forma dendrítica, mas o filamento ainda não estava conectado ao eletrodo superior na figura. A amostra ainda estava no estado de alta resistência. (e) O filamento colunar passou pelo filme de ZnO conectando os eletrodos superior e inferior. As curvas de I-V correspondentes (f a j) mostram a característica de comutação com formação de filamento, que revelou que o comportamento de comutação é devido aos filamentos [51].

Esse mecanismo também pode ser reversível conforme demonstra a figura 7: aplicando-se campos elétricos no sentido inverso, faz-se que o filamento atômico se desfça, reintegrando-se aos eletrodos e trazendo a camada ativa à sua condição pristina de alta resistividade conforme demonstrado na figura 8.

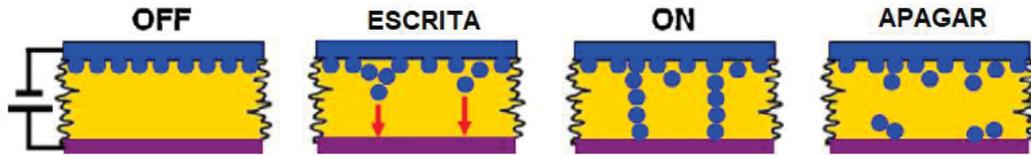


Figura 8: Ilustração esquemática da formação de filamentos metálicos e os efeitos relevantes de troca [16]. Mostra uma representação esquemática da formação de filamentos condutivos de átomos (esferas azuis) enfileirados, nos diversos estágios: corrente zero estado “off” não condutivo, *escrita* em que um potencial aplicado promove a formação de filamentos condutivos, “on” em que os filamentos se consolidaram e a condutividade aumenta em ordens de magnitude e *apagar* em que, pela aplicação de um potencial reverso, os filamentos condutivos são desfeitos e o sistema retorna ao estado “off” não condutivo.

No segundo mecanismo proposto para explicar a mudança abrupta da condutividade em dispositivos de memória resistivos, conhecido como condução baseada em transferência de carga, os efeitos de memória ocorrem devido à transferência de carga em complexos doadores-aceitadores. A mudança de condutividade nesse caso, ocorre quando acontece a transferência parcial de cargas eletrônicas do doador para o aceitador. Em 2007 Ling et al. explicaram que no caso do seu dispositivo, ao aplicar um campo elétrico acima da barreira de energia entre poli (N-vinilcarbazol) (PVK) e Fulereno (C_{60}), ou seja, interface dos materiais, resulta em elétrons injetados no nível de energia mais baixo sem elétrons (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) conhecido como LUMO do C_{60} e buracos no nível de energia mais alto com elétrons (highest occupied molecular orbital) popularmente chamado de HOMO do PVK. A figura 9 demonstra que a presença dessas cargas formam um canal para portadores de cargas, o que leva à maior condutividade do dispositivo. Como o C_{60} tem uma boa característica como aceitador de elétrons e o intenso momento de dipolo entre o PVK e o C_{60} , elétrons armadilhados em C_{60} , podem ser retidos e coexistir com a região positivamente carregada de PVK, obtendo assim um campo elétrico interno que mantém o estado de alta condutividade. Ao aplicar um campo elétrico reverso, as cargas no C_{60} neutralizam as cargas no PVK e o campo elétrico desaparece, voltando o dispositivo ao estado de baixa condutividade [1,35,48].

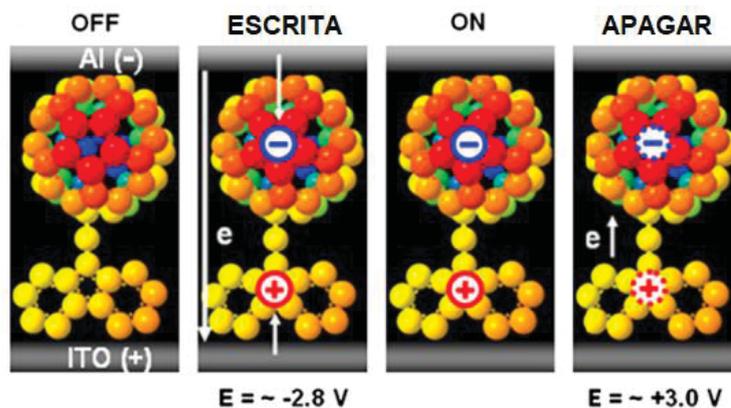


Figura 9: Projeto eletrônico dos processos em uma molécula de PVK e C₆₀ produzindo os efeitos de memória [48].

No terceiro mecanismo, o processo é afetado pela corrente limitada pela carga espacial (processo SCLC). Os materiais semicondutores e ou isolantes possuem uma densidade relativamente pequena de portadores livres. Nesses dispositivos, todas as cargas podem ser injetadas pelos eletrodos (ôhmicos). Esses materiais possuem baixa mobilidade de carga, o que resulta em um excesso de carga líquida, chamada de carga espacial. Esta carga acumulada gera um campo elétrico que reduz o transporte de carga dentro do material até que um equilíbrio é alcançado com uma corrente uniforme e um campo elétrico não uniforme dentro do material. Este tipo de corrente é chamada de corrente limitada por carga espacial [49].

Em 2017 Lin et al. explicaram a comutação do estado de condutividade do material é baseada em mudança de conformação induzida por mudanças na polaridade do campo elétrico e o processo de enchimento de armadilhas afetado pela corrente limitada pela carga espacial. O dispositivo em questão tinha uma camada ativa de poliestireno (PS) e nanopartículas metálicas ou semicondutoras de ouro (Au). As NPs de Au provocaram defeitos no filme e agiram como armadilhas na matriz, à medida que a amostra passava por um processo termiônico com o aumento da tensão, provocava a passagem de elétrons preenchendo as armadilhas. A passagem da tensão acima do valor limiar seria o momento em que as armadilhas ficariam preenchidas e facilitaria a movimentação dos elétrons resultando em uma alta condutividade. A fim de comprovar a mudança, foi analisado o gráfico de $\log I - \log V$: na figura 10, podemos observar o mecanismo de condução por meio de quatro regiões. Na região I, de baixas tensões de 0 a 0,5V, a corrente aumenta linearmente com o aumento da tensão, $I \propto V$, caracterizando um comportamento ôhmico. De 0,5 a

1,5V mostra a dependência de $I \propto V^2$ (região II), sendo a região de carga espacial limitada por armadilhas. Na região III, com o aumento contínuo da tensão, a corrente aumenta até atingir a tensão de transição tensão limite de preenchimento de armadilhas (trap filling limit V_{TFL}), que é nessa circunstância que a corrente muda ordens de grandeza. Por fim, o sistema chega a um regime final correspondente à região IV, onde volta a ter dependência $I \propto V^2$, carga espacial sem armadilha (trap free), as armadilhas preenchidas não interferem mais na interface.

A característica de $I-V$ para o transporte descrito por SCLC na presença de armadilhas foi proposta por Lampert e Mark [50]. Após a mudança abrupta da corrente, a corrente em um estado de alta condutividade possui uma dependência com a tensão elevada ao quadrado. O modelo teórico foi utilizado para interpretar a diferença na corrente em uma camada dielétrica ensanduichada por dois eletrodos. As seguintes equações para as correntes de transporte consideradas para modelar o fenômeno:

$$J = \frac{9\varepsilon\mu\theta_a}{8} \left(\frac{V^2}{L^3}\right) \quad (\text{com armadilhas}) \quad \text{onde} \quad \theta_a = \frac{p}{p+p_t} \quad (1)$$

$$J = \frac{9\varepsilon\mu}{8} \left(\frac{V^2}{L^3}\right) \quad (\text{armadilhas preenchidas}) \quad (2)$$

onde J é densidade de corrente de portadores, e p é a densidade de portadores livres injetados sendo proporcional a $\exp(qV/KT)$, e p_t é a densidade total de portadores armadilhados, ε é a constante dielétrica da camada dielétrica, μ é a mobilidade do portador livre, V é a tensão e L é a espessura da camada dielétrica.

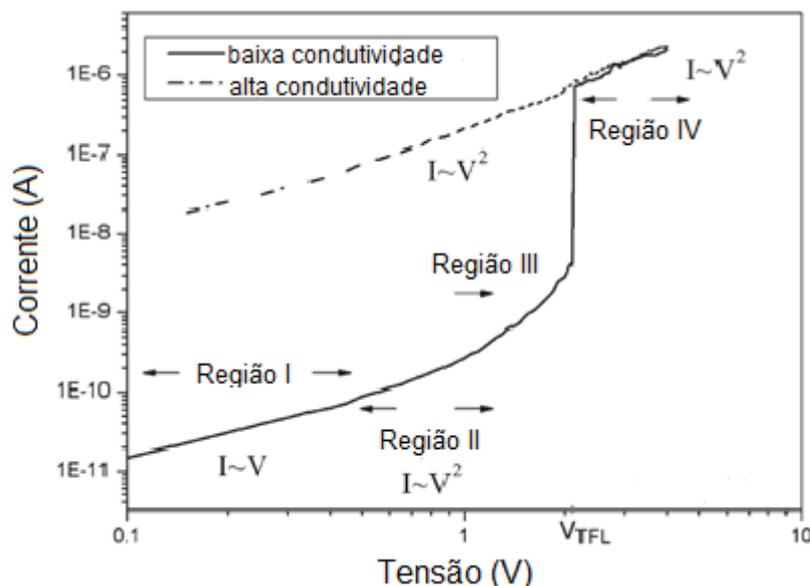


Figura 10: Curvas de Log I-log V de memória biestável PS + Au-NP [47]

A representação da mudança de condutividade do material é mostrada na figura 11. A fig. 11(a) corresponde à região I da figura 10, para baixas tensões, a condução ôhmica é predominante, pois a densidade de portadores livres gerados termicamente dentro da amostra é maior que a densidade de portadores livres p injetados, apresentando assim uma dependência linear. Com a aplicação de uma tensão mais alta, o que acontece é um rearranjo das cargas elétricas devido ao maior campo elétrico, o que leva à dependência V^2 , fig.11 (b). Como consequência p é muito maior que p_t . Com o aumento da tensão na fig.11(c), aumenta rapidamente o número de portadores injetados (p) de modo que, existe uma maior densidade de armadilhas são preenchidas, o nível de quase-fermi se move para acima do nível de aprisionamento de elétrons. É nesse momento que ocorre a transição da densidade de corrente com armadilhas para a densidade de corrente sem armadilhas equação (1) para (2). Depois que todas as armadilhas são preenchidas, os portadores injetados estarão livre para se mover na amostra, de modo que a tensão (V_{TFL}) é definida nessa transição. Na última região, fig. 11(d) é onde as armadilhas ficam completamente cheias e a corrente volta a ter dependência com V^2 , seguindo o modelo (2) de armadilha preenchida, onde a corrente possui apenas a dependência $9/8$ sem θ_a , uma vez que a densidade total de portadores presos p_t é muito inferior ao p , o que nos leva a considerar apenas p , então θ_a será 1, como no modelo sem armadilha (2), o que resulta em valores maiores de J na região II da fig. 10, caracterizando um novo estado de condutividade [1,16,47,50].

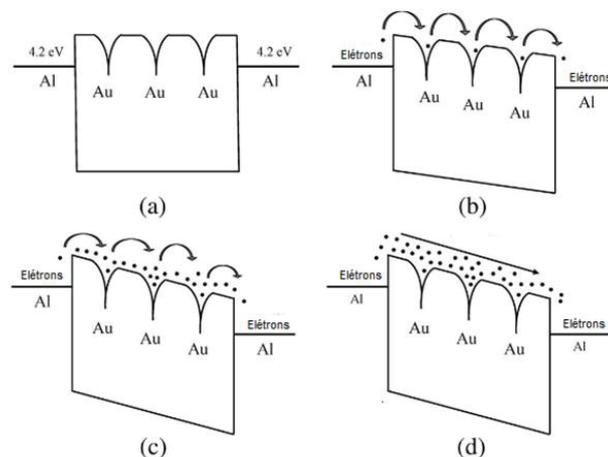


Figura 11: Diagramas de banda esquemáticos para o mecanismo de transporte da corrente limitada por carga espacial. (a) Condução de portador gerada termicamente. (b) Com armadilhas. (c) Armadilhas quase cheias. (d) Armadilhas cheias. Figura adaptada da referência [47].

Vários estudos de nanoestruturas incorporadas em matriz polimérica explicam seu comportamento elétrico pela SCLC [16,35,38,43,47,50,51,52]. A matriz polimérica deve ter natureza doadora e as nanoestruturas devem possuir função trabalho maior que as dos eletrodos, para que as cargas fiquem aprisionadas nas nanoestruturas (armadilhas) quando o fornecimento de energia for desligado, o que confere a não volatilidade do dispositivo como memória.

As funções de SET (do inglês, significa definir, gravar) e RESET (do inglês, significa redefinir, desgravar) em dispositivos regraváveis podem ser unipolares, quando o SET e RESET acontecem na mesma polaridade de tensão, ou bipolares, quando o SET e RESET acontecem polaridades opostas de tensão.

A figura 12 apresenta os resultados típicos de medidas de varredura de corrente em função da tensão aplicada, em amostras com características de memória RnR (WORM), figura 12 (a), e RR com função bipolar, figura 12 (b). Inicia-se aumentando a tensão a partir do zero, seguindo o caminho apontado pela seta de número 1. Quando a tensão atinge um valor limiar V_T , a corrente sobe rapidamente (como indicado pela seta 2) até que chegue a valores elevados (seta 3). Retornando-se a tensão a zero (seta 4), verifica-se que a corrente assume valores sempre altos, muito mais elevados do que aqueles que se mediam no caminho marcado pela seta 1. Se fizermos a seguir uma varredura em tensões negativas (como no caminho de ida e volta assinalado pelas setas 5 e 6), constata-se que as correntes ainda permanecem altas no caminho 5 tanto no RnR fig.12 (a), quanto no RR fig. 12 (b). A diferença entre ambos vai ocorrer no caminho 6. A WORM permanece em correntes altas, o que significa que o dispositivo permanece gravado, enquanto na regravável ela começa reduzir. Na seta 7 da regravável, o dispositivo volta a correntes baixas, o que por sua vez faz com que ele seja desgravado e retorne à sua condição inicial, pronto para a próxima gravação.

Na figura 12 b), houve portanto, um processo reversível na amostra, que mudou sua condutividade (que antes era baixíssima) para um valor extremamente elevado. Ao mudar a polaridade da tensão, ocorre o retorno da condição primária da amostra. A prova disso temos ao observar o eixo vertical das correntes, mostrando que a mudança na condutividade se deu em ordens de grandeza.

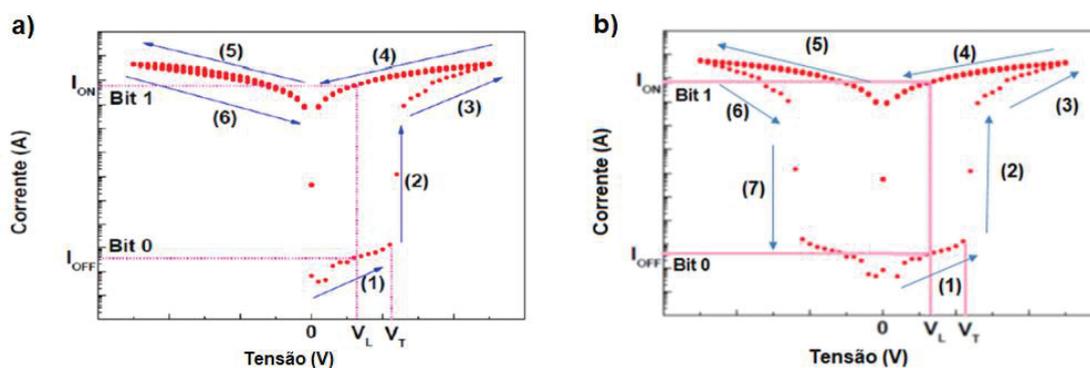


Figura 12: Esquemas das curvas de corrente em função da tensão que apresenta o comportamento de uma memória orgânica do tipo resistiva: a) RnR (WORM) e b) RR. As setas de (1) até (7) representam a ordem de varredura de tensão. Os valores de I_{ON} , I_{OFF} , V_L e V_T são a corrente no estado ligado, corrente no estado desligado, tensão de leitura e tensão de gravação, respectivamente. Figura adaptada da referência [2].

Na região 1, existe uma rampa de corrente no intervalo de tensões entre V_L e V_T causada pela alta resistência elétrica do material. A esse estado é atribuído o estado de “bit 0”. A região 2 é onde está ocorrendo o processo de gravação do estado de “bit 1”, e na região 3 a gravação do estado de “bit 1” já está consolidada. De forma simétrica acontece o inverso quando submetemos a amostra a valores negativos de tensão no caso regravável fig. 12. b).

Estudos recentes com nanotubos de carbono nas bases poliméricas PVK (Poli (N-vinilcarbazol)) e PVA (Poli acetato de vinila), mostram a mudança do tipo do dispositivo dependendo da concentração desses nanotubos de carbono (NTC) na matriz. Aumentando a concentração da nanoestrutura na matriz polimérica, o dispositivo mudou sua condutividade, passando de isolante para RnR, depois RR e por fim atingindo o estado definitivamente condutivo, perdendo assim a funcionalidade como memória [6,7].

A explicação do mecanismo de funcionamento estaria nas distâncias entre os nanotubos, quanto menor a concentração maior a distância entre os NTC, que resultam em defeitos no filme e conseqüentemente em estados de armadilhas de elétrons. Esses estados dificultam o "salto" dos elétrons de um estado para outro. A figura 13 mostra uma representação do mecanismo de condução para cada concentração de NTC.

Para a concentração de 0,2% de NTC, as distâncias entre esses centros de aprisionamento de cargas são grandes e os elétrons não conseguem sair de uma armadilha para outra, por isso a baixa condutividade limitada por SCLC representado pela eq. 1 e fig. 13 a), estado de condução isolante. Na concentração de 1%, as distâncias entre os NTC são reduzidas. Com o aumento da tensão até o limiar, a maioria das armadilhas estariam preenchidas de elétrons e vias de percolação são formadas entre elas o que facilita a mudança do estado de baixa para alta condutividade. Os autores explicam o comportamento da corrente nesse estado pela equação 3, em que uma SCLC (que corresponde ao primeiro termo do primeiro membro) é modulada pela corrente de emissão de Poole-Frenkel:

$$J = \frac{9\eta\varepsilon\mu}{8\eta_t} \left(\frac{V^2}{L^3}\right) \exp\left\{\frac{0,891}{kT} \left(\frac{q^3V}{\pi\varepsilon\mu L}\right)^{\frac{1}{2}}\right\} + BV \exp\left\{\frac{q}{kT} \left(\sqrt{\frac{qV}{\pi\varepsilon\mu L}} - \phi_B\right)\right\} \quad (3)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura ambiente, q é o valor absoluto da carga elementar ($1,6 \times 10^{-19}$ C), B é uma constante positiva, e ϕ_B é a barreira de energia na interface [6].

Para a concentração de 2%, pode ocorrer que os NTC entrem em contato direto com os eletrodos, o que acaba eliminando a carga espacial (à qual corresponde ao primeiro termo da equação 3), assim, a corrente nesse estado, que corresponde à fig. 13 c), é modulada exclusivamente pela corrente de emissão de Frenkel-Poole [6];

$$J = BV \exp\left\{\frac{q}{kT} \left(\sqrt{\frac{qV}{\pi\varepsilon\mu L}} - \phi_B\right)\right\} \quad (4)$$

A explicação para a mudança do tipo do dispositivo de RnR para regravável estaria na carga espacial. Na RnR, como os NTC não estão próximos dos eletrodos temos a presença da carga espacial, o campo elétrico embutido impede a retirada ou a neutralização dos elétrons presos nas armadilhas, resultando na alta condutividade mesmo após a aplicação de uma tensão oposta. No caso da regravável, temos NTC em contato com os eletrodos o que facilita a retirada ou a neutralização dos elétrons nas armadilhas, voltando ao estado inicial após a aplicação da tensão oposta.

Mesmo após desligar a fonte de alimentação, o sistema NTC ainda retém os portadores de carga presos e o estado carregado, quando deixado em estado ON. Isso seria devido à forte capacidade de retirada de elétrons de NTC e a extensa conjugação pi ao longo do eixo de NTC, os elétrons estão profundamente presos na rede NTC e estabilizados pela matriz PVK [6].

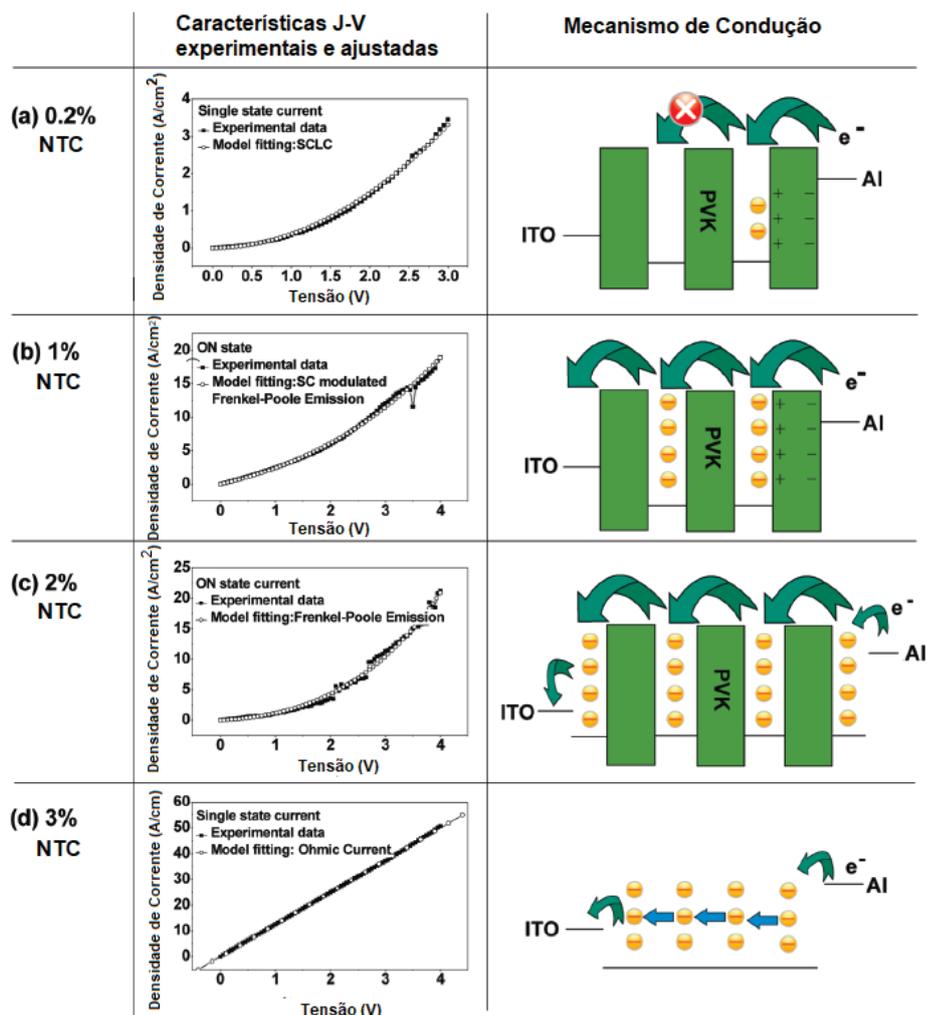


Figura 13: Características J-V experimentais e ajustadas e mecanismo de condução dos dispositivos ITO/PVK+NTC/Al contendo (a) 0,2%, (b) 1% (estado ON), (c) 2% (estado ON) e (d) 3% nanotubos de carbono [6].

1.4 O ESTADO DA ARTE DAS MEMÓRIAS ORGÂNICAS DO TIPO RESITIVAS

Os dispositivos de memória do tipo Re oferecem simplicidade na fabricação e permitem a possibilidade de alta densidade de armazenamento de dados por meio de matrizes de barras cruzadas bidimensionais ou mesmo tridimensionais (empilhamento). As memórias orgânicas do tipo Re são memórias não voláteis, de comutação resistivas, ou seja, incluem todos os dispositivos que sofrem alteração da resistência sob um estresse externo.

Faz algum tempo que esse tipo de memória vem sendo estudada, mas como pouco se sabia sobre a razão da mudança abrupta nas ordens de grandeza da

corrente que produz o efeito de memória, esse tipo de dispositivo de memória foi pouco utilizado. Os estudos começaram em 1960 com a aplicação de óxidos metálicos na camada ativa que resultaram em comutação resistiva [57,58].

Os maiores avanços na área de Re aconteceram a partir do ano de 2005 com a pesquisa de Chen *et al.*, que demonstraram a comutação resistiva em um dispositivo do tipo metal/isolante/metal (MIM) com a camada ativa de óxido cuproso (Cu_xO). Foram os primeiros a explicar a abrupta mudança na corrente por meio do modelo de corrente limitada por carga espacial (SCLC) [59].

Para a memória resistiva, a arquitetura e a síntese de materiais são muito importantes. Compostos orgânicos de moléculas pequenas, polímeros, materiais inorgânicos e materiais híbridos (inorgânicos/orgânicos) foram aplicados com sucesso em dispositivos de memória resistiva. Devido às vantagens de boa capacidade de expansão volumétrica, flexibilidade, baixo custo, facilidade de processamento, capacidade de empilhamento 3D e grande capacidade de armazenamento de dados, as memórias resistivas baseadas em polímeros têm sido uma alternativa promissora aos dispositivos inorgânicos convencionais com tecnologia de memória baseada em semicondutores. Estudos extensos sobre novos materiais poliméricos e estruturas de dispositivos foram realizados para mostrar bons desempenhos de memória, como uma grande variação de corrente ON-OFF, baixa tensão de operação, tempo de retenção relativamente longo e alta resistência [60-61].

Alguns polímeros apresentam alta resistividade elétrica e por este motivo são usados como isolantes térmicos e elétricos. No entanto, podem mudar para o estado condutor em certas condições. Por essa biestabilidade, baixo custo e flexibilidade mecânica, os polímeros começaram a ser usados como camada ativa de dispositivos de memória orgânica [62]. Filmes finos dos polímeros PMMA (Polimetilmetacrilato), PAP (Poli (arileneftaletos)) e P6OMe (Poli [3-(6-metoxi-hexil)tiofeno]) são usados nos trabalhos [63-65], apresentando valores de tensão de transição inferiores a 5 V, e em todos verificou-se a biestabilidade dos filmes.

Existem polímeros que não apresentam biestabilidade naturalmente, entretanto, adquirem caráter de biestabilidade se a eles é adicionada, por exemplo, uma fase nanoestruturada. Esse procedimento apresenta a vantagem de, mediante uma seleção do tipo e da concentração de nanopartículas, controlar as características do material. Por exemplo os valores da corrente que corresponde ao estado “gravado”, ou “bit 1” (designada por I_{ON}) e da corrente que corresponde ao estado “não gravado”,

ou “bit 0” (designada por I_{OFF}) [2]. Na prática, deseja-se a maior corrente possível I_{ON} e a menor corrente possível I_{OFF} , de modo que a eletrônica paralela associada à memória (que faz a leitura dos dados) possa distinguir com eficiência os dois estados. Além do mais, prefere-se que as correntes e as tensões envolvidas no processo sejam as menores possíveis, para que o consumo de energia seja minimizado.

As nanoestruturas possuem vários formatos, como nanoesferas, nanopartículas, nanotubos, semiesferas, entre outros. Vários estudos já foram realizados com a imersão de nanoestruturas de carbono em base polimérica, onde o polímero apresentou biestabilidade resultando em efetiva gravação [2, 4-7, 66-71]. A maior parte desses dispositivos, quando submetidos a uma tensão negativa, permaneceram gravados, ou seja, não voltam ao estado original, revelando serem dispositivos não regraváveis.

Prakash et al., mostraram o dispositivo Re que não utilizava um óxido de metal, mas um polímero P3HT com a inserção de nanopartículas de Au como camada ativa [46]. Já Lin et al. estudaram um dispositivo Re regravável de camada ativa de PCm {Ciano-2,4,4-trimetil-2-metilsulfaniltiocarbonilsulfanil-poli (ácido butírico 1-adamantan-1-il-1-metil-etil éster)} com nanopartículas de Au estabilizadas com o mesmo polímero. Essa camada foi depositada por centrifugação, tinha espessura de 50 nm. A corrente aumentou 5 ordens de grandeza a uma tensão de transição de 2V, como podemos observar na figura 14. Para o dispositivo feito de apenas PCm como camada ativa, mesmo após a varredura a corrente continuou baixa, característica é esperada em um material isolante. Já para o dispositivo de PCm mais NPs de Au seu estado condutivo sofreu alterações abruptas, tanto no processo de escrita quanto no processo de apagamento, comprovando que a inserção das NPs possibilitou a comutação resistiva de um material que era resistivo. Tal dispositivo Al/PCm+Au-PCm/Al, quando submetido a uma tensão reversa, passa de seu estado de condutividade alta para baixa, o que o caracteriza como uma memória regravável [66].

Na fabricação do dispositivo feito por Kim et al., utilizou-se eletrodos assimétricos na estrutura Al/ Ag-PMMA/ ITO, onde a região ativa compreendia uma camada de nanocompósito polimérico de nanopartícula de prata (NPAg) com 100nm de espessura e 0,1% de nanopartículas de Ag. Estes também relataram uma memória regravável do tipo bipolar [69].

Em um estudo mais recente foram utilizadas nanoparedes (CNWs) de carbono como camada ativa em um dispositivo sanduíche do tipo Al/CNWs/FTO. As

nanowalls de C (CNWs) são nanomateriais bidimensionais feitos de camadas de grafeno que, quando são empilhadas verticalmente em um substrato leva à formação de “paredes” de grafeno. O processo de memória está associado a diferença que ocorre na mudança da condutividade que aconteceu de forma progressiva com o aumento da tensão e não de forma abrupta. Esse dispositivo se mostrou regravável, pois na aplicação de uma tensão reversa, ele volta ao seu estado de baixa condutividade [52].

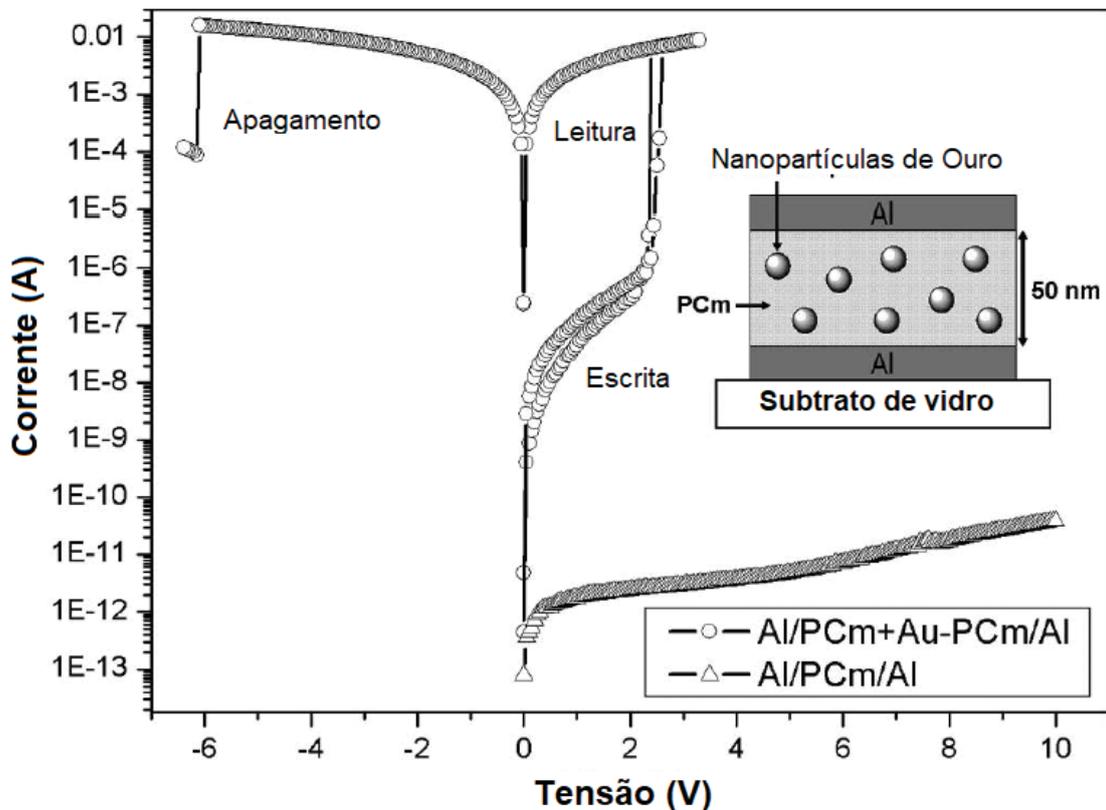


Figura 14: Comportamento $I \times V$ do dispositivo com nanopartículas de Au e sem nanopartículas na camada ativa e eletrodos de alumínio [67].

Vários foram os estudos da incorporação de nanopartículas em bases poliméricas como camada ativa que resultaram em gravação [47,71-73]. As nanopartículas mais utilizadas foram de C, Au e em alguns caso de Ag. Tabela 1 sumariza todas essas pesquisas.

Podemos observar na tabela 1 que alguns polímeros já foram utilizados como base polimérica, que entre todos esses, os que obtiveram maior razão I_{ON}/I_{OFF} foram

com resina epóxi e nanopartículas de carbono, acetato de polivinila (PVA) e NTC. Podemos notar que nessa tabela o cianoacrilato não aparece como polímero utilizado.

Tabela 1: Propriedades de diversos dispositivos de memória com camada ativa de polímero com inserção de nanopartículas, relatados pela literatura. Os dados destacados são os menores valores encontrados.

Ref.	Matriz	NPs	Eletrodo	Espessura do Filme	% wt de NPs	V_T	Forma	I_{ON}/I_{OFF}	Tempo de gravação	Ano
[46]	P3HT	Au	Al	70 nm	0,24	3	Al/P3HT-NP Au/Al	10^3		2006
[47]	PS	Au	Al	50 nm	0,4	3	Al/PS-NP Au/Al	10^4		2007
[67]	PCm	Au	Al	50 nm	2,4	2	Al/PCm-NP Au/Al	10^5	4 s	2007
[6]	PVK	NTC	ITO/Al	-	0,3-2	2, 5	ITO/PVK-NTC/Al	10^3	1 μ s	2009
[68]	PMM A	Ag	Al/ITO	100 nm	0,1	1	Al/ PMMA-NP Ag/ITO	10^3	1 s	2010
[69]	PVK	Au	ITO/Al	180 nm	0,26	3	ITO/ PVK-NP Au/Al	10^5	2 ms	2011
[70]	P3HT	PCBM	ITO/Cu	85 nm	0,8	4	ITO/ P3HT-NP PCBM / Cu	10^3	2 μ s	2012
[7]	PVA	NTC	Al	-	0,1 a 3	1 a 2	Al/PVA-NTC/Al	10^7	-	2013
[71]	PVK	CdSe /Zns	Al/ITO	180 nm	1,5	10	Al/ PVK-NP CdSe Zns /ITO	10^4	-	2015
[72]	PMM A	SnO ₂	Al/ITO	110 nm	2	3	Al/ PMMA-NP SnO ₂ /ITO	10^4	-	2015
[2]	R. Epóxi	EC	Al	2,0 μ m	0,4	2	Al/ Resina Epoxi-NEC/Al	10^5	100 ns	2016
[52]	-	CNW	Al/FTO	1,8 μ m		2	Al/CNW/FTO	10^3	-	2017
[4]	R. Epóxi	C	Al	1,8 μ m	0,6	3	Al/ Resina Epóxi-NPC/Al	10^7	100 ns	2018

1.5 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Compósito é um material composto de duas ou mais fases diferentes, que se beneficia das propriedades de ambas. Por exemplo, o concreto é um compósito de areia, cimento e cascalho, que se torna versátil pela maleabilidade, moldabilidade, dureza, resistência, atributos esses conferidos por cada uma das fases. Recentemente, tem surgido grande interesse na fabricação e na caracterização de *nanocompósitos*, que são uma variedade de compósito em que pelo menos uma das fases é nanoestruturada. Existe uma matriz, que geralmente é uma fase polimérica, e existe a fase de reforço que se trata de um material nanoestruturado, a ser dispersado, em concentração conforme o interesse.

O processo de fabricação desses nanocompósitos pode partir de precursores em estado a granel ou até mesmo em uma solução que utilize um solvente a fim de uniformizar a matriz e os reforços. Se for por meio de solução, essa solução é depositada e submetida ao processo de evaporação do solvente, para a formação da camada ativa apenas do polímero com os reforços. Embora o método de evaporação para a fabricação de dispositivos de memória resistiva orgânica possa depositar filmes finos orgânicos com várias camadas uniformemente sobre uma grande área, é sabido que esse método requer vácuo e condições rigorosas para controlar a morfologia da camada ativa orgânica. Uma das características fascinantes dos materiais e dispositivos de polímero é o baixo custo e a simplicidade de fabricação. Comparados com materiais inorgânicos e orgânicos de moléculas pequenas, os polímeros exibem excelente capacidade de formação de filmes. Assim, os dispositivos de memória resistiva que utilizam polímero como material ativo podem ser fabricados por técnicas de processamento de solução, incluindo revestimento por rotação, revestimento por spray, revestimento por imersão, revestimento por rolo e impressão por jato de tinta. E os polímeros ativos podem ser depositados em uma variedade de substratos, como óculos, plásticos, folhas de metal [55].

Entre esses polímeros temos exemplo a resina epóxi (EPÓXI) a base de DGEBA (*Bisphenol A diglycidyl ether*), produzida a partir de oligômeros de baixa massa molecular obtidos por meio de reações entre epicloridrina e bisfenol A. Tem como características boa estabilidade térmica, flexibilidade, resistência mecânica, capacidade de isolamento elétrico, versatilidade de processamento e a possibilidade do controle da viscosidade. Essas características apresentadas são resultados do

processo de cura, no qual a resina de baixa massa molecular é transformada em um polímero de alta massa molecular, devido à formação de ligações cruzadas [2,74].

Já o cianoacrilato (Ciano) também é um exemplo de um polímero que em contato com a umidade do ar seu processo de cura é quase que imediato. Tem como principais características: alta velocidade de cura, vida útil longa, processamento eficiente de produção e a possibilidade de controle de viscosidade [75].

As principais vantagens desses polímeros utilizados em nanocompósitos são a condutividade elétrica negligível, solubilidade em algum solvente, resistência ao aquecimento e baixo custo. A tabela 2 mostra essas informações de alguns polímeros mais utilizados, incluindo a resina epóxi e o cianoacrilato.

Tabela 2: Quadro comparativo das propriedades de matrizes poliméricas empregadas por outros autores e cianoacrilato. Os preços das matrizes poliméricas foram cotados on line junto à companhia Sigma Aldrich (<http://www.sigmaaldrich.com>), já o cianoacrilato foi cotado no site do Mercado Livre (<http://www.mercadolivre.com.br>). Todas as cotações foram realizadas no dia 17/08/2022.

Material	PVK	PS	P3HT	EPÓXI	CIANO
Solvente	Benzeno Tolueno	Etanol	Acetona	Acetona	Acetona, Nitrometano
Temperatura de degradação (°C)	380 [75]	107 [77]	420 [78]	290 [76]	85 [79]
Custo por g (R\$)	60,28-101,6	0,27-0,41	2228,00- 2818,00	0,05-0,92	0,54-3,33
Condutividade elétrica (S/m)	$1 \cdot 10^{-8}$ [76]	$1 \cdot 10^{-8}$ [77]	$2,9 \cdot 10^{-5}$ [78]	$2,3 \cdot 10^{-9}$ [80]	$1 \cdot 10^{-11}$ [81]

Comparando as propriedades dos polímeros em questão, a resina epóxi e o cianoacrilato possuem grandes vantagens no que diz respeito ao custo e por terem condutividade elétrica mais baixa. Além de serem solúveis em acetona, material de fácil acesso e baixo custo (o que é comum aos outros polímeros da tabela, exceto o PVK).

O cianoacrilato possui menor temperatura de degradação, o que resulta em maior cuidado na sua fabricação quando submetido a processos de cura, contudo como seu tempo de cura é muito rápido (cerca de até 20 s, dados do fabricante) em temperatura ambiente dependendo do material aplicado, não necessita de uma maior temperatura para que ocorra a cura. Já a resina epóxi possui uma maior temperatura de degradação mas a mesma deve passar por um processo de cura em estufa: em

particular, no caso da resina epóxi que utilizamos em nosso grupo de pesquisa, o processo de cura ocorre em cerca de 40 min a 1 h à temperatura de 70 °C, caso contrário em temperatura ambiente a cura ocorrerá após 24 h (dados do fabricante da resina utilizada no nosso trabalho).

No reforço, podem ser utilizados vários tipos de nanoestruturas de diferentes materiais, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. Entre as nanoestruturas temos: nanofios, nanotubos, nanoesferas, nanopartículas, etc. A distribuição dessa fase de reforço na base polimérica deve ser a mais uniforme possível, uma vez que, devido às forças de Van der Waals, a tendência das nanoestruturas é de aglomeração por meio da atração mútua [82]. Se o reforço estiver aglomerado, mais difícil será a formação de filmes finos uniformes de espessuras nanométricas, resultando em dificuldade de reprodutividade dos dispositivos.

Para que ocorra maior dispersão dessas nanoestruturas, dois métodos são usados: métodos químicos para a modificação da superfície das nanoestruturas na base polimérica ou métodos de dispersão mecânica. No método químico é inserido um surfactante, que se trata de uma substância orgânica que pode agir tanto em substância polares quanto apolares, no nanocompósito ou no tratamento das nanoestruturas. Dispersando assim as nanoestruturas no polímero com maior facilidade, alguns cuidados devem tomados na escolha correta do surfactante para que esse método não seja agressivo e acabe deteriorando as propriedades intrínsecas das nanoestruturas [83].

Já no método de dispersão mecânica, é mais usada a dispersão por meio de ultrassom. Existem equipamentos que fazem essa dispersão por meio de banhos ultrassônicos, ou seja, as amostras são colocadas em um solvente e colocadas para vibrar. O ultrassom é propagado na amostra por uma série de ondas de compressão de rarefação, ou seja, regiões de alta e baixa pressões respectivamente. O ciclo de rarefação em potência alta pode exceder as forças atrativas do líquido e formar bolhas de cavitação (bolhas de vapor ou de gás). Com o passar de alguns ciclos, essas bolhas aumentam, atingindo o equilíbrio da ressonância da bolha com a ressonância da onda aplicada. Como existem outras bolhas ao redor do campo acústico experimentado pela bolha, acabam sofrendo influência da ressonância das outras, o que acaba resultando em aumento instável de algumas que acabam colapsando e liberando energia em um curto período de tempo. Essa energia facilita a dispersão

pois acaba separando as nanoestruturas umas das outras dentro da solução conforme mostrado no esquema da figura 15 [84].

Dessa maneira, ocorre a dispersão das nanoestruturas na matriz polimérica, sem que ocorra a formação de grandes aglomerados.

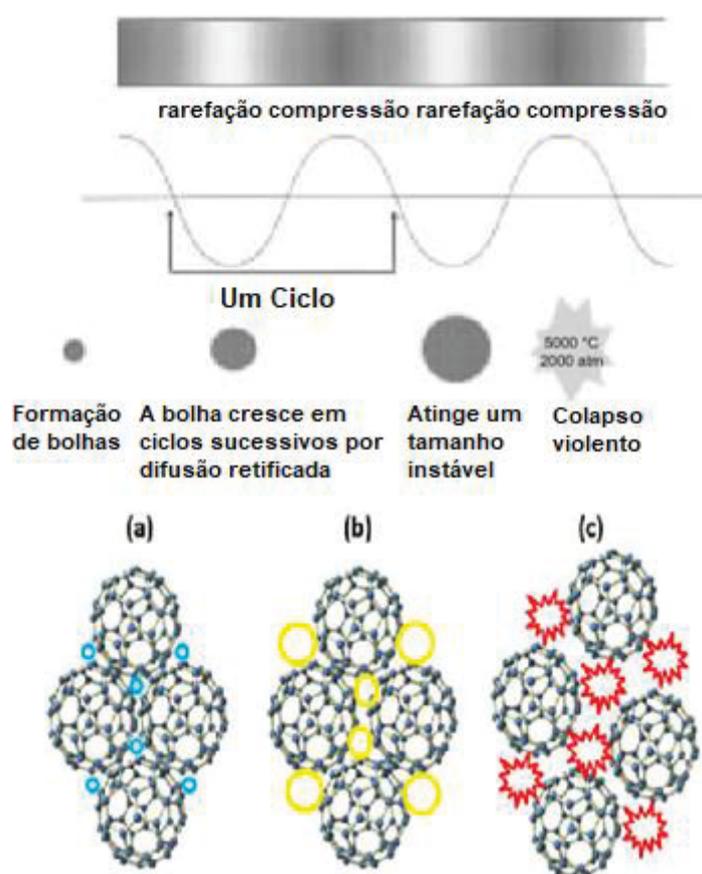


Figura 15: Representação da propagação do som em um líquido mostrando formação de bolhas de cavitação e colapso. Logo abaixo, a representação em nanoesferas de C: (a) sofrem expansão devido ao fenômeno de cavitação. (b) Como consequência, ocorre uma implosão das bolhas, (c) as quais separam as nanoestruturas. Figura extraída e adaptada da referência [84].

A resina epóxi não é um polímero conjugado, e por essa razão não apresenta caráter condutor ou semicondutor. Entretanto, trabalhos anteriores de nosso grupo revelaram que memórias do tipo WORM de excelentes propriedades podem ser fabricadas com tal resina [2 – 5], em que as características elétricas intrínsecas a essa resina são modificadas pela introdução de uma fase nanoestruturada.

As considerações dessa seção também apontam para a possibilidade da mudança da resina epóxi para outro material, que dê um desempenho eventualmente igual ou superior ao dessa resina.

De fato, ainda que a resina epóxi apresente vantagens e que sua associação com a variedade de nanoestruturas citadas seja promissora, não devemos deixar de lado outras possibilidades que porventura tragam ainda mais vantagens. Uma possibilidade que cogitamos é a de testar o emprego de cianoacrilato (usualmente conhecido por “supercola”) em lugar da resina epóxi, uma vez que este não requer um endurecedor, sendo que sua reticulação ocorre ao ambiente, tipicamente pela interação com a umidade do ar. Além do mais, também é solúvel em acetona, e seu endurecimento é praticamente instantâneo, em contraste com a resina epóxi, que requer um tempo de cura e tratamento térmico [2,3]. Após o endurecimento, o cianoacrilato apresenta resistência mecânica semelhante à do acrílico. Já tentamos produzir filmes de cianoacrilato; entretanto, a qualidade dos filmes (rugosidade e grau de homogeneidade) não foi satisfatória, provavelmente devido à rapidez do processo de endurecimento. É interessante, portanto, a retomada do estudo da obtenção de filmes de qualidade..

Outro aspecto de interesse é o teste com outras fases nanoestruturadas, como por exemplo, nanopartículas de C. Se por um lado as memórias orgânicas de resina epóxi com nanoesferas de Carbono (NEC) ou NPC se mostraram graváveis apenas uma vez, testes mais recentes indicam que o emprego de NPC, modificando apenas o tempo de envelhecimento na matriz cianoacrilato, produz memórias tanto tipo WORM como regraváveis (que são gravadas com a aplicação de um determinado potencial positivo e em que, por outro lado, a aplicação de um determinado potencial negativo retorna o sistema ao seu estado inicial não gravado).

1.6 OBJETIVOS DE ESTUDO

Os objetivos desse trabalho são os seguintes:

1. Explorar o uso do cianoacrilato como alternativa ao emprego da resina epóxi, tanto na produção da camada ativa quanto no encapsulamento;
2. Estudar as condições otimizadas de produção de filmes finos e homogêneos do nanocompósito com NPC, para o desenvolvimento de memórias Re do tipo WORM e do tipo regravável.

3. Caracterizar o comportamento elétrico por meio da varredura de $I \times V$, dos filmes com diferentes concentrações de NPC e cianoacrilato, em dispositivos de arquitetura vertical (do tipo “sanduíche”) afim de identificar a melhor concentração.
4. Identificar a dependência desse comportamento com a espessura do filme e a concentração da fase nanoestruturada na matriz polimérica, para definir a menor espessura e concentração possível com os melhores dados elétricos.
5. Verificar as possíveis causas da mudança do tipo do dispositivo com o tempo de envelhecimento por meio da inserção de água no nanocompósito, exposição em relação á luz e a análise do dispositivo por meio de microscópia de varredura.
6. Comparar o emprego da resina epóxi e do cianoacrilato na fabricação das memórias orgânicas, colecionando-se as vantagens e as desvantagens.
7. Analisar a estabilidade dos dados com 20 ciclos consecutivos.

CAPÍTULO 2

MATERIAIS

2. MATERIAIS

No trabalho anterior [2-4], para a fabricação dos dispositivos de memória orgânica do tipo WORM, utilizou-se, como camada ativa, nanocompósitos de matriz de resina epóxi e, como fase de reforço, NPC. No estudo presente trocamos a resina epóxi por cianoacrilato.

2.1 NANOPARTÍCULAS DE CARBONO

As NPC são partículas de Carbono geralmente semiesféricas [85], com dimensões na escala de nanômetros, também chamadas “pontos quânticos de carbono”. As NPCs deste trabalho foram sintetizadas no *Centre of Excellence in Strong Materials*, University of the Witwatersrand, Johannesburg, África do Sul, pelo Prof. Dr. Messai Adenew Mamo, e apresentam um diâmetro médio aproximado de 10 nm, conforme resultado de medidas de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 16). Essas nanopartículas foram sintetizadas a partir da queima de velas de parafina com a coleta da fuligem em um prato de evaporação, colocado acima da chama. A fuligem acumulada foi raspada e purificada usando etanol e água deionizada por centrifugação várias vezes. Depois de purificado, o material foi secado a 60°C e mantido em um frasco limpo [85].

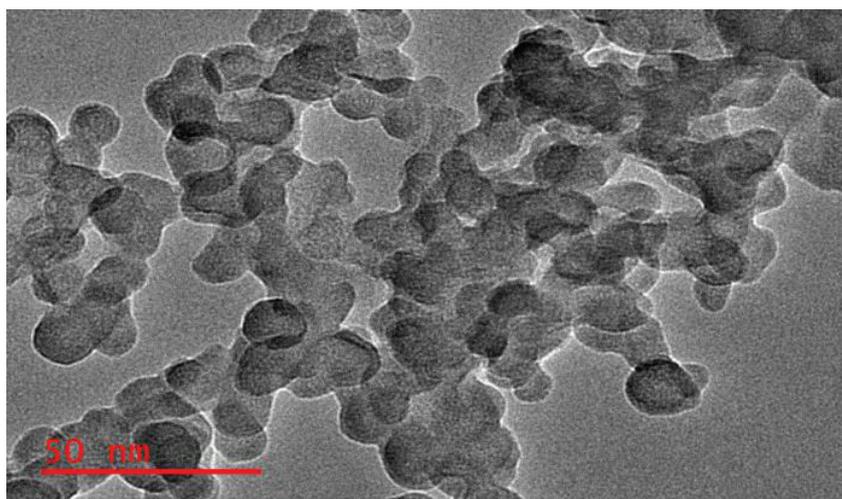


Figura 16: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de carbono, cedidas pelo Prof. Dr. Messai Adenew Mamo. A barra de escala representa o tamanho de 50 nm.

2.2 RESINA EPÓXI

Em um sentido geral, refere-se a um grupo constituído por um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono. A resina usada neste estudo é o produto da reação de epícloridina e bisfenol A, dando assim a resina mais comum conhecida como diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) [86]. A Figura 17 mostra sua estrutura química. A característica principal dos compostos dessa natureza, os compostos epoxídicos ou simplesmente resinas epóxi, é a presença do anel epoxídico, na forma de um triângulo com dois átomos de carbono e um de oxigênio em seus vértices, mantendo entre si ligações covalentes simples, enquanto que as ligações restantes dos átomos de carbono se ligam a cadeias de carbono ou apenas a átomos de hidrogênio. Dada a alta reatividade química do grupo (anel) epoxídico, compostos dessa natureza podem formar cadeias longas, pela quebra dos anéis epoxídicos e rearranjo dos átomos constituintes em formação química mais estável, em reação química com um agente de cura.

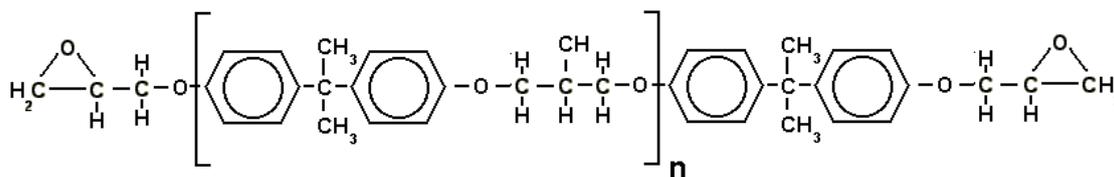


Figura 17: Estrutura química de DGEBA. Tanto no extremo direito quanto no esquerdo, vemos anéis epoxídicos =C₂O=, que apresentam alta reatividade química. Figura retirada da referência [86].

Essa resina possui propriedades como: baixo custo, alta resistência à compressão, estabilidade química e boa resistência a solventes. Pode ser líquida, semissólida ou sólida dependendo do peso molecular [87]. No processo de cura da resina epóxi, grupos amínicos do agente de cura reagem com os anéis epoxídicos, causando o rompimento da ligação covalente entre o oxigênio e o carbono, fazendo assim uma ligação cruzada com os nitrogênios presentes no agente de cura, endurecendo assim o polímero [88]. A resina usada neste trabalho é a resina Araldite CY 248, produzida pela *Huntsman Corporation*, baseada em DGEBA. Na temperatura de 25 °C possui densidade 1,14 g/cm³, e viscosidade de 1500 mPa.s. O endurecedor utilizado foi o HY 956 a base de poliamina alifática, produzido pela mesma empresa. À temperatura de 25 °C, sua densidade é 1,02 g/cm³ e a viscosidade é 450 mPa.s. O fabricante recomenda a proporção de 10 partes de resina para 2 partes de endurecedor. Com

resina já curada, a resistência a impacto é de 60 KJ/m², e a rigidez dielétrica se situa em torno de 19 kV/mm.

Estudos já foram realizados sobre propriedades elétricas de nanocompósitos dessa resina com nanotubos de carbono [89,90], bem como da aplicação de nanocompósitos da resina com nanoesferas de carbono e nanopartículas de carbono no desenvolvimento de memórias orgânicas do tipo WORM [2-4] em mono e multicamadas. Entretanto, no presente trabalho, esse material foi utilizado apenas para o encapsulamento dos dispositivos.

2.3 CIANOACRILATO

O cianoacrilato é conhecido como “super cola”, usado na colagem rápida de objetos. Trata-se de um adesivo criado por acidente em 1942, por Harry Coover e Fred Joyner. O intuito era achar um polímero transparente apropriado para o cano das armas.

Sua primeira utilização foi feita na medicina, era usada para selar perfurações na córnea e para estancar ferimentos. Foi então que descobriram que a cola podia causar necrose no tecido conjuntivo [91].

Em 1970 começou a ser usada para revelar impressões digitais para combater o crime. Ao expor as impressões digitais em vapor de cianoacrilato de etila, forma-se uma camada polimérica branca que acaba revelando a impressão digital, podendo ser preservada por muito tempo. Esse mesmo método serve para mostrar resquícios de sangue e ou suor [91].

Trata-se de um polímero de cura muito rápida em torno de 10s, uma vez que em contato com o ar ocorre a polimerização dos monômeros de cianoacrilato. Esse processo é demonstrado na figura 18.

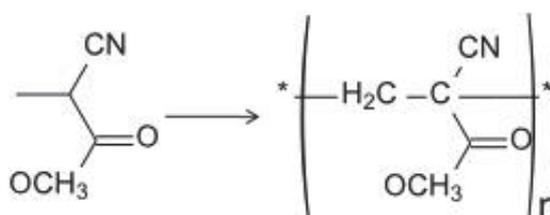


Figura 18: Reação de polimerização dos monômeros do cianoacrilato: cianoacrilato em contato com a umidade do ar [91].

O cianoacrilato se apresenta em diferentes pesos moleculares: líquido e gel. O cianoacrilato utilizado nessa pesquisa possui viscosidade de gel, denominado Super Bonder Power Easy, da marca Loctite. A densidade relativa é de 1,1 g/cm³. A viscosidade em temperatura ambiente de 25^oC é de 1800 mPa.s e polimeriza em contato com a água. E, para descarte recomenda-se a proporção de 10:1 de água colocada de forma lenta, eliminar como um produto químico não tóxico insolúvel em água [92].

Existem vários estudos do uso do cianoacrilato com aplicação ampla na medicina [93-94], contudo não encontramos nenhum estudo com aplicação como camada ativa em dispositivos.

CAPÍTULO 3

MÉTODOS

3. MÉTODOS

Esta seção mostra as técnicas de caracterização dos dispositivos

3.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho contemplam a análise estrutural, por microscopia óptica e perfilometria, e a investigação do comportamento elétrico (varreduras de corrente em função da tensão, medidas de tempo de gravação e o estudo da estabilidade de dados em função do tempo e da temperatura).

3.1.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura mais conhecida popularmente como MEV, é um tipo de microscopia em que ocorre a emissão de um feixe de elétrons focalizado que varre a superfície da amostra, cujo retroespalhamento permite mapear a morfologia e a composição química do material [95].

Esse aparelho é constituído por um canhão de elétrons, um sistema de lentes magnéticas, uma unidade de varredura, uma câmara para a amostra, um sistema de detectores e um sistema de visualização da imagem. O funcionamento detalhado acontece da seguinte maneira: é emitido um feixe de elétrons pelo canhão de elétrons que incide na amostra, enquanto isso o feixe é defletido por lentes eletromagnéticas produzindo um feixe convergente. O feixe é acelerado com energia suficiente para incidir e ser retroespalhado, os elétrons espalhados são então capturados pelos detectores e ser convertido em uma imagem [2, 96].

O MEV é uma técnica eficiente para verificar a camada ativa dos dispositivos e sua configuração na composição empregando imagens transversais [6]. Essa técnica foi utilizada neste trabalho para analisar possíveis aglomerações de NPC na camada ativa dos dispositivos, além de estudar a estrutura da camada ativa do dispositivo em cortes transversais das amostras.

Essas medidas foram realizadas com o microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta FEG (*Field Emission Gun*) 450 fabricado pela FEI, do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

3.1.2 PERFILOMETRIA

A perfilometria é uma técnica usada para verificar o grau da rugosidade e espessura das amostras, além de permitir a extração de uma imagem 3D. Essa técnica consiste em uma varredura com uma agulha com ponta de diâmetro de $2\ \mu\text{m}$ que exerce uma força de $30\ \text{nN}$ na superfície da amostra. Assim, ela mede o perfil da superfície do filme e sua rugosidade, possibilitando a construção de gráficos do perfil topográfico. A análise de perfilometria foi realizada em filmes dos nanocompósitos depositados pela técnica de spin coating, após ser realizada a sua cura em uma estufa, que corresponde justamente ao estado final dos filmes antes de serem levados às técnicas de caracterização elétrica [97].

O mapeamento 3D tem praticamente o mesmo princípio, mas ao invés de varrer apenas ao longo de uma linha, a varredura é feita em uma área. As medidas foram realizadas num perfilômetro da marca Bruker, modelo Dektak XT, pertencente ao laboratório do Grupo de Dispositivos Orgânicos Optoeletrônicos da UFPR (GOOD), liderado pelo Prof. Dr. José Pedro Mansueto Serbena. Na Figura 19 podemos ver o modelo do perfilômetro.



Figura 19: Foto da parte interna do perfilômetro com uma amostra sendo analisada. Imagem extraída da referência [97].

3.1.3 MEDIDAS ELÉTRICAS DE CORRENTE EM FUNÇÃO DA TENSÃO

Neste trabalho, medidas elétricas compreenderam, em primeiro lugar, varreduras de corrente em função da tensão, $I \times V$, a fim de investigar se há biestabilidade caracterizada pela existência de estados de alta e baixa condutividade. É necessário, também, verificar se os valores de corrente desses estados são compatíveis com outros resultados da literatura, provando funcionalidade para aplicação em memórias orgânicas. Para que o dispositivo seja funcional, além de apresentar biestabilidade, a razão I_{ON}/I_{OFF} deve ser de, no mínimo, 10^2 .

Antes de realizar a gravação do bit “1” nos dispositivos, que ocorre com a aplicação de uma tensão acima de uma tensão limiar V_T (*threshold voltage*), faz-se uma triagem de amostras, aplicando-se tensão abaixo de V_T , a fim de verificar se existem amostras danificadas ou em curto circuito, que devem ser descartadas. Após a aplicação de V_T , confirma-se a gravação por uma varredura $I \times V$. Quando se trata de memória regravável, logo em seguida a isso aplica-se um potencial reverso apropriado, para fazer o apagamento do registro, retornando o dispositivo ao seu estado *OFF* (bit “0”).

Outra medida importante a ser realizada é a da robustez do dispositivo frente a vários processos sucessivos de gravação e apagamento de dados. Além, disso, convém realizar testes de robustez sob exposição à luz e à umidade.

As medidas foram realizadas nas instalações do laboratório do GOOD, empregando-se uma SMU (*Source-Measure Unit*) Keithley, modelo 2400, controlada por um sistema de automação via computador, com um aplicativo desenvolvido no software LabView, e usando uma interface de conexão GPIB-USB da marca Agilent.

CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

4.PARTE EXPERIMENTAL

Nesta parte descreveremos os procedimentos experimentais de produção das amostras, incluindo a limpeza dos substratos, a fabricação dos nanocompósitos, a evaporação dos eletrodos metálicos e o encapsulamento, tudo isso baseado no estudo realizado com NPC e NEC [2-5] mas se adequando à nova realidade específica do cianoacrilato.

4.1 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS DE VIDRO

Como substratos para a fabricação dos dispositivos de memória, foram usados recortes de lâminas de microscopia, de dimensões de aproximadamente 2,5 x 2,5 cm². As lâminas passaram por um processo de limpeza, mergulhando-as em acetona em banho de ultrassom por 30 minutos (ultrassonificador Uniqua, modelo USC-1400, frequência de 40 kHz). Em seguida, foram mergulhadas em água destilada a fim de retirar a acetona aderida à superfície, e, em seguida, colocadas em banho ultrassônico em isopropanol também por 30 min. Finalmente, foram ultrassonificadas em água destilada (30 min). Retiradas do banho, os vestígios de água foram removidos com jato de ar comprimido. Finalmente, os substratos foram dessecados durante 2 h em forno a 100 °C [4-5].

4.2 FABRICAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Para a fabricação dos nanocompósitos foram realizados testes baseados nas pesquisas anteriores com concentrações distintas de cianoacrilato na acetona e chegamos à melhor concentração possível com base na homogeneidade, espessura dos filmes e nos resultados elétricos. Definido isso, testamos concentrações de NPC no cianoacrilato e acetona, além do teste com tempo de envelhecimento do nanocompósito.

Na parte da fabricação foram acrescentados mais alguns procedimentos que resultaram em melhores filmes, conseqüentemente, em melhores medidas elétricas, que serão descritos a seguir na próxima seção.

Primeiro se faz necessário colocar a solução de acetona com as NPC, 1mL de acetona com 1,5 mg de NPC em ultrassom por 1h. Para o preparo dos

nanocompósitos com resina epóxi, adicionava-se 0,25 g de resina epóxi CY 248 a essa solução de NPC+acetona, fazendo-se a agitação mecânica durante 10 minutos com agitador magnético. Em seguida, adicionava-se 0,05 g do agente de cura (endurecedor) Aradur HY 956, e era feita a agitação mecânica por 10 minutos [4-5].

Para o caso do cianoacrilato, após definida a melhor concentração da cola, em um primeiro momento seguimos o método de fabricação que já utilizamos em outras pesquisas que definimos como método “A”. Como o cianoacrilato dispensa endurecedor, colocou-se o cianoacrilato direto na solução de NPC+ acetona, fazendo-se a agitação mecânica durante 10 minutos.

No final do processo, os produtos que foram feitos com resina epóxi eram submetidos a um banho de ultrassom por 1 h a 30 °C para realizar a dispersão nas NPC. Conforme relatado por Hattenhauer et al., é necessário um tempo de descanso de 5 dias do produto, para “envelhecimento”, durante o qual devem ocorrer processos químicos ainda não identificados, que resultam em filmes mais homogêneos [2-3], para o caso da resina epóxi. Em seguida, fazia-se nova ultrassonificação a 30 °C por uma hora, com a finalidade de recuperar a boa dispersão das nanopartículas que porventura houvessem se aglomerado ou decantado no fundo dos frascos, durante o período de envelhecimento.

No caso do cianoacrilato realizamos estudos para o tempo de envelhecimento 0 a 5 dias.

Verificou-se que o acréscimo de uma etapa de agitação mecânica manual por 5 minutos antes e depois de passar pela agitação mecânica no agitador magnético, acabou resultando em filmes mais homogêneos. Todo o procedimento com essa etapa adicional denominamos método “B”.

4.3 PROCESSO DE “SPIN COATING”

Esse processo foi usado na fabricação dos filmes dos nanocompósitos. Consiste na deposição de um fluido em um substrato, submetido a rotação, para o espalhamento do fluido (ver Figura 20). A espessura final do filme e outras propriedades dependem da natureza do fluido (viscosidade, taxa de evaporação do solvente, percentagem de sólidos, tensão superficial, aderência ao substrato etc.) e dos parâmetros escolhidos para o processo de centrifugação (velocidade de rotação,

tempo de rotação). Fatores como velocidade de rotação final e aceleração contribuem para a definição das propriedades dos filmes revestidos [98].

O procedimento foi realizado em um “spinner” modelo KW-4, fabricado pela Chemat Technology, do laboratório GOOD. Primeiramente se seguiu os parâmetros utilizados em pesquisas anteriores com nanoestruturas de C [2-5]. Com uma micropipeta, deposita-se 100 μL da dispersão dos nanocompósitos no centro do substrato de vidro, colocado no spinner. Imediatamente para minimizar a evaporação da acetona, faz-se a centrifugação com uma rotação inicial de 600 rpm por 5 s e logo em seguida com uma rotação de 4000 rpm por 10 s. Ao final do processo, na fabricação com resina epóxi as amostras eram submetidas a 40 min de cura em estufa a 70 $^{\circ}\text{C}$, parâmetros indicados pelo fabricante da resina para sua cura. Para o caso do cianoacrilato como o processo de cura aconteceria de maneira imediata, primeiro testamos sem processo de cura, definido pelo método A e depois com 30 min de cura em estufa, definido como método B.

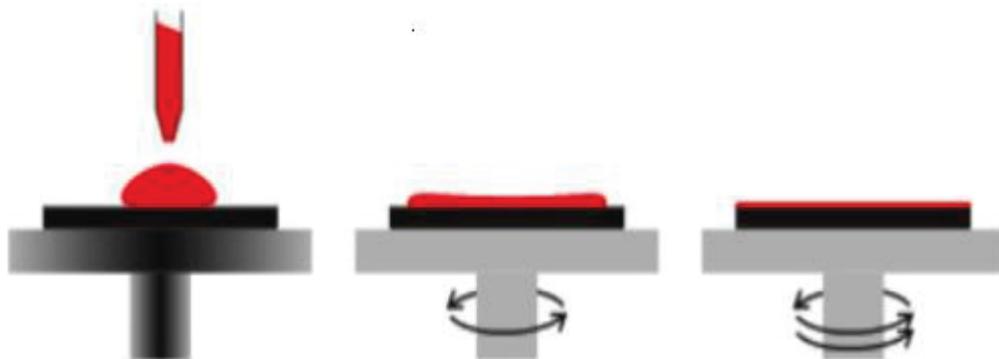


Figura 20: Processo de *spin coating*, mostrando o passo a passo da formação do filme fino para camada ativa de um dispositivo de memória. Figura extraída da referência [98].

4.4 EVAPORAÇÃO DAS TRILHAS DE ALUMÍNIO

As trilhas de Al são evaporadas numa evaporadora do laboratório do GOOD fabricada pela Gera Tecnologia. A figura 21 mostra alguns detalhes do equipamento. A evaporação é feita numa câmara de alto-vácuo (pressão de aproximadamente 4×10^{-6} Torr), em cadinho de W aquecido por uma corrente elétrica elevada (até cerca de 40 A) [4]. Para deixar apenas a parte das superfícies que deverão estar expostas são utilizadas máscaras metálicas com fendas, justapostas aos substratos de vidro.

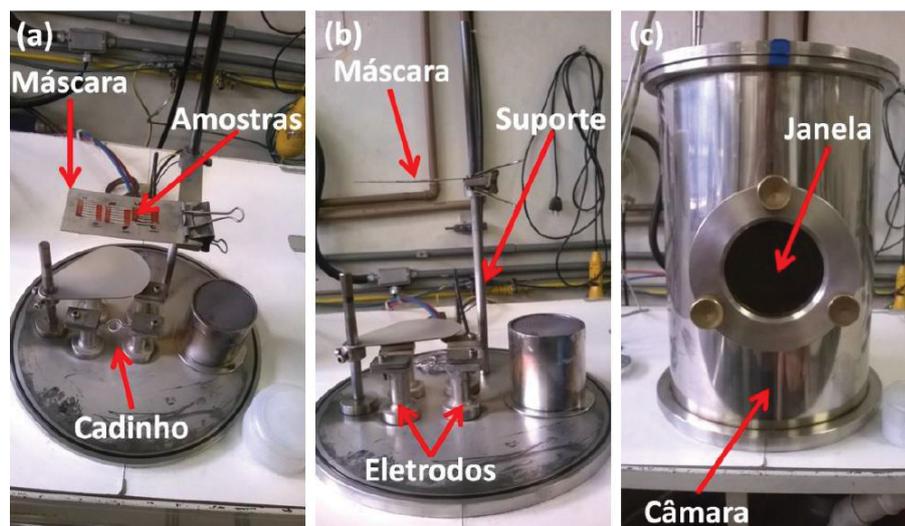


Figura 21: Fotos da câmara de evaporação usada para evaporar Al sobre os substratos. Em (a) pode ser vista a máscara metálica sobre a qual são fixos os substratos, bem como o cadinho de W. Em (b) assinala-se os eletrodos e a haste suporte da máscara metálica que sustenta o conjunto substrato máscara. Em (c) mostra-se a câmara já fechada. Imagens da referência [2].

4.5 FABRICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS

A fabricação foi realizada da seguinte forma: após a limpeza dos substratos, são depositados os eletrodos de Al por evaporação térmica e em seguida a camada ativa por meio de “*spin coating*”. Para evitar que o filme de nanocompósito cubra os eletrodos totalmente (impedindo conexões elétricas externas), usa-se um filme de teflon (fita veda rosca) para envolver a amostra, deixando descoberta apenas a parte que receberá a camada de nanocompósito, constituindo a camada ativa. Logo em seguida, faz-se nova evaporação de trilhas de Al de forma cruzada com as trilhas da primeira deposição de Al, para assim formar um dispositivo do tipo sanduíche M/I/M (metal/isolante/metal), no caso, Al/nanocompósito/Al. No final é feito o encapsulamento do dispositivo com mesmo polímero usado no nanocompósito, mas em estado puro, seja ele a resina epóxi ou o cianoacrilato.

Na Figura 22 podemos ver a arquitetura da amostra com 8 dispositivos, sendo um dispositivo a composição de uma área de filme de nanocompósito de aproximadamente 4mm^2 com dois eletrodos, um superior e um inferior. A Figura 22 (a) ilustra um esquema do dispositivo e na (b) a foto real do mesmo.

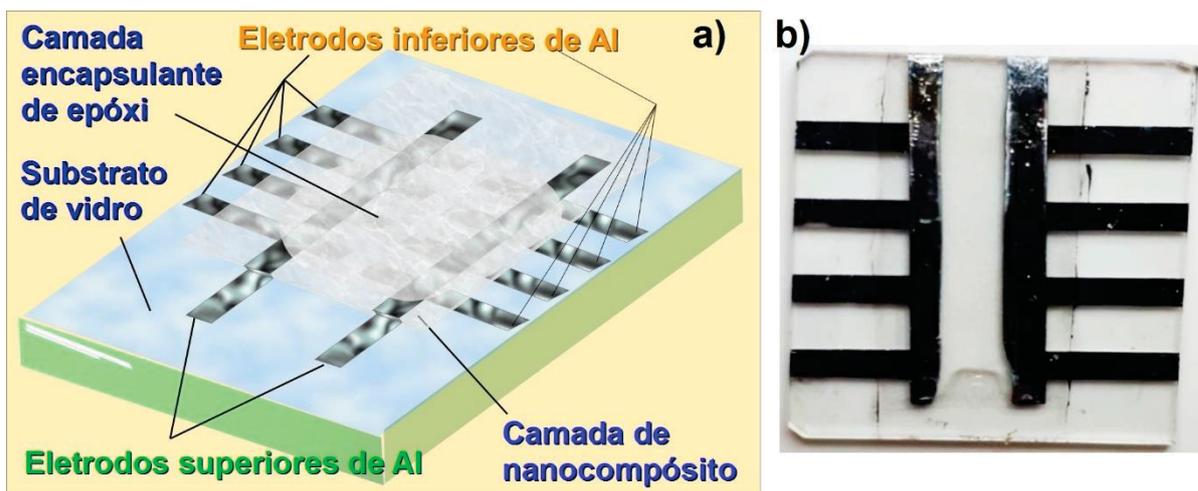


Figura 22: Imagem da amostra com 8 dispositivos de NPC. Em (a) a imagem da amostra em perspectiva 3D e em (b) a foto real da amostra.

Na figura 23 está o esquema da fabricação do dispositivo pelo método A, seria o método padrão já estudado anteriormente, mas com a camada ativa sem tempo de cura na estufa.

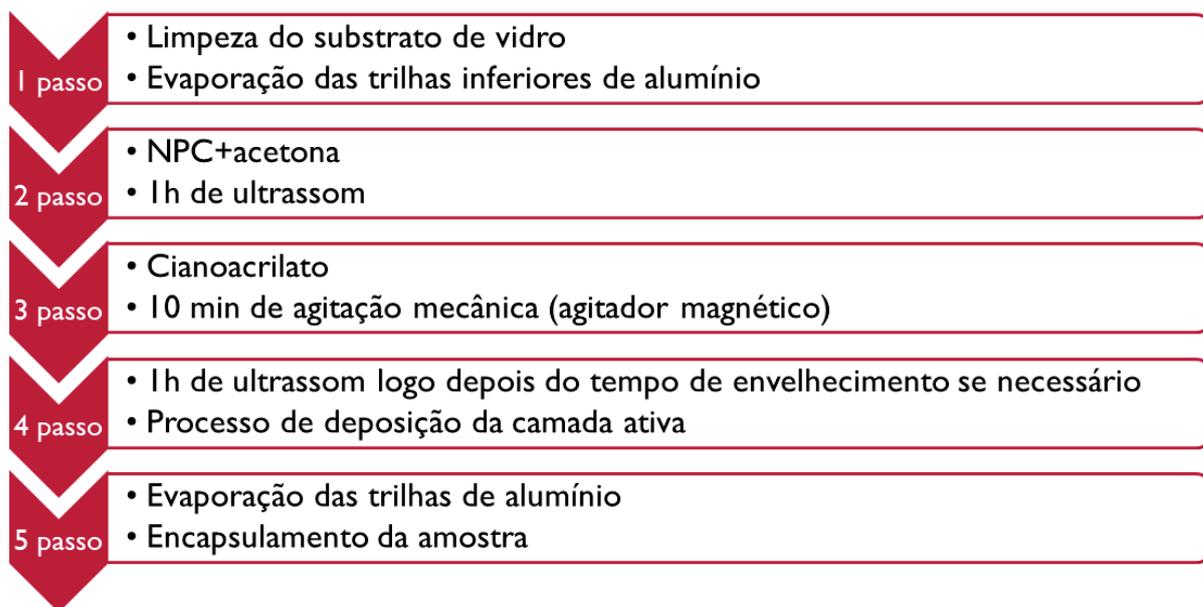


Figura 23: Esquema da fabricação de uma amostra com 8 dispositivos. Chamado de método A.

Na figura 24 está o esquema da fabricação do dispositivo pelo método B, onde foi acrescentada a agitação mecânica manual antes e após a agitação com o agitador magnético. O tempo de cura foi de 30 min em estufa com 70 °C, após a deposição da camada ativa.

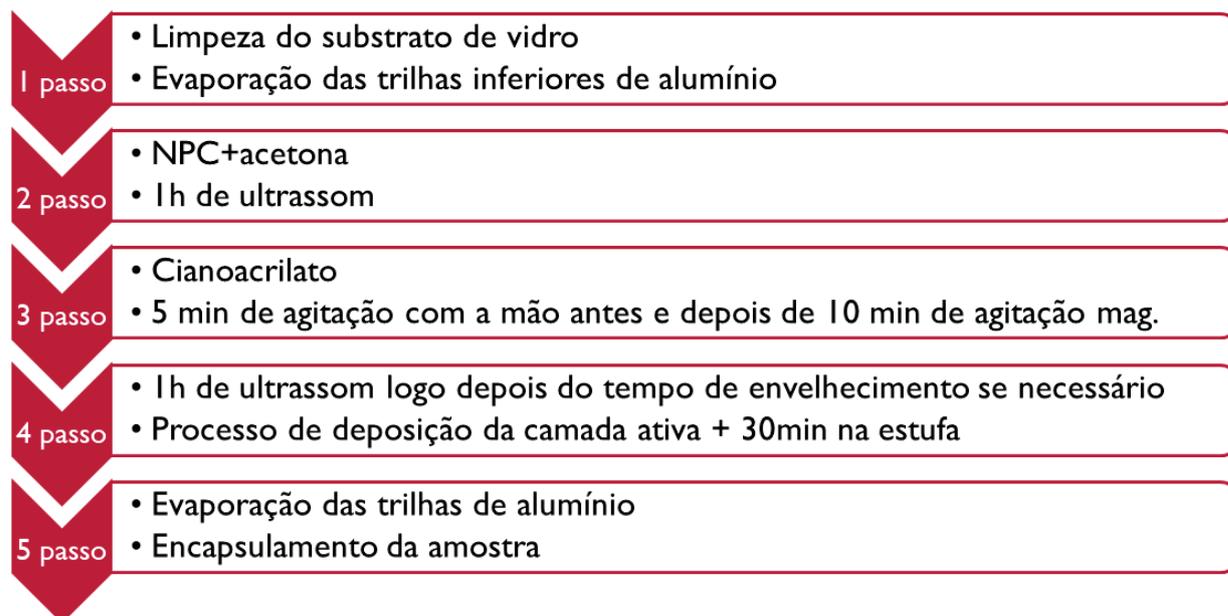


Figura 24: Esquema de fabricação de uma amostra com 8 dispositivos. Chamado de método B.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS

5.RESULTADOS

Neste capítulo apresentaremos os resultados da caracterização estrutural e elétrica das amostras, acompanhados da discussão e da análise dos dados obtidos, bem como o estudo da possível alteração do dispositivo com a inserção de água na suspensão NPC+cianoacrilato+acetona, e com a exposição à luz.

Primeiramente foi fabricada uma série de amostras sem os eletrodos de Al e sem as NPC, usando-se somente acetona e cianoacrilato. A finalidade da produção dessa série de amostras foi a de analisar o comportamento do cianoacrilato na formação de filmes finos, por análise da homogeneidade visível e perfilometria, comparando com as pesquisas na área e em relação à resina epóxi já estudada. Objetiva-se buscar a melhor dispersão de NPC e menor espessura de filmes que são essenciais para a obtenção de dispositivos de características similares, na produção em série – condição essencial para a produção do dispositivo em escala comercial, com características reprodutíveis.

Identificadas as condições ótimas para a produção de filmes de cianoacrilato o mais uniformes e regulares possível, o procedimento foi repetido, mas agora acrescentando-se uma fração de NPC nas melhores soluções de cianoacrilato e acetona. Produziu-se uma série de filmes com várias concentrações diferentes de cianoacrilato e com tempo de envelhecimento do nanocompósito de 1 a 5 dias, analisando novamente as qualidades do filme por meio de medidas elétricas de $I \times V$ com tempo de envelhecimento de 1 dia.

Encontrada a concentração de cianoacrilato que produziu o filme de melhor qualidade, foram analisadas várias concentrações de NPC, com a finalidade de se estudar o grau de homogeneidade, rugosidade, regularidade e espessura dos filmes, na busca do filme opticamente mais homogêneo e regular, por MEV e analisando também por meio de perfilometria 3D. Passou-se então à fase final da análise do comportamento elétrico pelas medidas de corrente em função da tensão aplicada. Para tanto, foi fabricada uma série de dispositivos completos (incluindo a deposição dos eletrodos de Al e o encapsulamento, conforme roteiro descritivo apresentado na seção 4.5), com a finalidade de se aferir o comportamento dos dispositivos em relação à melhor concentração de NPC.

Definidas as melhores concentrações de NPC e cianoacrilato, fez-se necessário o estudo do tempo de envelhecimento do nanocompósito de 0 h a 24 h,

no intuito de investigar a possível mudança no tipo do dispositivo. Esse envelhecimento também melhorou parâmetros como a tensão de transição e a razão I_{ON}/I_{OFF} . Os próximos estudos se concentraram na busca de uma explicação para os resultados.

5.1 ESTUDOS PRELIMINARES

Um ensaio preliminar foi realizado em nosso grupo de pesquisa em 2016, pelo Dr. Irineu Hattenhauer e pelo M.Sc. Fernando A. D. Radomski, em dispositivos de memória de nanocompósito de NPAu em resina epóxi, em que se verificou a biestabilidade, e sua reversibilidade pela aplicação de um potencial reverso. A concentração de nanopartículas utilizada foi de 0,4 mg/mL em acetona. Foram utilizados 2,5 mL e misturados 0,5 g de resina epóxi e 0,1 g de endurecedor e seguidos os mesmos procedimentos acima relatados na fabricação dos dispositivos. Conforme mostrado no gráfico da figura 25, à tensão de aproximadamente 2,0 V (pontos em azul) ocorreu uma abrupta mudança da corrente, revelando a formação de um novo estado de alta condutividade. Com a diminuição da tensão aplicada até serem atingidos valores negativos (pontos em vermelho), os valores da corrente se tornam comparativamente menores do que os correspondentes à mesma tensão, com sinal positivo. A sequência de pontos final de retorno (em verde) apresenta valores de corrente similares aos da sequência em azul, revelando que o sistema retornou ao seu estado inicial de condutividade baixa e a existência de uma biestabilidade.

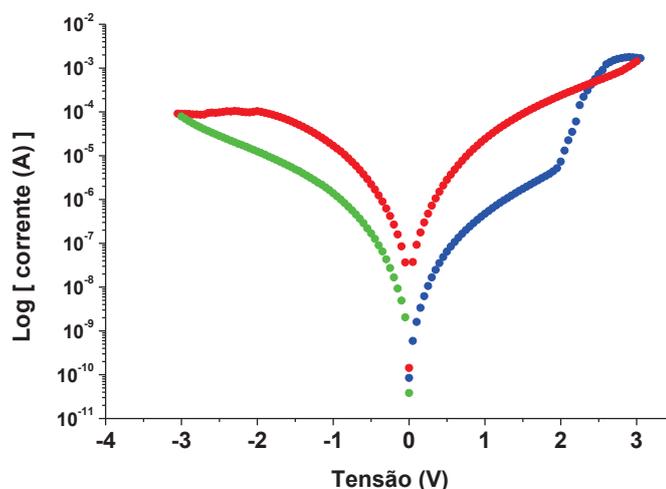


Figura 25: Gráfico do dispositivo de memória de nanopartículas de Au com resina epóxi com as varreduras de tensão em cores distintas. Dado extraídos do nosso grupo de pesquisa.

Com o intuito de melhorar alguns parâmetros como: a estabilidade nos dados do dispositivo, que após uma nova varredura não demonstraram a mesma transição de condução, ou seja, houve um decaimento na razão I_{ON}/I_{OFF} e a demora para a fabricação do dispositivo com o uso da resina epóxi como matriz da camada ativa. As nanopartículas de Au foram produzidas na UTFPR pelo Prof. Dr. Arandi Ginane Bezerra Junior, pelo método de ablação a laser. Detalhes dessa técnica e da produção dessas nanopartículas são apresentados na referência [99].

As primeiras tentativas com a própria resina epóxi foram com concentrações diferentes de NPAu. Como as nanopartículas são dissolvidas em acetona com concentração padrão de 4,7 mg/mL, primeiro acrescentou-se quantidade adicional de acetona e em seguida realizada a evaporação controlada da acetona, para se haurir cada uma das concentrações desejadas, conforme indica a tabela 3. Testes com resina epóxi pura não apresentaram nada além de características elétricas de material isolante, ou em raríssimas vezes, comportamento de dispositivo de memória WORM.

Tabela 3: Concentrações de NP de Au e o método usado para modificar sua concentração.

Concentração de NP de Au (mg/mL)	Método
14,4	Evaporação controlada
7,2	Evaporação controlada
4,7	padrão
2,35	Adição de acetona
1,57	Adição de acetona
1,18	Adição de acetona

Como o resultado da fabricação não era sistemático, apesar dos esforços com a modificação de parâmetros de fabricação das amostras, resolveu-se deixar essa pesquisa em suspenso, uma vez que os ensaios com cianoacrilato se mostravam mais promissores.

5.2 ESTUDO DA MELHOR CONCENTRAÇÃO DE CIANOACRILATO

Neste estudo, o intuito foi o de encontrar a melhor concentração de cianoacrilato para o nosso nanocompósito por meio de análise da viscosidade, perfilometria e medidas elétricas.

5.2.1 ESTUDO DAS CONCENTRAÇÕES DE CIANOACRILATO E ACETONA

A escolha do cianoacrilato como substituto da resina epóxi teve como principal objetivo agilizar o processo de fabricação do dispositivo, uma vez que com a resina são necessários o envelhecimento e a cura, o que não ocorre no caso do cianoacrilato, cuja polimerização dispensa agente de cura e ocorre em segundos. Entretanto, foi testado o envelhecimento das dispersões de NPC com cianoacrilato em acetona, em prol de uma possível melhoria na qualidade dos filmes.

Os testes começaram com cianoacrilato em forma líquida (adquirido no comércio, marca *Loctite*). Quando submetido ao processo de “*spin coating*”, o filme acabou concentrando no meio do substrato de forma muito rápida, mesmo diluído em acetona independentemente da concentração usada. Testou-se cianoacrilato de outro peso molecular, o cianoacrilato em gel também da marca *Loctite*, que possui um tempo de polimerização mais lento (cerca de 1 min). O primeiro passo foi seguir a mesma concentração já usada como referência em trabalhos anteriores (2-5), testando diferentes concentrações, conforme Tabela 4.

Tabela 4: Concentrações de acetona e cianoacrilato (em gel) utilizados na fabricação dos filmes a partir da medida das pesquisas anteriores destacada em vermelho.

Número da amostra	Acetona (mL)	Cianoacrilato (g)
1	1	0,05
2	1	0,1
3	1	0,15
4	1	0,2
5	1	0,25
6	1	0,3
7	1	0,35
8	1	0,4
9	1	0,45
10	1	0,5

As concentrações foram escolhidas a partir do padrão já utilizado: 1 mL de acetona para 0,3 g de cianoacrilato (amostra número 6 em vermelho), a partir do que se fez concentrações maiores e menores. Foi feita a agitação mecânica de 10 min, e 1 h de banho de ultrassom. Não se fez envelhecimento.

Na figura 26 a) podemos ver que todas as suspensões são transparentes e uniformes. As amostras de concentrações maiores (amostras 9 e 10) ficaram mais viscosas e mais difíceis de se aplicar o processo de *spin coating*. Contudo, os filmes finos continuaram uniformes e transparentes quando comparadas com os nanocompósitos com NPC, o que pode ser percebido na figura 26 b).

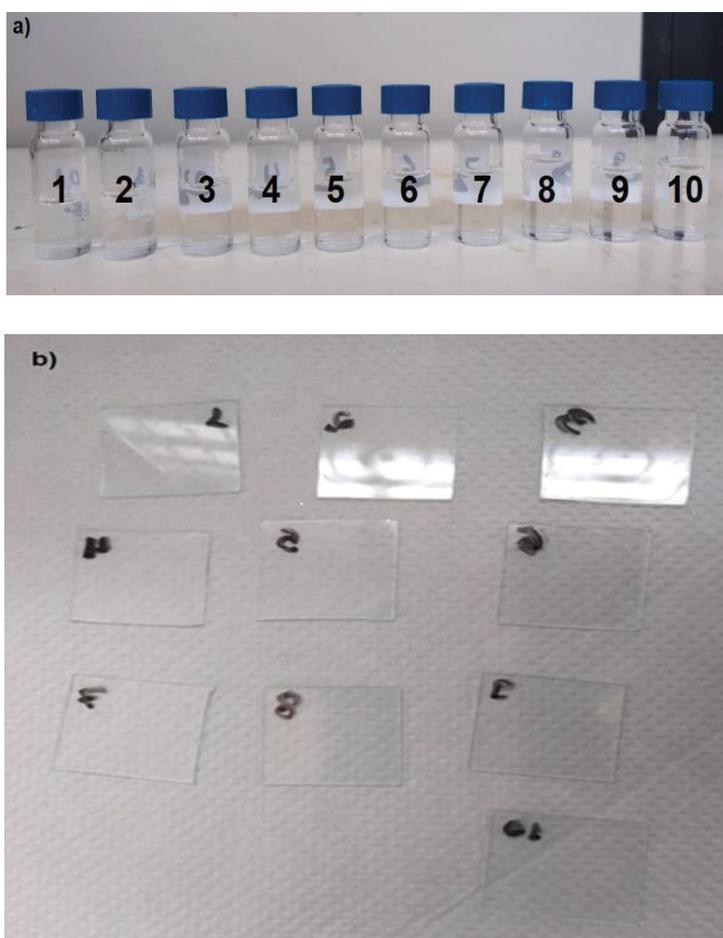


Figura 26: a) Foto de frascos numerados de acordo com a Tabela 4, contendo soluções de cianoacrilato em acetona. b) a formação dos filmes finos após o processo de “*spin coating*”.

Mediu-se a espessura dos filmes por meio de perfilometria. O gráfico da Figura 27 revela que a espessura do filme é proporcional à concentração de cianoacrilato. As espessuras são a média de 3 varreduras feitas no filme. Os dados experimentais revelam uma dependência aproximadamente linear da espessura ε com a

concentração C , da forma $\varepsilon(C) = C_0 + \alpha C$, onde $C_0 = -0,098 \pm 0,083$ e $\alpha = 6,396 \pm 0,268$. Nessa figura percebemos que as espessuras medidas estão dentro de uma faixa entre 0,344 e 3,128 μm , apresentando, portanto, uma espessura média de 1,7 μm e um desvio de $\sim 0,3$ μm .

Analisando as pesquisas na área descritas na tabela 1, as espessuras dos filmes finos dos dispositivos ficam em torno de 50 nm a 2,0 μm , logo as amostras 7 a 10 não seriam tão viáveis. Como podemos observar, apenas esse estudo das concentrações de acetona e cianoacrilato não foram suficientes para escolher um padrão de concentração a ser utilizada. Faz-se necessário um estudo das amostras 1 a 6 com a concentração de NPC que já obtivemos sucesso [4-5], afim de verificar a melhor concentração de cianoacrilato que resulta em melhora nas medidas elétricas.

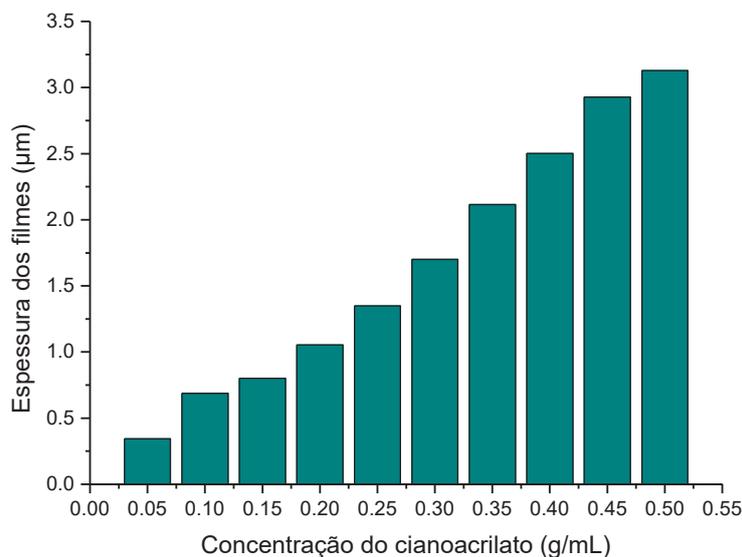


Figura 27: Gráfico da média de espessura de 3 varreduras das amostras conforme sua concentração de cianoacrilato.

5.2.2 ESTUDO DAS CONCENTRAÇÕES DE CIANOACRILATO, ACETONA COM AS NPC

Com o estudo da concentração de cianoacrilato e acetona deduzimos que as concentrações dos 7 ao 10 não seriam viáveis pelo fato de estarem acima dos valores de espessura dos trabalhos da literatura, além da dificuldade da formação do filme fino nas concentrações 9 e 10. Se fez necessária a realização do estudo do

nanocompósito completo, com as NPC inseridas, a priori seguindo o padrão de 1,5 mg de NPC com as concentrações de cianoacrilato em acetona do 1 ao 6 da tabela 4.

O intuito foi o de encontrar a melhor concentração de cianoacrilato que resultasse em melhores medidas elétricas, menor espessura, melhor dispersão de NPC e menor rugosidade possíveis. A técnica mais utilizada para avaliar a dispersão de nanoestruturas em nanocompósitos é a técnica de espectroscopia de absorção luz visível [100]. Vale ressaltar que a cor preta dos nossos nanocompósitos dificultaria a passagem de luz.

O estudo do envelhecimento do nanocompósito foi realizado em concomitante, de 1 a 5 dias de descanso, no padrão anterior com resina epóxi era necessário um tempo de descanso de 5 dias, uma vez que resultava em melhor homogeneidade do nanocompósito dos filmes de camada ativa, além de uma melhora significativa nas medidas elétricas.

Nesse estudo analisamos o tempo de envelhecimento, mas não foi possível distinguir uma melhor dispersão com o passar dos dias como podemos observar na figura 28, sendo o inverso do encontrado na análise realizada por Hattenhauer, que conseguiu visualizar diferenças na homogeneidade a olho nu [2].

A viscosidade foi aumentando com o aumento da concentração de cianoacrilato, isso foi concluído pela dificuldade da formação dos filmes. Após quatro dias (figura 28(d)), as suspensões continuaram com boa dispersão, contudo a viscosidade de cada solução aumentou muito, o que resultou na impossibilidade de formação de filmes finos. Logo o mesmo tempo usado para o envelhecimento da resina, já que com 4 dias não foi possível a formação de filmes finos, não deve ser usado para o cianoacrilato.

Em relação às medidas elétricas, apenas o dispositivo 6 com 1 dia de descanso resultou em gravação, com I_{ON}/I_{OFF} de 10^5 e tensão de transição de 6,0 V. A medida elétrica do restante dos dispositivos revelou caráter isolante. O que nos leva a seguinte consideração: que a concentração utilizada de resina mais endurecedor padrão é a que melhor se comporta, em termos de deposição do filme, para o caso do cianoacrilato, sendo 0,3 g de cianoacrilato para 1 mL de acetona e 1,5 mg de NPC. Contudo, o tempo de envelhecimento para esse caso seria de apenas 1 dia. Agora que definimos a melhor concentração de cianoacrilato, um estudo mais aprofundado

do tempo de envelhecimento do nanocompósito de 0 h a 24 h se fez necessário, além da análise de outras concentrações de NPC.

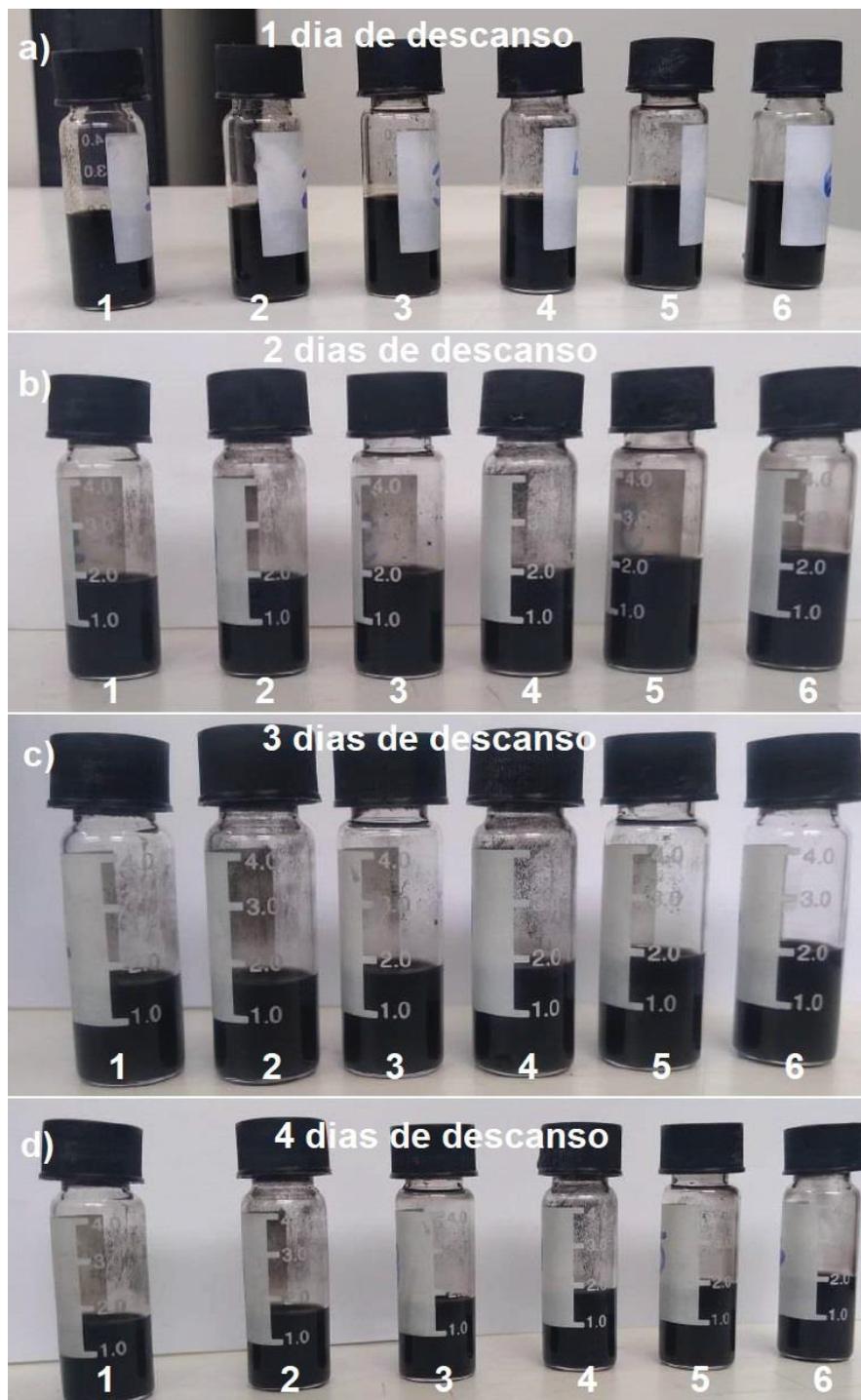


Figura 28: Amostras com concentrações de NPC, cianoacrilato e acetona. a) 1 dia após a fabricação, b) dois dias após, c) três dias após, d) quatro dias após.

5.3 ESTUDO DA MELHOR CONCENTRAÇÃO DE NPC NO NANOCOMPÓSITO

Após a escolha da melhor concentração de cianoacrilato, o intuito foi o de encontrar a melhor concentração de NPC e melhorar os parâmetros e a maior razão I_{ON}/I_{OFF} .

5.3.1 MEDIDAS DE I_{xV} EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NPC COM 24H DE ENVELHECIMENTO DO NANOCOMPÓSITO

Estudos preliminares revelaram que os dispositivos em alguns momentos demonstravam comportamento tipo WORM e em outros momentos comportamento tipo regravável. A fim de descobrir o motivo dessa mudança e baseados nos estudos de polímeros com NTC, no qual a mudança se fez presente ao aumentar as concentrações de NTC até 3% [6,7], testamos as seguintes concentrações descritas na tabela 5.

Tabela 5: Concentrações NPC utilizados na fabricação dos filmes.

<i>Número da amostra</i>	NPC (mg)	Concentração em massa w/w (%)
1	0,75	0,3
2	1,5	0,6
3	3,0	1,2
4	4,5	1,8
5	6,0	2,4
6	7,5	3,0

Inicialmente foram traçadas curvas de corrente com varredura em tensão, visando identificar a biestabilidade nas amostras. Essas varreduras foram realizadas no intervalo de tensão de -10,0 V a +10,0 V, com passo de 50 mV. Primeiro foi realizada a varredura em um filme de cianoacrilato puro. Nessa varredura, empregou-se o tempo de espaçamento entre duas leituras consecutivas de 50 ms. Em seguida, foram feitas as varreduras nas amostras com as mesmas concentrações relatadas na tabela 5.

Após esse procedimento, passou-se ao teste de leitura para avaliar se houve alteração no comportamento elétrico, afim de verificar se realmente houve gravação. Essa etapa também foi realizada pelas referências [1-3] com mais de um ciclo de

aplicação e na [4] com 1 ciclo. Foram realizados os testes de leitura com uma rampa de tensão de 0,0 a 2,0 V. Se o dispositivo apresentou uma corrente em torno de 10^{-4} A ou maiores, foi considerado o sucesso na gravação do dispositivo.

A Figura 29 (a) apresenta o gráfico de varredura de $I \times V$ para o filme de cianoacrilato puro. Observa-se que os valores de corrente não ultrapassaram 10^{-8} A, revelando assim o caráter essencialmente isolante do cianoacrilato (similar ao comportamento da resina epóxi [4]) sem o aparecimento de um regime de condução diferenciado. Na figura 29 (b), dos 8 dispositivos com concentração de 0,3% em massa de NPC testados, um dispositivo apresentou curto circuito, talvez por algum defeito na fabricação, os outros revelaram também caráter isolante, mudando apenas seu limite máximo de corrente para 10^{-7} A. A Figura 29 (c) apresenta um gráfico típico das varreduras de tensão em função da corrente para os 8 dispositivos com concentração 0,6%, a mesma usada para o caso da resina epóxi [4]. Nela podemos observar que houve gravação em torno de 6 V e que a razão entre I_{ON}/I_{OFF} ficou em torno de 10^5 . Após a gravação, a forma subsequente da curva $I \times V$ segue outro caminho (com correntes sempre mais elevadas do que anteriormente à gravação), o que demonstra a irreversibilidade do processo.

Para cada uma das concentrações seguintes, os resultados apresentados da curva $I \times V$ também são médias aritméticas de dispositivos. Verifica-se a variação dos valores de V_T , I_{ON} , I_{OFF} e da razão I_{ON}/I_{OFF} .

Para a concentração de 1,2% em massa de NPC, cujos resultados são sintetizados na Figura 29 (d), também há dois estados diferentes de condutividade. Até pouco mais de 5,0 V os dispositivos mantiveram seu estado de baixa condutividade (estado OFF), com correntes de até 10^{-6} A. Quando a tensão ultrapassou esse valor, ocorreu um aumento súbito da corrente para a ordem de 10^{-4} A, correspondendo a um estado de alta condutividade (estado ON). A tensão de transição do estado OFF para o ON (tensão crítica de transição V_T) foi, portanto, nesse caso de aproximadamente 5,0 V. A razão I_{ON}/I_{OFF} para essa concentração, atingiu cerca de 10^2 .

Para a concentração de 1,8% em massa de NPC, sintetizada na Figura 29 (e), a razão I_{ON}/I_{OFF} é de cerca de 10^2 , com V_T de 4,0 V. Já as concentrações seguintes 2,4% e 3,0%, Figuras 25 (f) e (g), resultaram em razões I_{ON}/I_{OFF} de 10^3 e 10^1 , respectivamente.

Em todos os dispositivos Figura 29 (c-g) que ocorreu mudança no estado de condutividade, o teste de leitura revelou que permaneceram em condutividades altas, comprovando sua gravação.

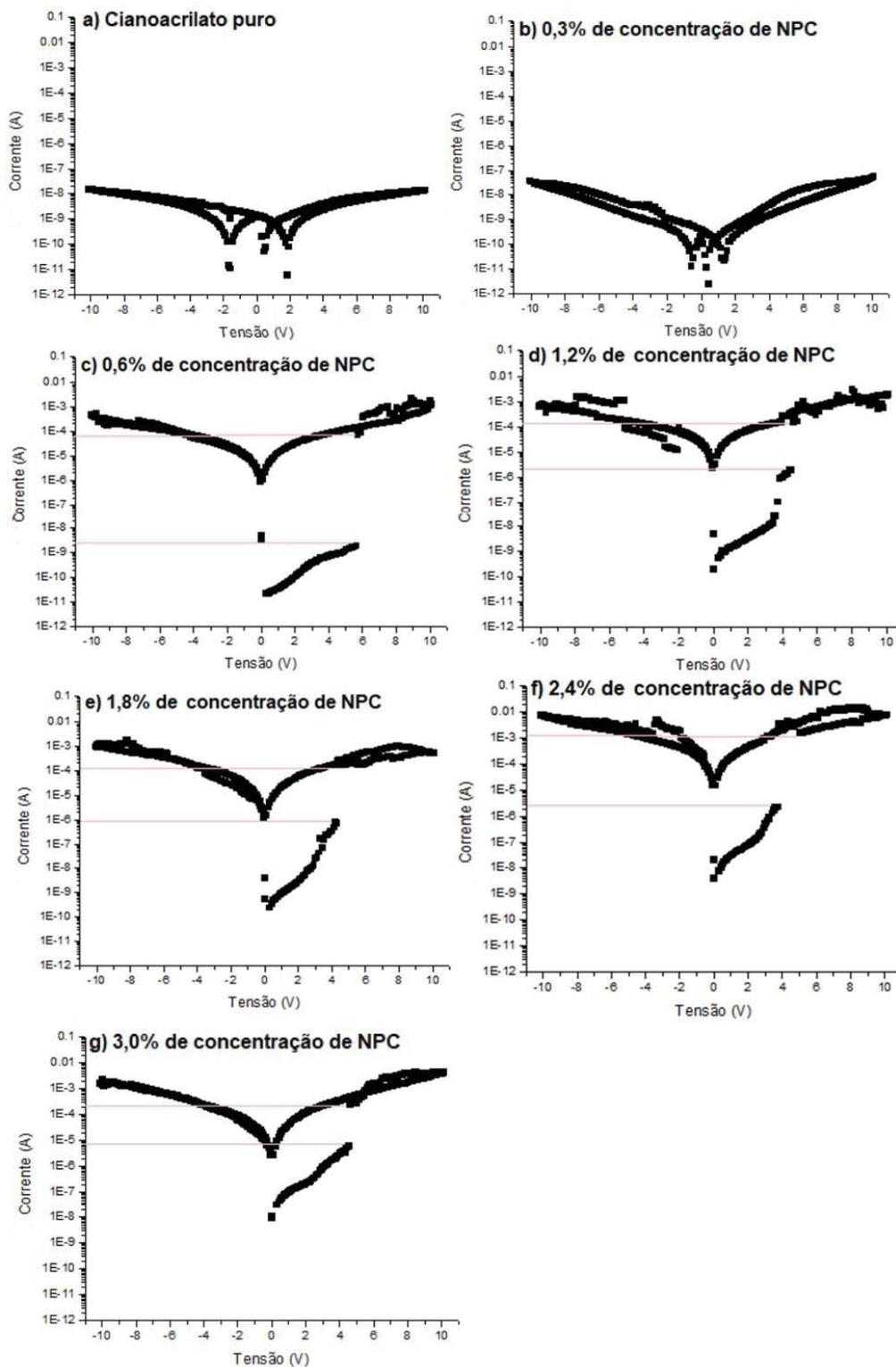


Figura 29: Curvas de $I \times V$ para os dispositivos de cianoacrilato com: Em (a) filme de cianoacrilato puro. Em (b) com 0,3% em massa de NPC. Em (c), com 0,6% em massa de NPC. Em (d) 1,2% em massa

de NPC, (e) com 1,8% em massa de NPC, (f) 2,4% de massa de NPC e em (g) 3,0% de massa de NPC.

A tabela 6 resume todos esses resultados obtidos para as diferentes concentrações.

Tabela 6: Concentrações de NPC e as correspondentes características elétricas dos dispositivos. Em vermelho a concentração considera padrão, já utilizada em pesquisas anteriores.

Concentração em massa (%)	I_{OFF} (A)	I_{ON} (A)	I_{ON}/I_{OFF}	V_T (V)
0,6	10^{-9}	10^{-4}	10^5	6
1,2	10^{-6}	10^{-4}	10^2	4
1,8	10^{-6}	10^{-4}	10^2	5
2,4	10^{-6}	10^{-3}	10^3	4
3,0	10^{-5}	10^{-4}	10^1	4,5

Analisando as concentrações, a maior deu razão I_{ON}/I_{OFF} foi a 0,6%, Figura 29 (c), apesar do valor de tensão de transição ter sido o mais alto. Contudo, conseguiu-se melhorar esse parâmetro adotando-se o método B, esses resultados serão mostrados mais a frente

Observando as curvas de $I \times V$, a razão I_{ON}/I_{OFF} atinge um máximo à concentração de 0,6%. Podemos notar também o aumento dos valores da corrente I_{OFF} iniciais, aquele que resulta da corrente no começo da aplicação da tensão no dispositivo, com o aumento das concentrações.

Conseguimos concluir aqui que a mudança do dispositivo de WORM para regravável, não foi possível com o aumento da concentração das NPC e que a concentração utilizada no trabalho anterior com resina epóxi, destacada na tabela 6, foi a que demonstrou melhor razão.

5.3.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS FILMES POR MEIO DEPERFILOMETRIA COM BASE NA CONCENTRAÇÃO DE NPC

Foram realizadas medidas de perfilometria em filmes com as mesmas concentrações e nas mesmas condições de fabricação como descrito na subseção 5.2.1, e também sem os eletrodos metálicos.

Para determinar a média de espessura de um filme, é necessário fazer três riscos aproximadamente paralelos na superfície do filme, com a ponta da lâmina de um estilete, ferindo sua superfície, deixando assim exposto o substrato de vidro. A finalidade desses três riscos é a de definir um referencial de altura, tomando a superfície do vidro como o ponto zero de referência para a agulha do perfilômetro.

Para poder avaliar a rugosidade dos filmes em uma imagem 3D, foram feitas varreduras em uma área de 0,04 mm² de cada amostra. A tabela 7 mostra os valores da espessura dos filmes e suas rugosidades médias. A Figura 30 mostra as imagens topológicas da superfície referentes às concentrações 0,6 a 3,0% em w/w de massa.

Tabela 7: Concentração das soluções utilizadas junto à medida por perfilometria da espessura e rugosidades médias.

Concentração em massa (%)	Espessura (µm)	Rugosidade média (µm)
0,6	1,976	0,171
1,2	2,173	0,191
1,8	2,496	0,218
2,4	2,911	0,339
3,0	3,418	0,463

Como podemos observar pela tabela 7 em concomitante com a imagem 3D dos filmes na figura 30, a rugosidade média e a espessura dos filmes foram aumentando com o aumento das concentrações de NPC, o que era que se esperar conforme pesquisa realizada anteriormente com NPC [2-3]. Contudo, comparando com os resultados da tabela 1, as espessuras dos filmes com concentrações 2,4% e 3,0% estariam fora dos parâmetros conforme a tabela 1, mesmo assim resultaram em gravação, como visto anteriormente.

Comparados com a resina epóxi, esses filmes são menos uniformes apresentando vários picos e vales (irregularidades da superfície), o que não era visto nos filmes com resina epóxi, em que havia pouquíssimos picos e vales, ou seja, filmes menos rugosos.

Ao analisar a caracterização dos filmes e as medidas elétricas chegamos à conclusão de que a melhor concentração de NPC para os filmes feitos com cianoacrilato, onde resultaram em melhores medidas elétricas, homogeneidade e

menor rugosidade do filmes, é a mesma concentração já utilizada nos filmes de resina epóxi que foi de 0,6%.

Ainda na tentativa de verificar a explicação para a mudança do tipo de dispositivo para RR, testamos o tempo de envelhecimento de 0h a 24h.

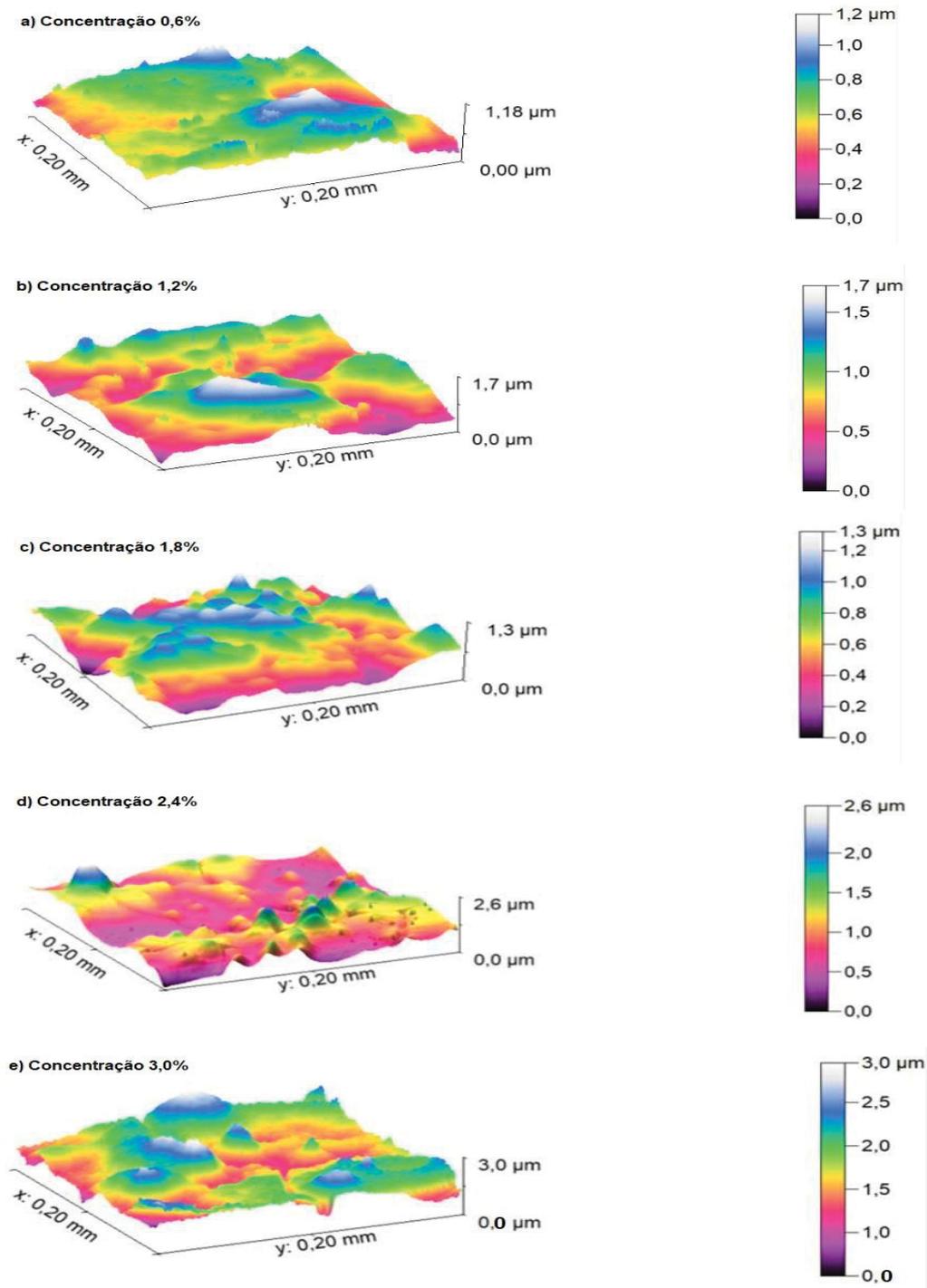


Figura 30: Imagens tridimensionais das superfícies dos filmes finos obtidas por perfilometria em áreas de varredura de 200 x 200 μm² com concentrações de massa de: a) 0,6%, b) 1,2%, c) 1,8%, d) 2,4% e e) 3,0%.

5.4 MEDIDAS DE $I \times V$ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NPC COM ENVELHECIMENTO DO NANOCOMPÓSITO

Mantendo a concentração de 0,6% de NPC com 0,3 g de cianoacrilato, decidimos testar o tempo de envelhecimento de 0 h a 24h para verificar possíveis mudanças no dispositivo. Vale ressaltar que mudamos aqui o procedimento de fabricação do dispositivo (método B), com o intuito de melhorar os parâmetros e conseguir melhor dispersão de NPC e possivelmente menor V_T .

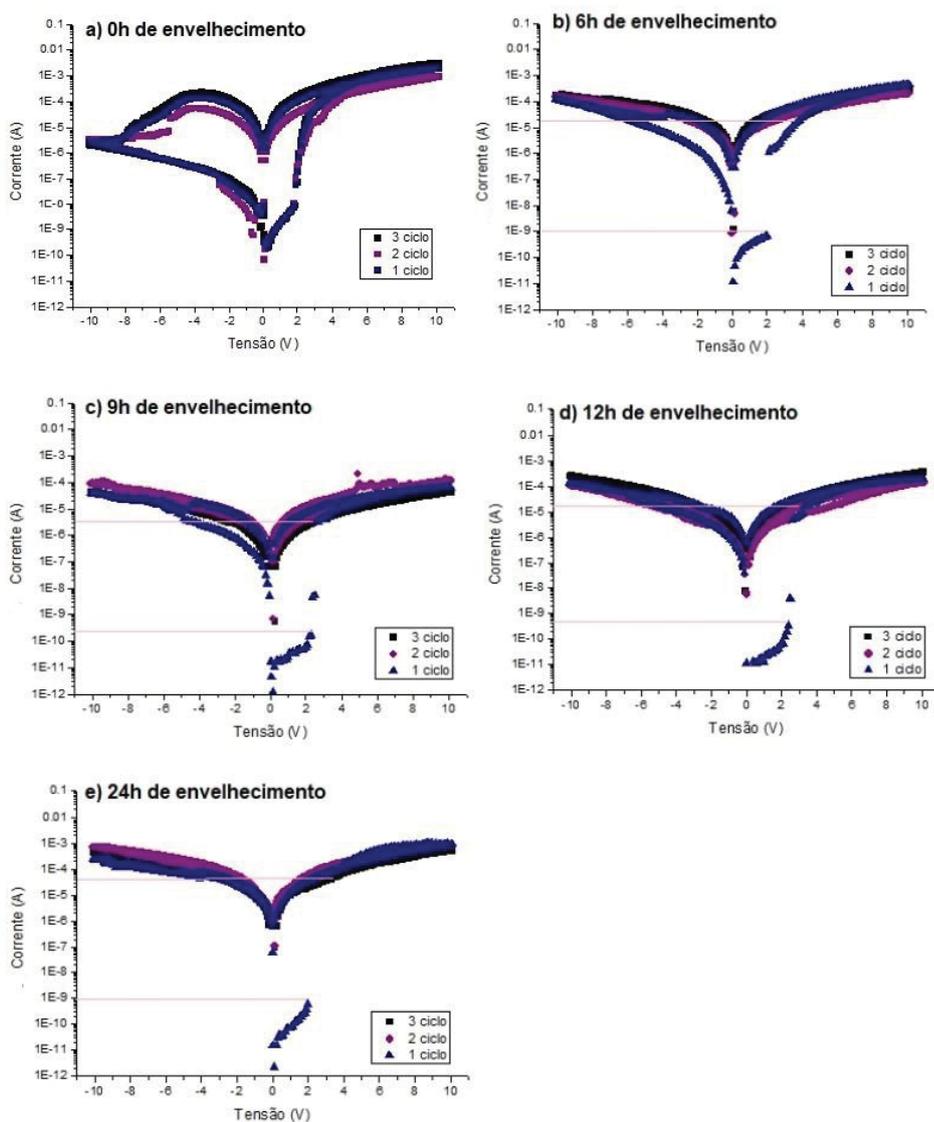


Figura 31: Curvas de $I \times V$ para os dispositivos com tempo de envelhecimento do nanocompósito de (a) 0h, (b) 6h, (c) 9h, (d) 12h, (e) 24h.

Os testes foram realizados em amostras com 8 dispositivos, fabricadas com nanocompósito envelhecido por 0 h, 6 h, 9 h, 12 h e 24 h.

As varreduras foram realizadas de -10,0 V a 10,0 V com 50 mV de passo. Foram fabricadas 2 amostras com 8 dispositivos para cada tempo de envelhecimento, totalizando 16 dispositivos para cada tempo, com passagem de 3 ciclos de tensão, a fim de verificar a irreversibilidade dos dispositivos. A figura 31 nos mostra as curvas de $I \times V$ da média dos 16 dispositivos em relação ao tempo de envelhecimento do nanocompósito.

Ao analisar a região de tensões negativas das varreduras, podemos perceber se o dispositivo é ou não regravável, dispositivos RnR permanecem em altas correntes, já os dispositivos RR devem voltar a baixas correntes (estado inicial da amostra). Além de sofrer a passagem de mais de um ciclo para a verificação das possibilidades de gravação ou regravação a depender de cada caso.

Na figura 31 (a), podemos observar que houve a mudança do estado de condutividade em ordem de grandeza de 10^4 , configurando a gravação com valor de tensão de transição de 2,0 V, e ao aplicar uma varredura de tensão negativa o mesmo dispositivo voltou ao seu estado original, configurando a desgravação do mesmo. Contudo, essa transição não ocorreu de forma abrupta como na gravação, apesar da curva não ter a transição conforme visto na figura 12 b, onde existe a mudança abrupta de alta para baixa condutividade, uma curva parecida foi encontrada no trabalho Kim et al. [101]. Para verificar a possível gravação e desgravação desses dispositivos, foram submetidos a testes de gravação e apagamento.

Os testes foram realizados da seguinte maneira. Foi feita a varredura de tensão positiva no dispositivo e assim que o dispositivo mudava seu estado de condutividade, estado ON, a varredura foi interrompida e realizado um processo de leitura para verificar a possível gravação. O mesmo foi realizado para a tensão reversa. Na varredura de tensão negativa, ocorrendo a mudança no estado de condutividade para o retorno ao estado OFF, foi realizado o teste de leitura. No caso da gravação, quando feito o teste de leitura o dispositivo apresentou altas correntes em torno de 10^{-4} A, comprovando a gravação. No caso do apagamento, ao realizar o teste de leitura o dispositivo apresentou correntes baixas em torno de 10^{-10} A, comprovando o retorno ao estado inicial do dispositivo e seu apagamento. Podemos concluir que se trata de um dispositivo de memória RR. Ao realizar mais de um ciclo, conseguimos perceber estabilidade da gravação e apagamento.

A figura 31 (b) nos mostra a curva para 6 h de envelhecimento do nanocompósito, com razão I_{ON}/I_{OFF} de 10^4 e tensão de transição de 2V. Apesar da curva $I \times V$ desses dispositivos apresentar uma alça de histerese na varredura de tensão negativa, o padrão se revelou irreprodutível ao passar por um novo ciclo, configurando a gravação do mesmo. Na figura 31 (c) conseguimos notar que a alça histerética correspondente à varredura de tensão negativa é menor que a do caso em (b), com razão de I_{ON}/I_{OFF} de 10^4 e tensão de transição de 2 V. E, mais uma vez, a passagem de mais de um ciclo resultou em irreversibilidade.

Para 12 h de tempo de envelhecimento, pudemos extrair da figura 31(d) a razão I_{ON}/I_{OFF} de aproximadamente 10^5 , tensão de transição de 2 V seguindo o mesmo padrão das anteriores. Para o tempo de 24 h, figura 31(e), já estudado na seção, temos a melhor estabilidade com I_{ON}/I_{OFF} de 10^5 aproximadamente e V_T de 2 V, o que foi melhor que o encontrado na seção 5.2.1. Tanto para 12 h tanto para 24 h a passagem de mais de um ciclo de tensão comprovou que o dispositivo é do tipo WORM.

Podemos notar na figura 31(a-e) que, com o tempo de envelhecimento a alça de corrente resultante da varredura de tensão negativa foi diminuindo até desaparecer para o tempo de 24 h.

Os resultados revelaram como controlar a mudança do dispositivo de RR para RnR (WORM). Enquanto nenhum tempo de envelhecimento resultou em dispositivos RR, e a partir de 6 h de envelhecimento resultou em dispositivo RnR, além disso pudemos concluir que 24 h de envelhecimento resultou em melhor estabilidade de dados. Até momento é desconhecido na literatura a mudança do dispositivo por meio do tempo de envelhecimento do nanocompósito. Há apenas o relato da mudança de comportamento em função da concentração de nanoestruturas de C [6,7]

Faz-se necessária uma análise mais aprofundada das possíveis causas dessa mudança do tipo do dispositivo de memória, a começar pela espessura e rugosidade das camadas ativas afim de verificar possíveis aglomerações de NPC, entre outras causas como a exposição à luz e a possibilidade da influência da água (já possivelmente presente como impureza residual na acetona) ou mesmo da umidade, no momento em que o nanocompósito entre em contato direto com o ar.

5.5 ESTUDO SOBRE A MUDANÇA NO TIPO DO DISPOSITIVO DE MEMÓRIA.

A fim de descobrir a possível explicação para a mudança do tipo de dispositivo de RnR para RR, estudamos a inserção de água nas suspensões, com e sem tempo de envelhecimento, além de estudar a exposição à luz no tempo do envelhecimento em luz ambiente, escuro e sob iluminação UV.

5.5.1 ESTUDO DE INSERÇÃO DE ÁGUA COM E SEM TEMPO DE ENVELHECIMENTO

O solvente utilizado no nanocompósito é a acetona. Sabe-se que a acetona é uma solução higroscópica, ou seja, tem a facilidade de absorver água do ambiente [102]. Algumas substâncias que possuem a característica higroscópica, além absorver água do ambiente ainda podem sofrer reações químicas, o que pode modificar suas propriedades.

Além disso o cianoacrilato, em contato com a umidade do ar, reage quimicamente e se polimeriza, o que resulta no endurecimento instantâneo. Sabemos que a acetona comercial usada neste trabalho tem 0,5% de água em sua composição. A combinação desses fatos talvez explique o aumento gradual da viscosidade do nanocompósito com o decorrer do tempo de envelhecimento [103].

Pensando nisso, resolvemos inserir certa quantidade de água no nanocompósito e analisar as propriedades elétricas do dispositivo com e sem envelhecimento de 24 h. Sendo os nanocompósitos armazenados em *vials*, o único momento possível em que haveria contato com o ar ambiente seria quando o frasco é aberto para a retirada de parte do nanocompósito, o que não leva um tempo maior que 10s.

Utilizamos a concentração escolhida de 1,5 mg de NPC, para 1 mL de acetona e 0,3 g de cianoacrilato, e acrescentamos uma gota de água da torneira (aproximadamente 0,02 g). A figura 32 mostra o gráfico em que comparamos dispositivos com e sem a inserção de água para 0 h (sem envelhecimento) e 24 h de envelhecimento.

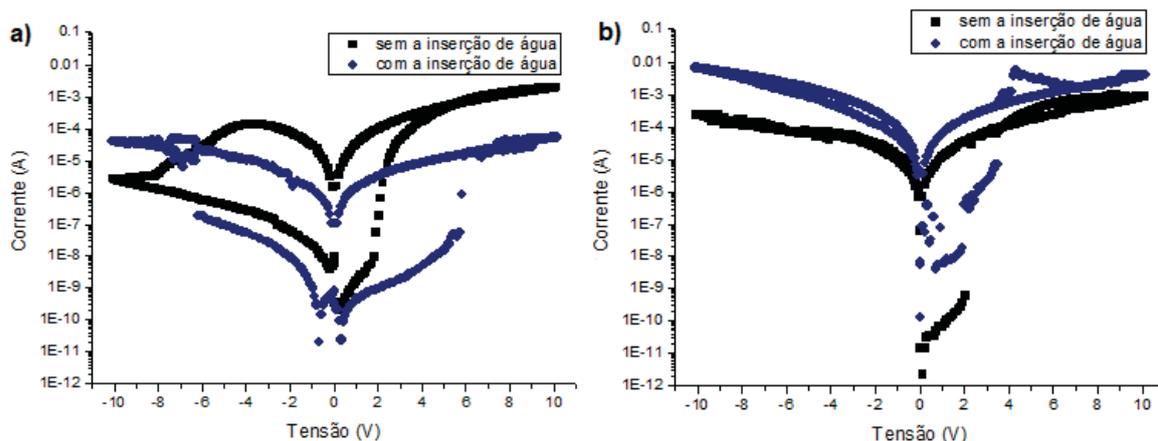


Figura 32: Curvas de $I \times V$ para os dispositivos sem e com inserção de água para os casos a) sem tempo de envelhecimento para o nanocompósito e b) com tempo de envelhecimento de 24h para o nanocompósito.

A figura 32 (a) mostra as curvas com e sem inserção de água e sem tempo de envelhecimento em ambos os casos. É nítido que as propriedades elétricas do dispositivo mudaram com a inserção de água, houve redução da razão I_{ON}/I_{OFF} e aumento da tensão de transição, comprovando que ocorreu alguma reação química. Contudo, apesar das mudanças notáveis, ainda assim os dispositivos apresentaram caráter RR, pois ao passar uma nova varredura de tensão mostrou a composição da mesma curva.

Na figura 32(b) temos também as curvas com e sem inserção de água, mas agora com 24 h de envelhecimento do nanocompósito. Assim como nas curvas sem tempo de envelhecimento, houve mudança nas propriedades elétricas, redução da razão I_{ON}/I_{OFF} e a tensão de transição permaneceu praticamente a mesma. Na passagem de uma nova varredura de tensão na curva com inserção de água há correntes elevadas, demonstrando a irreversibilidade da gravação, definido por um dispositivo tipo WORM, o que já foi definido antes da inserção de água.



Figura 33: Vial com nanocompósito e água após 24h de envelhecimento.

A figura 33 mostra a imagem do *vial* do nanocompósito com inserção de água após 24 h de tempo de envelhecimento. Conseguimos observar a aglomeração de NPC nas paredes internas do frasco, o que pode explicar a mudança nas medidas elétricas.

O intuito desse estudo era verificar uma possível explicação da diferença no tipo do dispositivo que foi modificado em relação ao tempo de envelhecimento. Os resultados demonstram o cuidado que deve ser tomado com a fabricação em relação ao contato com a umidade do ar, além de comprovar que a inserção da água não foi o fator da modificação do tipo do dispositivo de RR para WORM, uma vez que apesar da acetona possuir 0,5% de água, correspondente a 0,5 mg da suspensão, é muito inferior ao que foi inserido (0,02g), que demonstra que não é a umidade a responsável pela alteração no tipo de dispositivo com o envelhecimento.

5.5.2 ESTUDO EM RELAÇÃO À EXPOSIÇÃO À LUZ COM TEMPO DE ENVELHECIMENTO

Sabe-se que muitos materiais podem sofrer degradação quando submetidos a presença ou não de luz. Essa degradação conhecida como fotodegradação ou foto oxidação, pode limitar a eficiência dos dispositivos e modificar suas propriedades elétricas [104]. A acetona pode sofrer degradação quando submetida à luz [105], mas não sabemos se o mesmo ocorre para o cianoacrilato e as nanopartículas de Carbono, todos presentes no nosso nanocompósito.

Procurando ainda entender a mudança no tipo do dispositivo, testamos as propriedades elétricas dos dispositivos quando submetidos à luz ambiente, escuro, luz UV no processo de envelhecimento de 24h.

Seguimos o mesmo padrão de fabricação já escolhido anteriormente, para 3 amostras de nanocompósitos, 1 delas foi enrolada em fita isolante logo após a fabricação e guardada em uma caixa, e as outras duas deixadas em luz ambiente. Uma hora antes da deposição da camada ativa, umas das amostras deixadas em luz ambiente, foi submetida a 1 h de luz UV de lâmpada da marca Philips modelo F8 T5, com potência elétrica 8 W, tensão de 110V.

Logo em seguida, foi feito todo o processo de fabricação do dispositivo em si. Podemos observar as medidas elétricas realizadas na figura 34. No processo de fabricação padrão dos nanocompósitos eles ficam em luz ambiente.

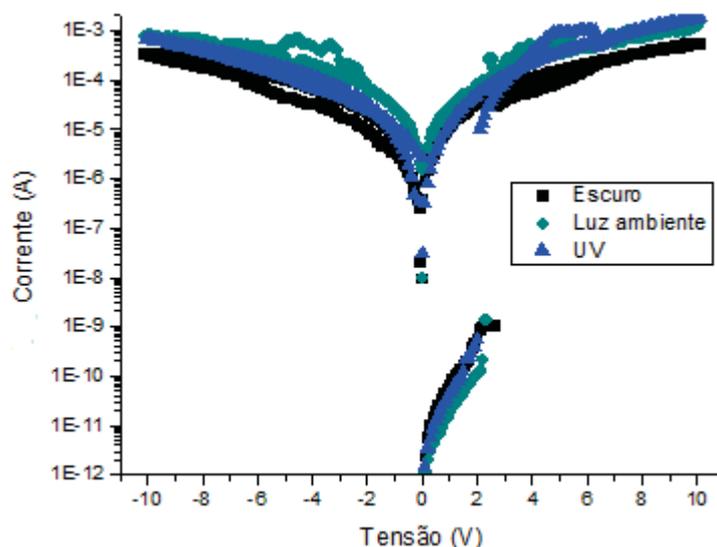


Figura 34: Médias das medidas de IxV de 8 dispositivos com envelhecimento de 24h do nanocompósito submetidos a escuro, luz ambiente e UV.

Podemos observar na figura 34, pequenas mudanças nos comportamentos elétricos quase imperceptíveis. Como o fato de que o dispositivo com nanocompósito deixado no escuro teve menor corrente elétrica no estado gravado, logo uma pequena diferença na razão I_{ON}/I_{OFF} . Todos tiveram tensão de transição de aproximadamente 2V.

Apesar das diferenças sutis, isso comprovou que a mudança no tipo do dispositivo de memória de RR para WORM não está na exposição à luz, uma vez que comparada a fabricação padrão as diferenças nas medidas elétricas não foram significativas a fim de explicar certa mudança.

5.5.3 ANÁLISE DO POSSÍVEL MECANISMO PARA EXPLICAR A MUDANÇA DA CONDUTIVIDADE DO MATERIAL E AS IMAGENS DE MEV

No dispositivo de memória com NPC e cianoacrilato, o tipo do dispositivo pode ser controlado pelo tempo de envelhecimento do nanocompósito. Antes de tentar chegar a alguma possível conclusão para a mudança envolvendo o tempo de

descanso, precisamos analisar as regiões das transições do estado de baixa condutividade para o estado de alta condutividade.

Fazendo um gráfico de $\log I \times \log V$ do dispositivo do tipo WORM, conseguimos observar as 4 regiões conforme o mecanismo SCLC, de corrente limitada por carga espacial [49-50], onde, no caso, as armadilhas do nosso dispositivo seriam formadas pelos defeitos no filme provocados pelas NPCs. Na figura 35 podemos notar que a região I tem coeficiente angular de 0,8, aproximadamente correspondente a uma dependência linear, $I \propto V$. Com o aumento da tensão, chegamos à região II, cujo coeficiente angular passa a ser agora 2,36, indicando a dependência aproximada $I \propto V^2$, ou seja, os portadores de cargas continuam a serem injetados e começam a preencher as armadilhas. Com uma tensão ainda maior, preenchendo todas as armadilhas (região III), ocorre a transição de I_{OFF} para I_{ON} . Na região IV, temos o coeficiente 2,08 demonstrando novamente a dependência $I \propto V^2$, onde todas as armadilhas estão cheias e demonstra o novo estado de condutividade. Entretanto continuando a varredura negativa de tensão o coeficiente angular tem uma caída para 1,6, mas a corrente permanece com valores elevados.

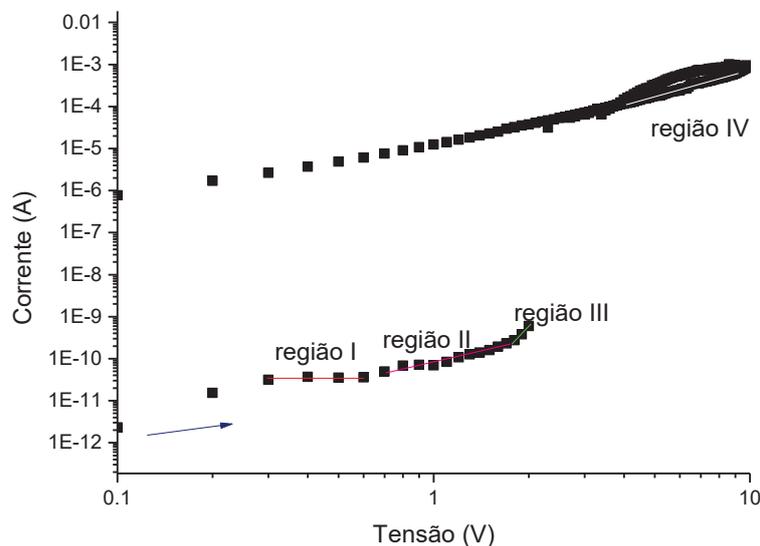


Figura 35: Curva $\log I \times \log V$ do dispositivo de memória Re do tipo WORM com 24h de envelhecimento do nanocompósito, onde a letra a corresponde ao coeficiente angular.

Fazendo o mesmo gráfico $\log I \times \log V$ do dispositivo de memória RR sem tempo de envelhecimento no nanocompósito podemos observar o mesmo comportamento das 4 regiões conforme o mecanismo de transporte limitado SCLC

preenchido por armadilhas. A figura 36 a) mostra as 4 regiões para a varredura de tensão positiva, região I com coeficiente angular 1,02, mostrando a dependência linear, região II com coeficiente 2,26, região III com transição e região IV com coeficiente de inclinação da reta de 2,42 demonstrando sua dependência com V^2 . Na figura 36 b) mostra a curva para a varredura de tensão negativa, seria o momento em que os portadores de carga saíam das armadilhas, voltando ao estado original do dispositivo, configurando assim a desgravação e conseqüentemente o tipo do dispositivo para regravável.

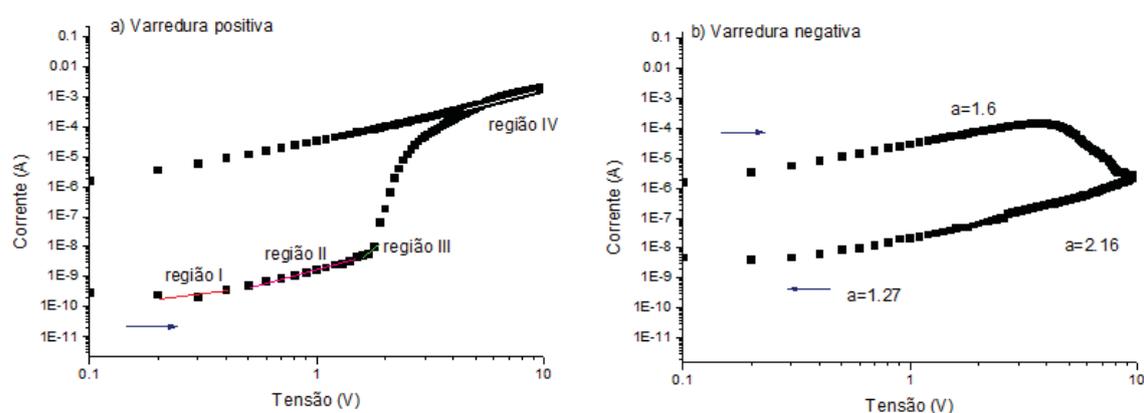


Figura 36: Curva $\log I \times \log V$ do dispositivo de memória Re do tipo regravável sem tempo de envelhecimento do nanocompósito. Em **a)** varredura de tensão positiva e em **b)** varredura de tensão negativa.

Pesquisas atuais com NTC demonstraram que a explicação para a mudança do tipo do dispositivo estaria no aumento da concentração de nanoestruturas, uma vez que esses NTC se comportam como armadilhas, quanto menor for a concentração de NTC maior será a separação entre as armadilhas o que acaba resultando em uma carga espacial perto do eletrodo, que dificultaria a retirada dos elétrons das armadilhas configurando o tipo WORM. Já com o aumento da concentração de NTC, seria menor a separação entre as armadilhas no filme, logo teríamos armadilhas perto dos eletrodos o que eliminariam a carga espacial, resultando na facilidade de retirada dos portadores de carga das armadilhas apenas na passagem de uma varredura de tensão negativa, e o dispositivo voltaria ao estado original, configurando o tipo regravável [6,7].

Nosso dispositivo não mostrou mudança em seu tipo quando aumentamos a concentração de NPC, mas sim em relação ao envelhecimento do nanocompósito.

Pelos estudos em nosso grupo de pesquisa com resina epóxi e nanoestruturas, ao esperar o tempo de envelhecimento, conseguimos nanocompósitos mais homogêneos, filme de camada ativa mais uniforme e com menor espessura [2-5], vale lembrar que o mesmo não aconteceu com o cianoacrilato que a formação de filmes só se fez possível até 24 h de envelhecimento do nanocompósito, o que com a resina seria de 5 dias.

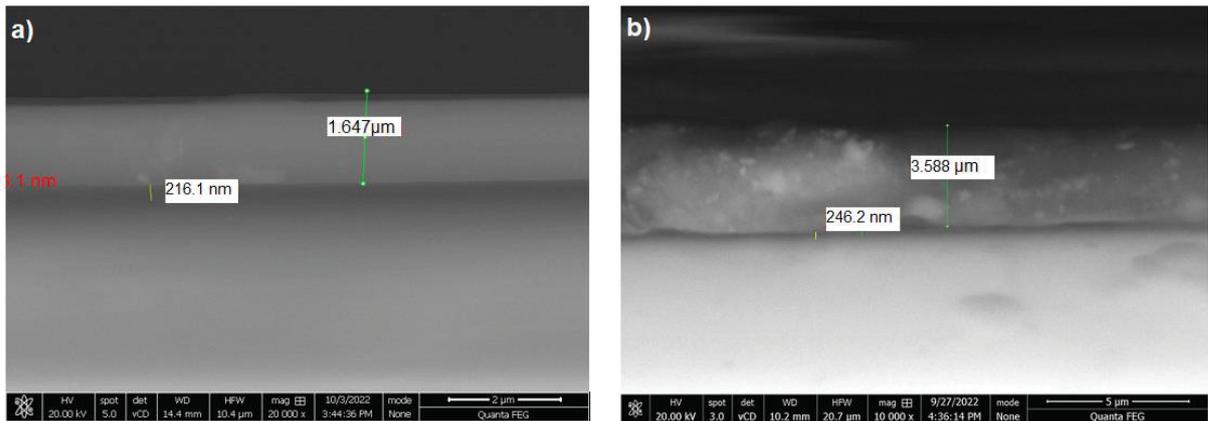


Figura 37: Imagens de MEV dos dispositivos de NPC: a) sem tempo de envelhecimento e b) com tempo de envelhecimento de 24h.

Observando a figura 37 a) temos o dispositivo de memória com a camada de alumínio com espessura de 216,1nm em cima do substrato de vidro e camada ativa de 1,647 μm acima da camada de alumínio, apesar da resolução maior o filme da camada ativa com 20.000x de magnitude, aparece mais homogêneo. Na figura 37 b) temos o dispositivo de memória com a camada de alumínio com espessura de 246,2nm e a camada ativa de 3,588 μm, podemos observar uma aglomeração maior nesse filme de camada ativa mesmo tendo uma resolução de imagem menor com 10.000x de magnitude.

Uma possível explicação estaria no fato de que os filmes de camada ativa feitos sem tempo de envelhecimento do nanocompósito teriam em sua estrutura as NPC mais espalhadas pelo filme que resultariam em mais armadilhas e menor espaço entre elas, levando ao dispositivo de memória RR. Já no caso dos filmes de camada ativa produzidos com o tempo de espera de 24 h do nanocompósito, como podemos observar nas imagens de MEV da figura 37, o aumento na espessura uma vez que houve o aumento da viscosidade do nanocompósito, a possível explicação estaria no agrupamento das NPC que levaria a menos armadilhas espalhadas nos filmes e maior distância entre elas, levando ao dispositivo de memória Re do tipo WORM.

5.6 ESTUDO DA ESTABILIDADE DOS DADOS REFERENTE A 20 CICLOS.

O intuito desse estudo é verificar a estabilidade do dispositivo com mais de um ciclo. O ideal é que a curva se mantenha praticamente a mesma para concretizar a estabilidade da amostra, esse estudo foi realizado em várias pesquisas [1,3,52,106].

Um dispositivo de cada amostra, sem tempo e com tempo de 24h de envelhecimento, foi submetido a 20 ciclos seguidos, com varredura de tensão de 0 a 10V, de 10V a -10V e -10V até 0V. Cada ciclo levou em média 106 s, 1 min e 46 s, logo os 20 ciclos levaram um pouco mais de 35 minutos.

A figura 38 mostra a estabilidade dos dados em relação a esses 20 ciclos para cada caso.

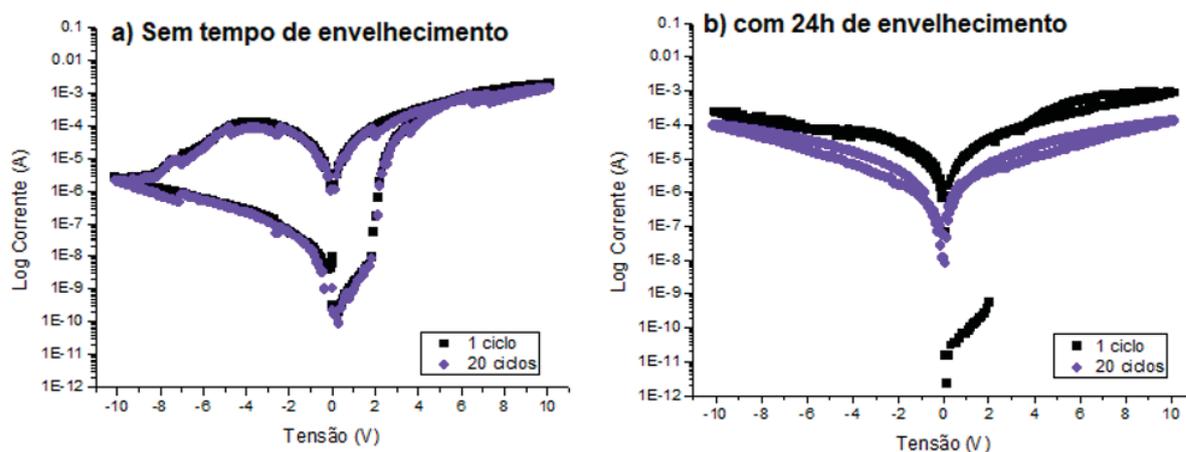


Figura 38: Imagens das curvas IxV para 1 e 20 ciclos dos dispositivos de memória: a) sem tempo de envelhecimento, b) com tempo de envelhecimento de 24h.

Podemos observar na figura 38 a) os valores de corrente variaram muito pouco depois de 20 ciclos em relação ao primeiro, apesar da diferença na curva depois de 20 ciclos, os valores de correntes permaneceram praticamente os mesmos. Já no caso do dispositivo com 24h de envelhecimento referente a figura 38 b), conseguimos notar um decaimento da corrente no estado ligado após 20 ciclos indicando uma estabilidade não muito boa dos dados nesse caso. O ideal para dispositivos de memória que as correntes variem muito pouco, com a passagem de mais ciclos, o que determina a sua durabilidade em relação ao uso prolongado do dispositivo.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

Os dispositivos de memória orgânica oferecem simplicidade na sua fabricação e são feitos de materiais resistivos que apresentam mudança em sua condutividade. O problema da resina epóxi era o seu longo processo de preparo, com tempo de espera de 5 dias mais o tempo de cura em estufa de algumas horas. O intuito então era conseguir reduzir esses dois parâmetros já que as medidas elétricas com V_T de 3,0 V e I_{ON}/I_{OFF} de 10^7 foram consideradas excelentes quando comparadas com as pesquisas da área.

Para reduzir esses parâmetros pensou-se, para este trabalho, em utilizar a “super cola”, denominação popular do cianoacrilato, que em teoria tem a mesma funcionalidade da resina epóxi. Contudo, essa simples mudança, nos mostrou parâmetros totalmente distintos da resina epóxi, o que tornou o estudo ainda mais desafiador. Em paralelo tentamos novamente usar as NPM para conseguir dispositivos de memória do tipo RR que, apesar dos esforços, não trouxe os resultados que esperados.

Curioso foi que a mudança do polímero da camada ativa para o cianoacrilato, revelou o dispositivo de memória que se buscava utilizando as NPM, só que agora com as NPC. No nosso estudo conseguimos ter os dois subtipos de dispositivo: RnR (WORM) e RR controlando apenas o tempo de envelhecimento do nanocompósito. Os estudos revelaram que as melhores concentrações para o dispositivo são 0,3 g de cianoacrilato para 1,0 mL de acetona e 1,5 mg de NPC. As medidas elétricas revelaram razão I_{ON}/I_{OFF} da ordem de 10^4 e 10^5 para os dispositivos RR e RnR, respectivamente, ambos com V_T de 2,0 V. A memória RR se revelou mais estável após 20 ciclos.

Contudo, quando comparamos as razões I_{ON}/I_{OFF} do dispositivo WORM de NPC de resina epóxi com o de cianoacrilato, temos uma diferença de 10^2 . Ainda não se sabe ao certo o motivo da mudança do subtipo do dispositivo, entretanto, sabemos não estar relacionado à exposição à luz ou à presença de água.

O encapsulamento ainda é melhor com resina epóxi, pois ao usar o cianoacrilato na camada de encapsulamento verificou-se a degradação da camada ativa, reduzindo assim os parâmetros das medidas elétricas, o que nos leva à

consideração da impossibilidade da sobreposição de camadas em um dispositivo multicamada, o que é possível com a resina epóxi.

Por fim, o trabalho se mostrou bem sucedido no que diz respeito à dispositivos de memória RnR e do tipo RR, com NPC e cianoacrilato, reduzindo o tempo de envelhecimento do nanocompósito para 24 h e conseqüentemente o tempo de fabricação total.

TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a degradação da camada ativa e a estabilidade dos dados quando submetida a diferentes temperaturas.
- Analisar a estabilidade dos dados gravados ou não com o passar do tempo.
- Estudar o tempo e a tensão de gravação/apagamento dos dispositivos de NPC e cianoacrilato.
- Analisar as outras possíveis causas para a mudança do subtipo do dispositivo, a fim de descobrir o mecanismo de comutação resistiva.
- Avaliar as possibilidades de aplicação dos materiais estudados na indústria de prototipagem (miniaturização, desempenho, eficiência).

REFERÊNCIAS

1. Machado W. S., “Memórias orgânicas baseadas em esferas de carbono e transistores de efeito de campo orgânicos de baixa tensão de operação” (Tese de Doutorado em Física, Universidade Federal do Paraná, 2011).
2. Hattenhauer I., “Produção de memórias orgânicas do tipo “WORM” com nanocompósitos de epóxi e nanoesferas de carbono: proposta da técnica “ALL WITH ONE” (AW1) (Tese de Doutorado em Física, Universidade Federal do Paraná, 2016).
3. Hattenhauer I., Radomski F.A.D., Duarte C. A., Mamo M. A., “Epoxy resin in organic WORM memories: from capsuling to the active layer”. *Organic Electronics*, vol. 34 p. 57-66, 2016.
4. Toppel A., “Desenvolvimento de memórias orgânicas com base em resina epóxi em mono e multicamada”, (Tese de Mestrado em Física, Universidade Federal do Paraná, 2018).
5. Toppel, A., Duarte, C. de A., Mamo, M. A., “Organic WORM memory with carbon nanoparticle/epoxy active layer”, *Applied Physics A-Materials Science e Processing*, v. 125, p. 2-1-2-8, 2019
6. Liu G., Ling Q.-D., Teo E. Y. H. Zhu C.-X., Chan D. S.-H., Neoh K.-G., Kang E.-T, “Electrical Conductance Tuning and Bistable Switching in Poly(Nvinylcarbazole)- Carbon Nanotube Composite Films”, *Acsnano*, vol. 3 p.1929-1937,2009.
7. ChandraKishorea S., Pandurangan A., “Facile synthesis of carbon nanotubes and their use in the fabrication of resistive switching memory devices”, *The Royal Society of Chemistry*, vol. 4, p. 9904-9911, 2014.
8. Santos R. P., “História da programação: onde tudo começou!”- [http://www.techtudo.com.br/platb/desenvolvimento/2011/06/20/historia-da-programacao-como-tudo-comecou/\[08/08/22\]](http://www.techtudo.com.br/platb/desenvolvimento/2011/06/20/historia-da-programacao-como-tudo-comecou/[08/08/22]).
9. Braga R., “História do Armazenamento” [https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/3248618/mod_resource/content/1/Aula%204-HistoriaDoArmazenamento.pdf/\[08/08/22\]](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/3248618/mod_resource/content/1/Aula%204-HistoriaDoArmazenamento.pdf/[08/08/22]).

10. Filho N. E.S., Gazola J. P., Oliveira A. H., Astrath N. G. C., “Princípios de gravação magnética e registro de som em fios”, Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 41, nº 2, e20180165 (2019).
11. Smith O., “Some Possible Forms of Phonograph”, Electrical World, vol1, p.116 (1888).
12. Calvacanti N., “Saiba mais sobre a história do armazenamento de dados.”- [https://www.fabricainfo.com/wp-content/uploads/2018/02/maquina-tabuladora-hollerith.jpg/\[08/08/22\].7](https://www.fabricainfo.com/wp-content/uploads/2018/02/maquina-tabuladora-hollerith.jpg/[08/08/22].7)
13. Silva C. S. A., “Há 50 anos era lançado o primeiro HD.” [https://www.codigofonte.com.br/noticias/ha-50-anos-era-lancado-o-primeiro-hd/ \[08/08/22\].](https://www.codigofonte.com.br/noticias/ha-50-anos-era-lancado-o-primeiro-hd/[08/08/22].)
14. Almeida S., “SanDisk revela o pendrive com maior armazenamento do mundo - 4TB!”- [https://mundoconectado.com.br/noticias/v/8013/sandisk-revela-o-pendrive-com-maior-armazenamento-do-mundo-4tb/ \[08/08/22\].](https://mundoconectado.com.br/noticias/v/8013/sandisk-revela-o-pendrive-com-maior-armazenamento-do-mundo-4tb/[08/08/22].)
15. Júnior B. G. S., “Conceitos de dispositivos de armazenamento”, 2014. [http://www.criandobits.com.br/hardware/h_conceitos-disp-armazenamento.php/ \[05/02/20\].](http://www.criandobits.com.br/hardware/h_conceitos-disp-armazenamento.php/[05/02/20].)
16. Ling Q. D., Liaw D. J., Zhu C., Chan D. S. H., Kang E. T., and Neoh K. G., “Polymer electronic memories: Materials, devices and mechanisms,” Prog. Polym. Sci., vol. 33, p. 917–978, 2008.
17. Moller S., Perlov C., Jackson W., Taussig C., Forrest SR., “A polymer/semiconductor write-once read-many-times memory.” Natur, vol 9, p. 426, 2008.
18. Ouyang J., Chu CW, Szmanda CR, Ma LP, Yang Y.” Programmable polymer thin film and non-volatile memory device”. Nat Mater, vol. 3, p. 918, 2004.
19. Ling Q. D., Song Y., Lim S. L., Teo E. Y. H, Tan Y. P., Zhu C.X., et al. “A dynamic random access memory based on a conjugated copolymer containing electron-donor and -acceptor moieties.” Angew Chem Int, vol. 51, p. 2947, 2006.
20. Cappelletti P., Golla C., Olivo P., Zanoni E., Livro: “Flash Memories.”, 2013.
21. Arimoto, Y., Ishiwara H., “Current Status of Ferroelectric Random-Access Memory”. MRS Bulletin, vol. 29(11), p. 823–828, 2004.
22. Masui S., Yokozeki W., Oura M., Ninomiya T., Mukaida K., Takayama Y., Teramoto T., “Design and applications of ferroelectric nonvolatile SRAM and flip-

- flop with unlimited read/program cycles and stable recall”, in Proc. IEEE Custom Integrated Circuits Conf.(Institute of Electrical and Electronics Engineers, Piscataway, NJ, p. 403-406,2003.
23. Kohlstedt H., Mustafa Y., Gerber A., Petraru A., Fitsilis M., Meyer R., Waser R.,” Current status and challenges of ferroelectric memory devices.” Microelectronic Engineering, vol. 80, p.296–304, 2005.
 24. “Static random-access memory” -https://en.wikipedia.org/wiki/Static_random-access_memory- 08/08/22.
 25. Borucki, L., Schindlbeck G., Slayman C., "Comparison of Accelerated DRAM Soft Error Rates Measured at Component and System Level", 46th Annual International Reliability Physics Symposium, Phoenix, p. 482–487,2008.
 26. Mielke, N. R., “New EPROM Data-Loss Mechanisms”, 21st International Reliability Physics Symposium, 1983.
 27. “EEPROM”-<https://pt.wikipedia.org/wiki/EEPROM>-08/08/22.
 28. Sliva P.O., Dir G., Griffiths C., “Bistable switching and memory devices.” J Non-Cryst Solids vol.2, p.316, 1970.
 29. Carchano H., Lacoste R., Segui Y.” Bistable electrical switching in polymer thin films. “,Appl Phys Lett, vol. 19, p.414–415, 1971.
 30. Pender L.F., Fleming R.J., “Memory switching in glow discharge polymerized thin films.” J Appl Phys vol. 46, p.3426–3431,1971.
 31. Segui Y., Ai B., Carchano H., “Switching in polystyrene films: transition from on to off state.” J Appl Phys, vol.47, p.140–143,1976.
 32. Sulzbach M. C., “Síntese de memórias resistivas de TiO₂ e caracterização por feixe de íons.” (Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul,2017).
 33. Bez R., “Chalcogenide PCM: a memory technology for next decade.” IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), p.89-92,2009
 34. Ielmini D., Lavizzari S., Sharma D., Lacaita A. L., “Physical interpretation, modeling and impact on phase change memory (PCM) reliability of resistance drift due to chalcogenide structural relaxation” IEEE International Electron Devices Meeting, p. 939-942, 2007.
 35. Lee T., Chen Y., “Organic resistive nonvolatile memory materials”, Materials Research Society, vol. 37, p. 144-149, 2012.

36. Simmons J. G., Verderber R.R., “New conduction and reversible memory phenomena in thin insulating films”, *Proc. R. Soc. A*, vol. 301, p. 77–102, 1967.
37. Sliva P.O., Dir G., Griffiths C., “Semiconductors: Preparation, Crystal Growth, and Selected Properties.”, *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 2, p.316–333, 1970.
38. Liu X., Ji Z., Liu M., Shang L., Li D., Dai Y., “Advancements in organic nonvolatile memory devices.”, *Chin. Sci. Bull.*, vol. 56, p.3178–3190, 2011.
39. Lai Y. S., Tu C. H., Kwong D. L., Chen J. S., “Bistable resistance switching of poly(N-vinylcarbazole) films for nonvolatile memory applications.”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, p.122101, 2005.
40. Son D., Kim J., Park D., Choi W. K., Li F., Ham J. H., Kim T.W., “Nonvolatile flexible organic bistable devices fabricated utilizing CdSe/ZnS nanoparticles embedded in a conducting poly N-vinylcarbazole polymer layer.” *Nanotechnology*, vol.19, p. 1–5, 2008.
41. Ouyang J., Chu C. W., Szmanda C. R., Ma L., Yang Y., “Programmable polymer thin film and nonvolatile memory device.”, *Nat. Mater*, vol.3, p.918–922, 2004.
42. Cho B., Kim T.W., Choe M., Wang G., Song S., Lee T., “Unipolar nonvolatile memory devices with composites of poly(9-vinylcarbazole) and titanium dioxide nanoparticles.”, *Org. Electron.*, vol.10, p.473–477, 2009.
43. Ouyang J., Yang Y., “Polymer: metal nanoparticle devices with electrode-sensitive bipolar resistive switchings and their application as nonvolatile memory devices.”, *Appl. Phys. Lett.*, vol.96, p. 063506, 2010.
44. Han S.T., Zhou Y., Roy V.A.L., “Towards the development of flexible non-volatile memories”, *Adv. Mater.*, vol. 25, p. 5425–5449, 2013.
45. Lin W. P., Liu S.J., Gong T., Zhao Q., Huang W., “Polymer-Based Resistive Memory Materials and Devices.”, *Adv. Mater.*, vol. 26, p.570–606, 2014.
46. Prakash A., Ouyang J., Lin J.-L., Yang, Y., “Polymer memory device based on conjugated polymer and gold nanoparticles.” *Journal of Applied Physics*, vol.100(5), p.054309, 2006.
47. Lin H. T., Pei Z., Chan Y. L., “Carrier Transport Mechanism in a Nanoparticle-Incorporated Organic Bistable Memory Device”, *IEEE Electron Device Letters*, vol. 28(7), p. 569–571, 2007.
48. Ling Q.-D., Lim S.-L., Song Y., Zhu C.-X., Chan D. S.-H., Kang E.-T., Neoh K.-G. “Nonvolatile Polymer Memory Device Based on Bistable Electrical Switching

in a Thin Film of Poly(N-vinylcarbazole) with Covalently Bonded C₆₀” *Langmuir*, vol. 23, p. 312–319, 2007.

49. Woellner C. F., “Modelo generalizado de corrente limitada por carga espacial e suas aplicações para sistemas orgânicos desordenados.” (Tese de doutorado em Física, Universidade Federal do Paraná, 2010).
50. Kao, K.C., Hwang, W., “*Electrical Transport in Solids*”, Pergamon, Oxford, vol. 14, p. 144-189, 1981.
51. Chen J.Y., Hsin C.L., Huang C.W., Chiu C. H., Huang Y.T., Lin S.J., Wu W. W. and Chen L. J., “Dynamic Evolution of Conducting Nanofilament in Resistive Switching Memories”, *Nano Letters*, vol.13 (8), p. 3671–3677, 2013.
52. Russo P., Xiao M., Zhou N. Y., “ Carbon Nanowalls: a New Material for Resistive Switching Memory Device”, *Carbon Journal*, vol.120, p.54-62, 2017.
53. Hickmott T.W., “Low-frequency negative resistance in thin anodic oxide films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 9, p. 2669–2682, 1962.
54. Gibbons J., Beadle W., “Switching properties of thin Nio films,” *Solid-State Electron.*, vol. 7, no. 11, p. 785–790, 1964.
55. Chen A., Haddad S., Wu Y. C., Fang T.N., Lan Z., Avanzino S., Taguchi M., “Non-volatile resistive switching for advanced memory applications.” *IEEE International Electron Devices Meeting, IEDM Technical Digest.*, 2005.
56. Lin W.-P., Liu S.-J., Gong T., Zhao Q., Huang, W., “Polymer-Based Resistive Memory Materials and Devices.” *Advanced Materials*, vol. 26(4), p. 570–606, 2013.
57. Cho S. J., Ouyang J., “Attachment of Platinum Nanoparticles to Substrates by Coating and Polyol Reduction of A Platinum Precursor.”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115(17), p. 8519–8526, 2011.
58. Mark J.E., *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2nd ed. Springer, 2007.
59. Hensch H.K., Smith W.R., “Switching in organic polymer films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 24, p. 589, 1974.
60. Zherebov A.Y., Lachinov A. N., Genoe J., Tameev A. R., and Vannikov A.V., “Bistable electronic switching in poly(arylenephthalides),” *Tech. Phys. Lett.*, vol. 34, p. 475–478, 2008.
61. Majumdar H.S., Bolognesi A., Pal A.J., “Switching and memory devices based on a polythiophene derivative for data-storage applications,” *Synth. Met.*, vol. 140, p. 203–206, 2004.

62. Mamo M. A., Machado W. S., Otterlo W. A. L. V., Coville N. J., Hümmelgen I. A., "Simple write-once-read-many-times memory device based on a carbon sphere-poly(vinylphenol) composite," *Org. Electron.*, vol. 11, p. 1858–1863, 2010.
63. Machado W.S., Mamo M. A., Coville N.J., Hümmelgen I. A., "The OFF to ON switching time and ON state consolidation in write-once-read-many-times memory devices based on doped and undoped carbon-sphere/polymer composites," *Thin Solid Films*, vol. 520, p. 4427–4431, 2012.
64. Pradhan B., Batabyal S. K., Pal A. J., "Electrical bistability and memory phenomenon in carbon nanotube-conjugated polymer matrixes.", *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, p. 8274–8277, 2006.
65. Liu G., Ling Q., Yeow E., Teo H., Zhu C., Chan D. S., and Neoh K., "Electrical Conductance Tuning and Bistable Switching in Poly(N-vinylcarbazole)-Carbon Nanotube Composite Films," *ACSNANO*, vol. 3, p. 1929–1937, 2009.
66. Zhang Q., Pan J., Yi X., Li L., Shang S., "Nonvolatile memory devices based on electrical conductance tuning in poly(N-vinylcarbazole)-graphene composites," *Org. Electron.*, vol. 13, p. 1289–1295, 2012.
67. Lin H. T., Pei Z., Chen J.R., Hwang G.W., Fan J. F., Chan Y. J., "A New Nonvolatile Bistable Polymer-Nanoparticle Memory Device.", *IEEE Electron Device Letters*, vol.28(11), p. 951–953, 2007.
68. Kim W. T., Jung J. H., Kim T. W., Son D. I., "Current bistability and carrier transport mechanisms of organic bistable devices based on hybrid Ag nanoparticle-polymethyl methacrylate polymer nanocomposites.", *Applied Physics Letters*, vol. 96(25), p. 253301, 2010.
69. Son D. I., Park D. H., Kim J. B., Choi J.-W., Kim T. W., Angadi B., Choi W. K., "Bistable Organic Memory Device with Gold Nanoparticles Embedded in a Conducting Poly(N-vinylcarbazole) Colloids Hybrid.", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol.115(5), p. 2341–2348, 2010.
70. Gao S., Song C., Chen C., Zeng F., Pan, F. "Dynamic Processes of Resistive Switching in Metallic Filament-Based Organic Memory Devices.", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116(33), p. 17955–17959, 2012.
71. Zhang Q., Pan J., Yi X., Li L., Shang S., "Nonvolatile memory devices based on electrical conductance tuning in poly(N-vinylcarbazole)-graphene composites," *Org. Electron.*, vol. 13, p. 1289–1295, 2012.

72. Sarkar P. K., Bhattacharjee S., Prajapat M., Roy A., "Incorporation of SnO₂ nanoparticles in PMMA for performance enhancement of a transparent organic resistive memory device.", RSC Advances, vol. 5(128), p.105661–105667, 2015.
73. Schmidt G., Malwitz M. M. "Properties of polymer–nanoparticle composites.", Current Opinion in Colloid & Interface Science, vol. 8(1), p. 103–108, 2003.
74. May C., Epoxy Resins: Chemistry and Technology, 1988.
75. Edwards H. G. M., Day J. S., "Fourier transform Raman spectroscopic studies of the curing of cyanoacrylate glue." Journal of Raman Spectroscopy, vol.35(7), p.555–560, 2004.
76. Safoula G., Napo K., Bern J.C., Touihri S., Alimi K., "Electrical conductivity of halogen doped poly- (N -vinylcarbazole) thin Films," Eur. Polym. J., vol. 37, p. 843–849, 2001.
77. Pereira A. C., Santos E. R. M., Jesus A. A., Medeiros A. M., Souza E.M.B.D., Passos I.S., Oliveira J.A., "Estudo da solubilidade do Poliestireno PS e da Policaprolactona PCL em diferentes solventes orgânicos.", 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016.
78. Kumar J., Singh R.K., Kumar V., Rastogi R. C., Singh R., "Self-assembly of SWCNT in P3HT matrix," Diam. Relat. Mater., vol. 16, p. 446–453, 2007.
79. Tekbond, "Supercola"[https://www.cec.com.br/images/ProductFiles/FISPQ%20001-%20Super%20cola%20rev.05.12.pdf/\[17/08/22\]](https://www.cec.com.br/images/ProductFiles/FISPQ%20001-%20Super%20cola%20rev.05.12.pdf/[17/08/22]).
80. Tang L.C., Wan Y. J., Peng K., Pei Y.B., Wu L.B., Chen L.M., Shu L. J., Jiang J. X., Lai G. Q., "Fracture toughness and electrical conductivity of epoxy composites filled with carbon nanotubes and spherical particles," Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., vol. 45, p. 95–101, 2013
81. Klenovich O. N., Vetrova A. M., "Filled cyanoacrylate adhesive compositions.", Polymer Science Series C, vol. 49(1), p.50–51, 2007.
82. Crosby A. J., Lee J., "Polymer Nanocomposites: The "Nano" Effect on Mechanical Properties.", Polymer Reviews, vol. 47(2), p. 217–229, 2007.
83. Geng Y., Liu M. Y., Li J., Shi X. M., Kim J. K., "Effects of surfactant treatment on mechanical and electrical properties of CNT/epoxy nanocomposites." Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 39(12),p. 1876–1883, 2008.

84. Mason T.J., "Ultrasound in synthetic organic chemistry," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 26, p. 443–451, 2000.
85. Dias J. H., "Síntese e caracterização de nanopartículas de carbono" (Monografia do curso de bacharel em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015).
86. S. C. "Epóxi", <http://www.silaex.com.br/epoxi.htm/> [18/08/2022].
87. Catalani A. and Bonicelli M. G., "Kinetics of the curing reaction of a diglycidyl ether of bisphenol A with a modified polyamine," *Thermochim. Acta*, vol. 438, p. 126–129, 2005.
88. Junior S. V. C., *Ciência dos polimeros*, 2ª edição. São Paulo, 2006.
89. Risi C. L. S., Hattenhauer I., Ramos A., Coelho L. A. F., and Pezzin S. H., "A contribution from dielectric analysis to the study of the formation of multi-wall carbon nanotubes percolated networks in epoxy resin under an electric field," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 160, p. 289–295, 2015.
90. Hattenhauer I., Tambosi P. P., Duarte C. A., Coelho L. A. F., Ramos A., and Pezzin S. H., "Impact of Electric Field Application During Curing on EpoxyCarbon Nanotube Nanocomposite Electrical Conductivity," *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 25, p. 627–634, 2014.
91. Andrade P. B. M., "Cianoacrilato C₅H₅NO₂"., - http://qnint.s bq.org.br/qni/popup_visualizarMolecula.php?id=jlonSmyMYgfu06ut9MZeTSssUYpEW0qgfY1cO_TWb6j06sxmZYvSAm2BPXckcveYejT5Ka7oUCVBqez5Z3z4kw- 18/08/2022.
92. Henkel Ltda., "Ficha de Informações do de Segurança de Produto Químico." [https://mysds.henkel.com/SAP_GATEWAY/odata/SAP/YPSSWH_DOO_SRV/DocContentSet\(Appid=%27YPSSW_SDSUA%27,Matnr=%2700000000002078885%27,Matnrcomp=%27%27,Subid=%27000000383159%27,Subidcomp=%27%27,Sbgvid=%27MSDS_UA_BR%27,Laiso=%27PT%27\)/DocContentData/\\$value-](https://mysds.henkel.com/SAP_GATEWAY/odata/SAP/YPSSWH_DOO_SRV/DocContentSet(Appid=%27YPSSW_SDSUA%27,Matnr=%2700000000002078885%27,Matnrcomp=%27%27,Subid=%27000000383159%27,Subidcomp=%27%27,Sbgvid=%27MSDS_UA_BR%27,Laiso=%27PT%27)/DocContentData/$value-) 18/08/2022.
93. Simonova G., Rickard C. M., Dunster K. R., Smyth D. J., D. Mcmillan D., Fraser J. F., "Cyanoacrylate tissue adhesives – effective securement technique for intravascular catheters: in vitro testing of safety and feasibility.", *Anaesthesia and Intensive Care*, vol. 40, N. 3, 2012.

- 94.** Leggat, P. A., Smith, D. R., & Kedjarune, U., “Surgical Applications of Cyanoacrylate Adhesives: A Review of Toxicity.” *Journal of Surgery*, vol. 77(4), p. 209–213, 2017.
- 95.** Afinko S.A “Microscopia Eletrônica de Varredura”., <https://afinkopolimeros.com.br/o-que-e-microscopia-eletronica-mev/-05/10/2022>.
- 96.** B. A. Dedavid, C. I. Gomes, and G. Machado, MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. 2007.
- 97.** Bruker N. S. B., “ DektakXT stylus profiler user manual”, 2011.
- 98.** Boudrioua A., Chakaroun M., Fischer A., “An Introduction to Organic Lasers”, cap.2, vol 1, p. 49-93, 2016.
- 99.** Rosa R. G. T., Duarte C. A., Schreiner H. W., Filho N. P. M., Junior A. G. B., Barison A., Ocampos F. M. M., “Structural, morphological and optical properties of Bi NPs obtained by laser ablation and their selective detection of L-cysteine”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, pp. 368-373,2014.
- 100.** S. Dölle, B. D. Lechner, J. H. Park, S. Schymura, J. P. F. Lagerwall, and G. Scalia, “Utilizing the Krafft phenomenon to generate ideal micelle-free surfactant-stabilized nanoparticle suspensions,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, no. 13, pp. 3254–3257, 2012.
- 101.** Kim T. W., Yang Y., Li F., Kwan W. L., “Electrical memory devices based on inorganic/organic nanocomposites”, *NPG Asia Materials*, vol.4, e18, pp. 1884-4057, 2012.
- 102.** Labsynth, “Ficha de informações de segurança de produtos químicos: Acetona”, <https://sites.ifi.unicamp.br/lamult/files/2018/04/FISPQ-Acetona.pdf-05/10/2022>.
- 103.** Cetesp, “Ficha de informações de segurança de produtos químicos: Acetona”,https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=acetona-05/10/2022.
- 104.** PUCRIO, “Fotodegradação de Compostos Orgânicos”, https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/10657/10657_8.PDF-05/10/2022.

- 105.** Cetesb, “Ficha de Informação Toxicológica”, <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wpcontent/uploads/sites/24/2020/07/Acetona.pdf-05/10/2022>.
- 106.** Pan F., Chen C., Wang Z.-S., Yang Y.-C., Yang J., Zeng F., “Nonvolatile resistive switching memories-characteristics, mechanisms and challenges”, *Progress in Nature Science: Materials Internacional*, vol.20, pp. 1-15, 2010.

ANEXOS

Na sequência é apresentada a produção bibliográfica referente a esta Tese.



Organic WORM memory with carbon nanoparticle/epoxy active layer

Andressa Toppel¹ · Celso de Araujo Duarte^{1,2} · Messai Adenew Mamo^{3,4}

Received: 11 September 2018 / Accepted: 28 November 2018
 © Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

Abstract

Following the “All With One (AW1)” technology proposed in our earlier work, the present study is focused on the production and the characterization of write once read many (WORM) memory devices with a carbon nanoparticle/epoxy resin nanocomposite, where the main advantage stands on the ease of production of the nanostructured phase. The results revealed that short 100-ns, low-voltage (5.0-V) electric pulses are enough to record a bit, and the bit one to bit zero current state ratio I_{ON}/I_{OFF} reaches 10^7 .

1 Introduction

The advance of organic electronics provided new alternative possibilities for data storage devices. A class of such devices is the write once read many (WORM) devices, where binary information is stored once and is readable an undefined number of times, due to the nonvolatile character of the data storage.

In the class of resistive memory devices, the central key is the electrical bistability of the active layer: being intrinsically insulating (highly resistive), a threshold electric field pulse of duration t_T provided by a minimum threshold voltage V_T promotes a change in the active layer, changing its physical properties and leaving it to a conductive state (low resistivity). The bit zero “0” is attributed to the state of high resistivity, while the bit one “1” is attributed to the state of low resistivity.

In practice, a memory device is characterized by a set of characteristic parameters. The main merit figures are the threshold write voltage V_T (the minimum voltage necessary

for writing the bit one), the write time t_T (the minimum time during which V_T must be applied to do the recording of the bit one), and the ratio between the bit one (I_{ON}) and the bit zero (I_{OFF}) currents, I_{ON}/I_{OFF} .

Quite a number of studies have reported on composite or single-phase organic WORM memories [1–9]. These works report the values of V_T ranging between 0.1 and 5.0 V, with I_{ON}/I_{OFF} ratios ranging from 10^2 to 10^7 , and write time t_T between 100 ns and 2 μ s, with film thickness varying from 50 nm to 450 nm. In the case of composites, the reinforcement phase concentration varies from 0.0005% to 33%. There are also very recent works in the last 2 years, revealing the relevance of the subject. For example, Zhang et al. in their study reported a donor–acceptor structure-conjugated copolymer for a flexible memory, with the switch-on voltage of 1.4 V and I_{ON}/I_{OFF} ratio above 10^4 [10]. Shi et al. reported transparent multifunctional memory array that exhibits non-volatile and volatile multifunctional memory effects, with I_{ON}/I_{OFF} ratios of 10^4 and 10^2 for the nonvolatile and volatile modes, respectively [11].

Yet in 2018, Chaudhary et al. reported the resistive switching and nonvolatile memory effect in poly(3-hexylthiophene) carbon nanotube composite films [12]. They verified a nonvolatile behavior with set voltage of ~ 1.8 V and I_{ON}/I_{OFF} ratio above 10^2 , and data retention for $>10^3$ s. Also, Sun et al. [13] reported nonvolatile ternary memory devices fabricated with ZnO nanoparticles/polymer blends sandwiched with ITO/composite polymer/Al that exhibited three very interesting resistance states, the two lower conductivity ones with typical semiconductor characteristics and the higher one with metallic characteristics, confirmed by temperature-dependent measurements, that could be used

✉ Celso de Araujo Duarte
 celso@fisica.ufpr.br

¹ Programa de Pós-Graduação em Física Universidade Federal do Paraná, CP 19044, 81531-990 Curitiba, PR, Brazil

² Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, CP 19044, 81531-990 Curitiba, PR, Brazil

³ Department of Applied Chemistry, University of Johannesburg, Doornfontein, PO Box 17011, Johannesburg 2028, South Africa

⁴ DST-NRF Centre of Excellence in Strong Materials (CoE-SM), Johannesburg, South Africa



Stacked Multilayer Organic WORM Memory with Epoxy Resin and Carbon Nanospheres

ANDRESSA TOPPEL,¹ CELSO DE ARAUJO DUARTE ,^{2,4}
and MESSAI ADENEW MAMO³

1.—Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Paraná, CP 19044, Curitiba, PR 81531-990, Brazil. 2.—Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, CP 19044, Curitiba, PR 81531-990, Brazil. 3.—Department of Chemical Sciences, University of Johannesburg, PO Box 17011, Doornfontein, Johannesburg 2028, South Africa. 4.—e-mail: celso@fisica.ufpr.br

The present work reports the fabrication and results of performance tests in a stacked multilayer (three stacked active layers) setup, write once read many times organic memory devices, where the active material is a carbon nanospheres–epoxy resin nanocomposite. The ratio I_{ON}/I_{OFF} between the currents of the “ON” (I_{ON}) and “OFF” (I_{OFF}) states reached a high value of $\sim 10^4$ with low transition voltages (< 5.0 V), and we estimate 100% success of recording at 5.0 V with $(6 \pm 2) \times 10^2$ ns pulses.

Key words: Organic electronics, WORM memory, stacked multilayer, epoxy resin, carbon nanospheres

INTRODUCTION

Organic memory devices are excellent candidates to replace inorganic-based data storage devices, due to easy synthesis of the active materials and low-cost fabrication of devices based on such materials. Moreover, those devices show excellent non-volatile memory behavior and fast ON/OFF state switching,^{1,2} making them attractive. Organic memory device fabrication fulfills most of the large-scale production requirements,² such as compatibility with existing patterning techniques and scalability.¹ During fabrication, an organic layer can easily be deposited on a substrate (as the active materials are usually dispersed or dissolved in a solvent) since solvent evaporation leaves a thin layer of the organic compound. The thin-film organic layer is then sandwiched between two metallic layers that act as the electrodes of the device.

The ability to produce compact, stacked multilayered organic memory devices not only contributes to enhance data storage technology but can be used in various technological applications. However, a

challenge is solubility of organic materials in the process of fabrication of stacked multilayered structures, since deposition of many more layers might be eroded by the preceding layer because of the solvent. Therefore, the production of multilayered structures requires different processing methods such as thermally curable or photo-cross-linkable polymer systems,¹ where cross-linking of polymeric chains greatly reduces solubility, allowing production of multilayered structures.

Such processes are relatively simple; however, a concern is whether the electrical properties of the polymer will be the same. Studies indicated that there are three different ways to make cross-linked layers: (1) thermal cross-linking of polyfluorene,³ polyarylamine⁴ or poly(biphenylmethylene)⁵; (2) thermal curing of a polyimide composite⁶; or (3) photo-cross-linking of a polymer with an oxetane group.^{1,7}

In the present work, we used curable epoxy resin (ER) which is an excellent material for WORM devices.^{8,9} Unlike other organic compounds, the ER curing process starts when the amide radical of the curing agent breaks the strong chemical bonding of the epoxide C–O–C rings, starting polymerization. The polymerized ER is insoluble in common solvents (such as acetone), enabling the production of

(Received January 24, 2020; accepted June 25, 2020)