



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

MULTICAMADAS DE ZnO APLICADAS A DISPOSITIVOS
MEMRESISTORES

Por

YVENS PEREIRA DOS SANTOS

Universidade Federal de Sergipe
Cidade Universitária “Prof. José Aloísio de Campos”
São Cristóvão - Sergipe – Brasil

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**TESE DE DOUTORADO
MULTICAMADAS DE ZnO APLICADAS A DISPOSITIVOS
MEMRESISTORES**

YVENS PEREIRA DOS SANTOS

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Andrade Macêdo

Universidade Federal de Sergipe

2019

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha avó Ivone (in memorian) e meu avô Erivaldo.

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Andrade Macêdo pela amizade, paciência e o empenho em minha formação desde a iniciação científica. Fico grato pela oportunidade de trabalhar com o senhor durante todos esses anos. Obrigado!

Aos meus familiares pelo apoio, ajuda e incentivo, em especial a minha mãe Cleide, minha irmã Lyvia, meu padrasto Neto e meu tio Vando.

A minha namorada Edielma pelo carinho, amor, e paciência nos momentos mais difíceis. Amo-te!

A amiga de todas as horas Prof. Dra. Bruna da Costa Andrade pelo auxílio e palavras de apoio.

Ao amigo Eduardo Valença pelo auxílio e boas conversas.

Aos amigos e colegas de grupo de pesquisa Aline, Meirielle, Diogo, Karol, Daniel e Adolfo.

Aos amigos que a pós-graduação em física me trouxe Ylla, Yuri, Jorginho, Waldson, Thiago, Ivani, Fernando e Fabinara.

Aos amigos que esta jornada na UFS me proporcionou Ariana, Anderson, Lilian, Iandra e Monise.

Ao Dr. Marcos Vinicius Puydinger dos Santos do Instituto de Física “Gleb Wataghin” – Unicamp.

A profa. Dra. Fanny Béron do Instituto de Física “Gleb Wataghin” - Unicamp.

Ao prof. Dr. Rogério Machado pela disposição incansável de ajudar.

Aos amigos do Instituto Makoto de Aikido, em especial aos senseis Josnei Dias e Josemar Dias.

Ao Departamento de Engenharia e Ciência de Materiais (DCEM/UFS) pelo suporte para a produção das amostras.

Ao Centro de Componentes Semicondutores e Nanotecnologias (CCS Nano/UNICAMP) pelas imagens de MEV.

Ao Instituto de Física Gleb Wataghin/ Unicamp pelas medidas magnéticas.

A Universidade Federal de Sergipe – UFS.

A CAPES pelo suporte financeiro indispensável para a realização deste trabalho e de diversos outros trabalhos científicos no país.

Epígrafe

“If we knew what it was we were doing, it would not be called research, would it?”

—Albert Einstein

Resumo

Apresentamos um estudo sobre a aplicabilidade de filmes multicamadas baseadas em ZnO como dispositivos memresistores. Foram produzidos dois grupos de filmes através da técnica de deposição *Sputtering*. No grupo I (ITO/ZnO/Fe/ZnO e ITO/ZnO/Fe/ZnO/Fe/ZnO) as amostras foram analisadas através de difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de magnetização utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), reflectometria de raios X (RRX), além de uma caracterização elétrica. As amostras apresentaram um bom desempenho como dispositivo memresistor, com bom tempo de retenção de estados resistivo (4×10^3 s) e diferenciação entre os estados expressiva, também foi determinado os principais mecanismo de condução presentes na amostra. Identificamos as espessuras das amostras através da técnica de MEV que teve uma boa concordância com a RRX. As medidas de magnetização revelaram a presença de comportamento ferromagnético fraco em temperatura ambiente atribuída a presença do Fe no filme e as medidas de resistividade em função do campo sugerem a possível presença de efeito de magnetoresistência gigante nas amostras. Para o grupo II (ITO/ZnO/Gd₂O₃/ZnO) foi realizada a caracterização elétrica das amostras que indicaram a degradação do efeito memresistor proporcionalmente ao aumento do tempo de deposição da camada de Gd₂O₃

Abstract

We present a study on the applicability of multilayer films based on ZnO as memresistors devices. Two groups of films were produced by the Sputtering deposition technique. In the group I (ITO/ZnO/Fe/ZnO and ITO/ZnO/Fe/ZnO/Fe/ZnO) samples were analyzed by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and magnetization measurements using a vibrating sample magnetometer (VSM), X-ray reflectometry (RRX), and an electrical characterization. The samples presented a good performance as memresistor device, with good resistive state retention time (4×10^3 s) and differentiation between expressive states, it was also determined the main conduction mechanism present in the sample. We identified the sample thicknesses using the SEM technique that had a good agreement with RRX. The magnetization measurements revealed the presence of weak ferromagnetic behavior at room temperature attributed to the presence of Fe in the film, resistivity measurements as a function of the field suggest the possible presence of giant magnetoresistance effect in the samples. For group II (ITO / ZnO / Gd₂O₃ / ZnO) was performed the electrical characterization of the samples that indicated the degradation of the memresistor effect proportionally to the increase of Gd₂O₃ layer deposition time.

Sumário

<u>DEDICATÓRIA</u>	<u>I</u>
<u>AGRADECIMENTOS</u>	<u>II</u>
<u>EPIÍGRAFE</u>	<u>IV</u>
<u>RESUMO.....</u>	<u>V</u>
<u>ABSTRACT</u>	<u>VI</u>
<u>LISTA DE FIGURAS.....</u>	<u>X</u>
<u>LISTA DE TABELAS.....</u>	<u>XVI</u>
<u>1 INTRODUÇÃO.....</u>	<u>1</u>
1.1 ORIGEM DO MEMRESISTOR	1
1.2 ESTADO DA ARTE	2
<u>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</u>	<u>8</u>
2.1 EVOLUÇÃO HISTÓRICA DO MEMRESISTOR.....	8
2.2 DEFINIÇÃO DE MEMRESISTOR	12
2.3 PROPRIEDADES DO MEMRESISTOR.....	13
2.4 MECANISMOS DE COMUTAÇÃO	15
2.4.1 MECANISMO MEMÓRIA DE MUDANÇA DE VALÊNCIA (MMV)	15
2.4.2 MECANISMO MEMÓRIA DE METALIZAÇÃO ELETROQUÍMICA (MME)	16
2.5 MECANISMOS DE CONDUÇÃO EM SEMICONDUTORES	17
2.5.1 EMISSÃO POOLE-FRENKEL	17
2.5.2 EMISSÃO SCHOTTKY	18
2.5.3 CONDUÇÃO ÔHMICA	19

2.5.4	CONDUÇÃO LIMITADA POR CARGA ESPACIAL (SCLC).....	20
2.5.5	TUNELAMENTO DE FOWLER-NORDHEIM	21
2.6	MODELOS PROPOSTOS PARA O MEMRESISTOR	21
2.6.1	MODELO DE DESLOCAMENTO IÔNICO LINEAR	22
2.6.2	MODELO DE DESLOCAMENTO NÃO LINEAR	25
3	<u>METODOLOGIA DA PESQUISA</u>	<u>27</u>
3.1	VAPORIZAÇÃO CATÓDICA (<i>SPUTTERING</i>).....	27
3.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	28
3.3	REFLECTOMETRIA DE RAIOS X (RRX).....	30
3.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	31
3.5	MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE	31
3.6	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA.....	33
3.7	PROCEDIMENTO DE OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS.....	34
4	<u>RESULTADOS E DISCUSSÕES</u>	<u>35</u>
4.1	GRUPO 1: SISTEMA VIDRO/ITO/ZNO/FE/ZNO E	
	VIDRO/ITO/ZNO/FE/ZNO/FE/ZNO.....	35
4.1.1	SISTEMA VIDRO/ITO/ZNO/FE/ZNO	35
4.1.2	SISTEMA VIDRO/ITO/ZNO/FE/ZNO/FE/ZNO	50
4.2	GRUPO 2: SISTEMA VIDRO/ITO/ZNO/GD₂O₃/ZNO	57
4.2.1	AMOSTRA ITO/ZNO(2H)/GD ₂ O ₃ (15MIN)/ZNO(2H)	57
4.2.2	AMOSTRA ITO/ZNO(2H)/GD ₂ O ₃ (30MIN)/ZNO(2H)	61
4.2.3	AMOSTRA ITO/ZNO(2H)/GD ₂ O ₃ (60MIN)/ZNO(2H)	64
4.2.4	AMOSTRA ITO/ZNO(2H)/GD ₂ O ₃ (90MIN)/ZNO(2H)	67
4.2.5	AMOSTRA ITO/ZNO(2H)/GD ₂ O ₃ (120MIN)/ZNO(2H)	70
5	<u>CONCLUSÃO</u>	<u>73</u>
6	<u>PERSPECTIVAS</u>	<u>74</u>
7	<u>REFERÊNCIAS</u>	<u>75</u>

Lista de Figuras

Figura 1-1 Crescimento anual do número de resultados da busca utilizando o termo “memristor” como palavra chave nas bases de dados: (a) Scholar Google (Google Acadêmico) e (b) Web of Science.	2
Figura 1-2 Comportamento do memresistor baseado em TiO_2 quando sujeito a aplicação de um potencial elétrico positivo e negativo.	3
Figura 1-3 Dispositivo baseado em memresistor disponível comercialmente (disponível em: < https://knowm.org/product/bs-af-w-memristors/ > acesso em 11/02/2019)	7
Figura 2-1 Relações entre as variáveis fundamentais do circuito, definindo os quatro elementos do circuito incluindo o memristor.	9
Figura 2-2 Circuito proposto por Chua com propriedades de um memresistor [1].	9
Figura 2-3 (A) Curva $\phi \times q$ de um memresistor ideal. (B) Símbolos do memresistor, adaptado de [1].	10
Figura 2-4 Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Estrutura do memristors desenvolvido pelo grupo liderado por R. Stanley Williams/HP [50].	11
Figura 2-5 Curva $i \times v$ de um memresistor típico [50]. À medida que a frequência aumenta a largura do laço de histerese diminui, a histerese de um memresistor sempre cruza a origem do plano $i \times v$, ou seja, $i(t)$ e $v(t)$ sempre estão em fase.	13
Figura 2-6 Diagrama esquemático de energia de bandas da emissão Poole-Frenkel em estruturas do tipo MIM (adaptado de [58]).	18
Figura 2-7 Diagrama esquemático de energia de bandas da emissão Schottky em estruturas do tipo MIM (adaptado de [58]).	19
Figura 2-8 Diagrama esquemático de energia de bandas do tunelamento de Fowler-Nordheim em estruturas do tipo MIM (adaptado de [58]).	21
Figura 2-9 Modelo do deslocamento iônico linear proposto por Strukov et al, adaptado de [2].	22
Figura 2-10 Curva $I \times V$ do modelo de deslocamento iônico não linear com os parâmetros: $m = 5$, $n = 2$, $a = 1$, $\beta = 0,9$, $\gamma = 4 \text{ V}^{-1}$, $\chi = 10^{-4} \mu\text{A}$ e $\alpha = 2 \text{ V}^{-1}$ (adaptado de [68]).	26
Figura 3-1 Esquema representativo do processo de pulverização catódica. Os íons do gás de trabalho (neste exemplo Ar^+) são acelerados em direção ao alvo e ao colidir arrancam	

átomos do material, os quais são ejetados em todas as direções, aqueles que são direcionados ao substrato formam o filme.	28
Figura 3-2 Configuração geométrica da lei de Bragg em relação à difração de raios X por planos atômicos.	29
Figura 3-3 Ilustração do processo de reflexão de raios X em uma amostra. (a) Caso o ângulo de incidência seja menor que o ângulo de reflexão total, todo o feixe é refletido specularmente; (b) caso o ângulo de incidência seja igual ao ângulo de reflexão total, o feixe incidente propaga-se ao longo da superfície da amostra; (c) caso o ângulo de incidência seja maior que o ângulo de reflexão total, parte do feixe é refletido e parte penetra no material; (d) para o caso de camadas múltiplas, em cada interface ocorre o processo de reflexão e refração.	30
Figura 3-4 Magnetômetro 7400 series VSM system fabricado pela LakeShore.....	32
Figura 3-5 Estrutura dos dispositivos utilizados neste trabalho para a realização da caracterização elétrica.....	33
Figura 3-6 Quadro de filmes produzidos. Grupo 1(multicamadas de Fe e ZnO) e grupo 2 (multicamadas de Gd ₂ O ₃ e ZnO).	34
Figura 4-1 (a) Padrão de difração de raios X do filme ITO/ZnO/Fe/ZnO [81]. (b) Ilustração da configuração do filme produzido.	35
Figura 4-2 Reflectometria de raios X experimental e simulado do filme fino ITO/ZnO/Fe/ZnO[81]......	36
Figura 4-3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra ITO/ZnO/Fe/ZnO.	38
Figura 4-4 Curva I×V da amostra padrão ITO/ZnO(4h). Em 1 é possível observar o processo de alteração do estado resistivo caracterizado pelo aumento repentino da condutividade (SET).....	38
Figura 4-5 Corrente elétrica e Tensão aplicada no dispositivo nas varreduras de +5 V e -5V realizadas no filme ITO/ZnO/Fe/ZnO destacando a variação da corrente em função da tensão aplicada. No inset, variação da carga elétrica quando aplicado ciclos de tensão negativos.	39
Figura 4-6 (a) Curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada positiva (b) curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada negativa.	40
Figura 4-7 Curvas I×V no filme fino ZnO/Fe/ZnO mostrando os mecanismos de condução predominantes. (a) Fowler-Nordheim tunneling (b) Poole-Frenkel emission [81].	41

Figura 4-8 Resposta da amostra a programação de pulsos (a) perfil de tensão aplicada no dispositivo com pulsos de diferentes larguras e polaridades (b) carga elétrica medida no memristor após a aplicação de cada pulso (c) sequência de 100 pulsos de +5V (-5V) aplicados no memristor mostrando que a condutância gradualmente aumenta (diminui) através da aplicação de pulsos consecutivos positivos (negativos) de tensão [81].	43
Figura 4-9 Resistência e retenção de estado resistivo para 2000 pulsos de +5V e 2000 pulsos de -5V [81].	44
Figura 4-10 Ajuste linear da contribuição magnética do substrato (VIDRO/ITO) para a magnetização da amostra.....	44
Figura 4-11 Curva de magnetização em função do campo ($M \times H$) da amostra ZnO/Fe/ZnO em 300 K. (a) Campo aplicado paralelamente ao plano da amostra. (b) Campo aplicado perpendicularmente ao plano da amostra.	45
Figura 4-12 (a) Curva I×V teste do comportamento memresistor na ausência de campo magnético (b) curva I×V teste do comportamento memresistor com campo magnético $H = \sim 230$ Oe aplicado a 45° em relação a superfície do filme.	46
Figura 4-13 Variação da carga elétrica na amostra, carga($H=230$ Oe) - carga($H=0$)/carga($H=0$).	46
Figura 4-14 Teste de chaveamento de campo. O campo magnético foi aplicado paralelamente à superfície da amostra, as áreas destacadas em amarelo representam os intervalos em que o campo não foi aplicado.	47
Figura 4-15 Resistência em função do campo magnético aplicado, tensão de teste de 0,1V.	48
Figura 4-16 Padrão de difração de raios X do filme ITO/ZnO(2h)/Fe(6h)/ZnO(30min)Fe(6h)/ZnO(2h).....	50
Figura 4-17 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra ITO/ZnO/Fe/ZnO/Fe/ZnO.....	51
Figura 4-18 Corrente elétrica e Tensão aplicada no dispositivo nas varreduras de +5 V e -5V realizadas no filme ITO/ZnO/Fe/ZnO/Fe/ZnO destacando a variação da corrente em função da tensão aplicada. No inset, variação da carga quando aplicado ciclos de tensão negativos.....	51
Figura 4-19 (a) Curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada positiva (b) curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada negativa.....	52
Figura 4-20 Corrente elétrica e Tensão aplicada no dispositivo nas varreduras de +2 V e -2V realizadas no filme ITO/ZnO/Fe/ZnO/Fe/ZnO destacando a variação da corrente em	

função da tensão aplicada. No inset, variação da carga quando aplicado ciclos de tensão negativos.....	52
Figura 4-21 (a) Curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada positiva (b) curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada negativa.....	53
Figura 4-22 Resposta da amostra a programação de pulsos (a) perfil de tensão aplicada no dispositivo com pulsos de diferentes larguras e polaridades (b) carga elétrica medida no memristor após a aplicação de cada pulso.....	54
Figura 4-23 (a) Sequência de 100 pulsos de +3V (-3V) aplicados no memristor mostrando que a condutância gradualmente aumenta(diminui) através da aplicação de pulsos consecutivos positivos(negativos) de tensão. (b) Variação temporal da resistância	54
Figura 4-24 Curva de magnetização em função do campo ($M \times H$) da amostra ZnO/Fe/ZnO/Fe/ZnO em 300 K (a) Campo aplicado paralelamente ao plano da amostra. (b) Campo aplicado perpendicularmente ao plano da amostra.....	55
Figura 4-25 Resistência em função do campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano do filme, tensão de teste de 0,1V.....	56
Figura 4-26 Corrente elétrica e Tensão aplicada no dispositivo nas varreduras de +2 V e -2V realizadas no filme ITO/ZnO(2h)/Gd ₂ O ₃ (15min)/ZnO(2h) destacando a variação da corrente em função da tensão aplicada. No inset, variação da carga quando aplicado ciclos de tensão negativos.....	57
Figura 4-27 (a) Curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada positiva (b) curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada negativa.....	58
Figura 4-28 Resposta da amostra a programação de pulsos (a) Carga elétrica medida no memristor após a aplicação de cada pulso (b) perfil de tensão aplicada no dispositivo com pulsos de diferentes larguras e polaridades.	58
Figura 4-29 Sequência de 100 pulsos de +3V (-3V) aplicados no memristor mostrando que a condutância gradualmente aumenta (diminui) através da aplicação de pulsos consecutivos positivos(negativos) de tensão.	59
Figura 4-30 Resistência e retenção de estado resistivo para 2000 pulsos de + 5V(R_{write}) e 2000 pulsos de -5V (R_{erase}), com frequência de excitação de 0,5 Hz.	60
Figura 4-31 Corrente elétrica e Tensão aplicada no dispositivo nas varreduras de +2 V e -2V realizadas no filme ITO/ZnO(2h)/Gd ₂ O ₃ (30min)/ZnO(2h) destacando a variação da corrente em função da tensão aplicada. No inset, variação da carga quando aplicado ciclos de tensão negativos.....	61

Figura 4-32 (a) Curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada positiva (b) curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada negativa.	61
Figura 4-33 Resposta da amostra a programação de pulsos (a) Carga elétrica medida no memristor após a aplicação de cada pulso (b) perfil de tensão aplicada no dispositivo com pulsos de diferentes larguras e polaridades.	62
Figura 4-34 Sequência de 100 pulsos de +3V (-3V) aplicados no memristor mostrando que a condutância gradualmente aumenta (diminui) através da aplicação de pulsos consecutivos positivos (negativos) de tensão.	63
Figura 4-35 Resistência e retenção de estado resistivo para 2000 pulsos de +5V(R_{write}) e 2000 pulsos de -5V(R_{erase}), com frequência de excitação de 0,5 Hz.	63
Figura 4-36 Corrente elétrica e Tensão aplicada no dispositivo nas varreduras de +2 V e -2V realizadas no filme ITO/ZnO(2h)/Gd ₂ O ₃ (60min)/ZnO(2h). No inset a variação da carga quando aplicado ciclos de tensão negativos.....	64
Figura 4-37 (a) Curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada positiva (b) curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada negativa.	65
Figura 4-38 Resposta da amostra ITO/ZnO(2h)/Gd ₂ O ₃ (60min)/ZnO(2h) à programação de pulsos (a) Carga elétrica medida no memristor após a aplicação de cada pulso (b) perfil de tensão aplicada no dispositivo com pulsos de diferentes larguras e polaridades.....	65
Figura 4-39 Sequência de 100 pulsos de +3V(-3V) aplicados no dispositivo ITO/ZnO(2h)/Gd ₂ O ₃ (60min)/ZnO(2h).	66
Figura 4-40 Resistência e retenção de estado resistivo para 2000 pulsos de +5V (R_{write}) e 2000 pulsos de -5V(R_{erase}), com frequência de excitação de 0,5 Hz. Não há mais qualquer distinção entre estados resistivos inviabilizando sua utilização como dispositivo memristor.	66
Figura 4-41 Corrente elétrica e Tensão aplicada no dispositivo nas varreduras de +2 V e -2V realizadas no filme ITO/ZnO(2h)/Gd ₂ O ₃ (90min)/ZnO(2h). No inset a variação da carga quando aplicado ciclos de tensão negativos.....	67
Figura 4-42 (a) Curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada positiva (b) curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada negativa.	67
Figura 4-43 Resposta da amostra ITO/ZnO(2h)/Gd ₂ O ₃ (90min)/ZnO(2h) à programação de pulsos (a) Carga elétrica medida no memristor após a aplicação de cada pulso (b) perfil de tensão aplicada no dispositivo com pulsos de diferentes larguras e polaridades.....	68
Figura 4-44 Evolução temporal da corrente quando aplicado uma sequência de 100 pulsos de +3V(-3V) no filme.....	68

Figura 4-45 Resistência e retenção de estado resistivo para 2000 pulsos de +5V (R_{write}) e 2000 pulsos de -5V (R_{erase}), com frequência de excitação de 0,5 Hz.	69
Figura 4-46 Corrente elétrica e Tensão aplicada no dispositivo nas varreduras de +2 V e -2V realizadas no filme ITO/ZnO(2h)/Gd ₂ O ₃ (2h)/ZnO(2h). No inset a variação da carga quando aplicado ciclos de tensão negativos.	70
Figura 4-47 (a) Curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada positiva (b) curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada negativa.	70
Figura 4-48 Resposta da amostra ITO/ZnO(2h)/Gd ₂ O ₃ (120min)/ZnO(2h) à programação de pulsos (a) Carga elétrica medida no memristor após a aplicação de cada pulso (b) perfil de tensão aplicada no dispositivo com pulsos de diferentes larguras e polaridades.	71
Figura 4-49 Evolução temporal da corrente quando aplicado uma sequência de 100 pulsos de +3V(-3V) no filme.	71
Figura 4-50 Resistência e retenção de estado resistivo para 2000 pulsos de +5V(R_{write}) e 2000 pulsos de -5V, com frequência de excitação de 0,5 Hz.	72

Lista de Tabelas

Tabela 4-1 Resultados obtidos através do ajuste da reflectometria de raios X [74]..... 37

Tabela 4-2 Comparativo entre os resultados das amostras do grupo 2..... 72

1 Introdução

Neste capítulo, será apresentado um retrospecto das origens do memresistor desde sua concepção teórica, no início da década de 1970, até os mais recentes trabalhos publicados nessa área. Também serão apresentadas as principais áreas de estudo originárias dos desdobramentos da pesquisa em memresistores.

1.1 Origem do memresistor

Proposto em 1971 por Leon Chua [1], o memresistor (uma contração das palavras inglesas *memory* e *resistor*) integra a lista de elementos passivos fundamentais do circuito (resistor, capacitor, indutor e memresistor). Partindo de uma argumentação baseada nas relações de simetria entre o fluxo magnético (ϕ), corrente elétrica (i), tensão (V) e carga elétrica (q), o memresistor foi estabelecido matematicamente como o elemento capaz de relacionar a carga elétrica ao fluxo magnético, as únicas entre as grandezas apresentadas que não estavam diretamente relacionadas.

O memresistor possui um sólido desenvolvimento teórico e matemático e apresenta características bastante atrativas para aplicações tecnológicas. Entre elas, por exemplo, a capacidade de variar a sua resistência elétrica de acordo com o histórico e polaridade de tensão aplicada ao dispositivo, pois a resistência no dispositivo é uma função da corrente que flui através dele. Outra propriedade digna de nota é sua capacidade de reter o estado de resistência atual após cessado um estímulo elétrico. Entretanto, durante aproximadamente 4 décadas, o memresistor não passou de uma curiosidade teórica e, portanto, ainda não materializada como um dispositivo físico.

Somente em 2008, após intensos esforços de um grupo de pesquisa financiado pela HP (Hewlett-Packard®) e liderado por R. S. Willians¹, o primeiro memresistor físico foi construído [2], tendo como base o filme fino de TiO_2 com contatos elétricos de platina, dispostos em uma arquitetura *crossbar*, no qual o papel de modulador da condutância/resistência é desempenhado por vacâncias de oxigênio.

Desde a produção do primeiro dispositivo memresistor, parte da comunidade científica voltou sua atenção à produção e caracterização desses dispositivos com o

¹ Richard Stanley Willians é um pesquisador que atua na área de nanotecnologia. Membro sênior e diretor fundador (desde 1995) do HP *Quantum Science Research (QSR) group*.

objetivo de explorar suas potencialidades. Em função disso, o número de trabalhos científicos nesta área cresce vigorosamente (Figura 1-1), com diversos grupos de pesquisa desenvolvendo novas arquiteturas de construção e materiais para serem aplicados como memresistores.

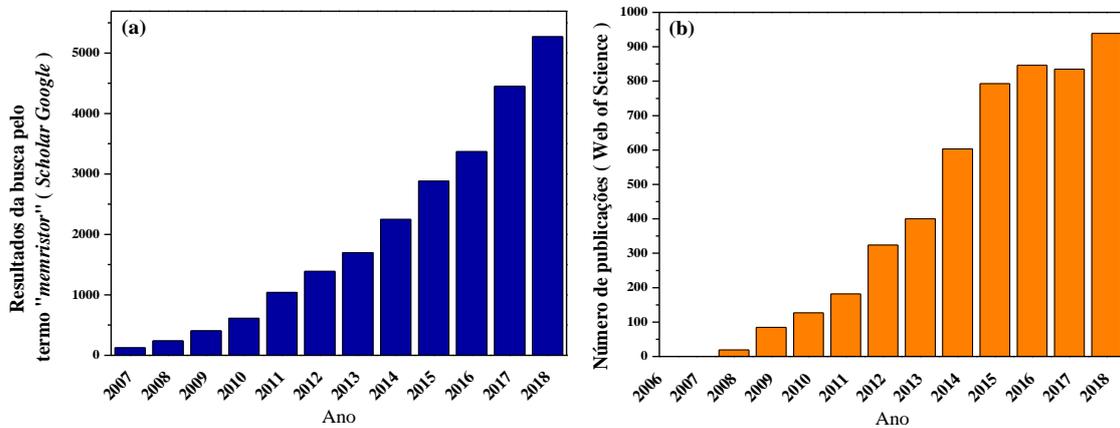


Figura 1-1 Crescimento anual do número de resultados da busca utilizando o termo “memristor” como palavra chave nas bases de dados: (a) *Scholar Google* (Google Acadêmico) e (b) *Web of Science*.

Embora exista uma grande quantidade de trabalhos publicados explorando diversos materiais e arquiteturas, sistemas de multicamadas $\text{ZnO}/\text{Fe}/\text{ZnO}$ e $\text{ZnO}/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ e suas características relacionadas ao efeito de memresistência e às propriedades magnéticas permanecem em aberto. Este trabalho se propõe a estudar esse sistema multicamadas para aplicação como dispositivo memresistor e preencher essa lacuna.

1.2 Estado da arte

A definição formal matemática do que é um memresistor e seu tratamento teórico surgiu no início dos anos 1970's [1], entretanto a história de dispositivos que possuem características que se enquadram na definição de um dispositivo memresistor é bem anterior, podendo ser rastreada em até 2 séculos atrás [3]. Até então, alguns fenômenos elétricos observados — que posteriormente seriam classificados como comportamento memresistor — permaneciam em aberto [4], ou eram atribuídos a ideias não convencionais como, por exemplo, a existência de uma resistência negativa [5].

Inicialmente, as principais contribuições ao estudo dos memresistores foram direcionadas a sua descrição matemática, modelos para a descrição de seu comportamento

em circuitos, e suas relações com a teoria de circuitos elétricos [6–8]. Em 1976, Chua e Kang [9] incluíram o conceito de memresistor em um grupo mais abrangente denominado sistemas memresistivos, os quais são caracterizados por uma curva de *Lissajous* que sempre cruza a origem do plano $i \times V$. Incluem-se nessa classe de sistemas memresistivos outros dispositivos de circuitos elétricos como os termistores [9], tubos de descarga elétrica [9] e, até mesmo sistemas biológicos como o modelo de Hodgkin-Huxley para a condutância de canais de potássio através da membrana do axônio nervoso [9] e, mais recentemente, o comportamento memresistivo também foi encontrado outros sistemas biológicos como o sangue humano [10] e a pele humana [11].

Em 2008, Strukov *et al.* [2] conseguiram produzir pela primeira vez um dispositivo memresistor em escala nanométrica baseado em um estrutura do tipo *crossbar* utilizando um filme fino de TiO_2 como camada intermediária entre 2 eletrodos de platina dispostos perpendicularmente entre si, no qual a migração de vacâncias de oxigênio devido a aplicação de um potencial elétrico é responsável por alterar o estado de resistência do dispositivo (Figura 1-2). A partir de então, seguiram-se diversos estudos explorando o comportamento memresistor do TiO_2 e outros óxidos em configurações diversas.

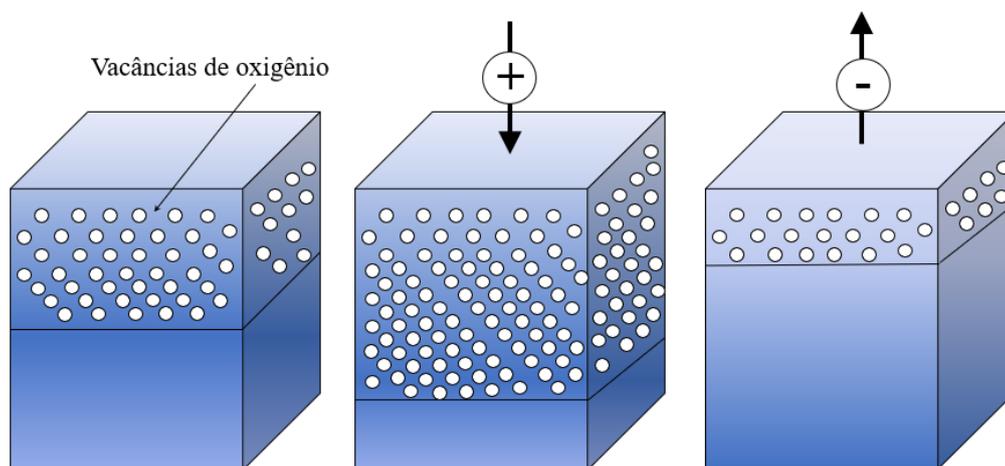


Figura 1-2 Comportamento do memresistor baseado em TiO_2 quando sujeito a aplicação de um potencial elétrico positivo e negativo.

Picket *et al.* [12] em 2009, deram início a uma investigação da dinâmica de transição entre os estados resistivos do memresistor baseado em TiO_2 e foi capaz de

correlacionar o comportamento memresistor com um modelo difusão de vacância de oxigênio através do óxido.

Em 2010, Kwon *et al.* [13] avançaram no entendimento do sistema Pt/TiO₂/Pt demonstrando diretamente através de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução a presença de nanofilamentos durante o processo de comutação resistiva.

Em 2011, Kim *et al.* [14] examinaram em detalhes o comportamento eletrônico da estrutura Pt/TiO₂/Pt. O processo de condução eletrônica é regido pelo mecanismo SCLC (*space-charged limited current*) em ambos estados, alta e baixa resistência mediado por armadilhas.

Dongale *et al.* [15] produziram o memresistor Ag/TiO₂/Al utilizando uma rota de produção hidrotérmica, indicando uma rota alternativa para a fabricação de filmes finos para dispositivos de memória.

Ao longo do tempo, o efeito de memresistência, abordado primeiramente por Strukov *et al.* [2] no sistema Pt/TiO₂/Pt, tem sido observado em uma variedade de materiais e outras configurações. Zhang *et al.* [16] relataram o sistema Pt/MnO_x/Al como um potencial candidato para aplicação como memória.

Jang *et al.* [17] demonstraram que o sistema Pt/LaAlO₃/SrTiO₃:Nb apresenta o efeito de memresistência, podendo ser utilizado para aplicações neuromórficas. O mecanismo de condução que rege esse sistema foi descrito como a emissão termoiônica e emissão de Poole-Frenkel associada a vacâncias de oxigênio.

Em 2009, Cao *et al.* [18] relataram também um dispositivo memresistor baseado em um filme de Gd₂O₃ policristalino (Pt/Gd₂O₃/Pt) com mecanismo de condução predominantemente ôhmico e emissão Poole-Frenkel nos estados de baixa resistência e alta resistência, respectivamente.

Entre diversos sistemas que apresentam comportamento memresistor estão TaO_x, HfO_x e TiO_x [19]. Sleiman *et al.* [20] também observaram o mesmo comportamento no sistema Cu/AlO_x/W com o Cu proveniente do eletrodo atuando na formação e ruptura de filamentos através da camada de AlO_x. Em 2013, Awais *et al.* [21] relataram o comportamento memresistor em filmes finos de Ag/ZrO₂/Ag depositado em um substrato flexível de poliimida (PI) e, em 2014, Younis *et al.* [22] demonstraram que o sistema Au/CeO₂/Au possui comportamento memresistor.

Estudos envolvendo ZnO e memresistor surgiram a partir do relato de Zheng *et al.* [23] com estruturas unidimensionais (nanofios) de ZnO crescida sobre circuitos impressos com eletrodos de cobre. Foi observado que o cobre, por ser um elemento eletroquimicamente ativo, fez o papel de íon dopante no interior do ZnO. Comportamento similar foi observado por Kathalingan e Rhee [24] usando nanobastões de ZnO embebidos em álcool.

Gemechu *et al.* [25], em 2016 relataram o comportamento memresistivo no sistema (Ag/ZnO/Pt/Ti). Os filmes finos de ZnO foram obtidos através do processo sol-gel e depositados utilizando a técnica de *spin-coating*, com os íons Ag^+ cumprindo o papel de formar os filamentos condutores no interior da camada de ZnO. Resultados similares, com os íons Ag^+ atuando de forma semelhante foram obtidos por Dongale *et al.* [26] no sistema Ag/ZnO/FTO, desta vez obtidos através de uma rota de síntese aquosa.

Zhang *et al.* [27] exploraram o sistema de multicamadas Si/ZnO/NiO/Au e o comportamento memresistor observado foi atribuído a migração de íons Ni e vacâncias de Ni. Em 2017, O. Gul e Efeoglu [28] demonstraram o comportamento memresistor do sistema Al/ZnO/Al o qual foi atribuído a migração de vacâncias de oxigênio, e como mecanismo de condução dominante a emissão Schottky.

O. Gul e Efeoglu em outro trabalho [29], demonstraram que o deslocamento de vacâncias de oxigênio desempenha papel fundamental para o comportamento memresistor, aumentando a presença e a formação de filamentos de acordo com o aumento da quantidade vacâncias e aumento da espessura de ZnO.

Portanto, os estudos do comportamento memresistor com a camada ativa de ZnO ainda estão em aberto, inclusive existindo mudança do comportamento apresentado de acordo com a tensão aplicada [30], dependendo fundamentalmente do método de produção do dispositivo e dos eletrodos utilizados.

Devido a suas propriedades, memresistores podem ser aplicados e produzidos de forma bastante versátil. Erokhin e Fontana [31] relataram a fabricação e propriedades de um memresistor baseado em polímero com potencial para processamento de informações similar a sistemas biológicos e, em particular, a fabricação de redes complexas adaptativas.

Gergel-Hackett *et al.* [32] produziram o primeiro memresistor flexível cujo sistema Al/TiO₂/Al era depositado sobre um substrato polimérico, facilitando assim a aplicação em componentes de memórias flexíveis devido a, entre outros fatores, seu baixo custo. Em 2018, Sun *et al.* [33] produziram um memresistor flexível baseado em ZnO (Ag/ZnO/Ti) depositado em substrato de PET (polietileno tereftalato).

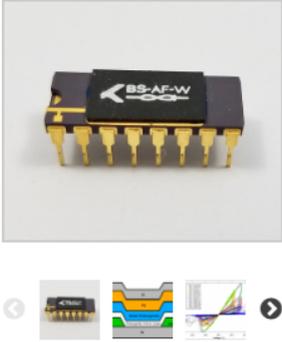
Jo e Lu [34] produziram uma nova configuração de memresistor baseada em silicone amorfo funcionando como camada ativa e eletrodos de prata. O processo capaz de modular a resistência do dispositivo deve-se a migração de íons de prata através da matriz de silicone. Entre as vantagens dessa configuração estão a fácil integração com o sistema CMOS e o processo de fabricação bastante simples.

Paralelamente, também despertam a atenção os memresistores spintrônicos [35–37], nos quais a resistência é uma variável dependente da magnetização e da mudança da magnetização induzida por torques de spin. Nesse sistema existem duas camadas ferromagnéticas, uma de referência e outra livre. Esta última se divide em duas regiões com direção de magnetização opostas, na qual a posição da interface que divide essas duas regiões determina a resistência do dispositivo.

Também foram relatados na literatura os memresistores ferroelétricos [38,39]. Dispositivos que apresentam uma camada ultrafina ferroelétrica disposta entre dois eletrodos cujo comportamento memresistivo é atribuído a redistribuição de cargas na região de interface ferroelétrico/eletrodo resultando numa modulação do estado resistivo do dispositivo.

A grande quantidade de estudos sobre os memresistores e em diversos materiais e configurações aliados as suas propriedades únicas, naturalmente, impulsionaram o surgimento das mais diversas aplicações. A principal delas é o uso como memória não volátil para aplicação em informática [40] inclusive já existe exploração comercial para essa finalidade (Figura 1-3).

Entre as diversas aplicações possíveis para memresistores estão os sensores de radiação [41], circuitos neuromórficos com os memresistores atuando como sinapses e permitindo uma rede de conexão de alta densidade e conectividade [34,42–44], memresistor emissor de luz (LEM) [45], circuitos integrados [46],[47], *neuristors*, dispositivos capazes de emular o comportamento similar ao de neurônios [48], memórias [40], entre diversas outras.



BS-AF-W 8 DISCRETE MEMRISTORS
16DIP
\$ 42.00 – \$ 220.00
DATA SHEET.

Eight (8) discrete memristors in 16-pin ceramic DIP package straight from the lab of memristor pioneer Dr. Kris Campbell at Boise State University. These devices were developed specifically for neuromemristive applications such as AHaH Computing and can be applied to custom CMOS circuits.

Choose an option ▾
Quantity

Figura 1-3 Dispositivo baseado em memresistor disponível comercialmente (disponível em: <https://knowm.org/product/bs-af-w-memristors/> acesso em 11/02/2019)

Sistemas multicamadas nos quais uma camada metálica é inserida entre duas camadas isolantes é uma configuração pouco explorada na literatura para a aplicação em dispositivos memresistores. Entretanto, de acordo com estudo a respeito de comutação resistiva reportado por Song *et al.* [49] sabe-se que este tipo de inserção é capaz de otimizar a performance do dispositivo.

Neste trabalho, o objeto de estudo é um sistema multicamadas de ZnO/Fe/ZnO para aplicação como um dispositivo memresistor e o efeito da camada de Fe metálico em suas propriedades elétricas e magnéticas. Paralelamente, o efeito de memresistência em filmes multicamadas de óxidos também tem recebido pouca atenção da comunidade científica, razão pela qual também foi investigado o filme multicamada ZnO/Gd₂O₃/ZnO para esta finalidade.

2 Fundamentação Teórica

Neste capítulo serão apresentados fundamentos teóricos relativos aos memresistores e os sistemas memresistivos sob a perspectiva histórica, definição matemática e os principais modelos teóricos disponíveis na literatura para explicar o comportamento dos memresistores. Também serão apresentados fundamentos dos mecanismos de comutação resistiva e condução em filmes dielétricos ou semicondutores.

2.1 Evolução histórica do memresistor

No estudo dos circuitos elétricos existem quatro variáveis ditas fundamentais, são elas: a carga elétrica (q), a tensão ou força eletromotriz (v), o fluxo magnético (φ) e a corrente elétrica (i) [50]. Essas grandezas podem se relacionar aos pares de seis formas distintas apresentadas a seguir:

$$\{(v, \varphi), (i, q), (v, i), (v, q), (i, \varphi), (\varphi, q)\}$$

Aos pares, essas variáveis formam relações constitutivas que definem grandezas fundamentais no estudo dos circuitos elétricos, a resistência ($R = \frac{dv}{di}$), a capacitância ($C = \frac{dq}{dv}$), e a indutância ($L = \frac{d\varphi}{di}$). Há ainda uma relação entre a corrente elétrica e a carga elétrica ($i = \frac{dq}{dt}$) e entre o fluxo magnético e a tensão definida pela lei da indução de Faraday ($\varphi = \frac{dv}{dt}$). Portanto, todas as variáveis fundamentais estão relacionadas entre si através de uma equação diferencial, foge a essa “regra”, entretanto, a carga elétrica e o fluxo magnético, que não possuíam nenhuma vinculação aparente.

Em 1971, ao perceber esse fato, Leon Chua propôs em seu trabalho *Memristor—The missing circuit element* [1], utilizando uma argumentação em torno da simetria entre as relações constitutivas das variáveis fundamentais, a existência de uma nova grandeza fundamental para os circuitos elétricos, a memresistência ($M = \frac{d\varphi}{dq}$). Estabelecendo uma relação funcional entre as variáveis restantes (φ e q), conforme ilustrado na Figura 2-1. Surgiu assim, a partir do conceito de memresistência, um novo elemento básico dos circuitos elétricos, o *memristor*.

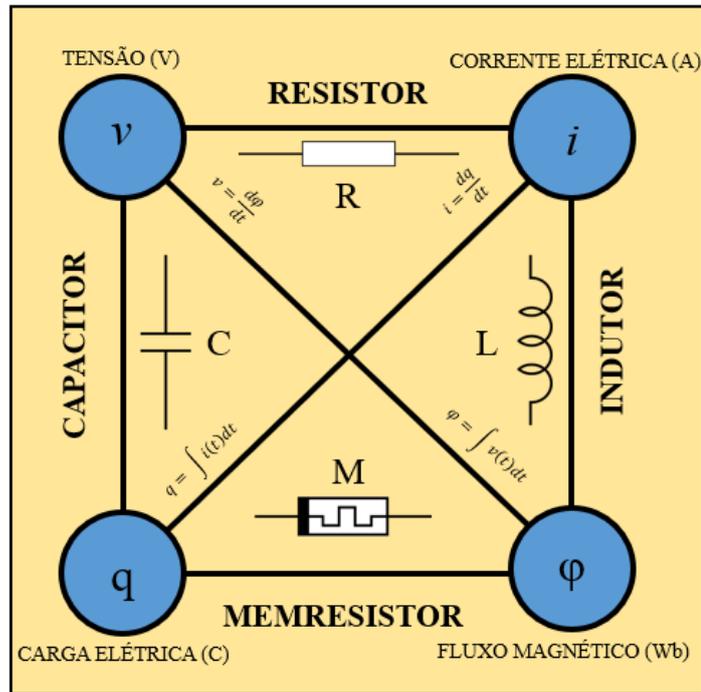


Figura 2-1 Relações entre as variáveis fundamentais do circuito, definindo os quatro elementos do circuito incluindo o memristor.

Os elementos fundamentais do circuito têm origem em uma definição axiomática de relações lineares entre as variáveis mencionadas anteriormente. Tensão e corrente, carga e tensão, e ainda, fluxo magnético e corrente são as relações que definem, respectivamente, o resistor ($V(t) = R \frac{dq}{dt}$), o capacitor ($i(t) = C \frac{dv}{dt}$), e o indutor ($V(t) = L \frac{di}{dt}$). Assim, apenas fluxo e carga não estão relacionados diretamente por um elemento fundamental e, portanto, o memristor surge naturalmente como uma nova definição axiomática para preencher essa lacuna (Figura 2-1).

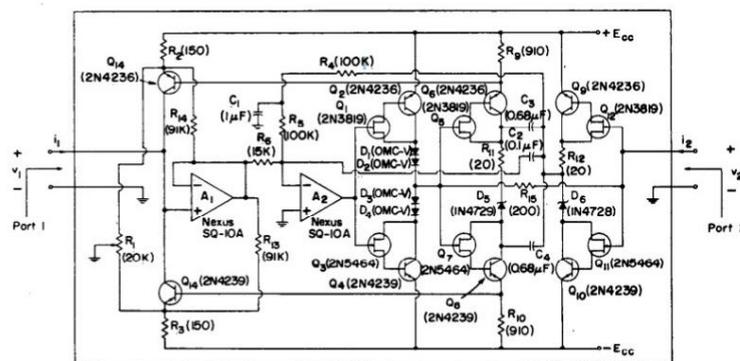


Figura 2-2 Circuito proposto por Chua com propriedades de um memristor [1].

O memresistor, definido por uma relação linear entre fluxo e carga, assim como os demais elementos básicos do circuito (resistor, capacitor e indutor) é um elemento passivo, ou seja, não é capaz de produzir energia apenas de consumi-la ou armazená-la. Em seu trabalho [1], Chua propôs um circuito com propriedades de um memresistor usando elementos ativos e passivos (Figura 2-2), o que limita sua aplicação uma vez que, evidentemente, não pode ser miniaturizado. O comportamento de uma curva $q \times \phi$ e o símbolo para o memresistor são apresentadas na Figura 2-3 (a) e (b), respectivamente.

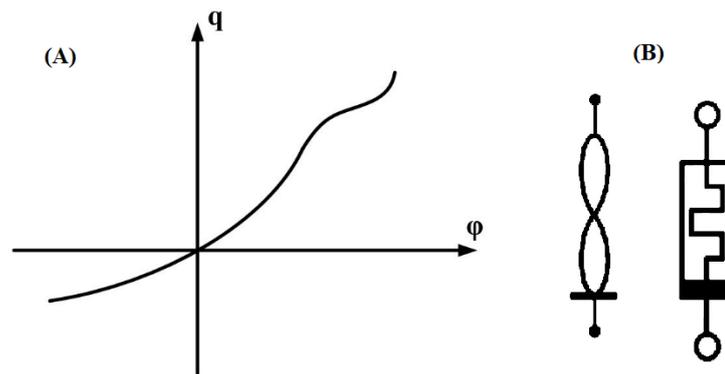


Figura 2-3 (A) Curva $\phi \times q$ de um memresistor ideal. (B) Símbolos do memresistor, adaptado de [1].

Embora a proposição da existência do memristor tenha sido bem fundamentada, somente em 2008, o grupo de pesquisa liderado por R. Stanley Williams conseguiu, em seu trabalho *The missing memristor found* [2], produzi-lo como um dispositivo físico. O dispositivo, baseado em TiO_2 , apresentava uma estrutura do tipo *crossbar* permitindo uma otimização para aplicações em dispositivos de memória e miniaturização (Figura 2-4).

Desde então seguiram-se diversos estudos publicados com os memresistores, utilizando novos materiais e estruturas distintas, incluindo até mesmo dispositivos compostos de materiais orgânicos [51].

Os memresistores comportam-se como um resistor linear com efeito de memória, posteriormente o estudo desses dispositivos avançou e percebeu-se que o memresistor é tão somente um caso especial de uma classe muito mais abrangente e dinâmica de sistemas, os chamados sistemas memresistivos [9].



Figura 2-4 Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Estrutura do memristors desenvolvido pelo grupo liderado por R. Stanley Willians/HP [50].

Os sistemas memresistivos são definidos pelo par de equações:

$$\dot{x} = f(x, u, t) \quad (1)$$

$$y = g(x, u, t)u \quad (2)$$

Onde u e y são funções reais, contínuas e denotam a entrada e a saída do sistema, respectivamente e x denota o estado do sistema. Assume-se que a equação de estado (1) possui uma solução única para qualquer estado inicial. A equação de saída (2) é o produto entre a função u e a função de escalar g . Essa característica permite fazer a distinção entre um sistema memresistivo e um sistema dinâmico qualquer, a saída é zero sempre que a entrada é zero, independentemente do estado de x , portanto, dando origem ao efeito de memória [9]. Essa propriedade é facilmente observada na forma de uma curva de *Lissajous* que sempre cruza a origem dos eixos.

Entre alguns sistemas memresistivos estão, além dos memresistores, os termistores (resistores que variam sua resistência de acordo com a temperatura ambiente), sistemas iônicos como os canais de potássio, em particular o modelo de circuito de Hodgkin-Huxley que descreve o potencial de ação dos neurônios [9], entre outros.

2.2 Definição de memresistor

Fluxo magnético (φ) e carga (q) são definidos matematicamente pela integração temporal da tensão $v(t)$ e da corrente $i(t)$, a saber:

$$\varphi(t) \triangleq \int_{-\infty}^t v(t) dt \quad (3)$$

$$q(t) \triangleq \int_{-\infty}^t i(t) dt \quad (4)$$

Para um dispositivo memresistor há uma relação de dependência entre o fluxo magnético e carga elétrica. Essa relação pode ser expressa genericamente a partir da equação abaixo:

$$\varphi = f(q) \quad (5)$$

Diferenciando (5) em relação ao tempo, obtemos:

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{df(q)}{dq} \cdot \frac{dq}{dt} \quad (6)$$

Sabendo-se que tensão e corrente valem, respectivamente, $v(t) = \frac{d\varphi}{dt}$ e $i(t) = \frac{dq}{dt}$ a equação (6) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$v(t) = M(q) \cdot i(t) \quad (7)$$

Onde:

$$M(q) = \frac{df(q)}{dq} \quad (8)$$

$M(q)$ é a memresistência que, de forma similar a resistência, possui unidade de Ohm (Ω) e $M(q) \geq 0$.

De maneira análoga, podemos encontrar a memdutância.

$$q = f(\varphi) \quad (9)$$

Diferenciando a equação (9) obtemos:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{df(\varphi)}{d\varphi} \cdot \frac{d\varphi}{dt} \quad (10)$$

Recorrendo às igualdades $v(t) = \frac{d\varphi}{dt}$ e $i(t) = \frac{dq}{dt}$ podemos escrever (10) da seguinte forma:

$$i(t) = W(\varphi) \cdot v(t) \quad (11)$$

Onde $W(\varphi)$ é a memdutância que possui unidade de Siemens (S ou Ω^{-1}) e equivale a:

$$W(\varphi) = \frac{df(\varphi)}{d\varphi} \quad (12)$$

É importante observar que as equações (7) e (8) podem ser interpretadas como a Lei de Ohm, exceto pelo fato de que $M(q)$ em um determinado tempo $t = t_0$ guarda uma dependência com o todo o histórico de $i(t)$ entre $t = -\infty$ até $t = t_0$. Analogamente, a memdutância também guarda essa dependência com o histórico de $v(t)$. Portanto, a definição de memresistância expressa em (8) é equivalente a lei de Ohm dependente da carga [52].

$$v = M(q) \cdot i \quad (13)$$

Onde $M(q)$ é a inclinação da curva $\varphi = \hat{\varphi}(q)$ em q , com $M(q) \geq 0$.

2.3 Propriedades do memresistor

Uma das características mais emblemáticas de um memresistor é a presença de um formato conhecido como “cintura de vespa” em uma curva i versus v , ou seja, extremamente estreita ao passar pela origem. Aplicando-se uma tensão periódica no memresistor, se a tensão é zero a corrente também será nula e vice-versa, assim, tensão e corrente elétrica sempre cruzam a origem do gráfico (Figura 2-5).

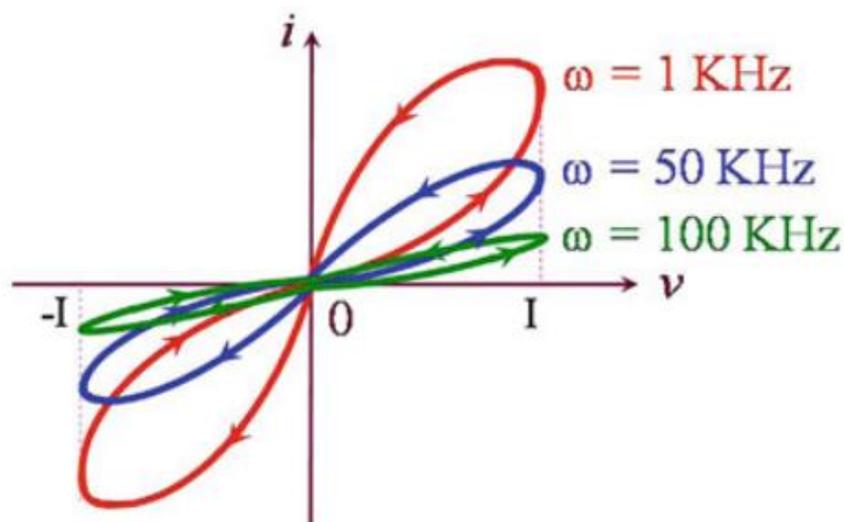


Figura 2-5 Curva $i \times v$ de um memresistor típico [50]. À medida que a frequência aumenta a largura do laço de histerese diminui, a histerese de um memresistor sempre cruza a origem do plano $i \times v$, ou seja, $i(t)$ e $v(t)$ sempre estão em fase.

O fato da curva i versus v de um memresistor sempre passar pela origem é de importância fundamental, pois é a característica que permite definir se um dado dispositivo trata-se ou não de um memresistor [52]. Na verdade, a partir dessa propriedade foi possível classificar uma série de comportamentos reportados na literatura, que até então eram classificados como anômalos, como memresistores [52].

Outra característica marcante dos memresistores é a dependência da largura do laço da curva $i \times v$ com a frequência. A medida que a frequência do sinal de tensão periódico aumenta a largura do laço de histerese torna-se gradativamente menor e, no limite onde a frequência tende a infinito, a histerese tende a uma linha reta (Figura 2-5).

Cumprir destacar também uma das características mais notáveis dos memresistores, que é a sua função como memória. Ela origina-se no fato de que o estado de resistência memresistor guarda relação com o histórico de potencial elétrico aplicado e/ou com a quantidade de carga elétrica que flui através do dispositivo, permitindo assim que o estado de resistência atual seja determinado pelo que ocorreu anteriormente.

A equação (4) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$q(t) \triangleq \int_{-\infty}^t i(t) dt = q_0 + \int_{t_0}^t i(t) dt$$

$$q_0 \triangleq \int_{-\infty}^{t_0} i(t) dt \quad (14)$$

Uma vez que $\frac{dq}{dt} = 0$ quando $i = 0$ o memresistor assume um intervalo contínuo de estados de equilíbrio:

$$q = q(t_0), \quad t \geq t_0 \quad (15)$$

Essa característica permite que o memresistor possa ser utilizado com uma memória não-volátil, particularmente como uma memória binária onde dois valores de resistência com razão suficientemente grande podem ser escolhidos como estados “0” e “1” [50]. Uma vez que que o memresistor pode ser construído em escala nanométrica [34], existe um enorme potencial para a desenvolver a tecnologia de memórias para dispositivos capazes de armazenar informações de maneira extremamente densas consumindo baixíssima energia, portanto memresistores podem atuar na substituição das memórias *flash* atuais.

2.4 Mecanismos de Comutação

De maneira geral, a estrutura mais comum utilizada para o estudo do comportamento memresistivo é a de filmes finos dispostos em camadas seguindo a configuração Metal-Isolante-Metal (MIM), onde a camada isolante é composta de um ou mais óxidos semicondutores [53]. Para funcionar como um memresistor, o dispositivo deve possuir um intervalo de estados de resistências capaz de ser sintonizável de forma estável, no modelo mais difundido para a alternância entre os estados resistivos (comutação resistiva) é atribuída a formação e ruptura de filamentos condutores no interior da camada isolante, capaz de alternar a resistência para um o estado mais resistivo “*Off*” ou um estado menos resistivo “*On*” [54].

É adequado classificar em dois tipos os principais mecanismos de comutação resistiva principais que podem ocorrer nos memresistores. A Memória de Metalização Eletroquímica (MME) e a Memória de Mudança de Valência (MMV). No primeiro, ocorre uma migração catiônica através da camada isolante devido a dissolução de íons originários do eletrodo eletroquimicamente ativo (usualmente Cu ou Ag). O mecanismo do tipo MMV é causado pela migração de ânions no interior da camada ativa que progressivamente muda a estequiometria através de reações de oxidação-redução e, conseqüentemente altera o estado de resistência [55].

2.4.1 Mecanismo Memória de Mudança de Valência (MMV)

Usualmente associado a presença de óxidos binários de elementos de transição (HfO_2 , ZnO , TiO_2 , MnO , WO , NiO , entre outros), perovskitas e alguns óxidos condutores transparentes como o óxido de índio e estanho (ITO) e o SnO_2 . Para o mecanismo MMV é consenso entre a comunidade científica que o papel fundamental na mudança entre os estados resistivos deve-se a migração de ânions no interior da camada semicondutora (camada ativa) [54]. Classificados como dispositivos aniônicos, é bem estabelecido que esse papel é desempenhado por íons de oxigênio que migram devido a ação de um campo elétrico externo aplicado [54].

De uma maneira geral é necessário um processo de eletroformação. Esse processo consiste na aplicação de um campo elétrico mais intenso que o requerido para a operação de comutação resistiva com objetivo de criar caminhos condutores iniciais através do efeito Joule [54]. Entretanto, sabe-se que esse processo é dispensável em alguns casos,

em especial quando há a presença de vacâncias de oxigênio no interior da camada ativa que são capazes de facilitar a migração aniônica [56].

O modelo de mudança de valência ainda não está totalmente esclarecido no que diz respeito a formação de filamentos condutores devido a aplicação de campos elétricos externos e o aquecimento Joule local. São apontados como os principais responsáveis pelo transporte de ânions durante a formação dos filamentos: a migração eletrônica, a termoforese devido ao gradiente de temperatura, difusão Fick devido gradiente de concentração iônica, deslocamentos devido ao gradiente de potencial elétrico [40].

2.4.2 Mecanismo Memória de Metalização Eletroquímica (MME)

Presente nos dispositivos denominados catiônicos, esse mecanismo, semelhante ao que ocorre nos dispositivos baseados em migração de ânions, baseia-se na formação de filamentos no interior da camada semicondutora. Cátions metálicos migram através da camada isolante onde possuem alta mobilidade, em geral esses cátions tem origem no eletrodo (em alguns casos podem ser provenientes de uma dopagem na camada semicondutora), portanto nesse tipo de mecanismo há a presença de um eletrodo que é eletroquimicamente ativo, geralmente Cu ou Ag, e um eletrodo inerte (Pt, Au, ou W) [54,57].

Cátions metálicos originários do eletrodo eletroquimicamente ativo tendem a mover-se em direção ao eletrodo inerte à medida que um campo elétrico externo é aplicado. Quando é aplicado um campo elétrico com a polaridade oposta, a movimentação de cátions ocorre na direção contrária, os íons metálicos dissolvidos na camada semicondutora tendem a retornar ao eletrodo de origem. A teoria filamentar prevê que há uma ruptura dos filamentos formados devido a um processo de oxidação e aquecimento devido ao efeito Joule. Esse processo de migração reduz ou aumenta o tamanho efetivo da espessura da camada isolante e, portanto altera a resistência do dispositivo [54].

Geralmente também se faz necessário um processo de eletroformação onde os cátions metálicos são inseridos no interior da camada semicondutora. Esse processo ocorre inicialmente com a oxidação de átomos no eletrodo gerando os cátions quando submetido a um campo elétrico, posteriormente os cátions migram em direção ao eletrodo inerte devido a ação do campo e o gradiente de concentração e finalmente são transformados eletroquimicamente em átomos metálicos novamente e eletrocristalizados

no eletrodo inerte. Esse processo dá origem a formação de caminhos condutores no sentido do anodo para o catodo, e no momento em que esse caminho condutor faz a ligação entre as camadas metálicas através da camada semicondutora o dispositivo sai do estado de alta resistência “*Off*” para o estado onde a resistência elétrica é menor “*On*” [57].

2.5 Mecanismos de Condução em semicondutores

O entendimento dos mecanismos de condução é crucial para aplicação de materiais dielétricos. Esse mecanismo varia consideravelmente de acordo com dois fatores primordiais: o material que compõe o dielétrico (no caso específico de memresistores de estrutura MIM, o material do qual é constituído a camada isolante) e os eletrodos utilizados [58].

De acordo com qual fator é preponderante os mecanismos de condução podem ser classificados em duas categorias distintas. Os mecanismos de condução limitados pelo eletrodo, aqueles cujas propriedades elétricas dependem contato elétrico entre o eletrodo e o material dielétrico. Nessa categoria estão inclusos: emissão Schottky, tunelamento de Fowler-Nordheim, tunelamento diretor e a emissão termoiônica [59].

A segunda categoria denominada mecanismos de condução limitados pelo tamanho ocorre quando o mecanismo de condução depende exclusivamente do próprio dielétrico. Fazem parte desse grupo: Emissão Poole-Frenkel, condução iônica, condução Ôhmica, condução limitada pela carga espacial (SCLC — *Space-Charge-Limited Conduction*), condução limitada pelo contorno de grão [59].

2.5.1 Emissão Poole-Frenkel

A emissão Poole-Frenkel ocorre quando elétrons armadilhados são termicamente excitados para a banda de condução do óxido. Quando um campo elétrico é aplicado a barreira de potencial coulombiano dos elétricos é reduzida e, desta forma, aumenta-se a probabilidade de que os elétrons sejam termicamente excitados do centro de armadilhamento para a banda de condução [58]. A Figura 2-6 ilustra esse comportamento em um diagrama de bandas.

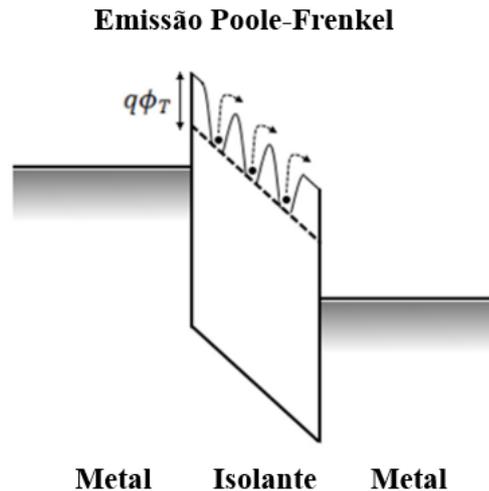


Figura 2-6 Diagrama esquemático de energia de bandas da emissão Poole-Frenkel em estruturas do tipo MIM (adaptado de [58]).

A densidade de corrente devido a emissão de Poole-Frenkel (J_{PF}) é dada pela expressão [58]:

$$J_{PF} = q\mu N_c e^{\left(\frac{-q(\phi_T - \sqrt{qE/\pi\epsilon})}{kT}\right)} \quad (16)$$

Onde μ é a mobilidade eletrônica, N_c é a densidade de estados na banda de condução, E é o campo elétrico aplicado, ϕ_T é a profundidade do poço de potencial, k é a constante de Boltzmann, ϵ é a permissividade elétrica do óxido e, finalmente, T representa a temperatura absoluta.

Uma vez que a emissão de Poole-Frenkel se deve a ativação térmica sob influência um campo elétrico, esse mecanismo de condução é observado com maior frequência em altas temperaturas e em campos elétricos elevados. Nesse tipo de mecanismo de condução a relação entre $\ln(J/E)$ e $E^{1/2}$ é linear [59].

2.5.2 Emissão Schottky

A emissão Schottky, também conhecida como emissão termoiônica, ocorre quando elétrons termicamente excitados injetados conseguem transpor a energia da barreira de potencial e atingir a banda de condução do óxido [58], a Figura 2-7 ilustra esse mecanismo. Em geral, esse tipo de mecanismo é mais frequente em óxidos a uma

alta temperatura. A densidade de corrente (J_{SE}) pode ser relacionada ao campo elétrico (E) e a temperatura (T) através da expressão abaixo [58]:

$$J_{SE} = \frac{4\pi q m^* (kT)^2}{h^3} e^{\left(\frac{-q(\phi_B - \sqrt{qE/4\pi\epsilon})}{kT}\right)} \quad (17)$$

Onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, h é a constante de Planck, m^* é a massa efetiva dos elétrons no óxido, E o campo elétrico aplicado ao dielétrico, ϕ_B altura da barreira de potencial e ϵ a permissividade elétrica no óxido.

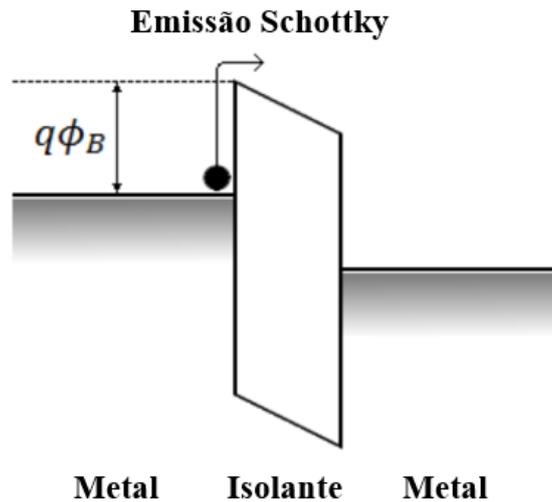


Figura 2-7 Diagrama esquemático de energia de bandas da emissão Schottky em estruturas do tipo MIM (adaptado de [58]).

Para a emissão Schottky a relação entre $\log(J/T^2)$ e $E^{1/2}$ deve ser linear e a altura da barreira pode ser encontrada através da extrapolação desse comportamento linear, onde a reta cruza o eixo das abcissas [59].

2.5.3 Condução Ôhmica

Um pequeno número de elétrons livres gerados pela excitação térmica é capaz de alcançar a banda de condução, mesmo para um óxido. Esses elétrons são regidos pela condução ôhmica aquela na qual há uma relação linear entre a densidade de corrente elétrica e o campo elétrico. Essa relação é dada pela expressão abaixo [58]:

$$J_{\delta hmico} = \sigma E = q\mu N_c E e^{\left(\frac{-(E_C - E_F)}{kT}\right)} \quad (18)$$

Onde σ é a condutividade elétrica, E_C e E_F são, respectivamente, as energias da banda de condução e o nível de Fermi, N_C é a densidade efetiva de estados na banda de condução e μ é mobilidade eletrônica.

Esse mecanismo de condução é observado quando não há contribuição de outros mecanismos e possui intensidade bastante reduzida. Geralmente ocorre em tensões baixas e tem sido observado frequentemente em dispositivos de memória de comutação resistiva [59].

2.5.4 Condução limitada por carga espacial (SCLC)

O mecanismo de condução limitada por carga espacial SCLC (*Space-Charge Limited Current*) é constituída de 3 regiões distintas: região Ôhmica ($i \propto V$), região de Child ($i \propto V^2$) e a região de altos campos, onde ocorre um aumento acentuado da corrente elétrica [58]. Em um primeiro momento, quando o campo elétrico ao qual o material é submetido é baixo, apenas a condução ôhmica é observada, devido a presença de elétrons excitados termicamente capazes de se movimentar com relativa liberdade. Nessa região, a densidade de corrente é descrita pela relação:

$$J_{\text{ôhmico}} = qN_0\mu\theta \frac{V}{d} \quad (19)$$

Onde N_0 é a densidade de portadores de carga livres, V é a tensão aplicada aos dispositivos, d é a espessura do filme, θ é a razão entre portadores de carga livres e armadilhadas e q é a carga elétrica elementar.

A partir do momento em que o campo elétrico é suficientemente alto, há um acúmulo de cargas nas proximidades do eletrodo injetor. Esse acúmulo limita o fluxo de cargas através do dispositivo, uma vez que o sistema é de baixa mobilidade e o eletrodo fornece mais carga que o material consegue drenar. Nesse caso, a expressão para a densidade de corrente é dada pela lei de Mott-Gurney [59]:

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \varepsilon_i \mu \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (20)$$

Onde ε_i é a permissividade elétrica no óxido, μ é a mobilidade eletrônica, θ é a razão entre as cargas livres e aprisionadas, e d é a espessura do óxido.

Na região de altos campos, todas as armadilhas estão preenchidas e o excesso de elétrons injetados podem deslocar-se livremente.

2.5.5 Tunelamento de Fowler-Nordheim

Quando o dielétrico está sujeito a um campo elétrico suficientemente alto, pode ocorrer o tunelamento de Fowler-Nordheim, onde a barreira de potencial é vista pelo elétron como uma barreira triangular [59]. A Figura 2-8 ilustra o diagrama de energia de bandas para o tunelamento de Fowler-Nordheim. A expressão para o tunelamento de Fowler-Nordheim é:

$$J_{FN} = \frac{q^2}{8\pi h \varphi_B} E^2 e^{\left(\frac{-8\pi\sqrt{2qm^*}}{3hE} \varphi_B^{3/2}\right)} \quad (21)$$

Onde m^* é a massa efetiva do elétron no óxido, h é a constante de Planck e φ_B é a altura da barreira de potencial. A Aproximação para o tunelamento direto, mais expressivo em óxidos de espessura inferior a 3 nm, ocorre em campos elétricos mais baixos [58] é:

$$J_{TD} \approx e^{\left(\frac{-8\pi\sqrt{2q}}{3h} (m^* \varphi_B)^{1/2} \kappa \cdot t_{ox,eq}\right)} \quad (22)$$

Onde κ é a constante dielétrica relativa e $t_{ox,eq}$ é espessura equivalente do óxido.

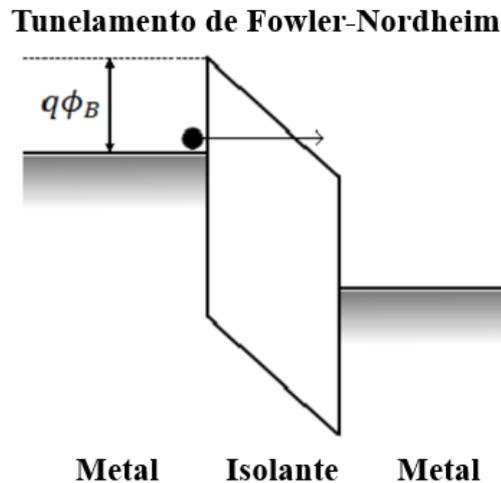


Figura 2-8 Diagrama esquemático de energia de bandas do tunelamento de Fowler-Nordheim em estruturas do tipo MIM (adaptado de [58]).

2.6 Modelos propostos para o memresistor

Desde o ressurgimento do interesse no memresistor a partir da viabilização de sua construção como um dispositivo físico e, conseqüentemente, amplas possibilidades para

seu emprego em aplicações variadas, diversos modelos foram propostos para analisar e simular o comportamento dos memresistores para essas aplicações, em especial nos circuitos baseados em memresistores. Os principais modelos são apresentados a seguir.

2.6.1 Modelo de deslocamento iônico linear

Proposto por Strukov *et. al.* [2] no mesmo trabalho em que apresentou o primeiro memresistor físico, o modelo de deslocamento iônico linear assume que a camada ativa de espessura total D pode ser subdividida em duas regiões definidas pela presença de vacâncias de oxigênio. As vacâncias funcionam como dopantes no interior da camada semicondutora, a partir daí são definidas duas áreas: uma com abundância em vacâncias de oxigênio e outra pobre. Nessa perspectiva, cada área é encarada como um resistor comum, a região dopada possui resistência reduzida (R_{on}) com espessura w (w é definida como uma variável de estado) enquanto que a região não dopada possui alta resistência elétrica (R_{off}) e espessura igual a $D - w$ (Figura 2-9).

À medida que o campo elétrico é aplicado, as vacâncias de oxigênio deslocam-se e o limite que separa as duas regiões também se movimenta em função do campo elétrico aplicado e, desta forma modula a espessura da região de maior condutividade entre $0 < w < D$.

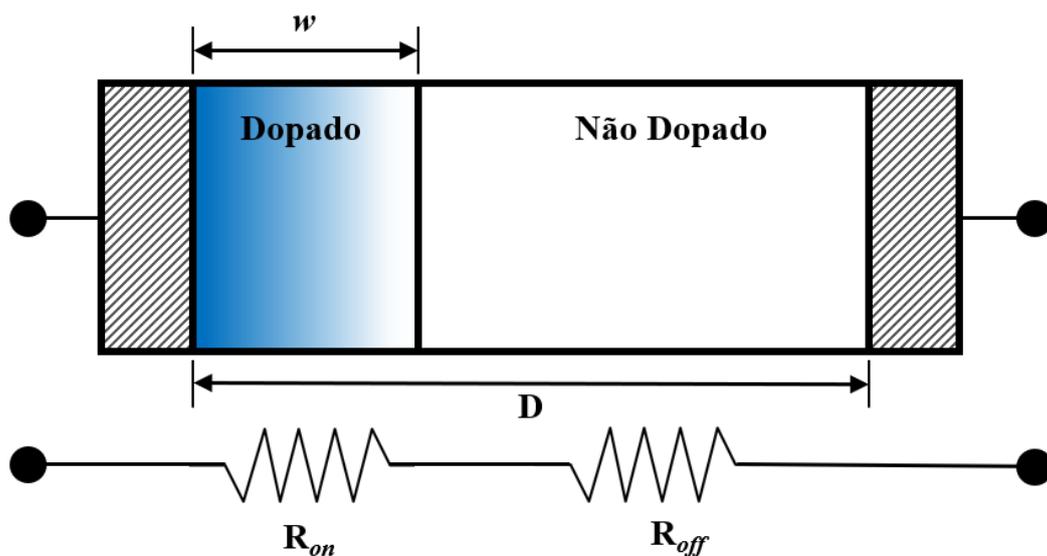


Figura 2-9 Modelo do deslocamento iônico linear proposto por Strukov *et al*, adaptado de [2].

Nesse modelo, ilustrado na Figura 2-9, assume-se também que a condução é ôhmica, que os íons tem uma mesma mobilidade média (μ_v) e que o dispositivo funciona de forma semelhante a dois resistores ligados em série. Uma vez que as resistências estão em série, conforme ilustrado na Figura 2-9, podemos definir a resistência total (R_T) do dispositivo como:

$$R_T = R_{on} \frac{w(t)}{D} + R_{off} \left(1 - \frac{w(t)}{D}\right) \quad (23)$$

A equação (23) satisfaz perfeitamente a condição na qual quando a dopagem se estende por toda a camada ativa e, portanto, $R_T = R_{on}$ e ainda a situação onde não há vacâncias de oxigênio na camada semicondutora, logo $R_T = R_{off}$. Para o caso onde a condução eletrônica é ôhmica e o campo elétrico é uniforme, a tensão no dispositivo pode ser escrita como demonstrado na equação (24):

$$v(t) = \left[R_{on} \frac{w(t)}{D} + R_{off} \left(1 - \frac{w(t)}{D}\right) \right] i(t) \quad (24)$$

A relação linear entre velocidade de difusão das vacâncias sob a ação do campo elétrico é dada por Blanc e Staebler [60] como:

$$v = \mu_v \cdot E \quad (25)$$

A equação (25) pode ser reescrita como:

$$\frac{dw(t)}{dt} = \mu_v \cdot \frac{V_{on}}{D} \quad (26)$$

Ou, de maneira equivalente:

$$\frac{dw(t)}{dt} = \mu_v \cdot \frac{R_{on}}{D} i(t) \quad (27)$$

Como $i(t) = \frac{dq(t)}{dt}$, podemos obter a seguinte expressão para $w(t)$:

$$dw(t) = \mu_v \cdot \frac{R_{on}}{D} i(t) dt \rightarrow w(t) = \mu_v \cdot \frac{R_{on}}{D} q(t) \quad (28)$$

Inserindo a equação (28) em (24), nós obtemos a memresistência $M(q)$ desse sistema, onde considerando o caso onde $R_{on} \ll R_{off}$ $M(q)$ pode ser escrita como:

$$M(q) = R_{off} \left[1 - \mu_v \cdot \frac{R_{on}}{D^2} q(t) \right] \quad (29)$$

Onde $M(q)$ depende da mobilidade μ_v , da dimensão do dispositivo D e da carga elétrica q . O termo que carrega a carga na equação (29) tem importância fundamental no fenômeno da memresistência, ele só é significativo quando os dopantes tem alta

mobilidade dentro da camada ativa e, principalmente quando a espessura do semiconductor é bastante reduzida, em especial quando a escala do dispositivo é nanométrica [2].

Devido a escala reduzida pequenos potenciais elétricos aplicados podem produzir campos elétricos extremamente intensos e, conseqüentemente produzir efeitos de não linearidades consideráveis no transporte iônico [2]. Esses efeitos ocorrem principalmente nas bordas do dispositivo, onde a velocidade do limite entre as duas regiões (dopada e não dopada) deve rapidamente ir a zero. Para modelar esse comportamento multiplica-se a equação (27) por uma função janela capaz de garantir que esse comportamento ocorra. Diversos trabalhos dedicaram-se a propor uma função janela capaz de satisfazer as necessidades apontadas, entre os principais modelos propostos estão:

O modelo proposto por Strukov D. B. [2] para contornar essa questão, constitui a primeira função janela dedicada a descrever melhor o comportamento memresistor:

$$F(w) = \frac{w(1-w)}{D^2} \quad (30)$$

Embora satisfaça as condições impostas ao compartimento do memresistor na região dos limites ($w = 0$ e $w = D$), a variável de estado fica presa nos limites e o estado do memresistor não pode ser alterado invertendo a polaridade do campo [61].

Joglekar e Wolf [62] propuseram um função janela incluindo um parâmetro de ajuste para controlar a não linearidade da função nos pontos extremos:

$$F(x) = 1 - (2x - 1)^{2p} \quad (31)$$

Onde p é um número inteiro positivo e $x = \frac{w}{D}$, com $x \geq 0$. O principal problema em relação a equação de Joglekar está no fato de que o problema da variável de estado ficar presa na região dos limites não alterando o estado do memresistor não foi solucionado.

Biolek *et al* [63] apresentaram uma proposta de função janela com objetivo de aperfeiçoar o modelo de função de Joglekar:

$$F(x) = 1 - (x - stp(-i))^{2p} \quad (32)$$

Onde p é um inteiro positivo, i é a corrente do memresistor e:

$$stp(i) = \begin{cases} 1, & \text{se } i \geq 0 \\ 0, & \text{se } i < 0 \end{cases} \quad (33)$$

Infelizmente, a equação de Biolek peca ao não possuir condição de continuidade no limites [61].

Anusudha *et al.* sugeriram uma nova função janela, onde x é uma varável de estado interna, p é um inteiro positivo e J é um parâmetro de controle:

$$f(x) = J[1 - 2(x^3 - x + 1)^p] \quad (34)$$

Recentemente J. Singh e B. Raj [61] foi proposta uma nova função janela mais genérica capaz de superar os problemas das funções janela propostas anteriormente:

$$f(x, I) = j \times \left[x \times \left(\frac{1}{1 + e^{(I+(x-1))}} - \frac{1}{1 + e^{(I-(x-1))}} \right) \right]^p \quad (35)$$

Onde $j \in \mathfrak{R}^+$ e $0,1 < P < 1$.

Existem outras funções janelas propostas [64,65] evidenciando que o debate a respeito da modelagem do comportamento do memresistor permanece em aberto.

2.6.2 Modelo de deslocamento não linear

Embora o modelo de deslocamento linear satisfaça as equações básicas dos sistemas memresistivos ele possui limitações. O estudo de memresistores tem demonstrado um comportamento altamente não linear devido aos altíssimos campos elétricos a que os filmes são submetidos mesmo aplicando-se baixos potenciais elétricos em virtude da reduzida distância entre os eletrodos [66], em especial nos limites nos pontos extremos ($w = 0$ e $w = D$).

Baseado nos resultados obtidos em [66], Lehtonen *et al.* [67] apresentaram um modelo com comportamento assimétrico:

$$i(t) = w(t)^n \beta \sinh(\alpha \cdot v(t)) + \chi e^{(\gamma \cdot v(t)) - 1} \quad (36)$$

Onde w é a variável de estado e $n, \beta, \alpha, \gamma, \chi$ são parâmetros de ajuste. V é a tensão aplicado ao memresistor.

A equação (36) consiste de dois termos e assume o comportamento de comutação resistiva assimétrica. O primeiro envolvendo um seno hiperbólico é utilizado para modelar o estado “On” do dispositivo, no qual a resistência é baixa e ocorre necessariamente um tunelamento dos elétrons através de uma pequena barreira residual. O segundo termo é uma aproximação baseada no modelo de diodo de ideal para quando o dispositivo está em seu estado “Off”.

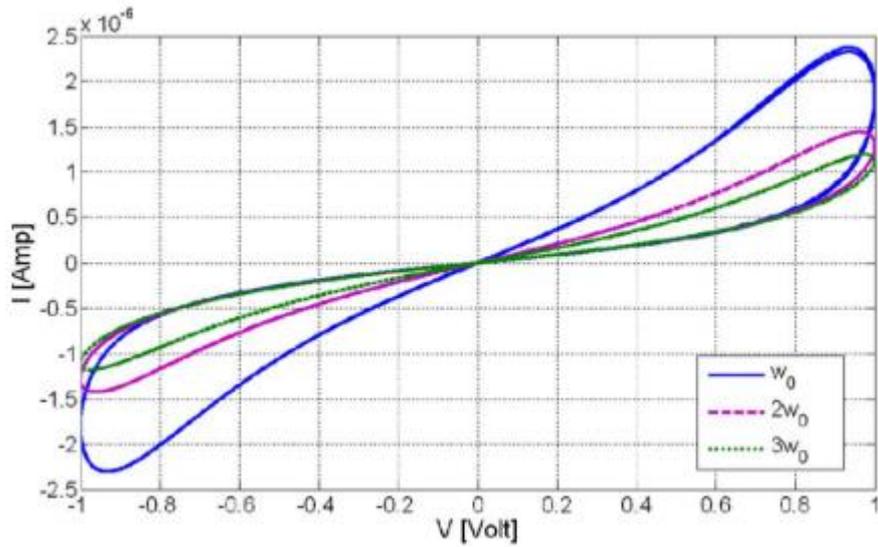


Figura 2-10 Curva $I \times V$ do modelo de deslocamento iônico não linear com os parâmetros: $m = 5$, $n = 2$, $a = 1$, $\beta = 0,9$, $\gamma = 4 \text{ V}^{-1}$, $\chi = 10^{-4} \mu\text{A}$ e $\alpha = 2 \text{ V}^{-1}$ (adaptado de [68]).

A relação entre a tensão e a variável de estado sugerida por Lehtonen *et al.* é não linear e dada pela equação abaixo:

$$\frac{dw}{dt} = a \cdot f(w) \cdot v(t)^m \quad (37)$$

Onde a e m são constantes, com m sendo um inteiro divisível por 2 e $f(w)$ a função janela. A Figura 2-10 ilustra o comportamento de uma curva $I \times V$ de um sistema memresistivo não linear para uma tensão de entrada senoidal.

3 Metodologia da pesquisa

Neste capítulo, será feita uma breve apresentação das técnicas experimentais utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho, englobando desde as técnicas de produção das amostras, técnicas para a caracterização física e metodologia de análise aplicada.

3.1 Vaporização Catódica (*Sputtering*)

A técnica de deposição de filmes por *sputtering* fundamenta-se na remoção de átomos ou moléculas de um alvo sólido devido a transferência de momento linear e, subsequentemente sua deposição em um substrato. Esse processo ocorre no interior de câmaras de alto vácuo com gases a baixíssima pressão. Em geral, essa técnica destaca-se em relação a outras nos quesitos de aderência do filme ao substrato, deposição de filmes compostos, ajuste de parâmetros de crescimento do filme, entre outras.

No processo de deposição por *sputtering*, também denominado vaporização catódica, uma câmara em baixíssima pressão — da ordem de 10^{-7} Torr — com um fluxo de gás (usualmente argônio) constante em seu interior é submetida a uma alta diferença de potencial entre o alvo e o substrato (ânodo) onde elétrons são acelerados pelo campo elétrico criado e, ao colidir com átomos de argônio (Ar) os ionizam criando uma região eletricamente neutra composta de íons do gás de trabalho (Ar^+) e elétrons, o plasma [69].

Os íons Ar^+ produzidos são então, devido a ação do campo elétrico, acelerados em direção ao alvo onde colidem e ejetam, dessa forma, os átomos da superfície em todas as direções. Aqueles que são ejetados na direção do substrato participam da formação do filme fino, esse processo de deposição é denominado DC *sputtering* ou diodo *sputtering* e está representado esquematicamente na Figura 3-1.

No caso específico onde o material que compõe o alvo não é condutor ou apresenta baixa condutividade elétrica, a técnica de RF *sputtering* é utilizada. Neste caso, há uma modificação do procedimento apresentado anteriormente, uma fonte de corrente alternada é acoplada ao cátodo (usualmente com uma frequência de 13,56 MHz) com o objetivo de produzir uma polarização alternada do potencial elétrico no alvo. Esse artifício possibilita a produção de filmes de variados alvos, em especial óxidos, pois quando o potencial negativo é aplicado, os íons positivos são atraídos na direção do alvo carregando-o

positivamente, porém quando ocorre a alternância de polaridade os elétrons são atraídos pelo alvo descarregando-o.

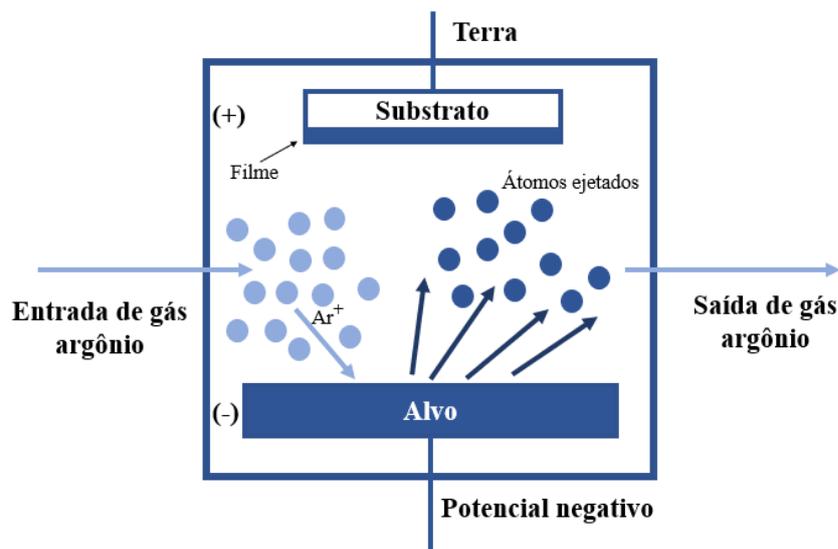


Figura 3-1 Esquema representativo do processo de pulverização catódica. Os íons do gás de trabalho (neste exemplo Ar^+) são acelerados em direção ao alvo e ao colidir arrancam átomos do material, os quais são ejetados em todas as direções, aqueles que são direcionados ao substrato formam o filme.

Para otimizar o processo, uma alternativa é o uso da técnica de *magnetron sputtering*. Nesta variação, um campo magnético é aplicado com o objetivo de aprisionar os elétrons e o plasma nas proximidades da superfície do alvo e assim aumentar a probabilidade de interações entre elétrons e o gás, elevando o grau de ionização do plasma e, desta forma, contribuindo para a melhoria da eficiência do processo.

Para a obtenção das amostras deste trabalho foi utilizado um sistema *magnetron sputtering* da *AJA International*. Utilizamos alvos de ZnO, Gd_2O_3 e Fe fornecidos pela *Macashew Tecnologias*, a pressão de base foi mantida em 20 mTorr e potência de 100 W (Alvos de ZnO e Fe), e 50W (alvo de Gd_2O_3).

3.2 Difractometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X é uma das mais tradicionais técnicas de identificação de materiais cristalinos, sendo utilizada nas mais diversas áreas do conhecimento. A radiação incidente em um material cristalino é espalhada de vários modos, para o caso especial onde o comprimento de onda da radiação é da mesma ordem que o espaçamento entre

átomos de um cristal, o espalhamento, denominado difração, dá origem a um conjunto bem definido de feixes difratados, com arranjo geométrico característico conhecido como padrão de difração [70]. As posições e intensidades dos feixes difratados dependem do arranjo espacial dos átomos entre outras propriedades, portanto podemos associar as posições e intensidades dos feixes difratados ao arranjo dos átomos no cristal e sua natureza química [70].

Um feixe de radiação será difratado ao incidir sobre um conjunto de planos em um cristal definidos por índices de Miller (hkl), apenas se o arranjo geométrico satisfizer condições específicas que são definidas pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (38)$$

Onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação, d_{hkl} é a distância interplanar entre os planos (hkl) e θ é o ângulo de difração de Bragg (Figura 3-2).

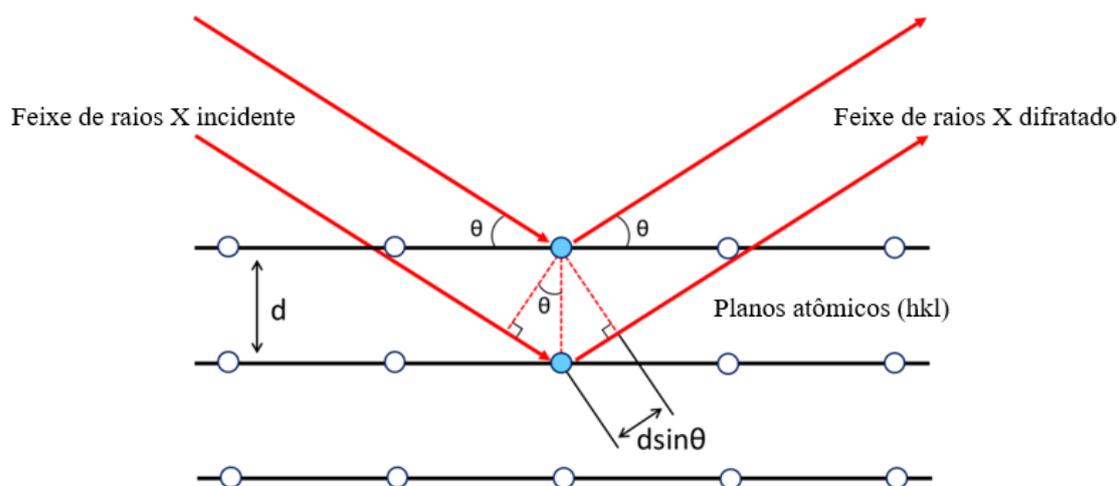


Figura 3-2 Configuração geométrica da lei de Bragg em relação à difração de raios X por planos atômicos.

Satisfeita a condição de Bragg, ocorre um padrão de interferência que pode ser associado a estrutura cristalina de uma amostra, entre outras informações como parâmetros de rede, tamanho de cristalito, etc.

As fases cristalinas das amostras foram identificadas através da difratometria de raios X em temperatura ambiente utilizando a geometria de Bragg-Brentano e radiação Cu-K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

3.3 Reflectometria de raios X (RRX)

A reflectometria de raios X (RRX) é uma técnica capaz de investigar estruturas em camadas finas, superfícies e interfaces utilizando o efeito de reflexão total dos raios X. É utilizada para a caracterização de filmes estruturados em camadas simples ou múltiplas permitindo determinar sua espessura, além da rugosidade superficial e densidade dos filmes com alta precisão independentemente de possuírem estrutura cristalina ou amorfa.

O princípio de funcionamento da técnica consiste em incidir um feixe de raios X sobre uma amostra e relacionar a intensidade do sinal medido com o ângulo de incidência do feixe. Na medida de reflectometria esse ângulo varia entre 0 e alguns graus, para ângulos entre zero e o valor crítico de reflexão externa total (θ_c) ocorrerá a reflexão total do feixe enquanto que acima do valor de θ_c o feixe penetra rapidamente no material e, em cada interface em que a densidade eletrônica muda, uma parte dos raios X é refletida, conforme ilustrado na Figura 3-3.

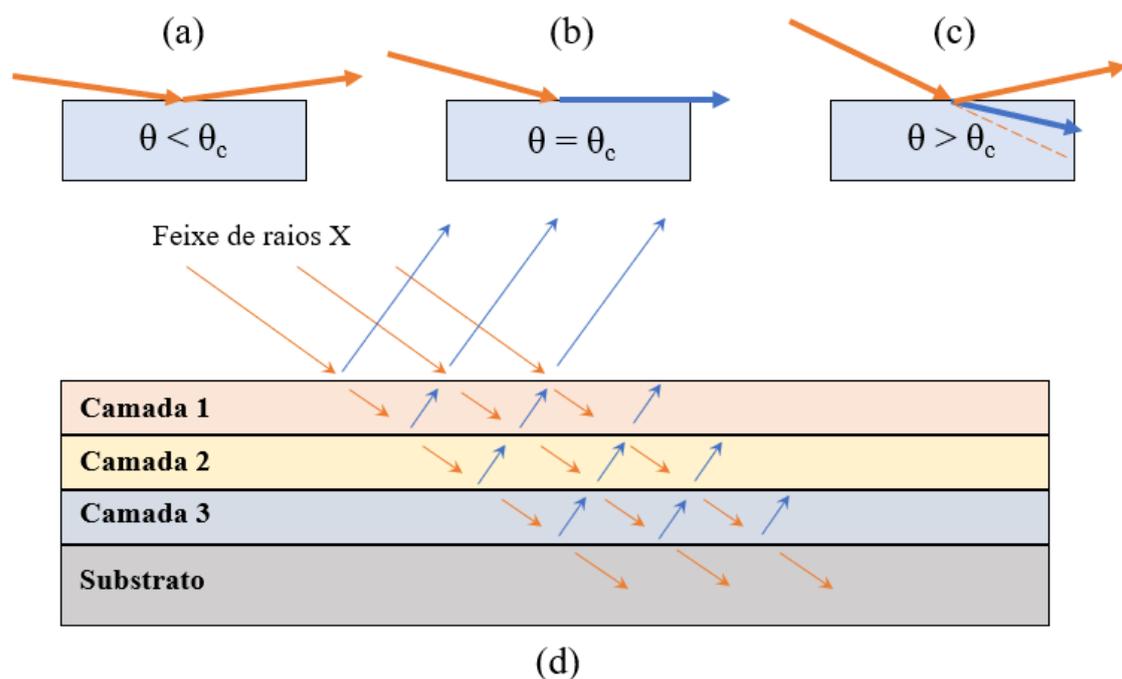


Figura 3-3 Ilustração do processo de reflexão de raios X em uma amostra. (a) Caso o ângulo de incidência seja menor que o ângulo de reflexão total, todo o feixe é refletido especularmente; (b) caso o ângulo de incidência seja igual ao ângulo de reflexão total, o feixe incidente propaga-se ao longo da superfície da amostra; (c) caso o ângulo de incidência seja maior que o ângulo de reflexão total, parte do feixe é refletido e parte penetra no material; (d) para o caso de camadas múltiplas, em cada interface ocorre o processo de reflexão e refração.

A interação entre os feixes de raios X refletidos dá origem a um conhecido fenômeno de formação de franjas devido a interferência construtiva e destrutiva entre reflexões das superfícies superior e inferior em camadas, as chamadas franjas de Kiessig [71] que estão diretamente associadas à espessura delas. Posteriormente, o desenvolvimento matemático dado por Névot e Croce [72] permitiu a análise da rugosidade em filmes finos, além do formalismo introduzido por Parratt [73] que possibilitou a análise de filmes multicamadas.

As medidas foram realizadas a partir de uma adaptação do difratômetro Bruker D8 Advance e os ajustes utilizados para determinar os parâmetros dos filmes foram realizados com o auxílio do software ILLXRR2013 [74] baseado no formalismo de Parratt [73] e Névot-Croce [72].

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Capaz de investigar a superfície de amostras com magnificação da ordem de centenas de milhares de vezes, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma das técnicas de microscopia mais difundidas para o estudo da morfologia de objetos de escala extremamente reduzida.

O fundamento da técnica consiste em fazer um feixe de elétrons originários de um canhão de elétrons incidir na superfície da amostra. Esses elétrons são direcionados por lentes eletromagnéticas para a superfície da amostra e, devido ao seu reduzido comprimento de onda, é possível realizar uma varredura topográfica ponto a ponto. A partir da interação entre o feixe e a superfície da amostra é possível coletar elétrons e fótons e convertê-los, entre outros, em um sinal de vídeo [75]

Para a realização das medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizado um sistema dual beam FIB (*Focused Ion Beam*) de modelo Nova 200 NanoLab, de fabricação FEI. O equipamento faz parte do Centro de Componentes Semicondutores e Nanotecnologias (CCS Nano) – UNICAMP.

3.5 Magnetometria de Amostra Vibrante

A Magnetometria de Amostra Vibrante é uma técnica utilizada para fazer medidas de magnetização de uma amostra em função de um campo magnético aplicado (H).

Desenvolvido por S. Foner em 1959 [76], o princípio de funcionamento é baseado na lei de indução de Faraday.

O VSM (*Vibration Sample Magnetometer*) é essencialmente simples e bastante versátil. Seu mecanismo envolve, basicamente, um conjunto de bobinas capaz de detectar o sinal magnético proveniente da amostra, que por sua vez é fixada na extremidade de uma haste não magnética que vibra em uma determinada frequência. A oscilação da amostra induz uma corrente elétrica nas bobinas de detecção de intensidade proporcional ao seu momento magnético [77].

As medidas de magnetização foram realizadas em temperatura ambiente (300 K) utilizando um equipamento 7400 series VSM system fabricado pela LakeShore do Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT) pertencente ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW) – UNICAMP, capaz de operar com um campo magnético aplicado de até 2,0 T.

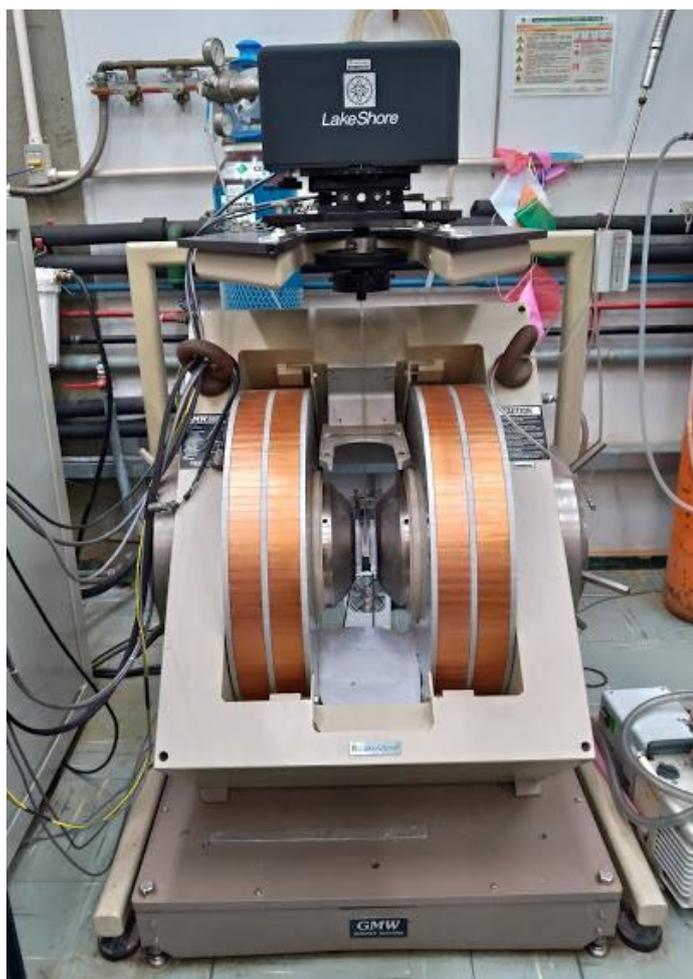


Figura 3-4 Magnetômetro 7400 series VSM system fabricado pela LakeShore.

3.6 Caracterização Elétrica

Para a realização das análises elétricas, as amostras foram construídas segundo uma geometria do tipo capacitor utilizando uma estrutura de duas pontas, conforme ilustrado na Figura 3-5. O eletrodo inferior constituído de óxido de índio e estanho (ITO) foi mantido aterrado enquanto o superior, no qual foi mantida a tensão de operação, em formato de seta com uma ponta de aproximadamente 200 μm acoplada a um microscópio óptico para ajuste fino da posição da ponta em relação ao filme.

As medidas foram realizadas em diversos pontos distintos de maneira a garantir que os resultados obtidos são reprodutíveis e representam o comportamento real das amostras. A tensão base foi mantida em 0 V com o objetivo de evitar a indução de migrações iônicas nas amostras devido a aplicação de tensões ao ligar a fonte de alimentação.

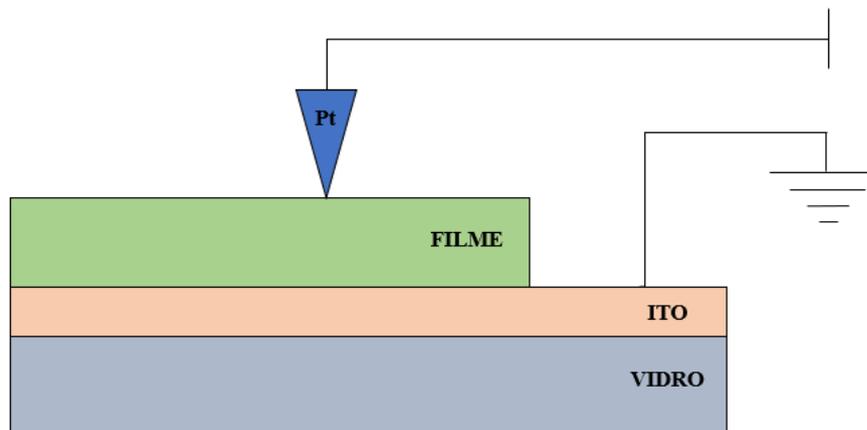


Figura 3-5 Estrutura dos dispositivos utilizados neste trabalho para a realização da caracterização elétrica.

Nos testes realizados para a identificação do comportamento memresistor das amostras foi realizado uma sequência de varreduras de tensão na polaridade positiva seguida de uma sequência de varreduras na polaridade negativa. Para esses testes o tempo de coleta de medida para cada valor de tensão foi de 0,5 s e o objetivo é verificar se há uma alteração do estado resistivo da amostra devido ao histórico de tensão aplicado.

As análises foram realizadas numa fonte de tensão-corrente Keysight B2901A fabricado pela empresa Agilent localizada no Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe.

3.7 Procedimento de obtenção das amostras

Foram depositadas amostras em um substrato de Vidro/ITO através da técnica de vaporização catódica (*sputtering*) utilizando uma potência de 100 W nos alvos e pressão de argônio fixa em 20 mTorr, foram produzidos dois grupos de filmes multicamadas envolvendo o empilhamento de camadas de Gd_2O_3 , ZnO e Fe com tempos de deposição distintos conforme ilustrado na Figura 3-6.

O ITO foi escolhido como eletrodo para as amostras devido a características como: boa estabilidade química, alta condutividade e alta transmissão óptica [78], o que facilitaria a exploração de propriedades ópticas dos filmes em trabalhos posteriores. Foi utilizado ITO de espessura nominal de 100 nm fornecido pela empresa Asahi Glass Co.

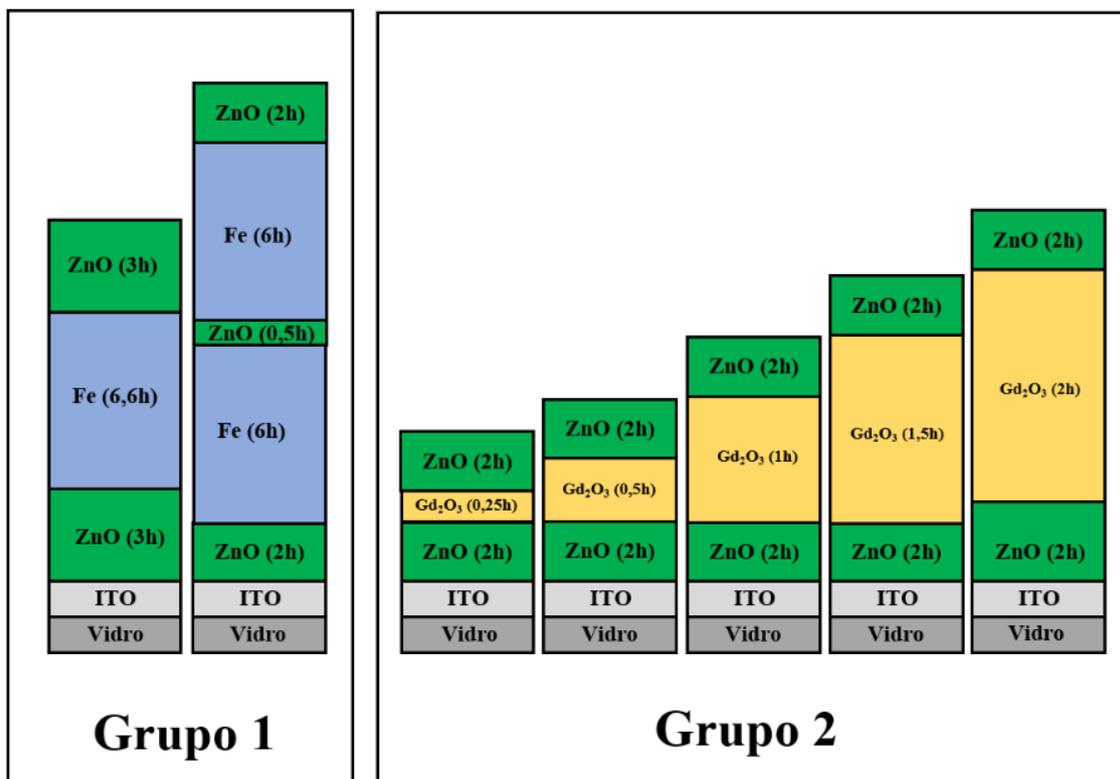


Figura 3-6 Quadro de filmes produzidos. Grupo 1(multicamadas de Fe e ZnO) e grupo 2 (multicamadas de Gd_2O_3 e ZnO).

4 Resultados e discussões

4.1 Grupo 1: Sistema Vidro/ITO/ZnO/Fe/ZnO e Vidro/ITO/ZnO/Fe/ZnO/Fe/ZnO

4.1.1 Sistema Vidro/ITO/ZnO/Fe/ZnO

A Figura 4-1 (a) mostra o difratograma do filme ITO/ZnO/Fe/ZnO onde é possível identificar os planos cristalinos referentes ao ITO e dos principais planos cristalinos do ZnO caracterizando, portanto, que não houve a formação de orientação preferencial, diferente do que foi reportado em outros estudos utilizando a mesma técnica de deposição [79,80]. Embora não haja traços do Fe ou óxidos de ferro no padrão de difração da amostra, esse resultado está de acordo com o esperado devido ao fato de ser uma camada de espessura reduzida (~30 nm) e não homogênea, com alta rugosidade, conforme demonstrado posteriormente através da análise de reflectometria de raios X. A banda amorfa presente no difratograma está associada ao substrato, ITO depositado sobre vidro, e a ausência de monocromador no difratômetro.

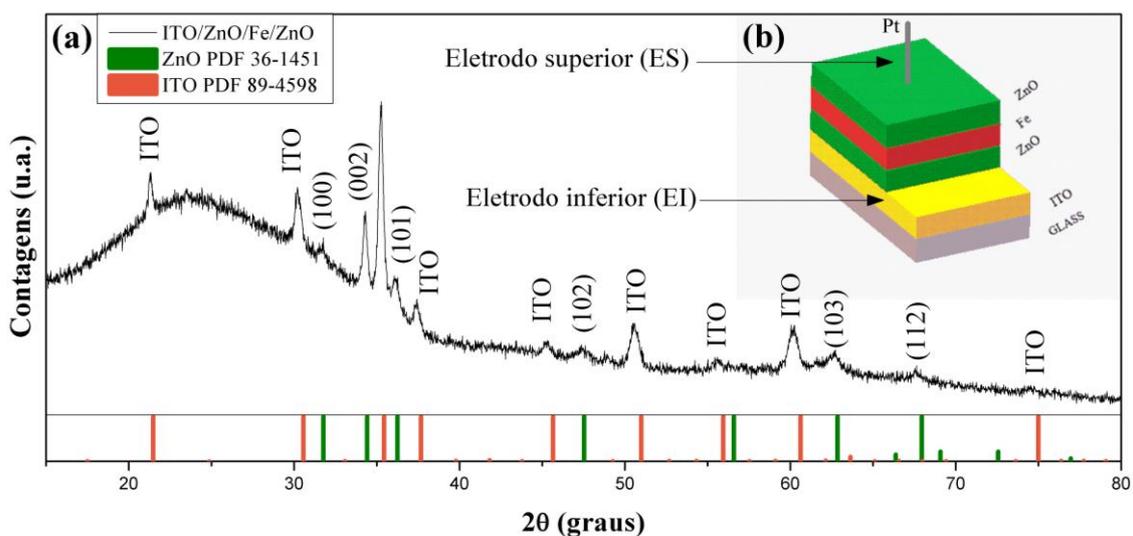


Figura 4-1 (a) Padrão de difração de raios X do filme ITO/ZnO/Fe/ZnO [81]. (b) Ilustração da configuração do filme produzido.

A ausência de uma orientação preferencial no filme de ZnO pode ser um indicativo da presença do ferro na amostra, pois o estresse causado pelos átomos de ferro durante sua deposição sobre uma camada de ZnO de densidade reduzida poderia desestabilizar a estrutura cristalina do ZnO e, conseqüentemente, impedir o crescimento em uma direção preferencial.

A Figura 4-1 (b) representa uma ilustração esquemática da configuração da amostra para a realização das medidas elétricas. O eletrodo inferior (EI) é formado de um filme de ITO que foi mantido aterrado enquanto que o eletrodo superior (ES) consiste de uma ponta de platina com um diâmetro de aproximadamente 200 μm . Apesar de existir na literatura diversas configurações de filmes para aplicação em memresistores que consistem em uma camada de óxido ou uma combinação de óxidos entre duas camadas metálicas (estrutura do tipo Metal-Isolante-Metal (MIM)), estruturas em que uma camada metálica é inserida no interior de uma camada de óxido são pouco exploradas na literatura.

A Figura 4-2 mostra a curva de reflectometria e o ajuste dos dados feitos a partir do software ILLXRR2013 [74]. Para os ângulos mais baixos, observamos um platô indicando a reflexão total do feixe de raios X e, portanto, que o ângulo crítico ainda não foi alcançado.

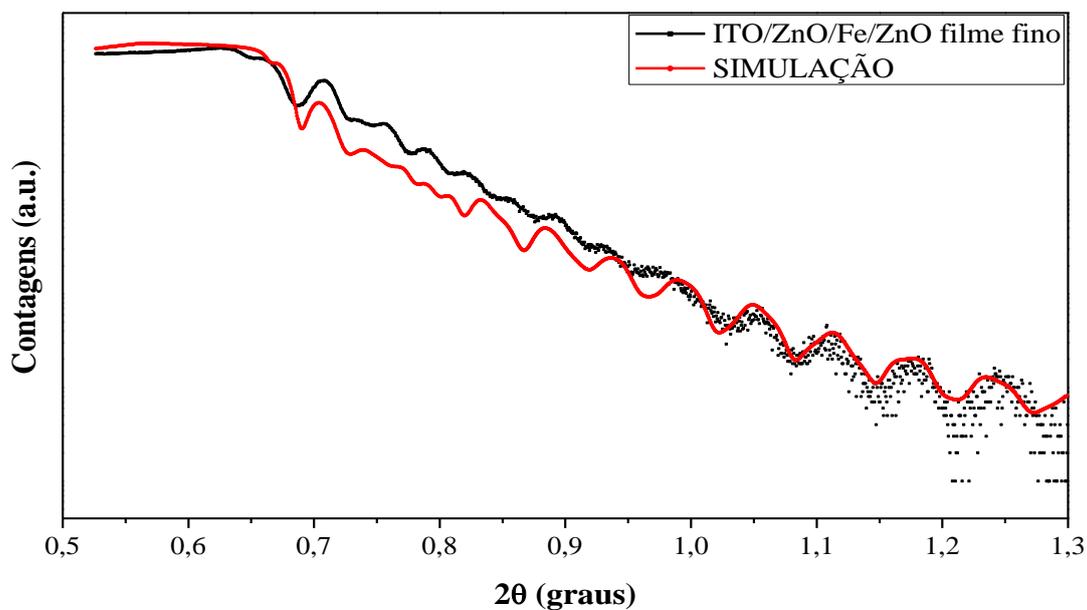


Figura 4-2 Reflectometria de raios X experimental e simulado do filme fino ITO/ZnO/Fe/ZnO[81].

A primeira queda na intensidade do sinal corresponde ao momento em que o ângulo crítico de reflexão total é atingido. O feixe penetra rapidamente no interior do filme, a partir daí seguem-se um padrão periódico de máximos e mínimos (franjas de Kiesel) correspondentes às interferências construtivas e destrutivas devido a reflexão que ocorre na região de interface entre as camadas do filme. A espessura das camadas está relacionada diretamente com o espaçamento entre as franjas. Apesar de sua baixa amplitude, indicando uma rugosidade superficial considerável, foi possível fazer um bom

ajuste entre os dados experimentais e a curva teórica. As informações a respeito das propriedades do filme estão apresentadas na Tabela 4-1.

Tabela 4-1 Resultados obtidos através do ajuste da reflectometria de raios X [81].

Camada	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)	Densidade (g/cm³)	Densidade eletrônica (A⁻³)
ZnO (superior)	85,0	2,8	3,953	1,068
Fe	30,8	16,1	5,608	1,504
ZnO (Inferior)	86,5	2,15	4,822	1,302
ITO	100,0	6,5	6,459	1,609

A espessura do ITO determinada pelo ajuste está em boa concordância com o valor nominal dado pelo fabricante (100 nm), portanto podemos inferir que as espessuras das outras camadas do filme constituem uma boa aproximação do valor real. A camada de ZnO depositada sobre o ITO (ZnO inferior) possui uma rugosidade menor e densidade maior quando comparada com a camada de ZnO depositada sobre o Fe (ZnO superior). Essa diferença pode ser correlacionada à presença da camada de Fe, que devido sua alta rugosidade favorece um crescimento desordenado da camada ZnO (superior).

Consequentemente, esta última possui uma estrutura mais rugosa e porosa, o que está de acordo com os resultados expressos na Tabela 4-1 e corrobora a hipótese de que a presença do Fe não favoreceu a formação de uma orientação preferencial das camadas de ZnO observada em trabalhos prévios reportados na literatura [30].

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra (Figura 4-3), reforça os resultados obtidos por reflectometria de raios X. De acordo com a técnica de imagem as camadas do filme estão estruturadas com as seguintes espessuras: ITO(96,9nm) / ZnO(79,3nm) /Fe(24,9nm) /ZnO(76,7nm), (Figura 4-3(a)), valores muito próximos aos obtidos com através da técnica de RRX.

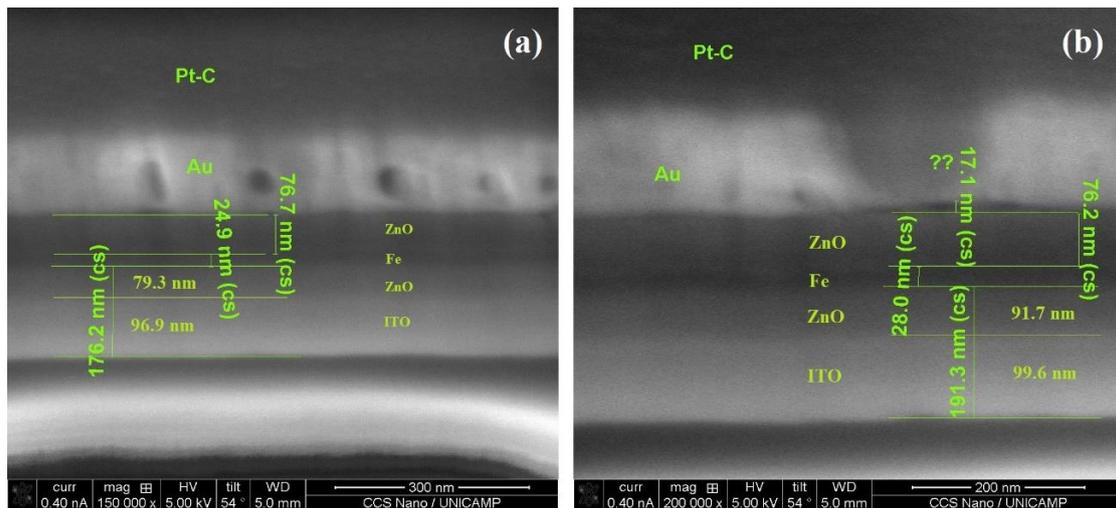


Figura 4-3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra ITO/ZnO/Fe/ZnO.

Também é possível observar (Figura 4-3(b)) que a camada ZnO-inferior possui um aspecto compacto, a camada de Fe possui um aspecto não homogêneo apontando para um valor alto da rugosidade da camada e, finalmente a camada ZnO-superior apresenta aspecto poroso. Novamente concordando com os resultados descritos através do RRX.

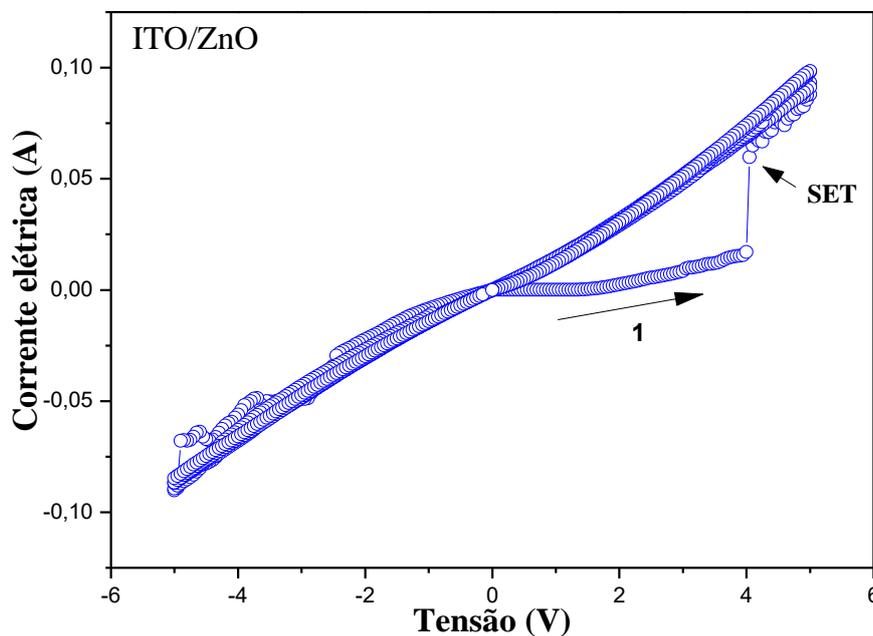


Figura 4-4 Curva I×V da amostra padrão ITO/ZnO(4h). Em 1 é possível observar o processo de alteração do estado resistivo caracterizado pelo aumento repentino da condutividade (SET).

A Figura 4-4 ilustra o comportamento elétrico de uma camada de um filme de ITO/ZnO(4h) quando submetido ao teste de comportamento memresistor para efeito de comparação com os resultados seguintes. É possível observar o processo de comutação

resistiva filamentar devido à presença de um “SET”, caracterizado pela alteração abrupta da condutividade de acordo com o que foi relatado previamente na literatura [79,82].

A Figura 4-5 mostra uma varredura de tensão realizada para identificar o comportamento elétrico da amostra na qual são aplicados 5 ciclos de tensão positivos (+5V) e em seguida 5 ciclos de tensão negativos (-5V). A varredura I×V, utilizada para identificar o comportamento memresistor, é apresentada na Figura 4-6.

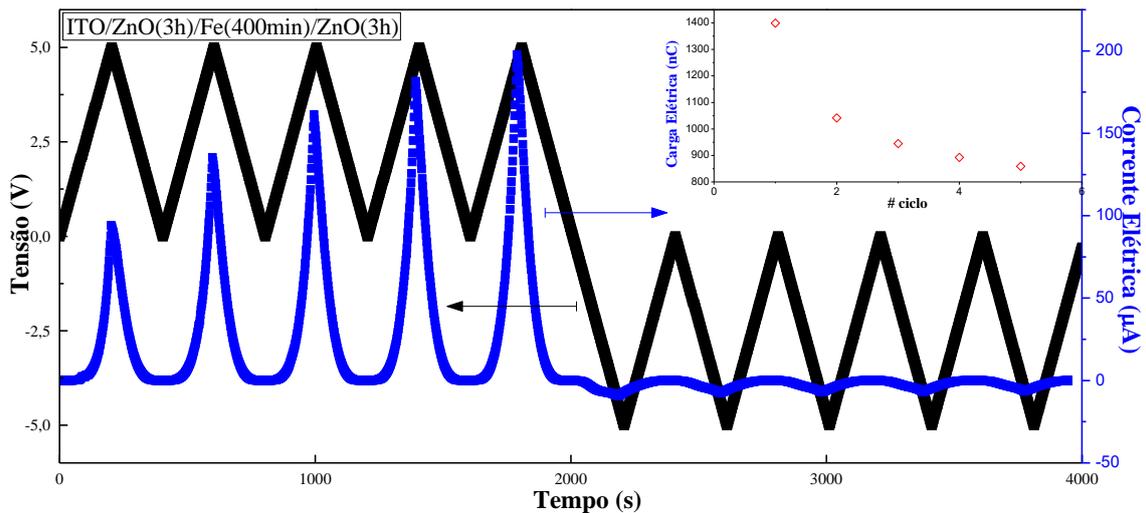


Figura 4-5 Corrente elétrica e Tensão aplicada no dispositivo nas varreduras de +5 V e -5V realizadas no filme ITO/ZnO/Fe/ZnO destacando a variação da corrente em função da tensão aplicada. No *inset*, variação da carga elétrica quando aplicado ciclos de tensão negativos.

Há um aumento progressivo da corrente à medida que são aplicados ciclos de tensão com polaridade positiva, ou seja, um aumento/diminuição gradual da condutividade/resistividade do dispositivo.

De maneira semelhante, para pulsos de tensão de polaridade inversa ocorre um aumento/diminuição da resistividade/condutividade (*inset* da Figura 4-5). Diferente do que ocorre em dispositivos ôhmicos o valor de resistência do dispositivo tem dependência com o histórico e a dinâmica do fluxo de cargas através do filme.

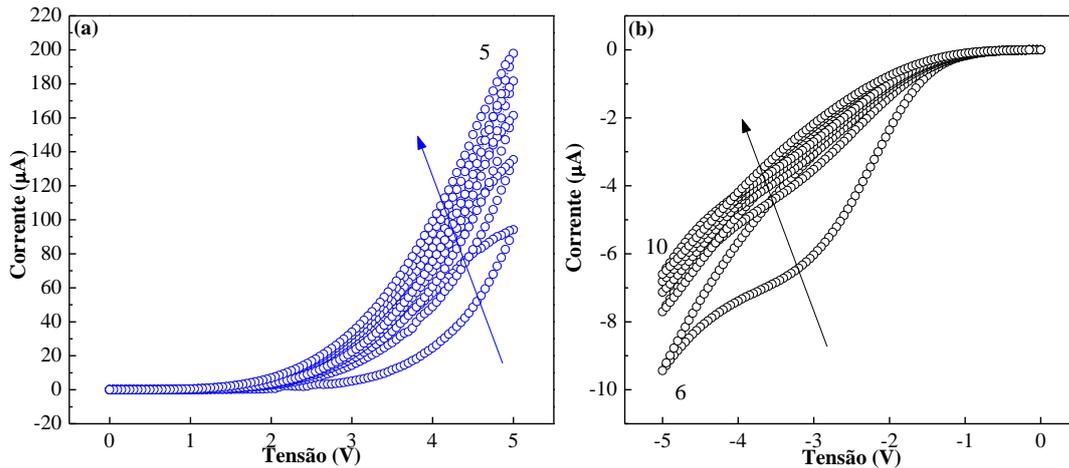


Figura 4-6 (a) Curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada positiva (b) curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada negativa.

Pode-se observar na Figura 4-6 um comportamento característico de memresistores, a curva $I \times V$ sempre cruza a origem ($i(V=0) = 0$), a característica principal que define um dispositivo memresistor [50]. A dependência da condutividade com o histórico de tensão aplicado é um outro comportamento característico de dispositivos memresistores.

O aumento da condutividade quando o dispositivo é submetido a potenciais periódicos de mesma polaridade é conhecido como processo de “escrita”, pois ainda que o estímulo de tensão seja retirado o dispositivo mantém a resistência por tempo indefinido. Por outro lado, para a polaridade de tensão inversa a condutividade gradualmente decresce à medida que pulsos de tensão periódicos são aplicados, esse processo é conhecido como “apagamento”. Assim, é possível controlar o estado de resistência do memresistor através da aplicação de pulsos de tensão periódicos e, uma vez que o estímulo elétrico é retirado, o estado resistivo se mantém caracterizando o efeito de memória.

Os mecanismos de condução predominantes podem ser identificados por meio do tratamento dos dados da corrente e da tensão, através de um ajuste linear de cada mecanismo proposto, esses resultados foram determinados através das curvas $I \times V$ apresentadas na Figura 4-7.

Quando sujeito a presença de um campo elétrico suficientemente forte, o tunelamento de Fowler-Nordheim (F-N), ou até mesmo o tunelamento direto, pode ser o

mecanismo de condução predominante. O tunelamento direto é mais comum em camadas de óxido finas (~ 3 nm), e o tunelamento F-N é geralmente dominante em camadas de óxidos de maior espessura [58].

A Figura 4-7 (a) mostra que para valores de tensão mais altos o tunelamento F-N é predominante, isso pode estar relacionado a não homogeneidade da camada de Fe, conforme demonstrado na Tabela 4-1. A alta rugosidade e a presença da camada de Fe no interior do ZnO atuam diminuindo a distância efetiva que os elétrons precisam atravessar. Portanto, em potenciais mais altos o tunelamento F-N é predominante. Para tensões mais baixas, a emissão Poole-Frenkel (P-F) é o mecanismo de condução principal (Figura 4-7 (b))

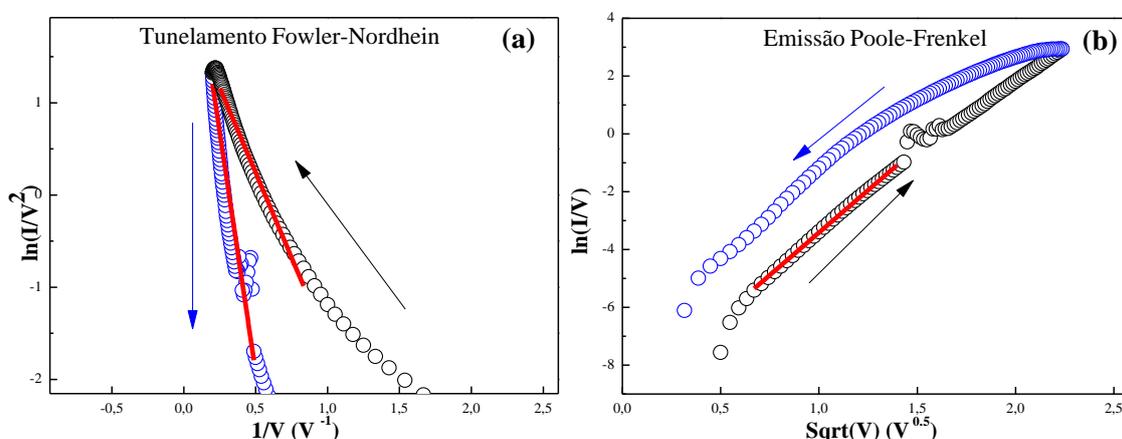


Figura 4-7 Curvas $I \times V$ no filme fino ZnO/Fe/ZnO mostrando os mecanismos de condução predominantes. (a) Fowler-Nordheim tunneling (b) Poole-Frenkel emission [81].

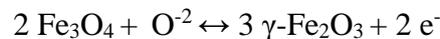
Um dos efeitos da inserção da camada metálica de Fe é a mudança da dinâmica dos mecanismos de condução quando comparado com estruturas similares reportadas na literatura, como Pt/ZnO/Pt (condução de Hopping) [83], Au/ZnO/ITO (*space charge limited-current* SCLC) [84] e Pt/ZnO/ITO (SCLC) [79]. Em particular, destaca-se a comparação com Pt/ZnO/ITO, um dispositivo muito semelhante que exibiu comutação resistiva não reversível aplicado em memórias permanentes [79]. A adição da camada de ferro entre as camadas de ZnO alterou significativamente as propriedades elétricas, criando um dispositivo capaz de alterar o estado de resistência de acordo com o histórico de tensão aplicado de maneira reversível (memresistor).

A Figura 4-7 (b) mostra o comportamento linear da curva no estado de alta resistência (HRS). Nesse caso, defeitos no filme devido à interface semiconductor/metal,

campo elétrico e vacâncias de oxigênio (V_o) poderiam atuar como armadilhas para os elétrons, o que poderia reduzir o nível de energia conforme a tensão aumenta e assim, contribuir para o aumento da corrente.

A origem desse comportamento pode ser explicada em termos da migração de vacâncias de oxigênio, migração de íons e transições entre óxidos de ferro na interface entre as camadas de ZnO e Fe. O papel das vacâncias de oxigênio no comportamento memresistor de filmes finos é um fenômeno bem esclarecido na literatura [85,86]. As vacâncias de oxigênio contribuem modulando a resistência do memresistor, alterando significativamente a dinâmica do transporte eletrônico. Quando é aplicada uma tensão positiva vacâncias de oxigênio são formadas abaixo do eletrodo de Pt, acompanhadas da migração de vacâncias de oxigênio e íons ferro através do ZnO, originários de reações de óxido-redução. Comportamento semelhante foi observado em filmes de ZnO/NiO [27]. As vacâncias de oxigênio no interior do ZnO podem atuar como aceitadoras de elétrons [87], facilitando a migração de íons e elétrons.

Paralelamente, outro fator que pode contribuir para a dinâmica eletrônica são as transições entre γ -Fe₂O₃ e Fe₃O₄ expresso pela reação redox abaixo.



A reação acima e seu papel na alteração do estado resistivo, descrita em trabalhos prévios [88–90], ocorreria na interface entre as camadas de Fe e ZnO sendo uma transição de fase local entre γ -Fe₂O₃ (alta resistividade) e Fe₃O₄ (baixa resistividade) que favorece uma redistribuição de O^{2-} e vacâncias e contribui para a mudança na resistência. Considerando a estrutura porosa e a distribuição irregular da camada de Fe, resultando em uma maior interface entre as camadas, essas regiões podem atuar como reservatórios de íons e vacâncias tornando sua redistribuição mais eficiente [90].

A dinâmica de condução elétrica foi substancialmente modificada devido a inserção da camada de Fe, que desempenha um papel fundamental. Ao contrário dos resultados obtidos por Melo *et al.* [79], nos quais a condução é causada principalmente pela união de microfilamentos preexistentes formando um caminho condutor [79]. A presença da camada metálica interna facilita a mudança no estado de resistência do dispositivo através da oxidação do ferro na interface ZnO/Fe, o que geraria mais vacâncias de oxigênio e forneceria elétrons da reação redox entre γ -Fe₂O₃ e Fe₃O₄.

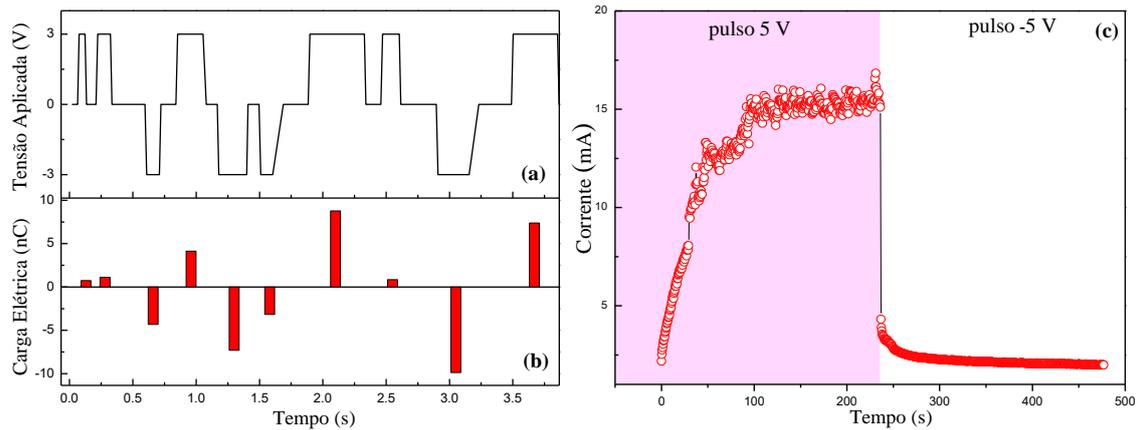


Figura 4-8 Resposta da amostra a programação de pulsos (a) perfil de tensão aplicada no dispositivo com pulsos de diferentes larguras e polaridades (b) carga elétrica medida no memristor após a aplicação de cada pulso (c) sequência de 100 pulsos de +5V (-5V) aplicados no memristor mostrando que a condutância gradualmente aumenta (diminui) através da aplicação de pulsos consecutivos positivos (negativos) de tensão [81].

O efeito da aplicação de pulsos positivos e negativos de tensão de mesma intensidade, mas com durações distintas é apresentado na Figura 4-8. Na Figura 4-8 (a) é apresentado o perfil de pulsos de tensão aplicados e na Figura 4-8 (b) a carga elétrica que surge no dispositivo após aplicado o pulso. Pode-se observar uma relação clara entre a variação na quantidade de carga elétrica e a largura do pulso aplicado. Quanto mais largo o pulso de tensão maior é a carga elétrica no dispositivo, enquanto que quanto mais estreito o pulso ocorre o inverso, menos carga elétrica. Isso é um indicativo da possibilidade de controle da resistividade a partir do controle da tensão.

A Figura 4-8(c) apresenta o resultado do teste de aplicação de uma sequência de 100 pulsos idênticos de 5V com duração de 200 ms seguido de 100 pulsos de -5V com mesma duração. Conforme o esperado, a aplicação de pulsos positivos de tensão, gradualmente diminui a resistividade do memristor, enquanto que a aplicação de pulsos negativos aumenta a resistividade.

A estabilidade da resistência nos estados de alta resistência (HRS) e de baixa resistência (LRS) foi investigada através da aplicação de 2000 pulsos de + 5V (-5 V) (Figura 4-9). Apesar da existência de uma pequena flutuação nos valores de resistência para ambos estados (LRS e HRS), o dispositivo foi capaz de operar sem nenhuma degradação apreciável durante os 2000 pulsos sugerindo que o intercâmbio entre os

estados LHS e HRS é reversível, com razão entre $R_{\text{erase}}/R_{\text{write}} \sim 6$ e tempo de retenção superior a 4×10^3 s.

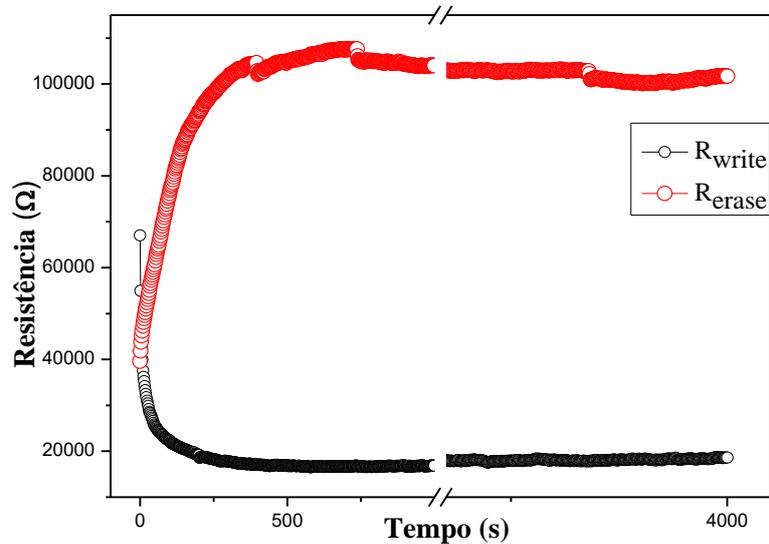


Figura 4-9 Resistência e retenção de estado resistivo para 2000 pulsos de +5V e 2000 pulsos de -5V [81].

Curvas de magnetização em função do campo magnético foram realizadas para entender o papel da camada de ferro no dispositivo. Para essa finalidade, foram realizadas medidas de magnetização do substrato isolado (VIDRO/ITO) nas mesmas condições de medida das amostras. Essas medidas foram utilizadas para promover o desconto da contribuição do substrato nas curvas $M \times H$ dos filmes.

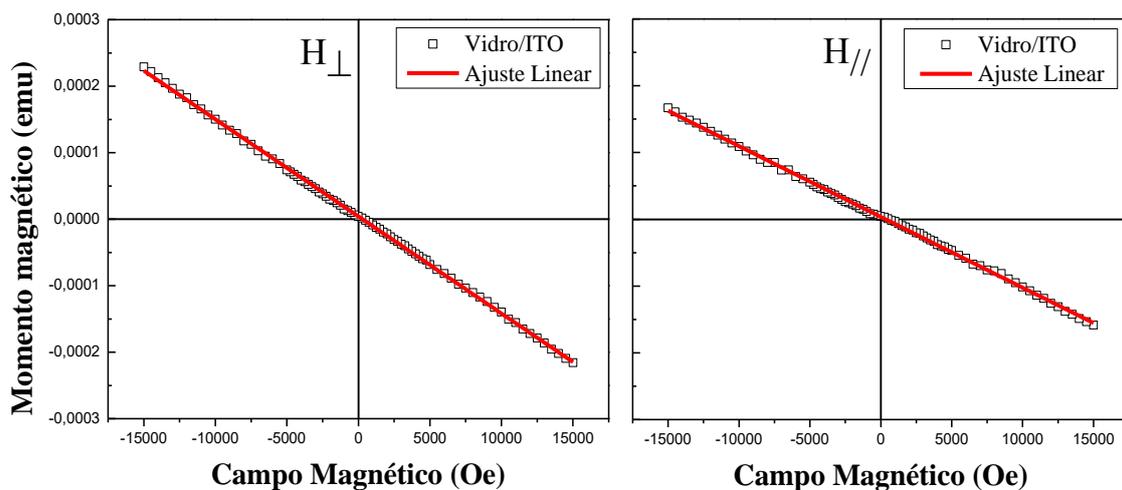


Figura 4-10 Ajuste linear da contribuição magnética do substrato (VIDRO/ITO) para a magnetização da amostra.

A Figura 4-10 mostra o ajuste linear do comportamento diamagnético do substrato para as duas direções de campo aplicado, campo perpendicular à superfície do filme e campo paralelo à superfície. Há uma dependência da magnetização com a orientação do campo magnético aplicado, portanto é necessário a realização de um ajuste individual para cada posicionamento da amostra em relação ao campo.

A Figura 4-11 apresenta a curva $M \times H$ da amostra onde foi realizada subtração da contribuição paramagnética do substrato. Há uma forte contribuição diamagnética atribuída às camadas de ZnO. A relação entre a direção do campo aplicado e magnetização pode ser interpretada como indicativo do crescimento de uma das camadas em uma determinada direção preferencial.

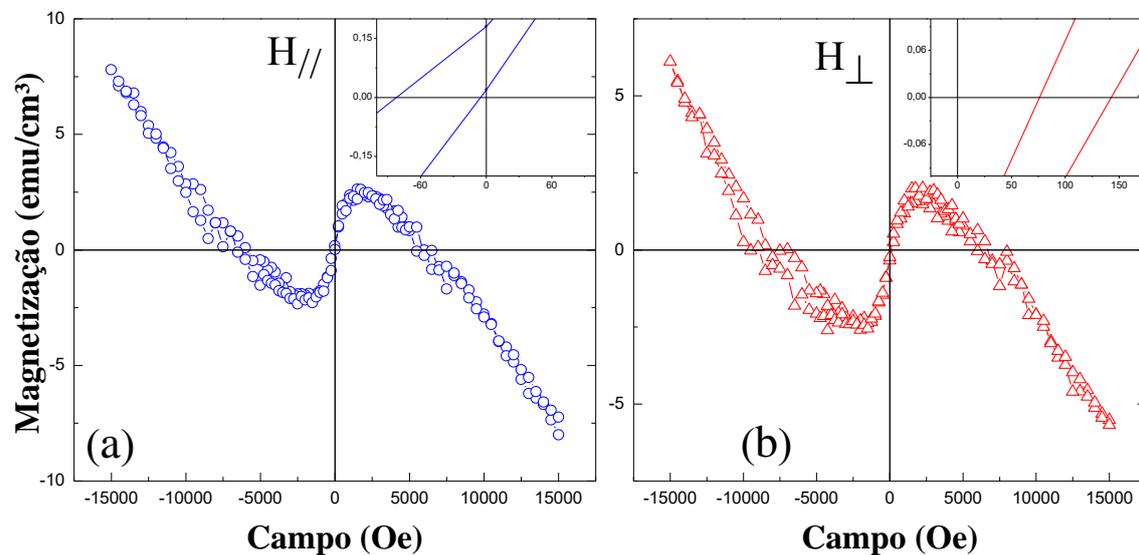


Figura 4-11 Curva de magnetização em função do campo ($M \times H$) da amostra ZnO/Fe/ZnO em 300 K. (a) Campo aplicado paralelamente ao plano da amostra. (b) Campo aplicado perpendicularmente ao plano da amostra.

O *Exchange Bias* (EB) apresentado pela amostra tem dependência com a direção do campo aplicado sendo de 109 Oe para o campo aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra e de -42 Oe para o campo paralelo à superfície da amostra. A presença do EB pode ser explicada por uma possível interação ferromagnética/antiferromagnética entre a camada de ferro e óxidos de ferro presentes na região de interface entre as camadas de Fe e ZnO. A histerese mostra uma alta rotação dos domínios, uma vez que a o sinal de ida sobrepõe o de volta e mostra também um pequena diferença na magnetização máxima entre o campo perpendicular e paralelo de $1,68 \text{ emu/cm}^3$, mostrando que existe uma leve orientação preferencial dos domínios em relação a superfície.

Para identificar se há uma influência da presença do campo magnético no comportamento memresistor, uma comparação entre as curvas $I \times V$ na ausência (Figura 4-12 (a)) e na presença de um campo magnético externo (Figura 4-12(b)) foi realizada. O aumento na intensidade da corrente sugere que a presença do campo magnético contribui para acentuar o efeito.

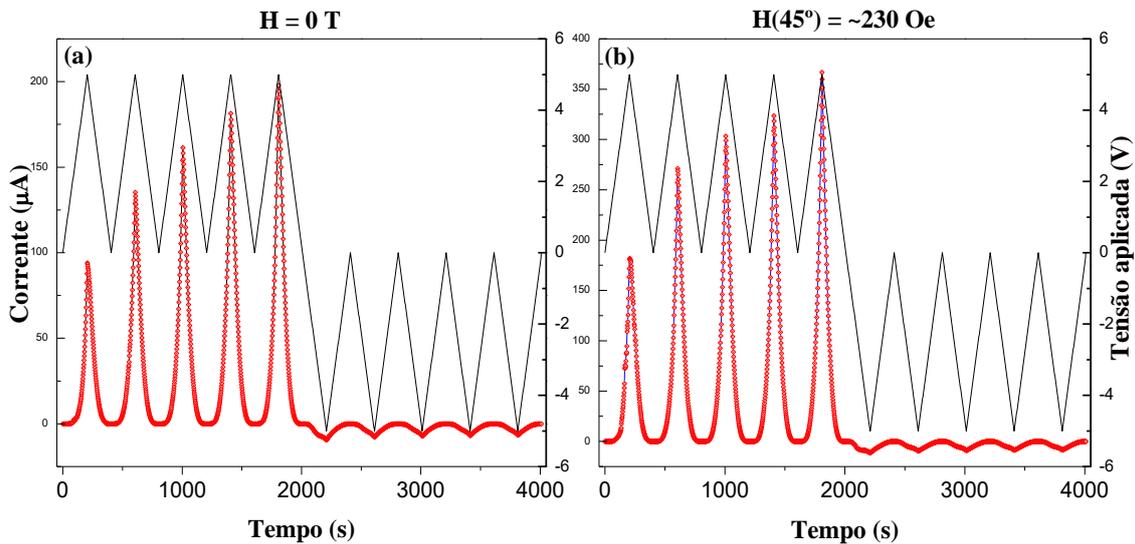


Figura 4-12 (a) Curva $I \times V$ teste do comportamento memresistor na ausência de campo magnético (b) curva $I \times V$ teste do comportamento memresistor com campo magnético $H = \sim 230$ Oe aplicado a 45° em relação a superfície do filme.

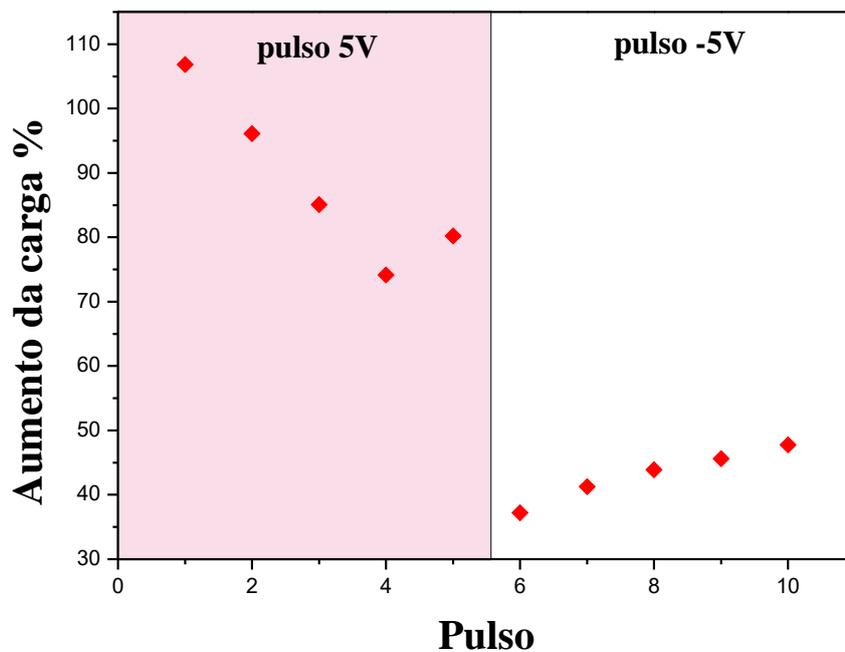


Figura 4-13 Variação da carga elétrica na amostra, $\text{carga}(H=230 \text{ Oe}) - \text{carga}(H=0)/\text{carga}(H=0)$.

A Figura 4-13 representa o aumento percentual da carga no dispositivo comparando, para cada pulso de tensão aplicado, a situação na qual é aplicado um campo externo H na amostra e sem a aplicação do campo. Há um aumento considerável da carga elétrica quando a amostra é submetida a ação do campo magnético externo. Esse resulta indica, portanto, que há um papel desempenhado pelo campo magnético na intensidade do fenômeno de memresistência.

A Figura 4-14 representa um teste de chaveamento de campo onde foi mantida uma tensão fixa de prova e aplicado periodicamente um campo magnético externo de intensidade fixa. Periodicamente, durante 60 s o campo foi aplicado e em seguida desligado durante 60 s.

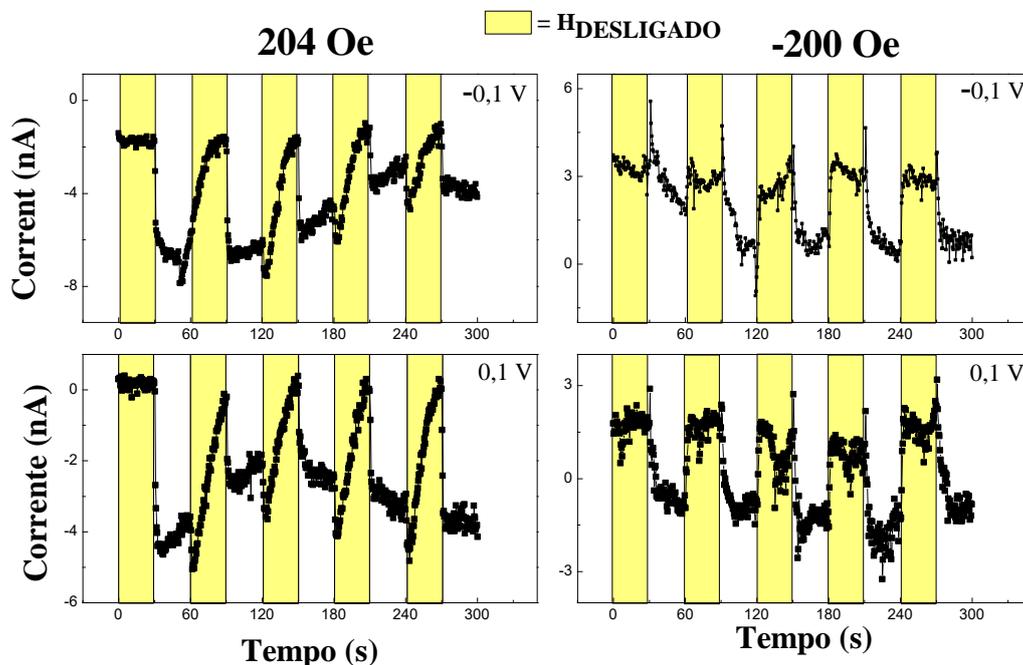


Figura 4-14 Teste de chaveamento de campo. O campo magnético foi aplicado paralelamente à superfície da amostra, as áreas destacadas em amarelo representam os intervalos em que o campo não foi aplicado.

O efeito do campo sobre a dinâmica eletrônica fica claramente demonstrado na Figura 4-14, independente da orientação do campo ou da polaridade da tensão de prova há um aumento em módulo da corrente elétrica quando o aplicado magnético é aplicado.

O papel do campo magnético no comportamento memresistor do filme é abordado novamente na Figura 4-15 que mostra a variação da resistência do filme em função de um

campo magnético externo aplicado na direção paralela ao plano do filme, na qual podemos observar um incremento expressivo da resistência.

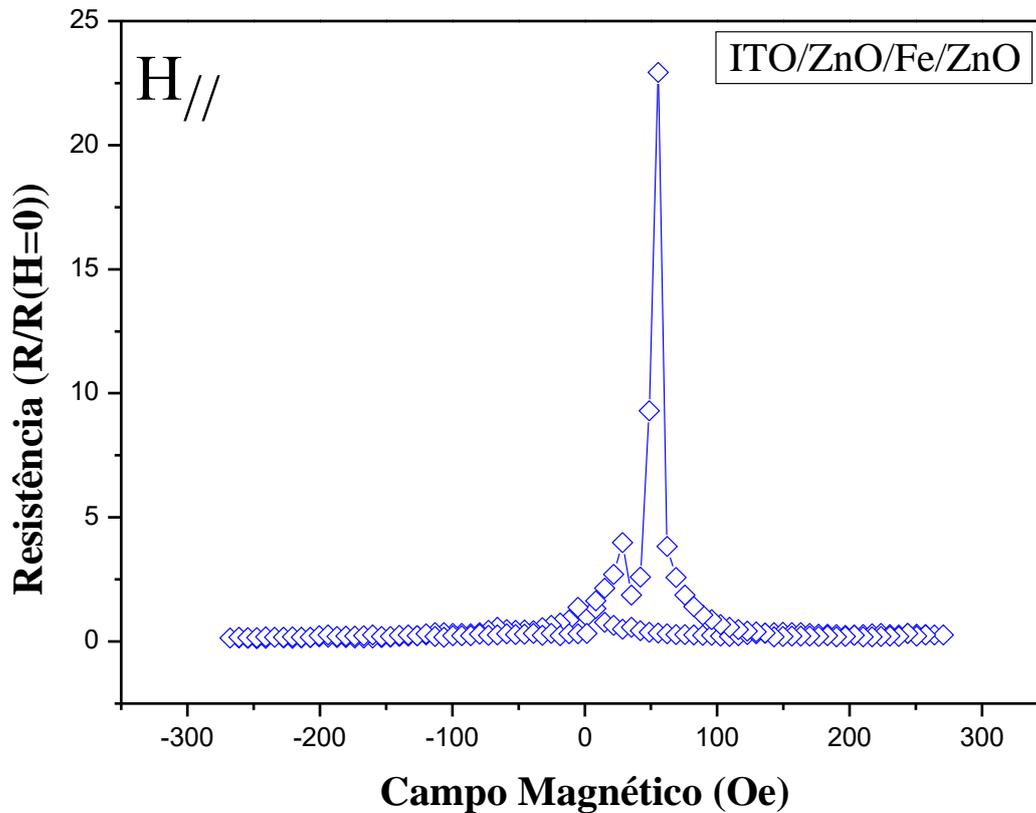


Figura 4-15 Resistência em função do campo magnético aplicado, tensão de teste de 0,1V.

Esse comportamento sugere a presença de um efeito de magnetoresistência gigante (MRG) na amostra, embora a relação entre sistemas memresistivos e MRG não esteja totalmente esclarecida, há trabalhos na literatura que envolvem a interação entre a dinâmica da magnetização e o transporte eletrônico de cargas caracterizando o memresistor spintrônico [36]. Também foi reportado na literatura a possibilidade de junções semicondutores/ferromagnetos apresentarem spin com comportamento memresistivo [35]. Essa conexão deve-se ao efeito de torque de spin capaz de modular a posição da parede de domínios e a proporção entre as regiões com magnetização orientada paralela e antiparalelamente em um sistema com duas camadas ferromagnéticas separadas por uma camada não magnética e, desta forma, regulando a resistência do dispositivo [91].

O deslocamento de 60 Oe do pico de resistência está correlacionado à presença do EB confirmado na magnetização. A diferença da ordem de 40 Oe no EB entre as medidas

de magnetização e magnetoresistência foi atribuída à utilização de diferentes sensores de campo magnético empregado em cada medida.

4.1.2 Sistema Vidro/ITO/ZnO/Fe/ZnO/Fe/ZnO

O difratograma da amostra ITO/ZnO(2h)/Fe(6h)/ZnO(30min)Fe(6h)/ZnO(2h) é apresentado na Figura 4-16. É possível visualizar a presença dos principais planos cristalinos do ZnO e do ITO (Semelhante ao resultado obtido com o sistema anterior: ITO/ZnO(4h)/Fe(400min)/ZnO(3h)) e a presença, ainda que tímida, do principal plano cristalino do Fe (110) indicando a presença de ferro metálico no filme.

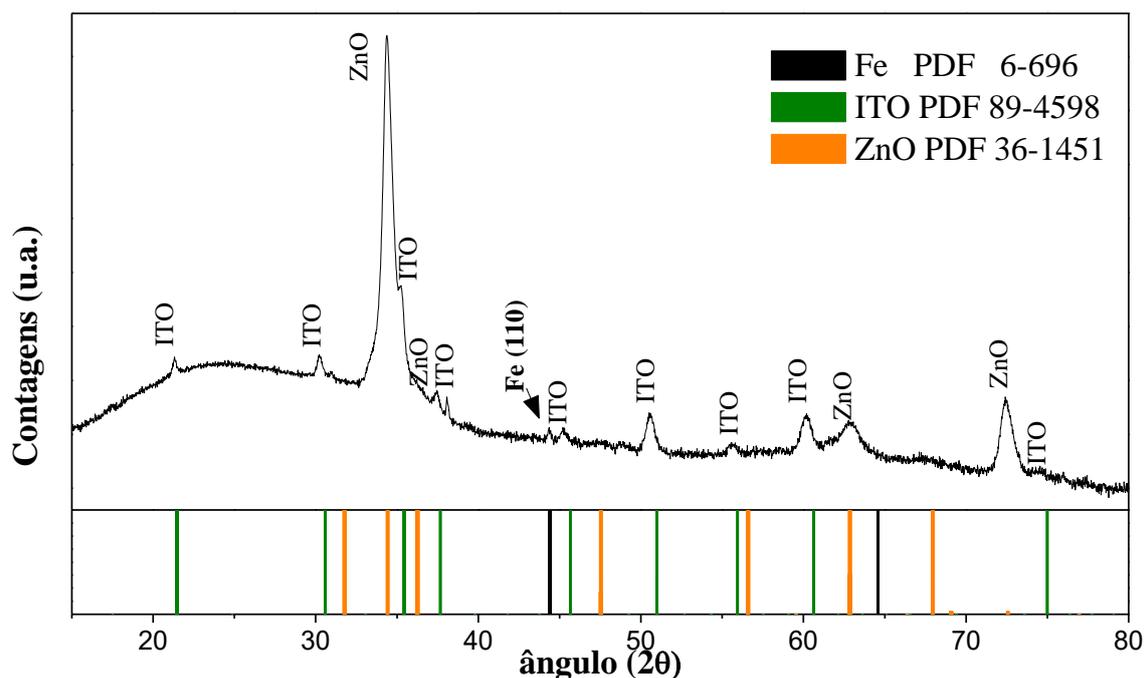


Figura 4-16 Padrão de difração de raios X do filme ITO/ZnO(2h)/Fe(6h)/ZnO(30min)Fe(6h)/ZnO(2h).

A presença do plano cristalino do ferro é esperada devido a maior quantidade de camadas de ferro (2), e portanto maior quantidade de material, em relação ao sistema anterior.

A espessura da amostra foi determinada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentada na Figura 4-17. As espessuras de cada camada são as seguintes: ITO(96,4nm)/ ZnO-inferior(183,5nm) /Fe-inferior(28nm)/ ZnO-interno (28nm)/ Fe-superior(29,5nm)/ ZnO-superior(206,8 nm), Figura 4-17(b).

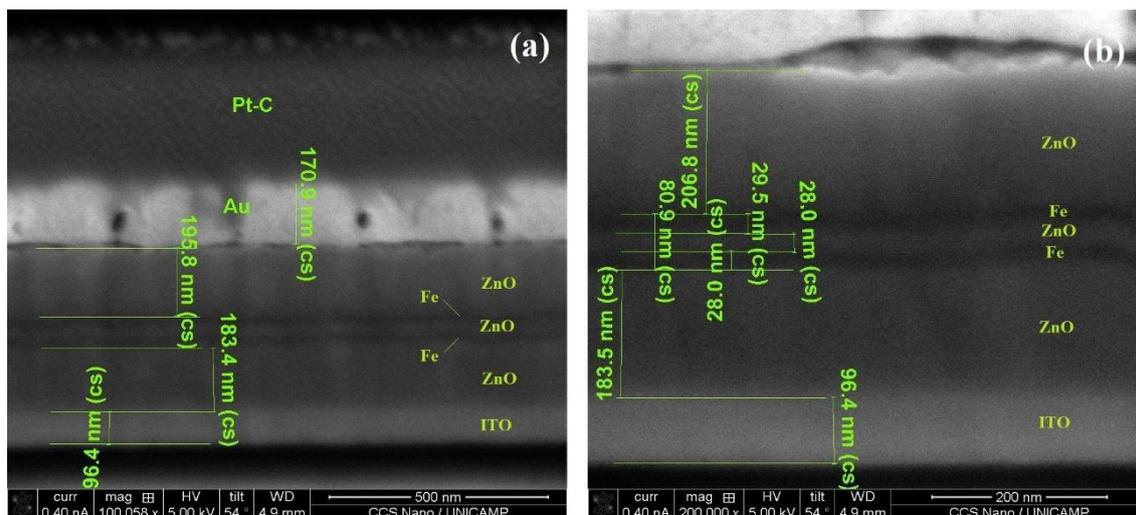


Figura 4-17 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra ITO/ZnO/Fe/ZnO/Fe/ZnO.

As micrografias apresentadas em Figura 4-17(a) e (b) revelam também detalhes morfológicos da amostra. Podemos observar que as camadas apresentam aspecto contínuo com a camada ZnO-inferior com estrutura mais compacta e, provavelmente, densidade mais elevada que as outras camadas de ZnO. As interfaces ZnO/Fe não estão bem definidas o que pode ser um indicativo da formação de óxidos nessas regiões.

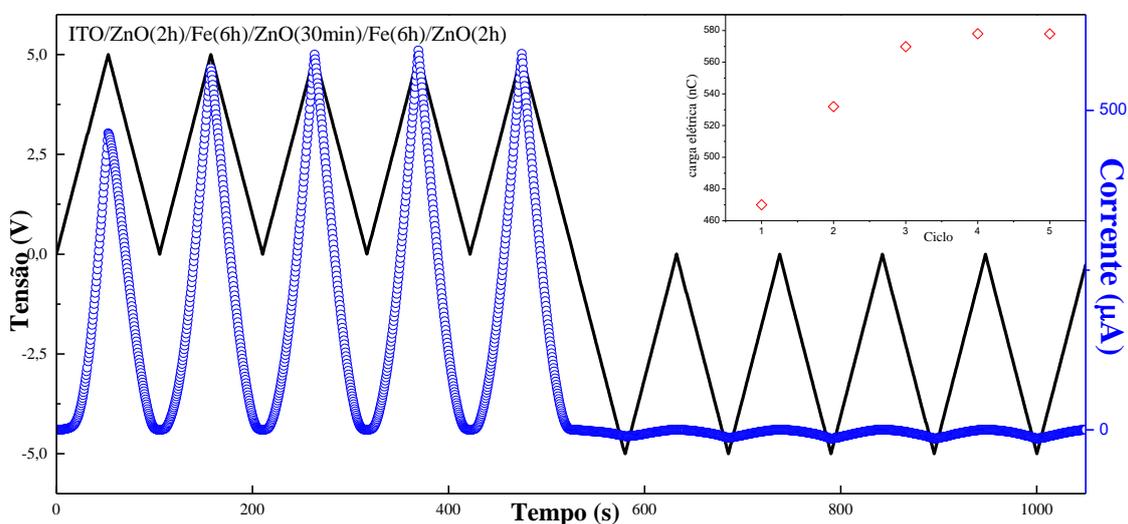


Figura 4-18 Corrente elétrica e Tensão aplicada no dispositivo nas varreduras de +5 V e -5V realizadas no filme ITO/ZnO/Fe/ZnO/Fe/ZnO destacando a variação da corrente em função da tensão aplicada. No *inset*, variação da carga quando aplicado ciclos de tensão negativos.

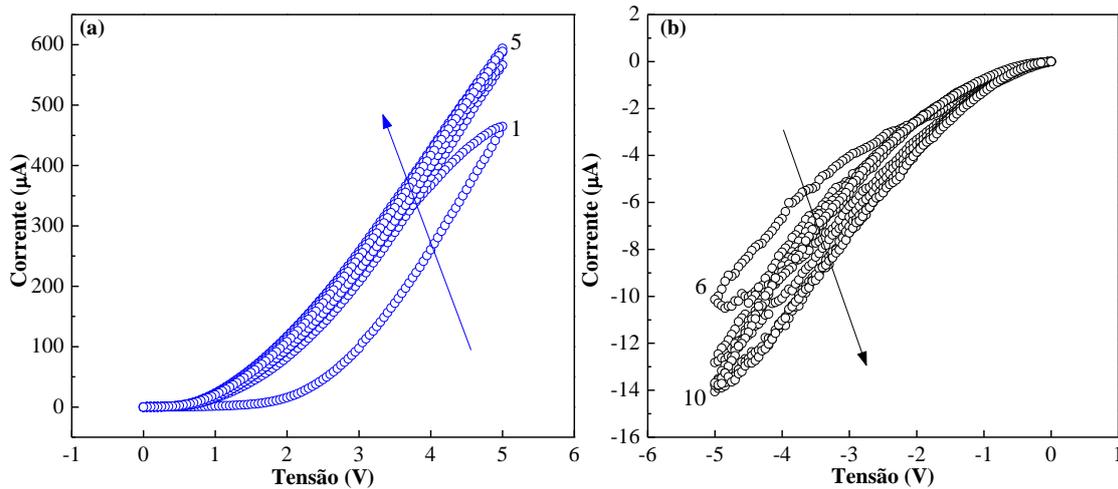


Figura 4-19 (a) Curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada positiva (b) curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada negativa.

Na Figura 4-18 são aplicados ciclos com picos de tensão de +5V e -5V, podemos observar que o processo de aprendizagem caracterizado pelo aumento gradual da corrente elétrica é comprometido ocorrendo uma saturação e, conseqüentemente, a interrupção do aumento da condutividade, assim como o processo de decréscimo da corrente em polaridades negativas. Esse resultado também é evidenciado pelo *inset* da Figura 4-18 que demonstra o aumento da carga elétrica no ciclos de tensão negativa (o inverso do esperado). As curvas I×V na Figura 4-19 (a) e (b) também mostram esse comportamento.

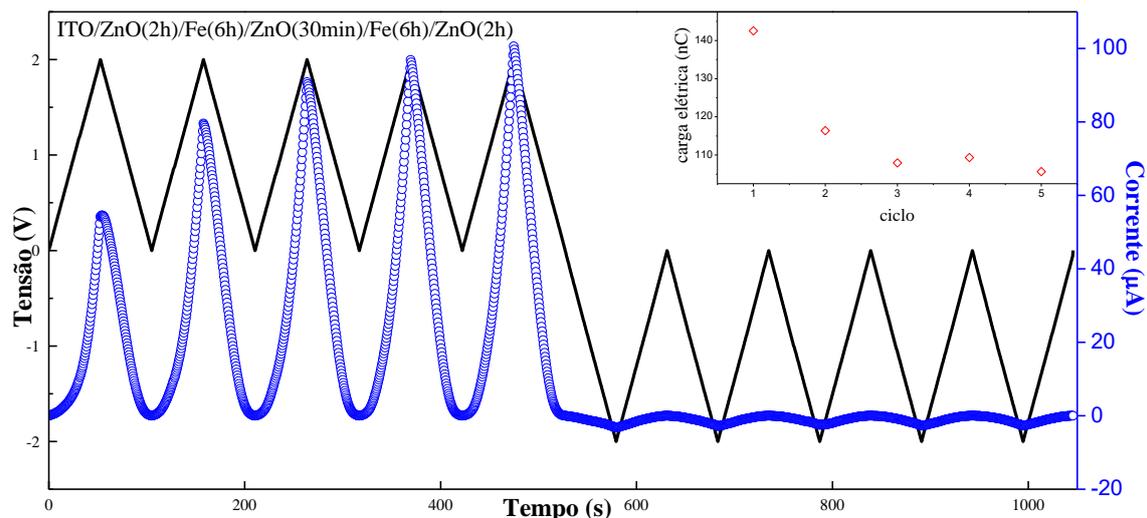


Figura 4-20 Corrente elétrica e Tensão aplicada no dispositivo nas varreduras de +2 V e -2V realizadas no filme ITO/ZnO/Fe/ZnO/Fe/ZnO destacando a variação da corrente em função da tensão aplicada. No *inset*, variação da carga quando aplicado ciclos de tensão negativos.

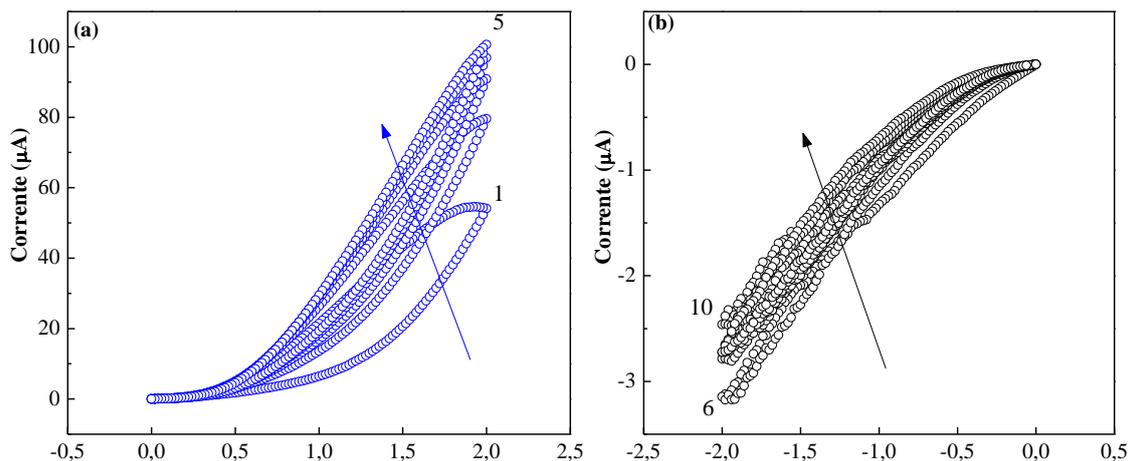


Figura 4-21 (a) Curva $I \times V$ característica para memristor sob tensão aplicada positiva (b) curva $I \times V$ característica para memristor sob tensão aplicada negativa.

Para ciclos de tensão com amplitude de +2 V e -2V (Figura 4-20), diferente do resultado anterior, não há saturação da corrente elétrica, mas um aumento gradativo da condutividade nos ciclos de tensão positiva. Na polaridade negativa ocorre o inverso, conforme pode ser observado através da diminuição da carga elétrica demonstrada no *inset* da Figura 4-20.

O comportamento memresistor das curvas $I \times V$ é apresentado na Figura 4-21, observa-se um aumento gradativo da corrente quando aplicado pulsos de tensão positivos (Figura 4-21 (a)) e o decréscimo gradual da corrente quando aplicado pulsos de tensão negativo (Figura 4-21 (b)).

Essa redução da amplitude de tensão onde a amostra se comporta como um dispositivo memresistor provavelmente está correlacionada a presença das duas camadas de ferro entre as camadas de ZnO, tornando os filmes mais condutores e assim, conseqüentemente, limitando a faixa de operação de tensão para 2V.

A Figura 4-22 apresenta o efeito da aplicação de uma programação de pulsos de tensão com mesma amplitude (+3V e -3V), mas com durações distintas. Observa-se um aumento expressivo da carga elétrica (3 ordens de grandeza quando comparado ao filme com uma única camada de ferro, ITO/ZnO/Fe/ZnO) o que reforça a hipótese do aumento da condutividade devido ao efeito da presença de mais camadas de ferro. Na mesma figura também é demonstrada uma relação clara do aumento da carga em função do aumento da duração do pulso de tensão, um indicativo da possibilidade de controle da resistência através da tensão aplicada.

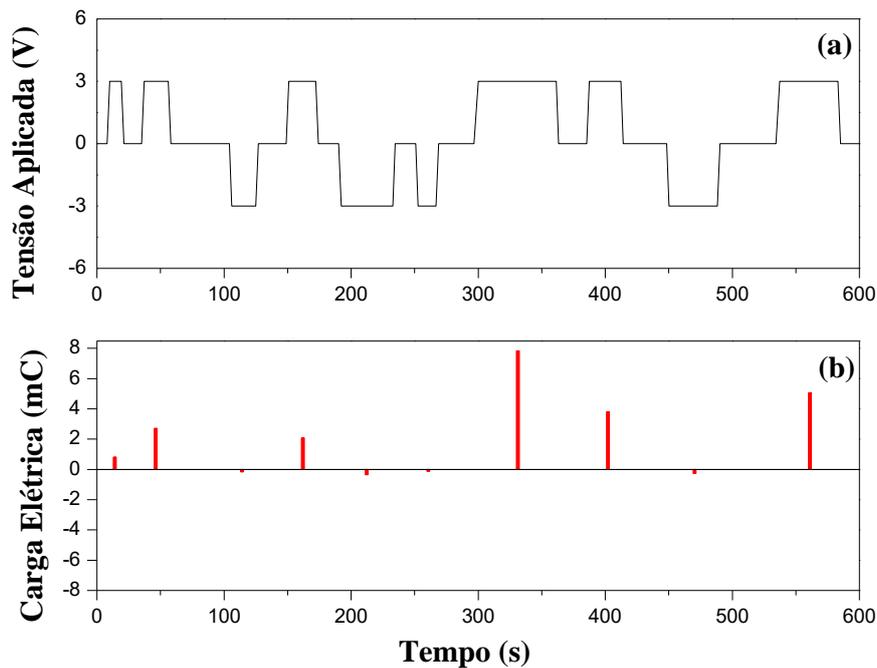


Figura 4-22 Resposta da amostra a programação de pulsos (a) perfil de tensão aplicada no dispositivo com pulsos de diferentes larguras e polaridades (b) carga elétrica medida no memristor após a aplicação de cada pulso.

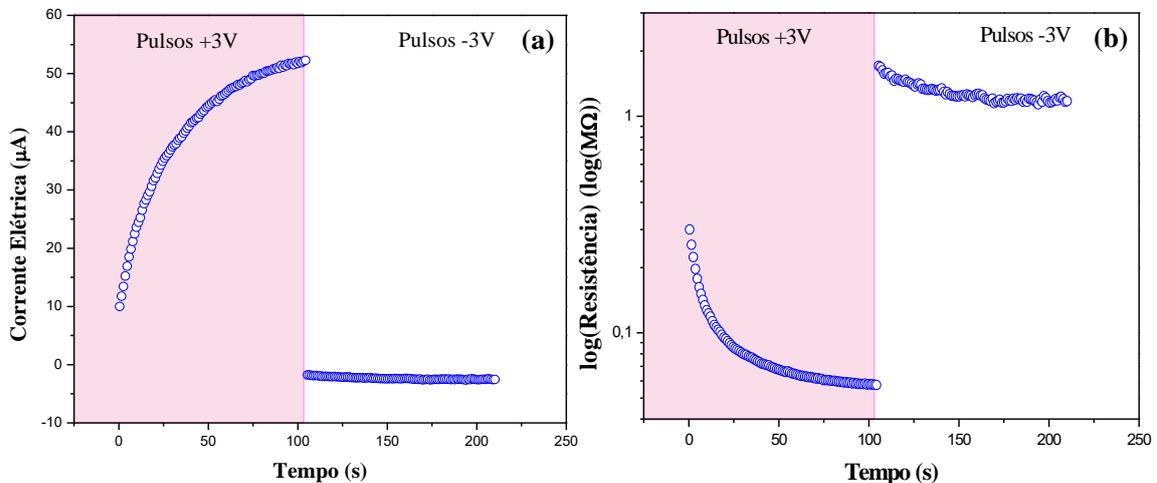


Figura 4-23 (a) Sequência de 100 pulsos de +3V (-3V) aplicados no memristor mostrando que a condutância gradualmente aumenta(diminui) através da aplicação de pulsos consecutivos positivos(negativos) de tensão. (b) Variação temporal da resistência

A Figura 4-23 ilustra o resultado da aplicação de uma sequência de 100 pulsos idênticos de 3V com duração de 100 ms seguido de 100 pulsos de -5V com mesma duração. Novamente, de acordo com o esperado, a aplicação de pulsos positivos de

tensão, gradualmente diminui a resistividade do memristor, enquanto que para a aplicação de pulsos negativos ocorre um aumento da resistividade.

A Figura 4-23 (b), destaca o comportamento da variação da resistência, onde a razão entre os estados resistivos é de, aproximadamente 24,6 (superior ao filme com camada única de ferro), o que em princípio facilitaria a aplicação em dispositivos memresistores. Esse aumento deve-se prioritariamente ao aumento da condutividade quando aplicado pulsos de tensão positivos.

O efeito da presença de duas camadas de ferro na amostra é ilustrado nas curvas de magnetização exibidas na Figura 4-24. Novamente a contribuição paramagnética do substrato (VIDRO/ITO) foi subtraída utilizando o ajuste linear reproduzido na Figura 4-10. Embora em relação ao filme ZnO/Fe/ZnO exista uma maior quantidade de ZnO, de acordo com as espessuras de camadas medidas através da microscopia, a contribuição diamagnética do ZnO é reduzida devido a presença de mais camadas de ferro e, conseqüentemente, uma resposta ferromagnética de maior intensidade evidenciada pela intensidade da magnetização.

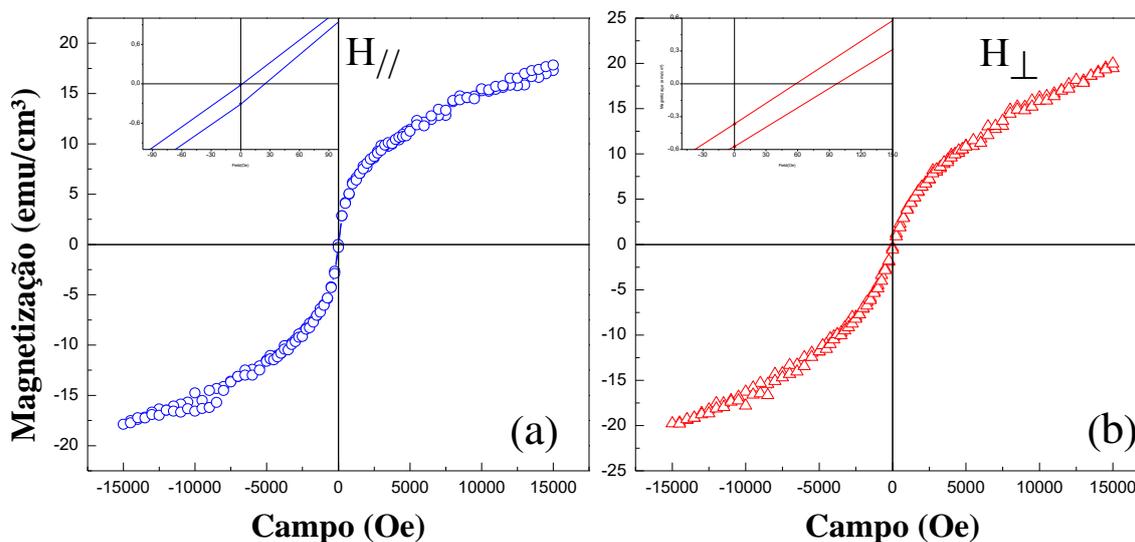


Figura 4-24 Curva de magnetização em função do campo ($M \times H$) da amostra ZnO/Fe/ZnO/Fe/ZnO em 300 K (a) Campo aplicado paralelamente ao plano da amostra. (b) Campo aplicado perpendicularmente ao plano da amostra.

Os resultados demonstram a presença de um EB de 75,5 Oe para o campo magnético aplicado direção perpendicular e de 13,6 Oe com campo aplicado na direção paralela. O crescimento de uma das camadas de Fe em orientação preferencial justificaria essa anisotropia magnética, sendo provavelmente sua origem.

A Figura 4-25 mostra a variação da resistência do filme em função da aplicação de um campo magnético externo paralelo à superfície do filme. Semelhante ao que ocorre na amostra anterior, observa-se um expressivo decréscimo da resistividade devido a presença do campo magnético o que sugere a presença do efeito de magnetorresistência gigante na amostra. A formação de duas regiões de pico de resistência pode indicar que o efeito está relacionado à presença de duas camadas de ferro no interior do filme e estaria associado à interação ferromagnética/antiferromagnética entre Fe e óxidos de ferro na região de interface ZnO/Fe.

O deslocamento dos picos em relação à origem pode ser explicado pela presença de um EB, confirmado nas curvas de magnetização em temperatura ambiente.

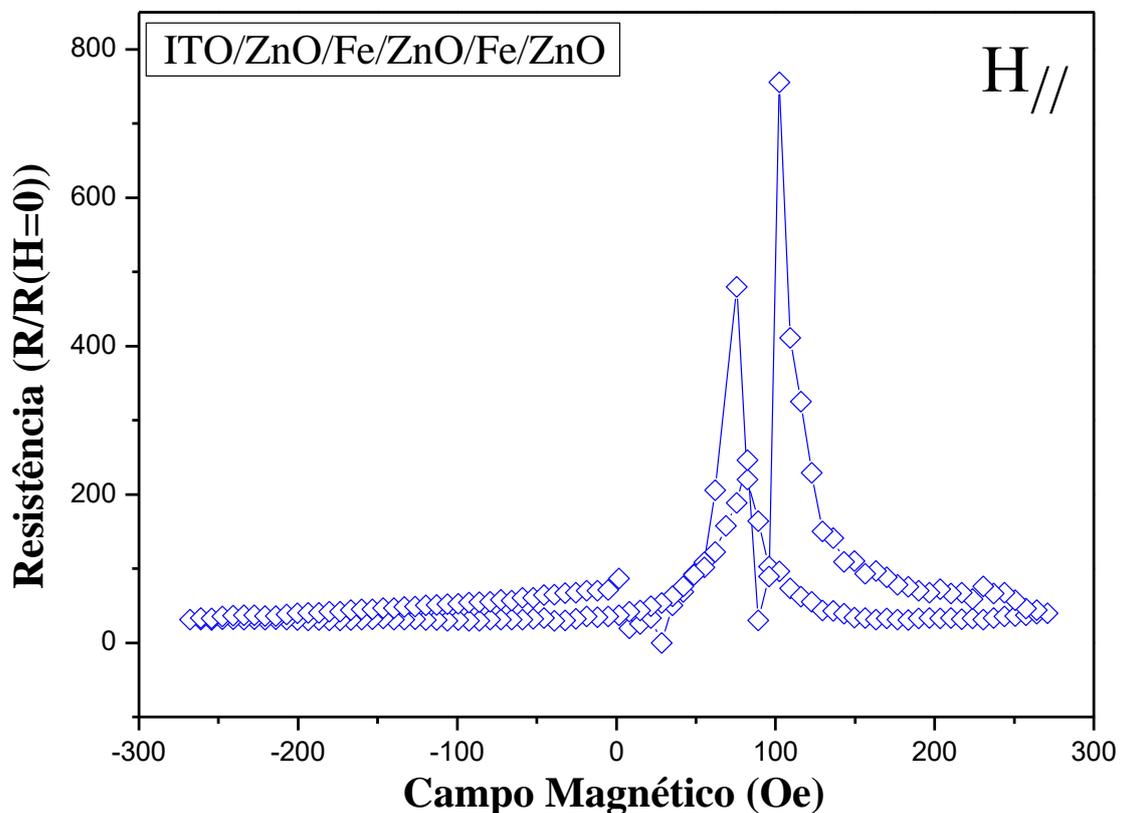


Figura 4-25 Resistência em função do campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano do filme, tensão de teste de 0,1V.

4.2 Grupo 2: Sistema Vidro/ITO/ZnO/Gd₂O₃/ZnO

4.2.1 Amostra ITO/ZnO(2h)/Gd₂O₃(15min)/ZnO(2h)

A Figura 4-26 mostra o comportamento elétrico do filme ITO/ZnO(2h)/Gd₂O₃(15min)/ZnO(2h). O comportamento memresistor está evidenciado pelo aumento progressivo da corrente elétrica à medida que é aplicado uma varredura de tensão de 2V(-2V).

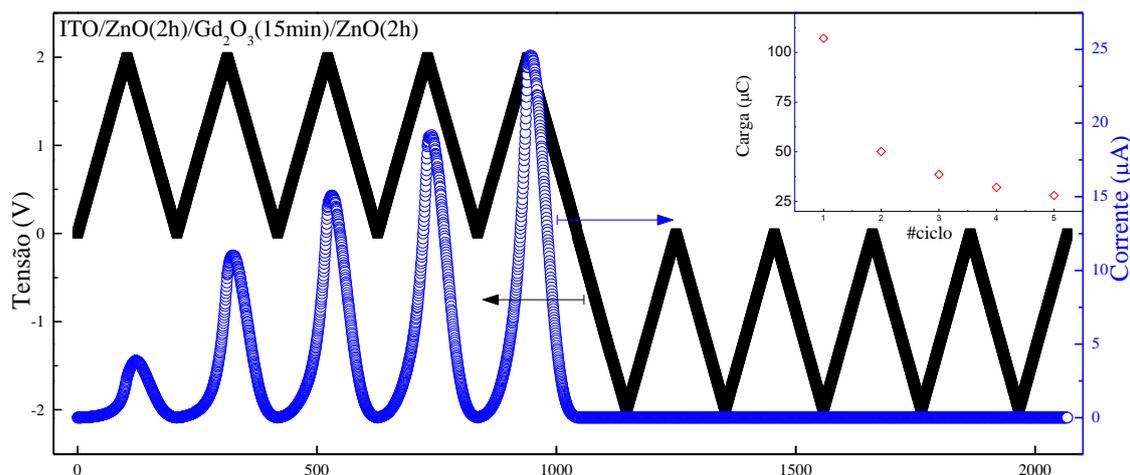


Figura 4-26 Corrente elétrica e Tensão aplicada no dispositivo nas varreduras de +2 V e -2V realizadas no filme ITO/ZnO(2h)/Gd₂O₃(15min)/ZnO(2h) destacando a variação da corrente em função da tensão aplicada. No *inset*, variação da carga quando aplicado ciclos de tensão negativos.

Para os ciclos com polaridade de tensão inversa há um decréscimo gradual da corrente indicando um aumento progressivo da resistividade, conforme demonstrado no *inset* através da queda gradual da carga elétrica durante aplicação da varredura negativa de tensão.

As curvas $I \times V$ apresentadas na Figura 4-27 fortalecem a conclusão de que a amostra possui comportamento memresistor uma vez que a curva sempre cruza a origem e há um aumento/decréscimo de condutividade em função da tensão aplicada. Esse resultado — curvas $I \times V$ em forma de laços que passam pela origem, de acordo com o estabelecido por L. Chua [50] — é característico de um dispositivo memresistor sinalizando, portanto, a possibilidade de aplicação do filme multicamada para essa finalidade.

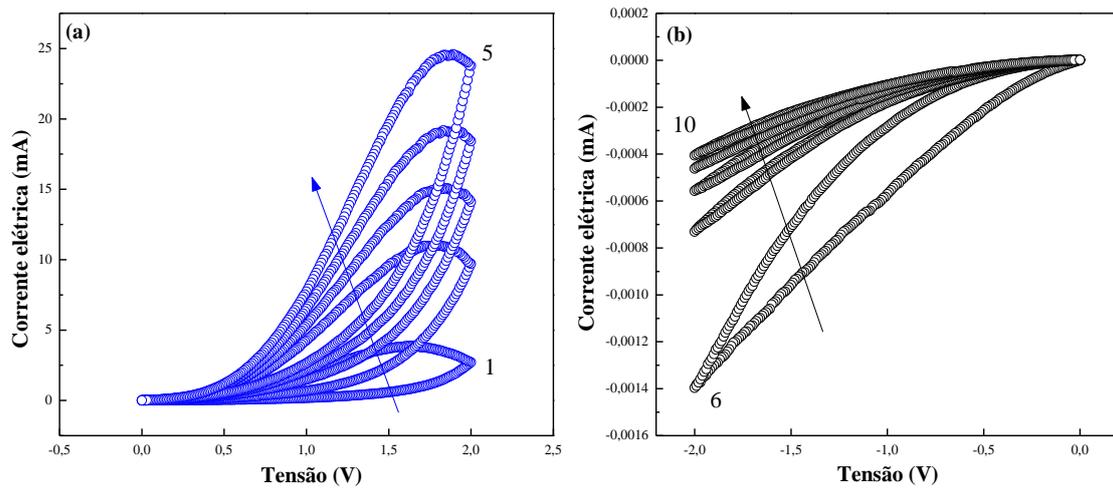


Figura 4-27 (a) Curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada positiva (b) curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada negativa.

A disparidade entre as ordens de grandeza entre os ciclos de varredura de tensão positivos e negativos pode ser associada a uma variação da função trabalho da barreira de potencial que os elétrons precisam vencer para entrar na banda de condução uma vez que os eletrodos inferior e superior são constituídos de materiais distintos, óxido de índio dopado com estanho (ITO) e platina (Pt), respectivamente.

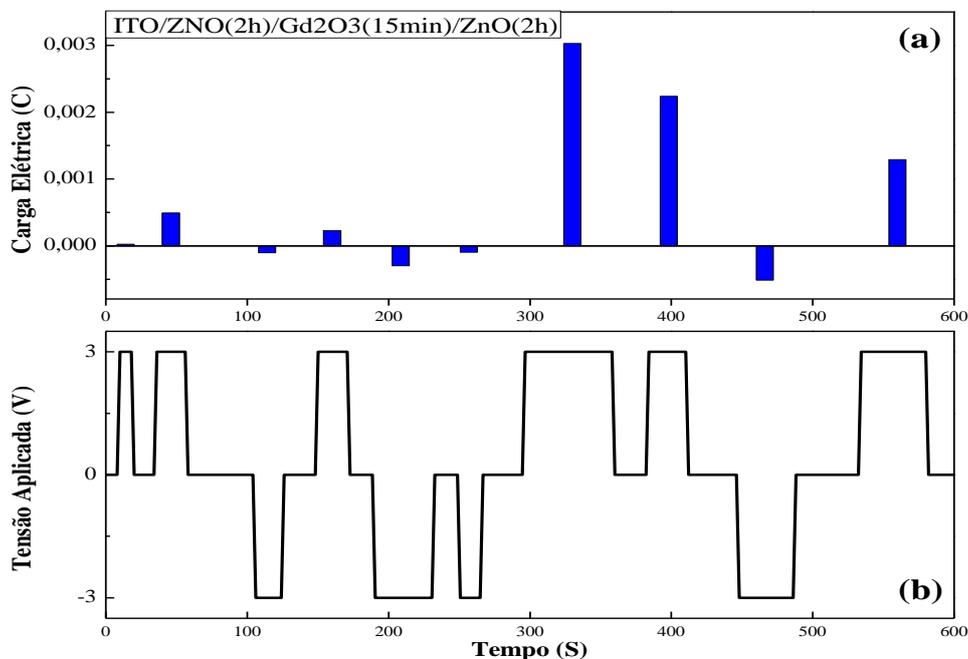


Figura 4-28 Resposta da amostra a programação de pulsos (a) Carga elétrica medida no memristor após a aplicação de cada pulso (b) perfil de tensão aplicada no dispositivo com pulsos de diferentes larguras e polaridades.

A Figura 4-28 representa o comportamento da amostra quando submetida a pulsos de tensão de duração variável. Há uma correlação clara entre a duração do pulso de tensão aplicado e a carga elétrica correspondente no dispositivo, um indicativo da possibilidade de controle do estado resistivo dos filmes através do controle da tensão aplicada, novamente uma característica de dispositivos memresistores.

O comportamento da corrente elétrica durante a aplicação de pulsos de tensão de duração e intensidade equivalentes é estudado na Figura 4-29, é possível visualizar a alternância entre os estados resistivos de alta resistividade e baixa resistividade no dispositivo de acordo com a polaridade de tensão aplicada.

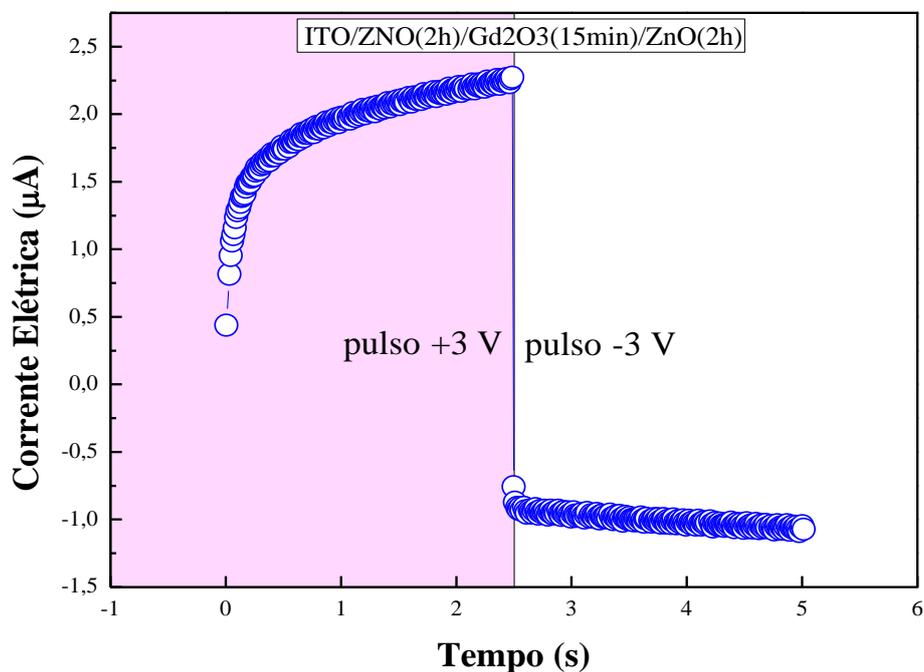


Figura 4-29 Sequência de 100 pulsos de +3V (-3V) aplicados no memristor mostrando que a condutância gradualmente aumenta (diminui) através da aplicação de pulsos consecutivos positivos(negativos) de tensão.

A razão entre esses diferentes estados resistivos, conforme demonstrado na Figura 4-30, é de aproximadamente $R_{\text{off}}/R_{\text{on}} \sim 680$ com tempo de retenção do estado resistivo superior a 4×10^3 s indicando a possibilidade de aplicação desse filme em dispositivos para fins comerciais.

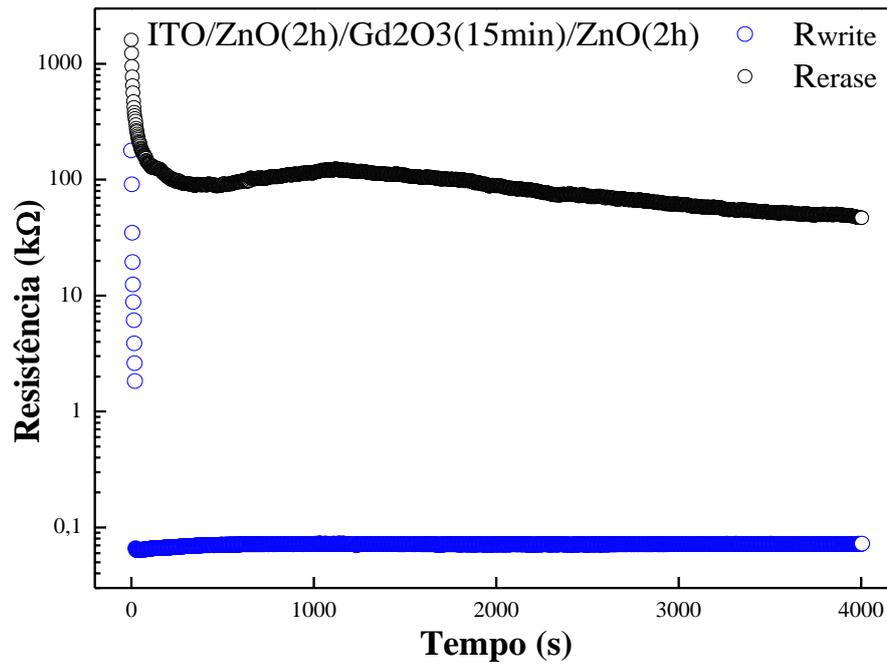


Figura 4-30 Resistência e retenção de estado resistivo para 2000 pulsos de + 5V (R_{write}) e 2000 pulsos de - 5V (R_{erase}), com frequência de excitação de 0,5 Hz.

4.2.2 Amostra ITO/ZnO(2h)/Gd₂O₃(30min)/ZnO(2h)

O teste para verificar o comportamento memresistor do filme ITO/ZnO(2h)/Gd₂O₃(15min)/ZnO(2h) é apresentado na Figura 4-31. Há uma redução significativa da corrente em comparação com a amostra com camada de óxido de gadolínio de menor espessura (15 min de deposição). Este resultado pode estar correlacionado ao aumento da espessura de óxido de gadolínio atuando como uma barreira para a movimentação eletrônica entre as camadas de ZnO.

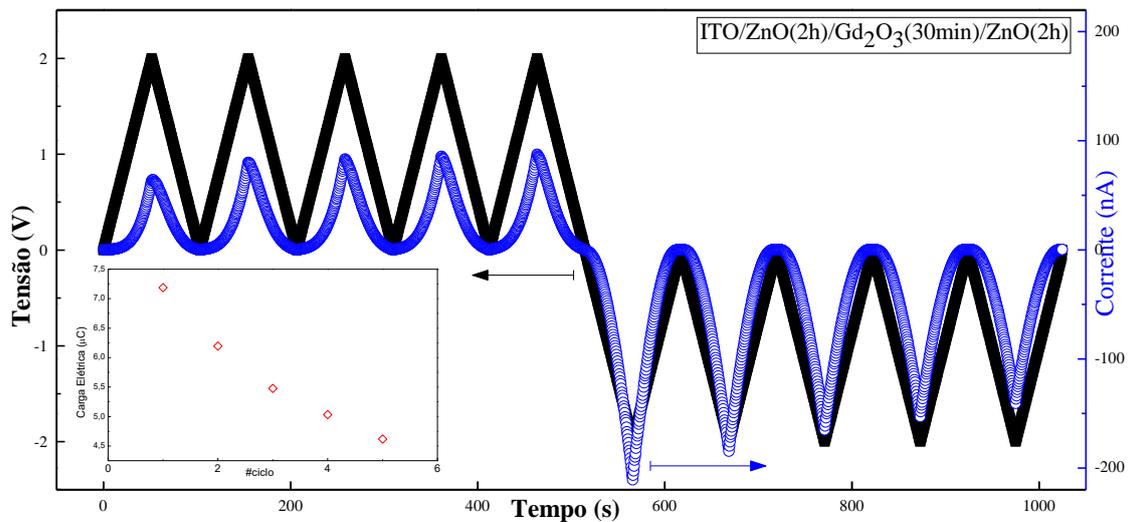


Figura 4-31 Corrente elétrica e Tensão aplicada no dispositivo nas varreduras de +2 V e -2V realizadas no filme ITO/ZnO(2h)/Gd₂O₃(30min)/ZnO(2h) destacando a variação da corrente em função da tensão aplicada. No *inset*, variação da carga quando aplicado ciclos de tensão negativos.

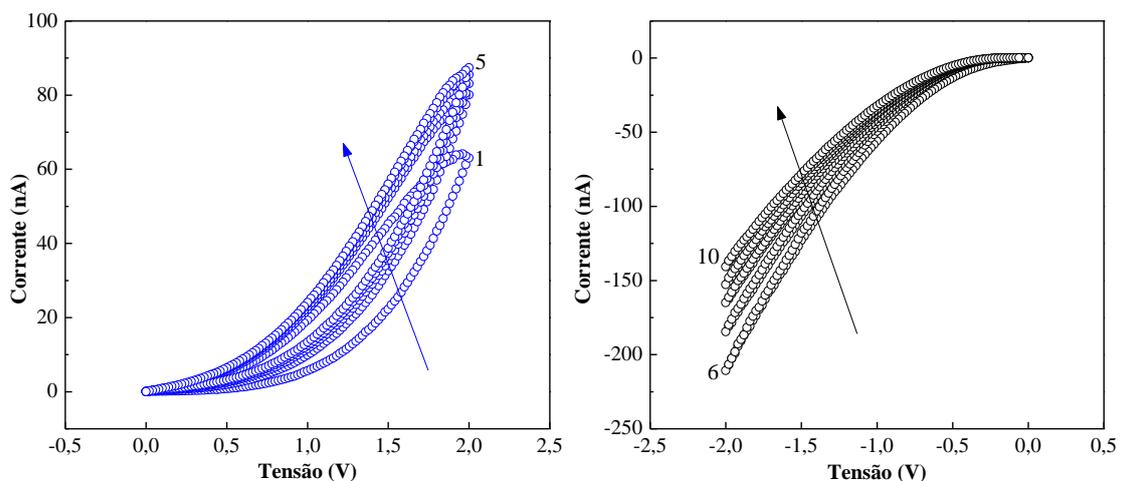


Figura 4-32 (a) Curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada positiva (b) curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada negativa.

O *inset* da Figura 4-31 revela a diminuição da carga elétrica quando a amostra é submetida a uma varredura negativa de tensão, caracterizando uma diminuição gradual da condutividade. As curvas $I \times V$ características de um memresistor estão expressas na Figura 4-32.

A Figura 4-33 mostra o comportamento do dispositivo para teste de resposta a pulsos de tensão com duração distinta é apresentado. A dependência entre a duração do pulso e a carga elétrica correspondente é mantida, garantindo a possibilidade controle do estado resistivo com a tensão. Porém, há um decréscimo na intensidade de carga confirmando a hipótese da atuação da camada de óxido de gadolínio como um agente dificultador da dinâmica eletrônica. Esse comportamento é esperado, de acordo com o trabalho desenvolvido por L. Chua [1] a intensidade do comportamento memresistor é inversamente proporcional a espessura, portanto para filmes de espessura maior espera-se a diminuição do efeito.

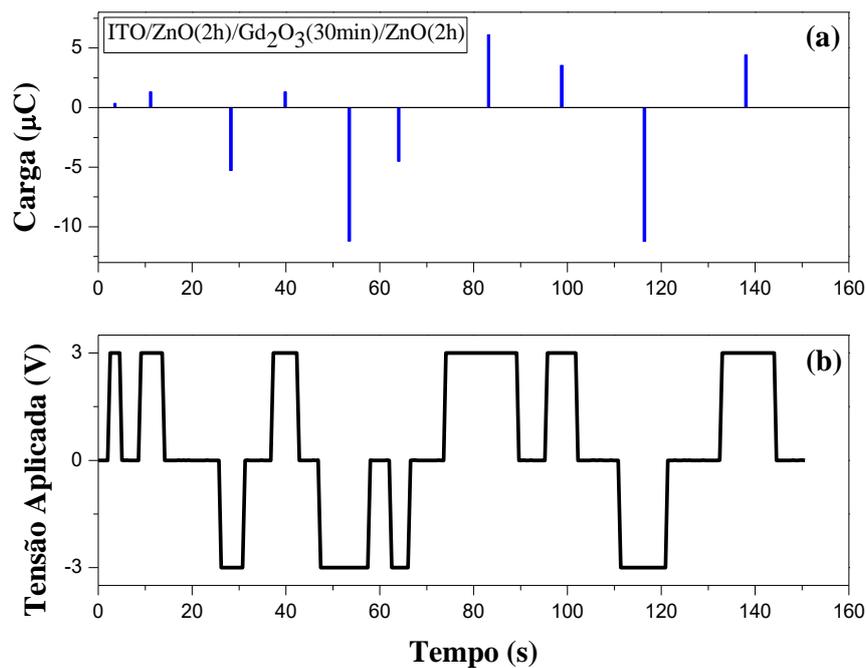


Figura 4-33 Resposta da amostra a programação de pulsos (a) Carga elétrica medida no memristor após a aplicação de cada pulso (b) perfil de tensão aplicada no dispositivo com pulsos de diferentes larguras e polaridades.

A degradação do comportamento memresistor pode ser observada na Figura 4-34 e na Figura 4-35. A Figura 4-34 apresenta flutuações da corrente elétrica e uma sutil

diminuição da resistividade quando aplicado pulsos de tensão de polaridade negativa, exatamente o contrário do esperado para um memresistor.

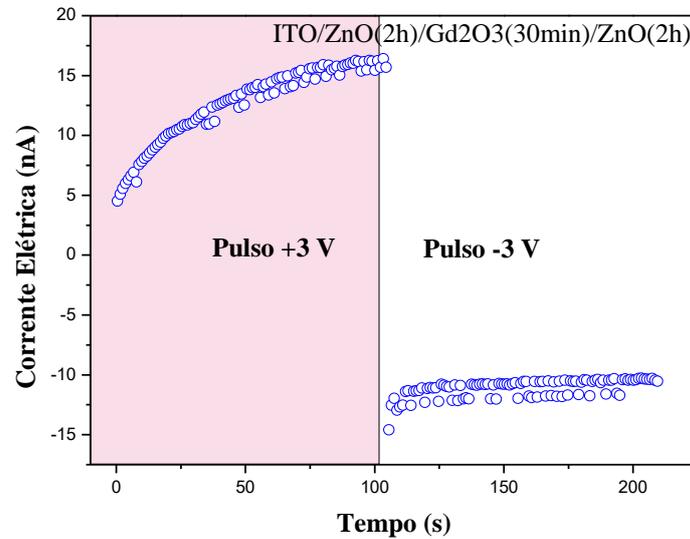


Figura 4-34 Sequência de 100 pulsos de +3V (-3V) aplicados no memristor mostrando que a condutância gradualmente aumenta (diminui) através da aplicação de pulsos consecutivos positivos (negativos) de tensão.

A Figura 4-35 apresenta o comportamento do dispositivo quando submetido a pulsos de tensão de +5V/-5V. Não há mais distinção entre os estados resistivos após ~2800 s, atestando a impossibilidade de utilização deste dispositivo como dispositivo memresistor.

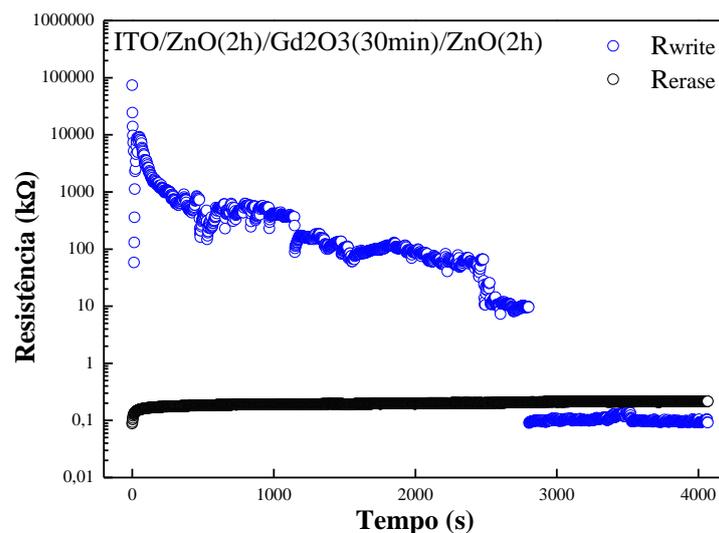


Figura 4-35 Resistência e retenção de estado resistivo para 2000 pulsos de +5V (R_{write}) e 2000 pulsos de -5V (R_{erase}), com frequência de excitação de 0,5 Hz.

4.2.3 Amostra ITO/ZnO(2h)/Gd₂O₃(60min)/ZnO(2h)

A curva de corrente e tensão aplicada em função do tempo para o filme ITO/ZnO(2h)/Gd₂O₃(60min)/ZnO(2h) é apresentada na Figura 4-36. Não há aumento da corrente no dispositivo para o ciclo de pulsos de polaridade positiva, enquanto que para a polaridade negativa ocorre o comportamento inverso das amostras anteriores (com uma camada de Gd₂O₃ com menor tempo de deposição). Há um aumento gradativo da condutividade. Este comportamento diverge do comportamento ideal de um dispositivo memresistor no qual a aplicação de pulsos de tensão periódicos com uma polaridade reduz continuamente a resistividade do dispositivo e, para a polaridade oposta, aumentam a resistividade.

O desvio do comportamento esperado para um memresistor é expresso claramente pelo *inset* da Figura 4-36 onde podemos observar um aumento (em vez de um decréscimo) da condutividade para polaridade negativa de tensão. As curvas I×V presentes na Figura 4-37 divergem do esperado quando sujeitas a tensões negativas.

Esse resultado pode ser interpretado à luz do aumento da espessura de Gd₂O₃ e provavelmente está associado a uma maior dificuldade para a movimentação das cargas e/ou vacâncias de oxigênio. A espessura para esse tipo de aplicação é um fator determinante uma vez que o efeito de memresistência é inversamente proporcional ao quadrado da espessura.

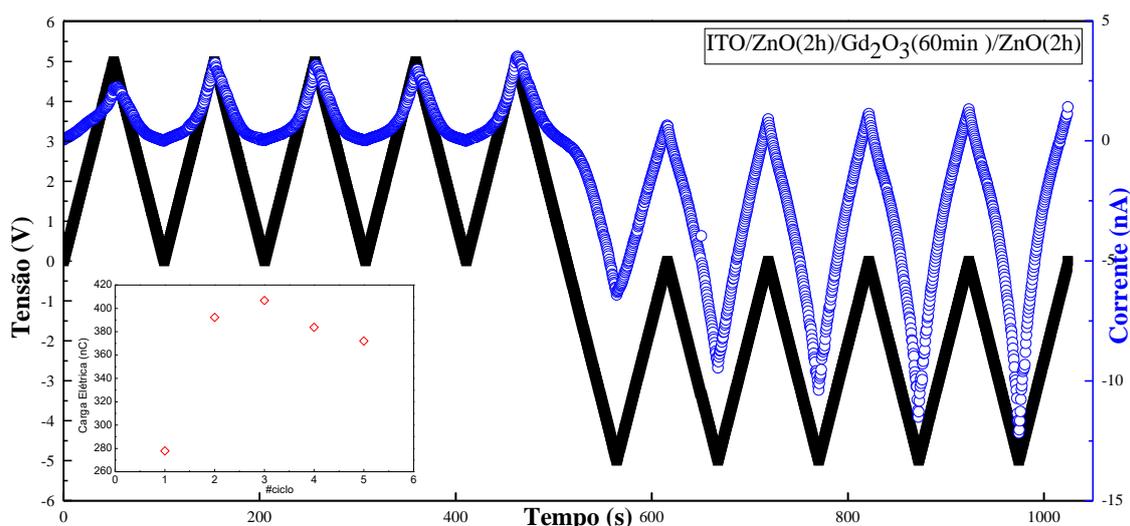


Figura 4-36 Corrente elétrica e Tensão aplicada no dispositivo nas varreduras de +2 V e -2V realizadas no filme ITO/ZnO(2h)/Gd₂O₃(60min)/ZnO(2h). No *inset* a variação da carga quando aplicado ciclos de tensão negativos.

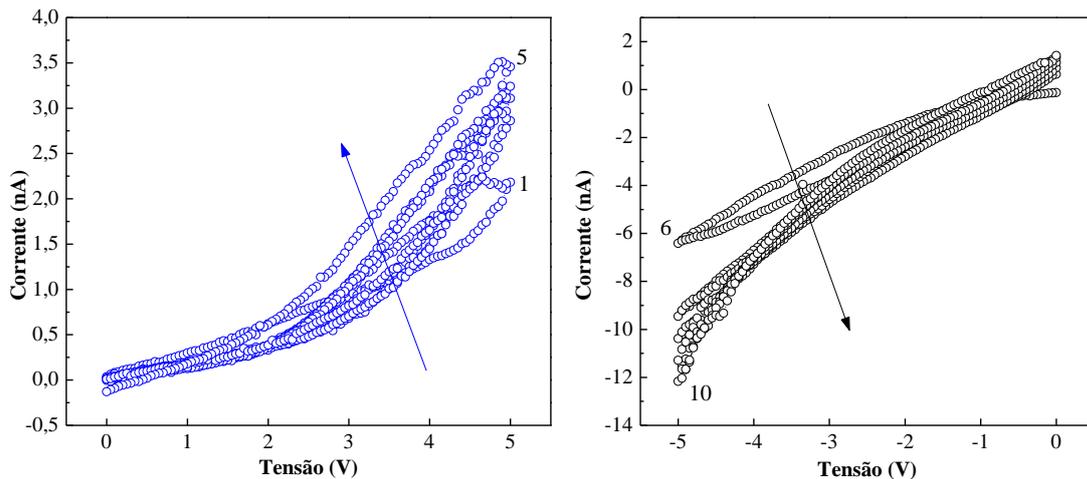


Figura 4-37 (a) Curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada positiva (b) curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada negativa.

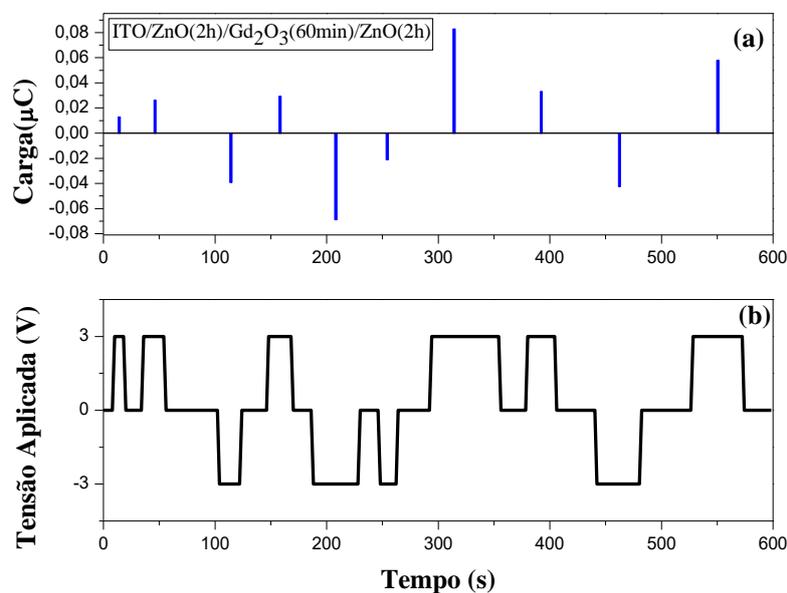


Figura 4-38 Resposta da amostra ITO/ZnO(2h)/Gd₂O₃(60min)/ZnO(2h) à programação de pulsos (a) Carga elétrica medida no memristor após a aplicação de cada pulso (b) perfil de tensão aplicada no dispositivo com pulsos de diferentes larguras e polaridades.

Conforme demonstrado na Figura 4-38, existe uma relação entre o tempo de aplicação do pulso de tensão e a quantidade de carga no dispositivo. Entretanto, não há mais o aumento característico da condutividade no dispositivo quando aplicado uma sequência de pulsos de tensão positivos ou um aumento da resistividade quando aplicados pulsos de tensão com polaridade inversa, ocorrendo apenas uma flutuação da corrente elétrica (Figura 4-39).

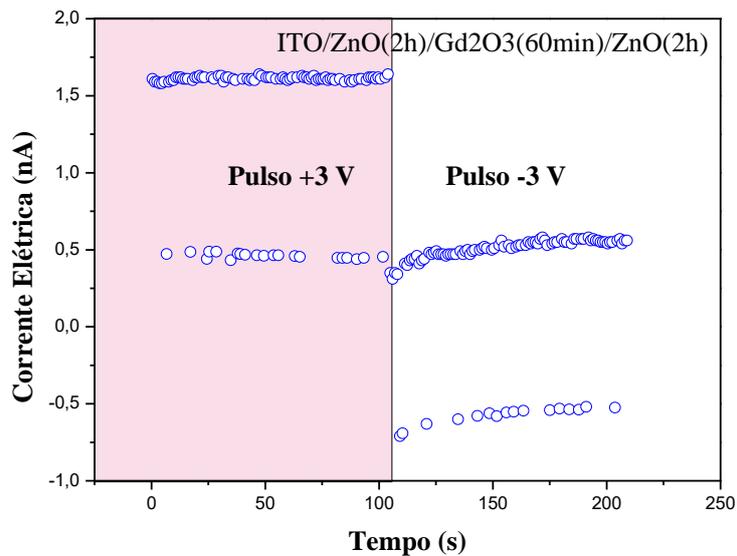


Figura 4-39 Sequência de 100 pulsos de +3V(-3V) aplicados no dispositivo ITO/ZnO(2h)/Gd₂O₃(60min)/ZnO(2h).

A degradação do dispositivo é evidenciada na Figura 4-40. Não há diferenciação entre estados resistivos quando aplicados pulsos sequencias de +5V/-5V, portanto impedindo sua utilização para fins comerciais.

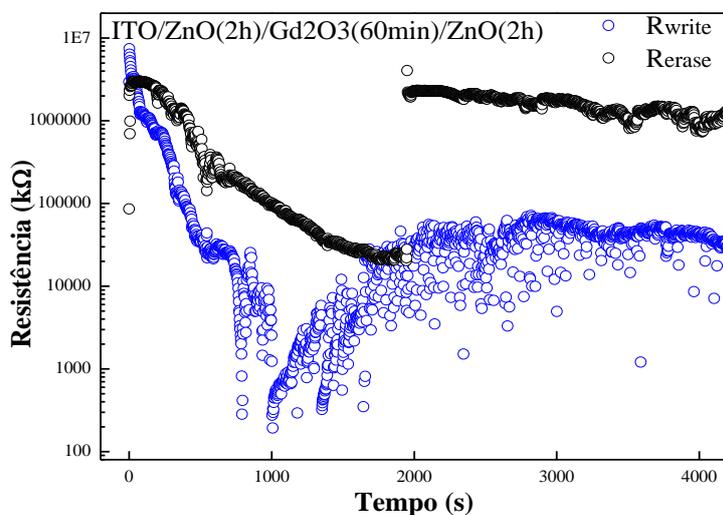


Figura 4-40 Resistência e retenção de estado resistivo para 2000 pulsos de +5V (R_{write}) e 2000 pulsos de -5V (R_{erase}), com frequência de excitação de 0,5 Hz. Não há mais qualquer distinção entre estados resistivos inviabilizando sua utilização como dispositivo memresistor.

4.2.4 Amostra ITO/ZnO(2h)/Gd₂O₃(90min)/ZnO(2h)

O comportamento elétrico da amostra ITO/ZnO(2h)/Gd₂O₃(90min)/ZnO(2h) é apresentado na Figura 4-41.

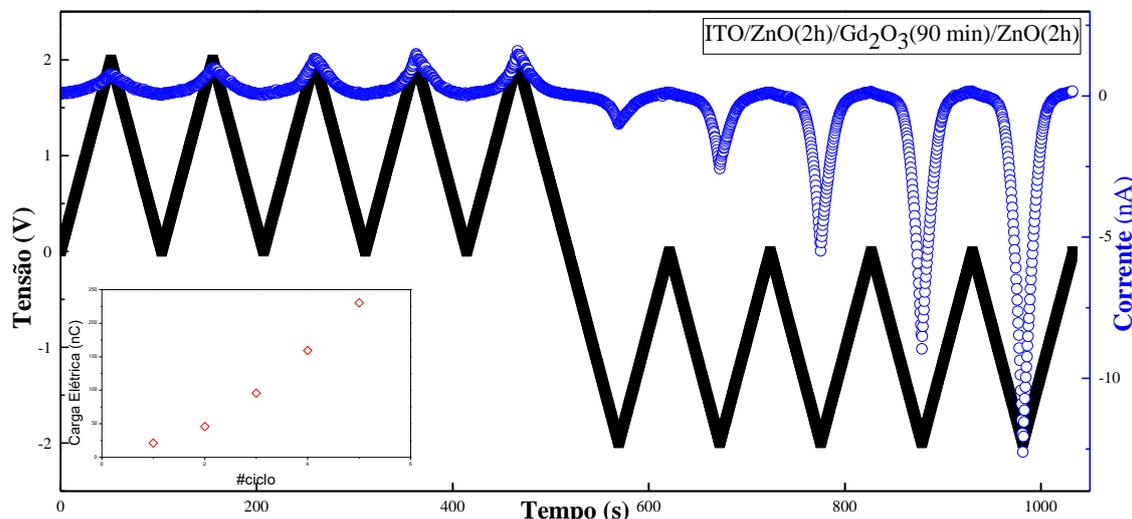


Figura 4-41 Corrente elétrica e Tensão aplicada no dispositivo nas varreduras de +2 V e -2V realizadas no filme ITO/ZnO(2h)/Gd₂O₃(90min)/ZnO(2h). No *inset* a variação da carga quando aplicado ciclos de tensão negativos.

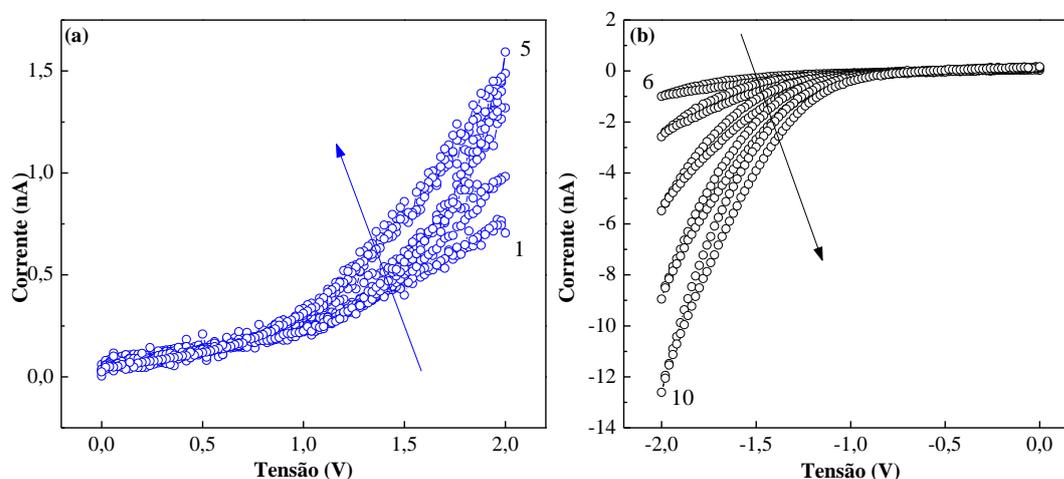


Figura 4-42 (a) Curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada positiva (b) curva I×V característica para memristor sob tensão aplicada negativa.

O aumento gradativo da condutividade para polaridade positiva não é mais observado inviabilizando a aplicação para tensões positivas como dispositivo memresistor. Entretanto, o incremento da condutividade (*inset* da Figura 4-41), representada pelo aumento da corrente elétrica ocorre em ciclos de tensão com a polaridade oposta (negativa).

A divergência do comportamento esperado para um memresistor é evidenciada na Figura 4-42, na qual independente da polaridade da tensão aplicada há um aumento expressivo da condutividade.

A Figura 4-43 mostra que persiste uma correlação entre a carga no dispositivo e a duração e polaridade do pulso aplicado.

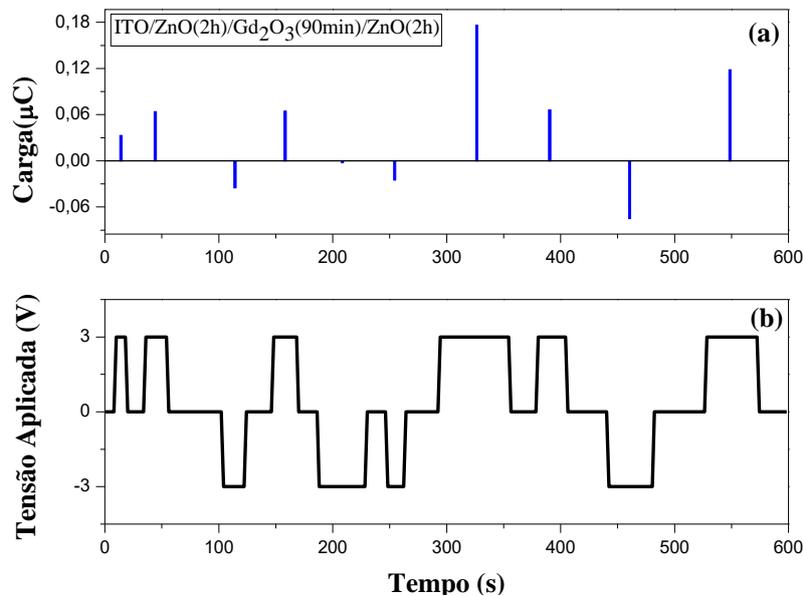


Figura 4-43 Resposta da amostra ITO/ZnO(2h)/Gd₂O₃(90min)/ZnO(2h) à programação de pulsos (a) Carga elétrica medida no memristor após a aplicação de cada pulso (b) perfil de tensão aplicada no dispositivo com pulsos de diferentes larguras e polaridades.

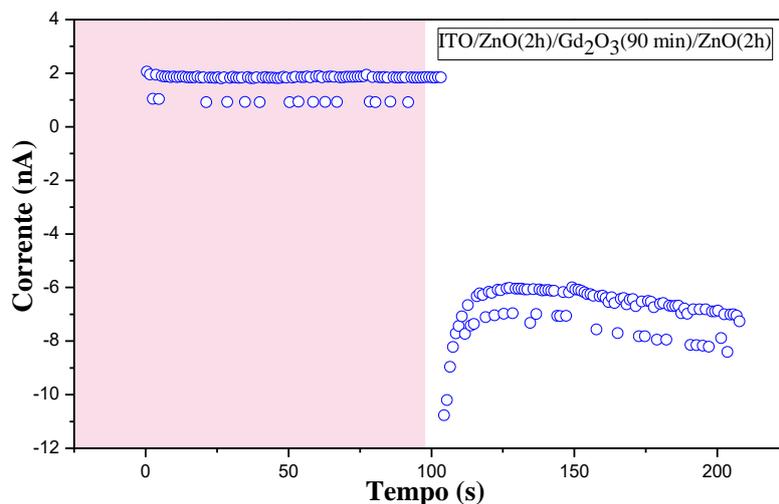


Figura 4-44 Evolução temporal da corrente quando aplicado uma sequência de 100 pulsos de +3V(-3V) no filme.

A Figura 4-44 evidencia o fim do processo de aprendizagem mostrando a invariabilidade da corrente em relação aos pulsos de tensão aplicados, entretanto há uma

razão considerável entre os estados resistivos quando submetido a pulsos de tensão de longa duração (Figura 4-45). A razão $R_{\text{erase}}/R_{\text{write}}$ vale, aproximadamente, ~ 520 essa distinção pode estar associada ao aumento da espessura do dispositivo.

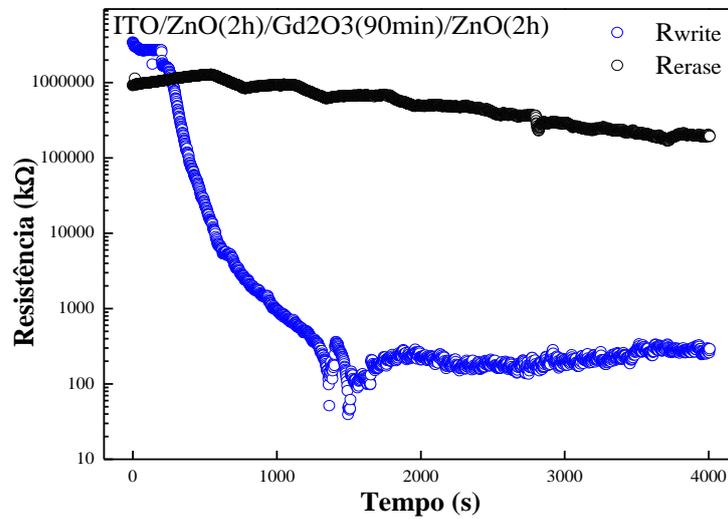


Figura 4-45 Resistência e retenção de estado resistivo para 2000 pulsos de +5V (R_{write}) e 2000 pulsos de -5V (R_{erase}), com frequência de excitação de 0,5 Hz.

4.2.5 Amostra ITO/ZnO(2h)/Gd₂O₃(120min)/ZnO(2h)

O teste para comportamento memresistor da amostra ITO/ZnO(2h)/Gd₂O₃(120min)/ZnO(2h) é apresentado na Figura 4-46. Para polaridade positiva não há mais alteração do estado resistivo, enquanto que para tensão negativa há um pequeno aumento da condutividade (*inset* da Figura 4-46), também expresso nas curvas I×V da Figura 4-47.

Esse distanciamento do comportamento esperado para um memresistor provavelmente deve-se a presença de uma camada extremamente espessa de Gd₂O₃, o que diminuiria a intensidade do efeito de memresistência.

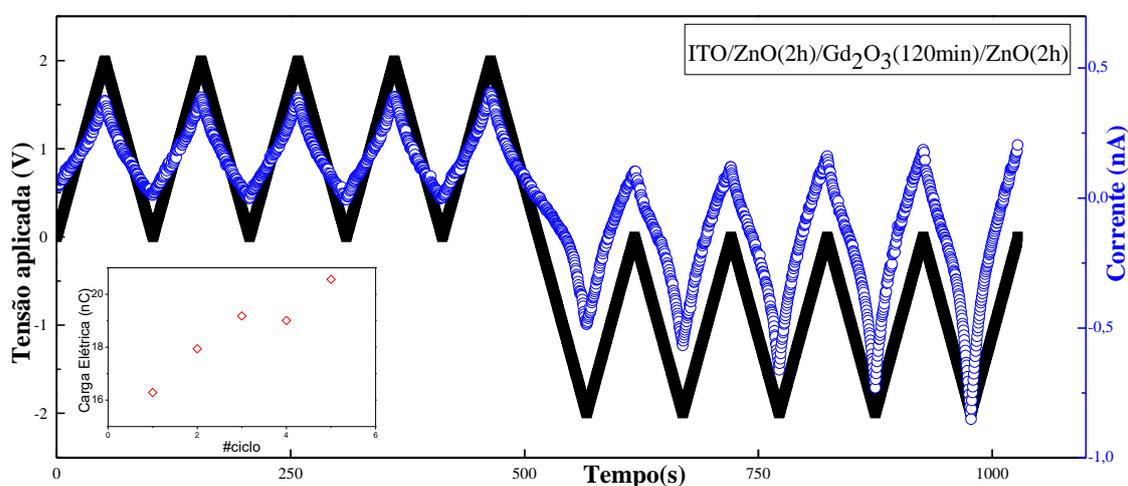


Figura 4-46 Corrente elétrica e Tensão aplicada no dispositivo nas varreduras de +2 V e -2V realizadas no filme ITO/ZnO(2h)/Gd₂O₃(2h)/ZnO(2h). No *inset* a variação da carga quando aplicado ciclos de tensão negativos.

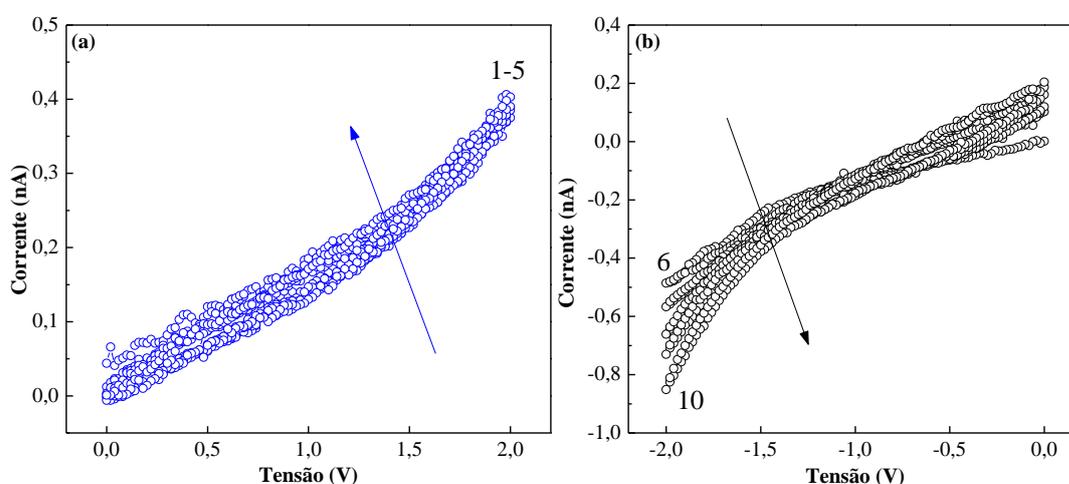


Figura 4-47 (a) Curva I×V característica para memresistor sob tensão aplicada positiva (b) curva I×V característica para memresistor sob tensão aplicada negativa.

Embora haja uma relação direta entre a carga no dispositivo e a duração do pulso de tensão aplicado, conforme pode observar na Figura 4-48. Não há estabilidade, nem crescimento/decrécimo da condutividade relacionado a polaridade e o número de pulsos aplicados (Figura 4-49), características que definem um dispositivo memresistor.

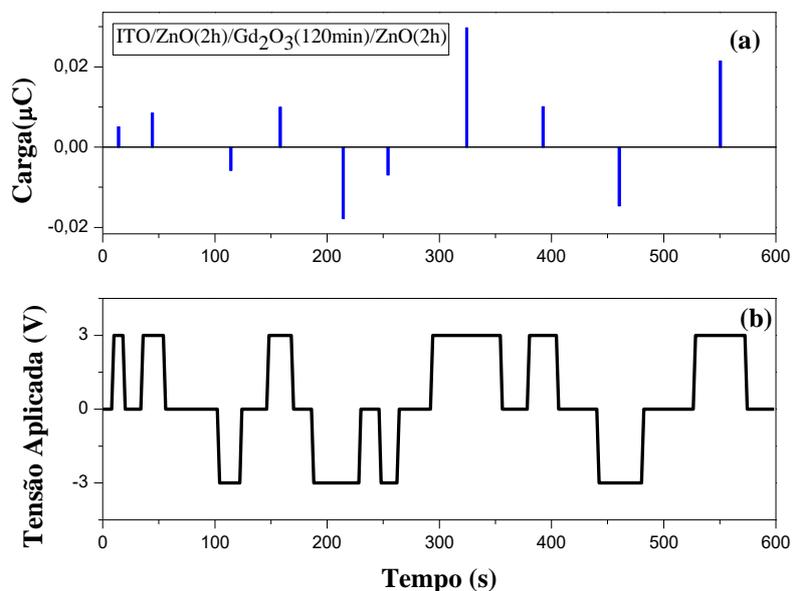


Figura 4-48 Resposta da amostra ITO/ZnO(2h)/Gd₂O₃(120min)/ZnO(2h) à programação de pulsos (a) Carga elétrica medida no memristor após a aplicação de cada pulso (b) perfil de tensão aplicada no dispositivo com pulsos de diferentes larguras e polaridades.

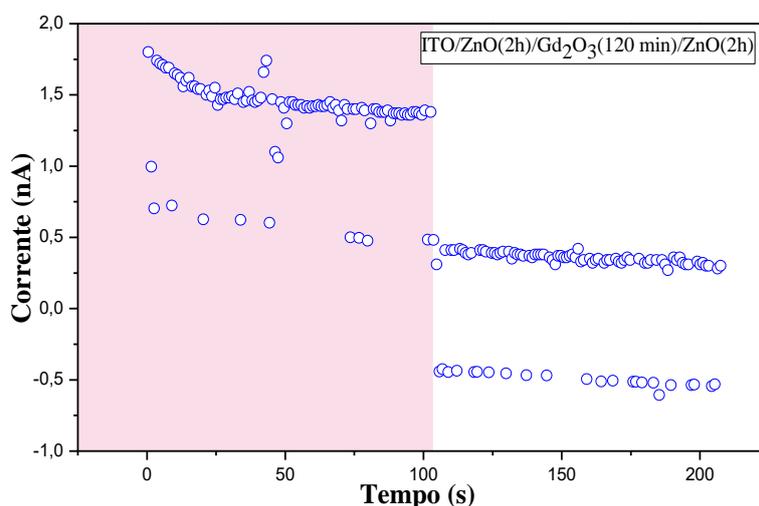


Figura 4-49 Evolução temporal da corrente quando aplicado uma sequência de 100 pulsos de +3V(-3V) no filme.

A Figura 4-50 mostra a evolução temporal da resistência da amostra quando submetida a pulsos de tensão de polaridade inversa. Embora a razão $R_{\text{erase}}/R_{\text{write}}$ seja

considerável, da ordem de 10^3 , a potencialidade para aplicação é limitada devido à instabilidade da corrente demonstrada na Figura 4-49, estando provavelmente associada à espessura da amostra.

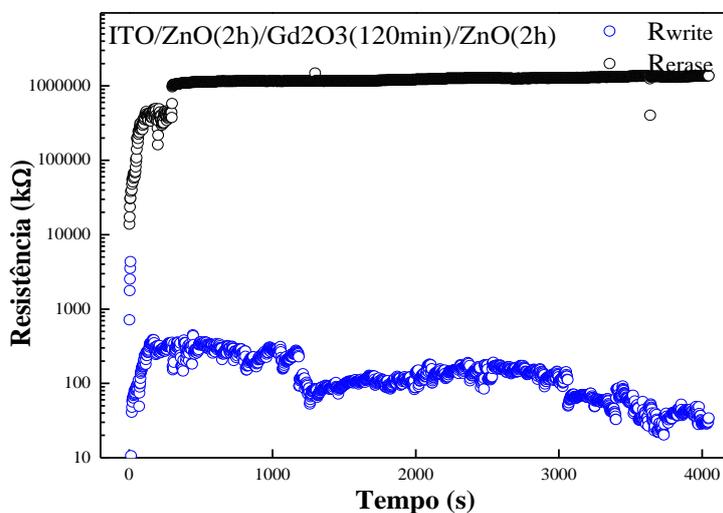


Figura 4-50 Resistência e retenção de estado resistivo para 2000 pulsos de +5V (R_{write}) e 2000 pulsos de -5V, com frequência de excitação de 0,5 Hz.

A Tabela 4-2 mostra uma análise comparativa entre o resultado dos testes elétricos das amostras do grupo 2. Observa-se que para as amostras com camada de Gd_2O_3 com menor tempo de deposição e, portanto, com menor espessura, o comportamento memresistor é verificado. Esse resultado é esperado e foi atribuído a dependência da memresistência com a espessura, pois são inversamente proporcionais.

Tabela 4-2 Comparativo entre os resultados das amostras do grupo 2.

Amostra	R_{erase}/R_{write}	Comportamento memresistor ideal
ITO/ZnO(2h)/ Gd_2O_3 (15min)/ZnO(2h)	~680	SIM
ITO/ZnO(2h)/ Gd_2O_3 (30min)/ZnO(2h)	~1,57	SIM
ITO/ZnO(2h)/ Gd_2O_3 (60min)/ZnO(2h)	---	NÃO
ITO/ZnO(2h)/ Gd_2O_3 (90min)/ZnO(2h)	~520	NÃO
ITO/ZnO(2h)/ Gd_2O_3 (120min)/ZnO(2h)	~ 10^3	NÃO

5 Conclusão

Filmes multicamadas memresistores baseados em ZnO foram produzidos com sucesso através da técnica de deposição *sputtering*.

Os filmes com camadas de ferro (ITO/ZnO/Fe/ZnO e ITO/ZnO/Fe/ZnO/Fe/ZnO) apresentaram comportamento memresistor característico com tempo de retenção do estado resistivo superior a 4×10^3 s e, portanto, podem ser utilizados para este tipo de aplicação.

O filme multicamada ITO/ZnO/Fe/ZnO foi caracterizado com sucesso como dispositivo memresistor com seus principais mecanismos de condução esclarecidos, e espessura confirmada através de reflectometria de raios X (RRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) caracterizando um dispositivo memresistor com estrutura distinta das reportadas anteriormente na literatura.

As amostras do grupo 1 apresentam comportamento da resistência em função do campo magnético aplicado que sugere a presença de um efeito de magnetorresistência gigante o qual pode estar relacionada à interação ferromagnético/antiferromagnético na interface ZnO/Fe devido a presença de óxidos de ferro.

Os filmes que possuem uma camada de óxido de gadolínio (grupo 2) apresentam também comportamento memresistor, entretanto o efeito diminui gradativamente com o aumento da espessura da camada de óxido de gadolínio.

6 Perspectivas

Realizar medidas de resistividade em função do campo magnético em diferentes direções e temperaturas para confirmar a existência do efeito de magnetorresistência gigante.

Fazer uma caracterização via espectroscopia de fluorescência de raios X (XPS) das amostras com ferro e identificar a possível presença de óxido de ferro nas interfaces entre ZnO/Fe.

Estudar a influência da espessura da camada de ZnO-interno entre as camadas de ferro nas propriedades elétricas e magnéticas.

Explorar possíveis propriedades magnetoópticas nas amostras do grupo 1.

Determinar através de medidas de resistividade em função da temperatura os mecanismos de condução presentes nas amostras do grupo ITO/ZnO/Gd₂O₃/ZnO.

Explorar filmes com mais camadas de ferro e verificar a influência dessas camadas no comportamento elétrico e magnético.

Determinar as espessuras dos filmes do grupo ITO/ZnO/Gd₂O₃/ZnO através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e correlacionar com os resultados elétricos obtidos.

Fazer estudo de aplicabilidade em computação neuromórfica e redes neurais dos memresistores.

Produzir os filmes memresistores em uma estrutura *crossbar* para a aplicação como memresistores comerciais.

7 Referências

- [1] CHUA, L. Memristor -The Missing Circuit Element. **IEE Transaction on circuit Theory**, v. C, 1971.
- [2] STRUKOV, D. B. et al. The missing memristor found. **Nature**, v. 453, n. 7191, p. 80–3, 2008.
- [3] PRODROMAKIS, T.; TOUMAZOU, C.; CHUA, L. Two centuries of memristors. **Nature Materials**, v. 11, n. 6, p. 478–481, 2012.
- [4] ARGALL, F. Switching phenomena in titanium oxide thin films. **Solid-State Electronics**, v. 11, p. 535–541, 1968.
- [5] HICKMOTT, T. W. Low Frequency Negative Resistance in Thin Anodic Oxide Films. **American Institute of Physics**, v. 33, n. 9, p. 2669–2682, 1962.
- [6] LAM, Y.-F. Formulation of Normal Form Equations of Nonlinear Networks Containing Memristors and Coupled Elements. **IEE Transaction on circuit Theory**, v. 19, n. 6, p. 585–594, 1972.
- [7] OSTER, G. F. A Note on Memristors. **IEE Transaction on circuit Theory**, v. 21, n. 1, p. 152–152, 1974.
- [8] CHUA, L.; TSENG, C. A Memristive Circuit Model for P-N Junction Diodes*. **circuit theory and applications**, v. 2, p. 367–389, 1974.
- [9] CHUA, L. O.; KANG, S. M. Memristive Device and Systems. **Proceedings of the IEEE**, v. 64, n. 2, p. 209–222, 1976.
- [10] KOSTA, S. P. et al. Human blood liquid memristor. **International Journal of Medical Engineering and Informatics**, v. 3, n. 1, p. 16–29, 2011.
- [11] YI-SHENG, C.; ZE-, C. Memristance in human skin Memristance in human skin. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 224, 2010.
- [12] PICKETT, M. D. et al. Switching dynamics in titanium dioxide memristive devices. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 7, 2009.
- [13] KWON, D. et al. Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO₂ resistive switching memory. **Nature Nanotechnology**, v. 5, n. 2, p. 148–153, 2010.

- [14] KIM, K. M. et al. A detailed understanding of the electronic bipolar resistance switching behavior in Pt/TiO₂/Pt structure. **Nanotechnology**, v. 22, n. 25, p. 254010, 2011.
- [15] DONGALE, T. D. et al. Nanostructured TiO₂ thin film memristor using hydrothermal process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 593, p. 267–270, 2014.
- [16] ZHANG, S. et al. Resistive switching characteristics of MnO_x -based ReRAM. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, 2009.
- [17] JANG, J. T. et al. Effect of oxygen content of the LaAlO₃ layer on the synaptic behavior of Pt/LaAlO₃/Nb-doped SrTiO₃ memristors for neuromorphic applications. **Solid-State Electronics**, v. 140, p. 139–143, 2018.
- [18] CAO, X. et al. Forming-free colossal resistive switching effect in rare-earth-oxide Gd₂O₃ films for memristor applications. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 7, 2009.
- [19] WEDIG, A. et al. Nanoscale cation motion in TaO_x, HfO_x and TiO_x memristive systems. **Nature Nanotechnology**, n. September, 2015.
- [20] SLEIMAN, A.; SAYERS, P. W.; MABROOK, M. F. Mechanism of resistive switching in Cu/AlO_x/W nonvolatile memory structures. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 16, 2013.
- [21] AWAIS, M. N. et al. ZrO₂ flexible printed resistive (memristive) switch through electrohydrodynamic printing process. **Thin Solid Films**, v. 536, p. 308–312, 2013.
- [22] YOUNIS, A. et al. Interface thermodynamic state-induced high-performance memristors. **Langmuir**, v. 30, n. 4, p. 1183–1189, 2014.
- [23] ZHENG, J. C.; LI, L. A discrete memristor made of ZnO nanowires synthesized on printed circuit board. **Materials Letters**, v. 91, p. 298–300, 2013.
- [24] KATHALINGAM, A.; RHEE, J. Hysteretic I – V nature of ethanol adsorbed ZnO nanorods. **Materials Letters**, v. 106, p. 122–124, 2013.
- [25] GEMECHU, D. et al. Sol-gel derived oriented multilayer ZnO thin films with memristive response. **Thin Solid Films**, v. 615, p. 427–436, 2016.
- [26] DONGALE, T. D. et al. Development of Ag / ZnO / FTO thin film memristor using aqueous chemical route. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 40, p. 523–

526, 2015.

[27] ZHANG, R. et al. Memristive behavior of ZnO/NiO stacked heterostructure. **Microelectronic Engineering**, v. 112, p. 31–34, 2013.

[28] GUL, F.; EFEOGLU, H. Bipolar resistive switching and conduction mechanism of an Al/ZnO/Al-based memristor. **Superlattices and Microstructures**, v. 101, p. 172–179, 2017.

[29] GUL, F.; EFEOGLU, H. ZnO and ZnO_{1-x}-based thin film memristors: The effects of oxygen deficiency and thickness in resistive switching behavior. **Ceramics International**, v. 43, n. 14, p. 10770–10775, 2017.

[30] MELO, A. H. N. et al. Transition from homogeneous to filamentary behavior in ZnO / ZnO-Al thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 770, p. 1200–1207, 2019.

[31] EROKHIN, V.; FONTANA, M. P. Electrochemically controlled polymeric device: a memristor (and more) found two years ago. p. 1–11, 2008.

[32] GERGEL-HACKETT, N. et al. A Flexible Solution-Processed Memristor. **IEEE Electron Device Letters**, v. 30, n. 7, p. 706–708, 2009.

[33] SUN, B. et al. A flexible nonvolatile resistive switching memory device based on ZnO film fabricated on a foldable PET substrate. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 520, p. 19–24, 2018.

[34] JO, S. H. et al. Nanoscale memristor device as synapse in neuromorphic systems. **Nano Letters**, v. 10, n. 4, p. 1297–1301, 2010.

[35] PERSHIN, Y. V.; DI VENTRA, M. Spin memristive systems: Spin memory effects in semiconductor spintronics. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 78, n. 11, p. 5–8, 2008.

[36] WANG, X. et al. Spintronic Memristor Through Spin-Torque-Induced Magnetization Motion. **IEEE Electron Device Letters**, v. 30, n. 3, p. 294–297, 2009.

[37] CHEN, Y.; WANG, X. Compact Modeling and Corner Analysis of Spintronic Memristor Invited Paper. **2009 IEEE/ACM International Symposium on Nanoscale Architectures**, p. 7–12, 2009.

[38] CHANTHBOUALA, A. et al. A ferroelectric memristor. **Nature materials**, v. 11,

n. 10, p. 860–4, 2012.

[39] KIM, D. J. et al. Ferroelectric tunnel memristor. **Nano Letters**, v. 12, n. 11, p. 5697–5702, 2012.

[40] YANG, J. J.; STRUKOV, D. B.; STEWART, D. R. Memristive devices for computing. **Nature Nanotechnology**, v. 8, n. 1, p. 13–24, 2013.

[41] ABUNAHLA, H. et al. Sol-gel/drop-coated micro-thick TiO₂ memristors for γ -ray sensing. **Materials Chemistry and Physics**, v. 184, p. 72–81, 2016.

[42] LAIHO, M. et al. Memristive synapses are becoming reality. **The Neuromorphic Engineer**, p. 10–12, 2010.

[43] UPADHYAY, N. K. et al. Emerging Memory Devices for Neuromorphic Computing. **Advanced Materials Technologies**, n. January, 2019.

[44] THOMAS, A. Memristor-based neural networks. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 46, n. 9, p. 093001, 2013.

[45] ZAKHIDOV, A. A. et al. A light-emitting memristor. **Organic Electronics: physics, materials, applications**, v. 11, n. 1, p. 150–153, 2010.

[46] XIA, Q. et al. Memristor - CMOS Hybrid Integrated Circuits for Reconfigurable Logic. **Nano Letters**, v. 9, n. 10, p. 3640–3645, 2009.

[47] JO, S. H.; LU, W. CMOS compatible nanoscale nonvolatile resistance switching memory. **Nano Letters**, v. 8, n. 2, p. 392–397, 2008.

[48] PICKETT, M. D.; MEDEIROS-RIBEIRO, G.; WILLIAMS, R. S. A scalable neuristor built with Mott memristors. **Nature Materials**, v. 12, n. 2, p. 114–117, 2013.

[49] SONG, J. et al. Effects of ultrathin Al layer insertion on resistive switching performance in an amorphous aluminum oxide resistive memory. **Applied Physics Express**, v. 3, n. 9, 2010.

[50] TETZLAFF, R. **Memristors and memristive systems**. [s.l.] Springer, 2013.

[51] RANANAVARE, A. P. et al. Organic non-volatile memory device based on cellulose fibers. **Materials Letters**, v. 232, p. 99–102, 2018.

[52] CHUA, L. Resistance switching memories are memristors. **Applied Physics A:**

- Materials Science and Processing**, v. 102, n. 4, p. 765–783, 2011.
- [53] WASER, R.; AONO, M. Nanoionics-based resistive switching memories. **Nature materials**, v. 6, n. 11, p. 833–40, nov. 2007.
- [54] MOHAMMAD, B. et al. State of the art of metal oxide memristor devices. **Nanotechnology Reviews**, v. 5, n. 3, p. 311–329, 2016.
- [55] WASER, R. et al. Redox-based resistive switching memories nanoionic mechanisms, prospects, and challenges. **Advanced Materials**, v. 21, p. 2632–2663, 2009.
- [56] WANG, W. et al. Elimination of Forming Process for TiO_x Nonvolatile Memory Devices. **IEEE Electron Device Letters**, v. 30, n. 7, p. 763–765, 2009.
- [57] HU, S. G. et al. Review of Nanostructured Resistive Switching Memristor and Its Applications. **Nanoscience and Nanotechnology Letters**, v. 6, n. September, p. 729–757, 2014.
- [58] LIM, E. W.; ISMAIL, R. Conduction Mechanism of Valence Change Resistive Switching Memory: A Survey. **Electronics**, v. 4, n. 3, p. 586–613, 2015.
- [59] CHIU, F. C. A review on conduction mechanisms in dielectric films. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2014, 2014.
- [60] BLANC, J.; STAEBLER, D. L. Electrocoloration in SrTiO₃: Vacancy Drift and Oxidation-Reduction of Transition Metals. **Physical Review B**, v. 4, n. 10, p. 3548–3557, 1971.
- [61] SINGH, J.; RAJ, B. An accurate and generic window function for nonlinear memristor models. **Journal of Computational Electronics**, n. 0123456789, 2019.
- [62] JOGLEKAR, Y. N.; WOLF, S. J. The elusive memristor: properties of basic electrical circuits. **European Journal of physics**, v. 30, p. 661–675, 2009.
- [63] BIOLEK, Z.; BIOLEK, D.; BIOLKOVÁ, V. SPICE model of memristor with nonlinear dopant drift. **Radioengineering**, v. 18, n. 2, p. 210–214, 2009.
- [64] PRODROMAKIS, T. et al. A versatile memristor model with nonlinear dopant kinetics. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 58, n. 9, p. 3099–3105, 2011.
- [65] ZHA, J.; HUANG, H.; LIU, Y. A Novel Window Function for Memristor Model with Application in Programming Analog Circuits. **IEEE Transactions on Circuits and**

Systems II: Express Briefs, v. 63, n. 5, p. 423–427, 2016.

[66] YANG, J. J. et al. Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices. *Supp. Nature nanotechnology*, v. 3, n. 7, p. 429–433, 2008.

[67] LEHTONEN, E.; LAIHO, M. CNN Using Memristors for Neighborhood Connections. **2010 12th International Workshop on Cellular Nanoscale Networks and their Applications (CNNA 2010)**, p. 1–4, 2010.

[68] KVATINSKY, S. et al. TEAM: ThrEshold Adaptive Memristor Model. **IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers**, v. 60, n. 1, p. 211–221, 2013.

[69] SESHAN, K.; SCHEPIS, D. **Handbook of Thin Film Deposition**. 4. ed. [s.l.] Willian Andrew, 2018.

[70] TILLEY, R. J. D. **Cristalografia: Cristais e Estruturas Cristalinas**. 1. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2014.

[71] KIESSIG, V. HEINZ. Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten. **Annalen Der Physik**, v. 10, 1936.

[72] NÉVOT, L.; CROCE, P. Caractérisation des surfaces par réflexion rasante de rayons X. Application à l'étude du polissage de quelques verres silicates. **Revue de Physique Appliquée**, v. 15, n. 3, p. 761–779, 2007.

[73] PARRATT, L. G. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. **Physical Review**, v. 95, n. 2, p. 359, 1954.

[74] MACHADO, R. **IILXRR2013 - Software for XRR Analysis (in private)**, 2013.

[75] VALADARES, E. C. **Introdução aos Microscópios Eletrônicos de Varredura e Tunelamento** *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 1992.

[76] FONER, S. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. **Review of Scientific Instruments**, v. 30, n. 7, p. 548–557, 1959.

[77] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

[78] OH, M. et al. Functional hybrid indium-tin-oxide transparent conductive electrodes for light-emitters. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 724, p. 813–819, 2017.

- [79] MELO, A. H. N.; MACÊDO, M. A. Permanent data storage in ZnO thin films by filamentary resistive switching. **PLoS ONE**, v. 11, n. 12, p. 1–10, 2016.
- [80] YADAV, H. K.; GUPTA, V. A comparative study of ultraviolet photoconductivity relaxation in zinc oxide (ZnO) thin films deposited by different techniques. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 10, 2012.
- [81] SANTOS, Y. P. et al. A novel structure ZnO-Fe-ZnO thin film memristor. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 86, n. June, p. 43–48, 2018.
- [82] SIMANJUNTAK, F. M. et al. Status and Prospects of ZnO-Based Resistive Switching Memory Devices. **Nanoscale Research Letters**, v. 11, n. 1, p. 368, 2016.
- [83] CHIU, F.-C. Resistance Switching Characteristics in ZnO-Based Nonvolatile Memory Devices. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2013, n. Mim, p. 1–5, 2013.
- [84] HAN, Y.; CHO, K.; KIM, S. Characteristics of multilevel bipolar resistive switching in Au/ZnO/ITO devices on glass. **Microelectronic Engineering**, v. 88, n. 8, p. 2608–2610, 2011.
- [85] PAUL, S. et al. Low cost zinc oxide for memristors with high On-Off ratios. **Materials Letters**, v. 130, p. 40–42, 2014.
- [86] DONGALE, T. D. et al. Investigating conduction mechanism and frequency dependency of nanostructured memristor device. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 38, p. 228–233, 2015.
- [87] LIU, X. et al. Parallel memristive filaments model applicable to bipolar and filamentary resistive switching. **Applied Physics Letters**, v. 99, n. 11, p. 1–4, 2011.
- [88] ODAGAWA, A. et al. Electroforming and resistance-switching mechanism in a magnetite thin film. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 13, p. 1–4, 2007.
- [89] BAEK, Y.-J. et al. Tunable threshold resistive switching characteristics of Pt-Fe₂O₃ core-shell nanoparticle assembly by space charge effect. **Nanoscale**, v. 5, n. 2, p. 772–9, 2013.
- [90] KIM, J. D. et al. Investigation of analog memristive switching of iron oxide nanoparticle assembly between Pt electrodes. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 22,

p. 0–6, 2013.

[91] LOCATELLI, N.; CROS, V.; GROLLIER, J. Spin-torque building blocks. **Nature Publishing Group**, v. 13, n. 1, p. 11–20, 2014.

Apêndice I

TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS CIENTÍFICOS

Y. P. Santos, E. Valença, R. Machado, and M. A. Macêdo, “A novel structure ZnO-Fe-ZnO thin film memristor,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 86, no. June, pp. 43–48, 2018.

A. N. Rodrigues, Y. P. Santos, C. L. Rodrigues, and M. A. Macêdo, “Al₂O₃ thin film multilayer structure for application in RRAM devices,” *Solid. State. Electron.*, 2018.