

Universidade Federal de Sergipe – UFS Centro de Ciências Exatas e Tecnologia Departamento de Física Núcleo de Pós-Graduação em Física

Meirielle Marques de Góis

Caracterizações de filmes finos de titanato de cobalto para aplicação em sistemas memristivos

São Cristóvão-SE

2020

Meirielle Marques de Góis

Caracterizações de filmes finos de titanato de cobalto para aplicação em sistemas memristivos

> Tese apresentada ao Núcleo de Pósgraduação em Física como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Física pela Universidade Federal de Sergipe

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Andrade Macêdo

São Cristóvão-SE

2020

Dedico esta tese à minha família e esposo pelos incentivos fundamentais nessa etapa de minha vida.

"Tenha fé!

Tudo acontece no momento certo de Deus."

Agradecimentos

Agradeço a Deus pelas bênçãos de cada dia, que me incentivaram nesse caminho. Sou grata ao Senhor!

Aos meus pais, Antonio Basílio de Góis e Antônia Maria Marques de Góis, por todo afeto que sempre me disponibilizaram e entendimento, pela escolha em morar longe durante esses 4 anos. Aos meus irmãos, Mackezia, Addison e André, por não medirem esforços para me ajudar, quando mais precisei.

Agradeço imensamente ao meu esposo por todo apoio motivacional, convivência e compreensão nos momentos em que estive ausente, você foi essencial para concretizar esse objetivo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Andrade Macêdo, por todos os ensinamentos, conselhos que me guiaram nessa etapa. O senhor é um grande profissional, obrigada por compartilhar suas ideias e contribuir na minha vida científica.

Ao corpo docente do Departamento de Física da UFS, pela dedicação em espalhar conhecimento e trabalhar com seriedade para garantir uma qualidade de ensino.

Aos meus amigos da UFS: Aline Nascimento, Yvens Santos, Eduardo Valença, Diogo Martins, Karoline Ferreira, Adolfo Henrique, Marco Buzinaro, Daniel Andrade, Irajan Moreira, Bárbara Matos, Fabiano Lira, pelas conversas produtivas, auxílios na pesquisa, que também favoreceram na minha formação.

Aos meus amigos e que considero minha família de Aracaju, Alexandre Martins e Debora Nagliati, por todo carinho e suporte em muitos momentos e que tornaram nosso vínculo cada vez mais forte. À empresa Macashew Technologias e ao Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (DCEM–UFS), na fabricação das amostras.

Ao Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) do Instituto de Física da USP, pelas análises de RBS.

Ao Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas (LabSurf) do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – CBPF, pelas medidas de XPS.

Ao Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT) – UFS, pelas análises de absorção UV–VIS, DRX e RRX.

Ao Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT) do Instituto de Física "Gleb Wataghin" (IFGW) – UNICAMP, pelas caracterizações magnéticas.

A CAPES e FAPITEC–SE, pelo auxílio financeiro no desenvolvimento deste trabalho.

Resumo

Investigamos filmes finos de $Pt/Co_{0,2}TiO_{3,2}/ITO$ e $Pt/Co_2Ti_{0,7}O_{4-\delta}/ITO$ com diferentes espessuras a partir da técnica de magnetron sputtering, com o objetivo de avaliar seus potenciais de aplicação em dispositivos memristors. Foram utilizadas caracterizações por difratometria de raios X (DRX), reflectometria de raios X (RRX), espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS), espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS), espectroscopia UV–VIS, análises elétricas e magnéticas. Os sistemas com estrutura de baixa cristalinidade apresentaram desempenho multifuncional revelando propriedades de comutação resistiva binária e analógica. A presença de vacâncias de oxigênio confirmadas por XPS e absorção UV–VIS são agentes ativos no processo de transporte elétrico da comutação filamentar e na atividade adaptativa da condutância. Testes de retenção nos regimes de alta (HRS) e baixa (LRS) resistência revelaram uma boa razão entre os estados resistivos, com magnitudes na ordem de 10⁴ e 10⁶. Além disso, a existência de íons Co^{2+} e Co^{3+} proporcionaram um comportamento paramagnético em 300 K e fraco ferrimagnetismo em 5 K, assim como um efeito magnético capaz de influenciar na resposta elétrica dos dispositivos.

Palavras-chave: *memristor*, comutação resistiva, filmes finos, $Co_{0,2}TiO_{3,2}$, $Co_2Ti_{0,7}O_{4-\delta}$.

Abstract

We investigated thin films of $Pt/Co_{0,2}TiO_{3,2}/ITO$ and $Pt/Co_2Ti_{0,7}O_{4-\delta}/ITO$ with different thicknesses using the magnetron sputtering technique, in order to evaluate its application potentials in memristors devices. We used characterizations by X-ray diffraction (XRD), X-ray reflectometry (XRR), Rutherford backscattering spectrometry (RBS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV-VIS spectroscopy, electrical and magnetic analyzes. The systems with low crystallinity structure presented multifunctional performance revealing binary and analog resistive switching properties. The presence of oxygen vacancies confirmed by XPS and UV-VIS absorption are active agents in the electrical transport process of filamentary switching and adaptive conductance activity. Retention tests at high (HRS) and low (LRS) resistance regimes revealed a good ratio between resistive states, with magnitudes in the order of 10⁴ and 10⁶. In addition, the existence of Co^{2+} and Co^{3+} ions provided a paramagnetic behavior at 300 K and weak ferrimagnetism at 5 K, as well as a magnetic effect capable of influencing the electrical response of the devices.

Keywords: memristor, resistive switching, thin films, $Co_{0,2}TiO_{3,2}$, $Co_2Ti_{0,7}O_{4-\delta}$.

Sumário

Li	sta d	le Tab	elas	i
\mathbf{Li}	sta d	le Figı	ıras	x
1	Fun	damei	ntação teórica	4
	1.1	Evolu	ção histórica do <i>memristor</i>	4
	1.2	Arqui	tetura do <i>memristor</i> e modos de comutação	8
		1.2.1	Memristors digitais	9
		1.2.2	Modelo filamentar	12
		1.2.3	Memristors analógicos	14
	1.3	Meca	nismos de condução no chaveamento resistivo	16
		1.3.1	Corrente limitada por carga espacial – SCLC	16
		1.3.2	Barreira Schottky ou emissão termiônica	17
		1.3.3	Emissão Poole-Frenkel	18
		1.3.4	Tunelamento Fowler-Nordheim	19
2	Rev	visão b	bibliográfica	21
	2.1	Comu	tação resistiva em perovskita $CoTiO_3$ policristalina	22
	2.2	Memć	bria resistiva não volátil de espinélio binário Co_3O_4	23
	2.3	Carac	terística RRAM em $ITO/Zn_2TiO_4/Pt$	26
	2.4	Comp	ortamento analógico em $Ag/CoFe_2O_4/FTO$	27
	2.5	Obser	vação do comportamento filamentar na comutação	28

3	Met	todolog	gia	32
	3.1	Produ	ção dos dispositivos	32
	3.2	Difrat	ometria de raios X (DRX)	33
	3.3	Reflec	tometria de raios X (RRX)	34
	3.4	Espect	troscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS) e Espectroscopia	
		de Ret	troespalhamento Elástico (EBS)	34
	3.5	Espect	troscopia de fotoelétrons por raios X (XPS)	34
	3.6	Espect	troscopia UV–VIS	35
	3.7	Medid	as elétricas	35
	3.8	Medid	as magnéticas	36
4	Res	ultado	s e discussões	37
	4.1	Filmes	s finos do Grupo 1 $(Co_{0,2}TiO_{3,2})$	37
		4.1.1	DRX	37
		4.1.2	RBS	38
		4.1.3	RRX	41
		4.1.4	XPS	43
		4.1.5	Absorção UV–VIS	44
		4.1.6	Caracterização elétrica	46
		4.1.7	Teste de comutação resistiva sob influência do campo magnético e	
			curvas de magnetização	60
	4.2	Filmes	s finos do Grupo 2 $(Co_2Ti_{0,7}O_{4-\delta})$	63
		4.2.1	DRX	63
		4.2.2	RRX	64
		4.2.3	XPS	65
		4.2.4	Absorção UV–VIS	67
		4.2.5	Caracterização elétrica	68
		4.2.6	Teste de comutação resistiva sob influência do campo magnético e	
			curvas de magnetização	80

5	Conclusões	84
Re	ferências Bibliográficas	95

Lista de Tabelas

4.1	Composição elementar e proporções atômicas de acordo com a análise RBS.	41
4.2	Parâmetros de espessura, rugosidade e densidade específica para os dife-	
	rentes filmes, obtidos pelos ajustes nas curvas de reflexão	43
4.3	Características estruturais por ajustes das curvas RRX, identificando os	
	parâmetros de espessura, rugosidade e densidade específica do conjunto de	
	filmes	66

Lista de Figuras

1.1	Representação dos quatro elementos fundamentais do circuito elétrico: re-	
	sistor, capacitor, indutor e o $\textit{memristor},$ mostrando as variáveis que são	
	relacionadas para cada componente	5
1.2	Estrutura equivalente ao <i>memristor</i> fabricado pela HP <i>Labs.</i>	6
1.3	(a) Resultado experimental da HP $Labs$ exibindo uma histerese no plano	
	I–V para o $TiO_2.$ (b) Imagem STM do dispositivo de dióxido de titânio na	
	arquitetura crossbar com 17 memristors	7
1.4	(a) Diagrama da estrutura física de uma memória resistiva nas geometrias	
	tipo capacitor e (b) planar. (c) Imagem de uma matriz de memória flexível	
	em substrato de poliimida (PI). (d) Esquema de uma estrutura crossbar do	
	composto PI:PCBM com eletrodos de Al, destacando a imagem TEM da	
	seção transversal do dispositivo.	8
1.5	(a) Desempenho típico do comportamento unipolar no plano I–V expondo	
	a ordenação da operação SET e RESET na mesma polaridade; LC = li-	
	mitador de corrente. (b) Ilustração esquemática do processo de comutação	
	resistiva do tipo unipolar.	10
1.6	Exemplo de uma troca resistiva unipolar em dispositivos de $Pt/Ga_2O_{3-x}/Pt$	
	com vários ciclos de repetição	11

1.7	(a) Curva I–V típica da comutação resistiva no modo bipolar indicando	
	os processos SET e RESET em polaridades distintas. (b) Exemplo de vá-	
	rios ciclos bipolares para o material $Al/NiO_x/TaO_x/ITO$ e sua respectiva	
	arquitetura esquematizada; as setas indicam o sentido de var redura. \ldots .	12
1.8	Representação das curvas I–V de dispositivos com caráter digital e analó-	
	gico destacando as mudanças abruptas e gradativas dos estados de resis-	
	tência, respectivamente.	15
1.9	Resultado do ajuste na curva I–V para o dispositivo $Pt/TiO_{1,70}/Pt$ desta-	
	cando o mecanismo de condução dominante nos estados HRS e LRS como	
	sendo SCLC e ôhmico, respectivamente.	17
1.10	Esquema do processo de transporte elétrico através da emissão termiônica.	18
1.11	Ilustração do mecanismo Poole-Frenkel destacando a liberação dos elétrons	
	localizados em centros de armadilhas na região dielétrica, após a influência	
	de um campo elétrico externo	19
1.12	Diagrama da injeção de cargas elétricas por tunelamento de Fowler-Nordheim	
	quando estimulado por um intenso campo elétrico externo	20
2.1	(a) Curva I–V do filme fin o $CoTiO_3$ depositado sobre $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$	
	mostrando uma comutação resistiva unipolar; (b) Ajustes do gráfico I–V	
	indicando os mecanismos SCLC e ôhmico para os estados resistivos HRS e	
	LRS, respectivamente; (c) Teste de retenção no HRS–LRS com tensão fixa	
	de 2 V e na inserção os valores de corrente SET e RESET para 100 ciclos;	
	(d) Distribuição dos valores de voltagem na eletroformação, V_{SET} e $V_{RESET}.$	23
2.2	(a) Imagem da seção transversal do filme fino Co_3O_4 obtida por MEV; (b)	
	Aspecto do processo de eletroformação com limitador de 8 mA e represen-	
	tação esquemática do dispositivo $Pt/Co_3O_4/Pt$ (inserção); (c) Comporta-	
	mento característico de comutação resistiva unipolar na polaridade positiva	
	e negativa	24

2.3	(a) Distribuição dos valores de V_{SET} e V_{RESET} ; (b) Análise da corrente	
	durante uma sequência de 100 ciclos; (c) Ajuste da curva I–V no estado	
	HRS para o mecanismo de emissão Schottky	25
2.4	(a) Configuração MIM utilizada pelos autores; (b) Imagem transversal de	
	alta resolução do dispositivo $ITO/Zn_2TiO_4/Pt$ obtido por MET; (c) Cur-	
	vas I–V mostrando comportamento bipolar até 500 ciclos com limitador de	
	corrente de 1 mA e (d) 10 mA; (e) Diferentes estados de resistência e suas	
	respectivas proporções da ordem de magnitudes	27
2.5	(a) Ciclos I–V de comutação resistiva analógica em $Ag/CoFe_2O_4/FTO$;	
	inserção: pulsos de tensão aplicado ao dispositivo variando entre \pm 4 V; b)	
	Valores de corrente máxima obtidas para diferentes taxas de varredura	28
2.6	Caracterização MET in situ no dispositivo $Ag/SiO_2/Pt$ para análise mor-	
	fológica dos filamentos condutores no processo de comutação resistiva	29
2.7	(a) Imagem MEV do dispositivo $Ag/PEO/Pt$ tirada após o processo de	
	formação representado pelo salto de corrente no respectivo plano I–V (b).	
	Na ilustração: Ag (eletrodo esquerdo) e Pt (eletrodo direito) e barra de	
	escala de 500 nm	30
2.8	(a) Reprodução da curva I–V para o dispositivo $Pt-Ir/Cu:GeS/Pt-$	
	Ir. No lado direito, imagens TEM (a–i) correspondentes a cada ponto	
	marcado na curva I–V para analisar o processo de evolução filamentar em	
	SET/RESET	31
3.1	Esquematização do dispositivo MIM aplicado nas análises elétricas das	
	amostras.	36

4.1	(a) Difratogramas dos filmes de CTO com tempos de deposição variando de	
	3 min a 1,5 h; padrão DRX do substrato ITO (cor marinha) e do composto	
	$Co_2 TiO_4$ (base ICSD) representado pelas colunas laranjas. (b) Gráfico da	
	integração de pico máximo em função da respectiva espessura do CTO, onde	
	o ponto $\mathbf{x}=0$ refere-se ao substrato ITO e a linha vermelha corresponde a	
	um guia para os olhos. A inserção exibe a variação do pico principal para	
	o conjunto de amostras.	39
4.2	(a) Ajuste do espectro EBS mostrando os elementos presentes no filme CTO	
	depositado durante 1,5 h. (b) Perfil de profundidade usando a técnica RBS	
	acompanhada pelo <i>MultiSIMNRA</i>	40
4.3	Curvas de RRX para os filmes CTO com t variando entre 3 min e 1,5 h.	
	As linhas vermelhas representam os ajustes teóricos por meio do software	
	<i>IILXRR2013.</i>	42
4.4	Espectros XPS de alta resolução para os picos de foto emissão do Co $2p~(a),$	
	Ti 2p (b), O 1s (c) e C 1s (d)	44
4.5	Espectro de absorção na região UV–vis dos filmes CTO (t)/ITO; a inserção	
	exibe as respectivas energias em função da espessura CTO	45
4.6	Curvas I–V para os dispositivos $Pt/CTO(1nm)/ITO$ (a) e $Pt/CTO(1, 5nm)/I$	TO
	(b)	48
4.7	Curvas I–V para os dispositivos $Pt/CTO(2, 2nm)/ITO$ (a) e $Pt/CTO(4, 2nm)$	/ITO
	(b)	49
4.8	Curvas I–V do dispositivo $Pt/CTO(15nm)/ITO$	50
4.9	Curvas I–V do dispositivo $Pt/CTO(23nm)/ITO$	50
4.10	Ajuste da curva I–V aplicando a função logarítmica, que corresponde ao me-	
	canismo de condução ôhmica e SCLC do dispositivo $Pt/CTO(23nm)/ITO$	
	nos estados LRS (b) e HRS (a) respectivamente	52
4.11	Teste de retenção do dispositivo $Pt/CTO(23nm)/ITO$ nos regimes HRS e	
	LRS para uma tensão fixa de 0,1 V	52

4.12	(a) Curvas I–V do mem ristor $Pt/CTO(23nm)/ITO$ aplicando 20 ciclos	
	consecutivos de tensão na polaridade positiva, em (b) 20 ciclos consecutivos	
	na tensão negativa, mostrando o ganho/perda gradual na corrente elétrica,	
	respectivamente.	54
4.13	(a) Representação da evolução temporal da corrente-tensão após aplica-	
	ção de pulsos positivos e (b) negativos no sistema $Pt/CTO(23nm)/ITO.$	
	Inserção: medida da carga elétrica após cada ativação de pulso positivo	55
4.14	Gráfico log I $versus$ log V do primeiro ciclo de var redura I–V para $CTO(23nm),$	
	mostrando os ajustes típicos do mecanismo SCLC controlado por armadilhas.	57
4.15	(a) Aplicação de 100 pulsos idênticos de $+3$ V (300 ms, círculos azuis)	
	seguidos de 100 pulsos negativos de $-3~\mathrm{V}$ (300 ms, círculos vermelhos) para	
	observar a evolução da condutância do dispositivo $Pt/CTO(23nm)/ITO;$	
	(b) Resposta da corrente elétrica em função do tempo para aplicação de	
	pulsos positivos/negativos com amplitude constante $3\mathrm{V}/3~\mathrm{V}$ e durações	
	diferentes; (c) Representação da quantidade de carga elétrica dependente	
	da largura dos pulsos elétricos	58
4.16	Desempenho da retenção dos estados HRS e LRS para pulsos de tensão de	
	$-2~\mathrm{V}/2~\mathrm{V}$ respectivamente, durante 4000 s	59
4.17	(a) Teste de comutação resistiva analógica com ciclos de varreduras na	
	polaridade positiva e negativa sob condições de $\mathcal{H}=0$ O e, 4,8 Oe, 8,2 Oe,	
	11, 6 O e e 15 O e. (b) Comportamento da carga elétrica no decorrer do s 5	
	ciclos positivos para diferentes valores de campo magnético	61
4.18	Teste de chaveamento de campo H paralelo à superfície do filme $CTO(23nm)$.	
	Os patamares inferior e superior representam os períodos em que o dispo-	
	sitivo permaneceu sob ausência/presença de H, respectivamente	62
4.19	Curvas de magnetização do sistem a $CTO(23nm)/ITO$ sob orientação do	
	campo magnético nos ângulos 0°, 20°, 40°, 60°, 80° e 90°. A inserção	
	exibe uma ampliação da região indicada pela seta	63

4.20	Difratograma de raios X do filme $CTO(1,5h)/vidro$ (grupo 2)	64
4.21	Curvas de reflectometria de raios X dos filmes $CTO/vidro$ variando o tempo	
	de deposição em 1,5 h, 2 h, 3 h (a), 4 h, 5 h e 6 h (b), referente ao grupo	
	2 de amostras. Os respectivos ajustes são indicados por linhas vermelhas,	
	determinados via simulador <i>IILXRR2013</i>	65
4.22	Espectros de fotoemissão do filme com espessura 126,7 nm, ajustados para	
	os elementos Co $2p$ (a), Ti $2p$ (b), O 1s (c) e C 1s (d). \hdots	67
4.23	Espectros de absorção UV–vis para os filmes CTO depositados durante $1,5$	
	h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h e 6 h. Na inserção é destacado os respectivos valores	
	da energia de <i>band gap</i> em função da camada CTO	68
4.24	Curvas I–V para os dispositivos $CTO(24, 2nm)$ (a) e $CTO(44, 2nm)$ (b).	70
4.25	Curvas I–V para os dispositivos $CTO(63,2nm)$ (a) e $CTO(85,9nm)$ (b)	71
4.26	Curvas I–V para os dispositivos $CTO(109, 1nm)$ (a) e $CTO(126, 7nm)$ (b).	72
4.27	Ajuste Log I – Log V para o dispositivo $Pt/CTO(24, 2nm)/ITO$ no regime	
	HRS (a) e LRS (b); (c) Análise do mecanismo de transporte elétrico no	
	dispositivo $Pt/CTO(44,2nm)/ITO$ em modo de alta resistência e baixa	
	resistência (d).	73
4.28	Teste de retenção do dispositivo $Pt/CTO(24,2nm)/ITO$ nos regimes HRS	
	e LRS para uma tensão de leitura fixa em 0,1 V	74
4.29	Testes de comutação resistiva analógica para o dispositivo $CTO(24,2nm)$	
	sob 5 repetições de varreduras negativas (a) e positivas (b); assim como	
	no sistema $CTO(44,2nm)$ para tensão negativa (c) e positiva (d). Cada	
	inserção exibe o ganho/perda gradual na corrente elétrica em relação ao	
	tempo	75

4.30	Testes de comutação resistiva analógica para o dispositivo $CTO(63,2nm)$	
	sob 5 repetições de varreduras negativas (a) e positivas (b); assim como	
	no sistema $CTO(85,9nm)$ para tensão negativa (c) e positiva (d). Cada	
	inserção exibe o ganho/perda gradual na corrente elétrica em relação ao	
	tempo	76
4.31	Testes de comutação resistiva analógica para o dispositivo $CTO(109,1nm)$	
	sob 5 repetições de varreduras negativas (a) e positivas (b); assim como	
	no sistema $CTO(126,7nm)$ para tensão negativa (c) e positiva (d). Cada	
	inserção exibe o ganho/perda gradual na corrente elétrica em relação ao	
	tempo	77
4.32	Curva de ajuste do ciclo I–V no dispositivo $Pt/CTO(24,2nm)/ITO$ para	
	análise do mecanismo de transporte elétrico do conjunto de filmes	78
4.33	Simulação dos comportamentos de potenciação/depressão mediante estímu-	
	los de 100 pulsos negativos idênticos $(-2~\mathrm{V})$ e 100 pulsos positivos idênticos	
	(2 V), nos dispositivos $Pt/CTO(44,2nm)/ITO$ (a) e $Pt/CTO(109,1nm)$	
	(b)	78
4.34	(a) Desempenho da corrente elétrica em função do tempo após uma sequên-	
	cia de pulsos de tensão negativos (–2 V)/positivos (2 V) com largura de	
	pulso diferente; (b) Quantitativo da carga elétrica relacionada a cada su-	
	cessão de pulsos elétricos.	79
4.35	Teste de retenção da resistência elétrica nos estados HRS (denominado	
	$R_{OFF})$ e LRS (denominado $R_{ON})$ para pulsos de tensão de 2 V/–2 V du-	
	rante 4000 s, em relação a $CTO(24,2nm)$ e $CTO(126,7nm).$. \ldots .	80
4.36	(a) Quatro testes de comutação resistiva analógica sob influência do campo	
	magnético, nas condições de H = 0 O e, 4,8 O e, 8,2 O e e 15 O e; (b) Re-	
	presentação da quantidade de carga elétrica no decorrer dos ciclos, sob	
	presença do campo magnético externo.	81

4.37	Comutação do campo magnético externo no filme $Pt/CTO(24, 2nm)/ITO$	
	submetido a ${\rm H}=0$ (níveis inferiores) e ${\rm H}=15$ Oe (níveis superiores), para	
	induzir uma modulação na condutividade do material	82
4.38	Curvas de magnetização do filme $CTO(126,7nm)/ITO$ com H \perp a su-	
	perfície da amostra, realizadas em temperatura ambiente (300 K) e baixa	
	temperatura (5 K)	83

Introdução

A evolução da tecnologia eletrônica encontra-se diretamente relacionada as interações sociais, onde o conhecimento do ser humano passou por vários aprimoramentos em termos científicos, educacionais que em grande parte os recursos eletrônicos motivaram esse desenvolvimento. Historicamente, no campo da eletrônica um fator primordial é representado pelo dimensionamento dos componentes eletrônicos, no qual uma intensa demanda dos seus usuários por qualidade no processamento de informações, sistemas mais velozes, capacidade de armazenamento de dados mais expansível, praticidade na arquitetura, assim como redução de custos do produto, é geralmente desejada para diferentes funcionalidades. Por exemplo, os sistemas computacionais da atualidade somente foram possíveis de serem fabricados em virtude da miniaturização de seus componentes até ordens nanométricas como os circuitos integrados (CIs) [1].

Entretanto, esse campo da ciência possui limitações de escala que podem comprometer seu correto funcionamento físico. Além do requisito tamanho, é importante escolher o tipo de material que atenda os respectivos padrões. Um componente eletrônico capaz de romper essas limitações e possibilitar a substituição dos transistores devido a sua performance superior, é chamado de *memristor* – também designado por resistor com memória [1]. Diferentemente da tecnologia CMOS (*Complementary metal-oxide semiconductor*) convencional, os *memristors* apresentam uma estrutura mais simplificada com dois terminais juntamente com uma camada intermediária ativa fabricados em sistemas nanométricos do tipo MIM (metal/isolante/metal) [2]. Dependendo da maneira que os estímulos elétricos são enviados para os eletrodos metálicos, a matriz isolante é capaz de produzir alterações no estado de resistência do dispositivo de modo controlável; além disso, tem a possibilidade de gravar os valores de resistência anterior mesmo quando o fluxo de corrente é interrompido através do sistema contribuindo para um caráter não volátil, esse é o "poder" do *memristor* [1, 2, 3]. Estudos já relataram algumas qualidades do *memristor* no aspecto de dimensionamento (valores de até 2 nm) com baixa energia de operação (ordem de nanoampere) [4], rápido desempenho <60 ns e boa retenção de estados de memória (>10⁴ s) [5] que garantem eficiência energética. No entanto, a comunidade científica ainda busca essas características exclusivas e controlá-las em um único dispositivo, o que demanda muitos trabalhos na área de microeletrônica.

Complementando as menções anteriores, essa capacidade do memristor na alteração/gravação da resistência elétrica é feita de maneira repentina ou gradual, denominadas na literatura de comutação resistiva digital e comutação resistiva analógica, respectivamente [6]. Logo, os memristors podem executar comportamentos digitais e analógicos, que em termos práticos possui um amplo campo de aplicações destacando as RRAM (resistive random access memory) [7, 8], computação neuromórfica [9, 10], memória multinível [11], criptografia de imagens [12], osciladores não-lineares [13], memórias flexíveis [14, 15]; sendo classificado como um forte candidato para revolucionar os sistemas de memórias futuros. Alguns estudos relatados na literatura sobre propriedades memristivas, possuem a camada ativa para comutação baseadas em óxidos binários como TiO_2 , ZnO, Al_2O_3 , SiO_2 , NiO, CuO, HfO_2 , Ta_2O_5 , óxidos de metais de terras raras, estruturas perovskitas como $BiFeO_3$, $SrTiO_3$, $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ [16, 17].

Observada a diversidade de materiais habilitados como sistemas memristivos, neste trabalho desenvolvemos um estudo comparativo entre os compostos de titanato de cobalto não-estequiométricos $Co_{0,2}TiO_{3,2}$ e $Co_2Ti_{0,7}O_{4-\delta}$ ambos na estrutura de filme fino depositados em substratos de óxido de índio dopado com estanho (ITO), com o objetivo de analisar suas potencialidades para desempenho como *memristors*. Nesta pesquisa mostramos resultados precursores para o conjunto de amostras, destacando sua configuração em filme fino que ainda não tinha sido explorada, assim como seu comportamento elétrico para estudo de memórias resistivas.

Capítulo 1

Fundamentação teórica

1.1 Evolução histórica do memristor

A formulação teórica do *memristor* surgiu com a ideia do estudioso Leon Ong Chua, professor de engenharia elétrica na Universidade da Califórnia em Berkeley, que no ano de 1971 publicou o artigo "Memristor – The Missing Circuit Element" [18] sobre a existência de um quarto elemento fundamental na teoria dos circuitos, além do resistor, capacitor e indutor, o qual denominou de memristor. Diferentemente dos outros três elementos, ele possui uma relação não-linear entre corrente e tensão, além de ser variante no tempo. Baseado nas quatro variáveis mais importantes de um circuito elétrico, como tensão (V), corrente (i), fluxo magnético (φ) e carga elétrica (q), Chua identificou uma sexta relação ausente entre as outras possíveis combinações que são:

- Definição de corrente: i = dq/dt;
- Definição de tensão: $V = d\varphi/dt$;
- A expressão de um resistor pela lei de Ohm: V = Ri;
- Capacitores: q = CV;
- Indutores: $\varphi = Li$.

Logo, não há uma relação direta entre carga elétrica (q) e fluxo magnético (φ) então, Chua teorizou que era necessário um quarto elemento (o *memristor*) para preencher essa lacuna, representando o fluxo como função da carga:

$$\varphi = f(q(t)) \tag{1.1}$$

Fazendo manipulações diferenciais em relação ao tempo e a carga na expressão (1.1) temos:

$$\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t} = \left[\frac{\mathrm{d}f(\mathbf{q})}{\mathrm{d}q}\right] \cdot \left[\frac{\mathrm{d}\mathbf{q}}{\mathrm{d}t}\right] \mathrm{ou}, V(t) = M(q(t))i(t)$$
(1.2)

onde $M(q(t)) = d\varphi(q)/dq$, chamada de memristência medida em Ω . Em outras palavras, a resistência do *memristor* depende do histórico de corrente percorrida no seu interior. O esquema da Figura 1.1 resume os quatro elementos fundamentais do circuito elétrico, destacado em amarelo a simbologia do dispositivo *memristor* [19].



Figura 1.1: Representação dos quatro elementos fundamentais do circuito elétrico: resistor, capacitor, indutor e o *memristor*, mostrando as variáveis que são relacionadas para cada componente.

Somente trinta e sete anos depois, os argumentos de Chua finalmente saíram do papel e foram comprovados em laboratório por uma equipe de cientistas da *Hewlett*-

Packard Labs (HP *Labs*) sob a coordenação de R. Stanley Williams. Eles publicaram na *Nature* um artigo intitulado *"The missing memristor found"* [20] fazendo referência a escrita de Chua. Nesse artigo, eles demonstraram um comportamento de comutação resistiva em um filme fino de dióxido de titânio entre eletrodos de platina. A Figura 1.2 [21] destaca a estrutura produzida pela HP *Labs* em seguida, uma introdução ao modelo físico proposto para essa configuração.



Figura 1.2: Estrutura equivalente ao *memristor* fabricado pela HP Labs.

Em suas discussões, é comentado que a capacidade desses sistemas nanométricos modularem a resistência está relacionado com a movimentação iônica estimulada eletricamente. De acordo com suas análises, o filme fino de TiO_2 com espessura D possui duas divisões: uma região com dióxido de titânio deficiente de oxigênio TiO_{2-x} (doped) com baixa resistência ou chamado estado ligado (R_{ON}) e uma região TiO_2 (undoped) com alta resistência ou estado desligado (R_{OFF}), como mostrado na Figura 1.2. Submetendo o dispositivo a uma tensão elétrica positiva, o valor de w(t) – a espessura da região dopada ou também descrita por Chua como variável de estado [22] – irá aumentar, pois as vacâncias de oxigênio com carga positiva serão repelidas para o eletrodo inferior de platina, atingindo o estado condutor R_{ON} . O processo reverso é observado quando uma tensão com polaridade negativa for aplicada, onde o w(t) irá diminuir tornando a resistência e expondo o sistema a um processo periódico, foi possível observar um laço de histerese "beliscado" ("pinched hysteresis loop") no plano I–V semelhante ao que foi reportado por Chua em 1976 [22], no qual ele cita: é a "impressão digital" de todos os memristors [19]. O resultado obtido pela equipe HP *Labs* é mostrado na Figura 1.3a [20], assim como uma imagem feita por microscopia de varredura por tunelamento (STM – *scanning tunneling microscope*) do *memristor* de TiO_2 em uma arquitetura *crossbar* (Figura 1.3b) [23].



Figura 1.3: (a) Resultado experimental da HP *Labs* exibindo uma histerese no plano I–V para o TiO_2 . (b) Imagem STM do dispositivo de dióxido de titânio na arquitetura *crossbar* com 17 *memristors*.

O modelo físico de R. Stanley Williams *et al.* [20] é baseado na estrutura montada do filme fino de TiO_2 [Figura 1.2], e considerando um estado de condução ôhmica em um campo uniforme tem-se a expressão:

$$\nu(t) = \left(\mathcal{R}_{ON}\frac{\mathbf{w}(t)}{D} + \mathcal{R}_{OFF}\left(1 - \frac{\mathbf{w}(t)}{D}\right)\right)i(t)$$
(1.3)

Comparando-se com a definição de memristência da equação (1.2):

$$M(q) = \left(\mathcal{R}_{ON}\frac{\mathbf{w}(t)}{D} + \mathcal{R}_{OFF}\left(1 - \frac{\mathbf{w}(t)}{D}\right)\right)$$
(1.4)

Isto é, a memristência tem valor R_{ON} quando w(t) = D (aumento da camada dopada) e valor R_{OFF} quando w(t) = 0 (diminuição da camada dopada). Em resumo, a resistência do *memristor* pode ser controlada pela espessura das regiões dopada/não dopada ou distribuição das vacâncias de oxigênio na camada ativa [23]. A descoberta da HP *Labs* proporcionou um salto em publicações relacionadas ao assunto em busca dessa tecnologia.

1.2 Arquitetura do *memristor* e modos de comutação

O comportamento de comutação resistiva (CR) é baseado na configuração padrão MIM (metal/isolante/metal) de filme fino, sendo os eletrodos de materiais com boa condução elétrica e a camada dielétrica ou ativa sendo de óxidos com biestabilidade elétrica. Geralmente, as memórias resistivas são fabricadas em geometrias tipo capacitor ou planar de acordo com a Figura 1.4(a),1.4(b). Também é possível a construção de dispositivos flexíveis (Figura 1.4(c)) [14] ou elaborados em multicamadas para utilização em *crossbar* por exemplo (Figura 1.4(d)) [24], melhorando sua capacidade de armazenamento de dados.



Figura 1.4: (a) Diagrama da estrutura física de uma memória resistiva nas geometrias tipo capacitor e (b) planar. (c) Imagem de uma matriz de memória flexível em substrato de poliimida (PI). (d) Esquema de uma estrutura *crossbar* do composto PI:PCBM com eletrodos de Al, destacando a imagem TEM da seção transversal do dispositivo.

1.2.1 *Memristors* digitais

O desempenho do dispositivo MIM está relacionando com a distinção dos estados de resistência, chamados de estado de alta resistência (HRS – High Resistance State) ou estado OFF da memória e estado de baixa resistência (LRS – Low Resistance State) ou estado ON, que na linguagem binária representam o "0" e "1", respectivamente [3, 17]. A gravação de dados é realizada através de um processo elétrico sendo permitido a alteração do estado HRS \rightarrow LRS (operação SET) com o processo reverso de LRS \rightarrow HRS (operação RESET). Durante a caracterização elétrica do dispositivo é comum analisar os resultados das curvas I–V, onde sua aparência pode ser influenciada pela polaridade de tensão elétrica determinando uma classificação própria. Referente a essa questão, um sistema memristivo digital apresenta dois modos principais de comutação: unipolar – quando a comutação independe da polaridade de V – e bipolar, que depende da polaridade de tensão [3, 17]. A teoria que representa essas classificações e sendo a mais reconhecida pelo seu embasamento científico é conhecida como modelo filamentar, que considera a formação/destruição de caminhos condutores ou filamentos na camada ativa para exercer o efeito de troca resistiva $HRS \rightarrow LRS$ ou vice-versa [25, 26]. Outros detalhes sobre este modelo serão discutidos na seção 1.2.2.

Comportamento unipolar

Diversos estudos relatam que a característica unipolar de memórias resistivas é fundamentada na dissolução térmica dos caminhos filamentares (semelhante a dinâmica de um fusível) devido ao efeito de aquecimento Joule [2, 8, 17, 25, 27]. O perfil da curva I–V unipolar é mostrado na Figura 1.5(a) [27], logo abaixo uma esquematização do processo de varredura (Figura 1.5(b)). Inicialmente o dispositivo encontra-se sob tensão 0 V. Posteriormente, ao aplicar por exemplo uma voltagem positiva no eletrodo superior (TE – top electrode) induz a uma migração de íons no interior do isolante à medida em que a tensão aumenta, no qual em um determinado valor de tensão (V_{SET}) é observado um ganho abrupto na ordem de grandeza da corrente, é dito que ocorreu a troca HRS \rightarrow LRS (operação SET ou processo de formação). Neste momento, houve a formação filamentar (geralmente de ordem nanométrica) conectando o eletrodo superior ao inferior (BE – *bottom electrode*). Quando o sistema é desligado e novamente aplica-se uma V \neq 0 V(+), a corrente cresce linearmente (condução ôhmica) com o aumento de tensão, assim o efeito de "memória" do dispositivo é evidenciado. Em uma tensão V_{RESET} a corrente percorrida no filamento provoca um aquecimento local que por efeito Joule rompe a ligação entre os eletrodos, indicando a troca LRS \rightarrow HRS (operação RESET ou processo de aniquilação).







Figura 1.5: (a) Desempenho típico do comportamento unipolar no plano I–V expondo a ordenação da operação SET e RESET na mesma polaridade; LC = limitador de corrente.
(b) Ilustração esquemática do processo de comutação resistiva do tipo unipolar.

Dependendo dos eletrodos utilizados ou do material que compõe a camada de armazenamento, é necessária uma etapa de eletroformação (V_{FORM}) antes das operações SET/RESET iniciais, pois as vezes o dispositivo requer um estímulo elétrico de tensão maior ou um prolongado tempo de permanência para criação dos filamentos condutores [3, 28]. Torna-se relevante utilizar durante a operação SET, um limitador de corrente (LC) nos casos unipolar e também bipolar como fator de controle na espessura do filamento, tal como para evitar uma falha permanente no armazenamento do dispositivo [27, 28]. Os estudos de Guo *et al.* [29] em filmes finos de óxido de gálio amorfo com estrutura $Pt/Ga_2O_{3-x}/Pt$ retratam adequadamente o comportamento unipolar reproduzindo mais de 70 ciclos de repetição SET e RESET com boa estabilidade nos valores de tensão V_{SET} e V_{RESET} utilizando um limitador de corrente (I_{LC}) de 6 mA, conforme apresentado na Figura 1.6 [29].



Figura 1.6: Exemplo de uma troca resistiva unipolar em dispositivos de $Pt/Ga_2O_{3-x}/Pt$ com vários ciclos de repetição.

Comportamento bipolar

No processo de comutação bipolar, a formação/dissolução dos caminhos condutores, geralmente é considerada devido a reações de redução-oxidação (redox) na camada do isolante pela migração iônica, assim, é importante analisar a polaridade de tensão utilizada na operação de varredura [8, 27]. Uma curva característica de uma memória resistiva bipolar é mostrada na Figura 1.7(a). O desenvolvimento da troca resistiva HRS \rightarrow LRS do bipolar é semelhante ao unipolar, com aplicação de V+ induz ao deslocamento de íons na camada ativa até atingir uma tensão de formação filamentar V_{SET} característica do sistema (aumento na concentração de elétrons ou etapa de redução). Entretanto, para redefinir o estado de memória RESET (LRS \rightarrow HRS) uma tensão de polarização negativa aplicada ao eletrodo superior provoca a oxidação dos filamentos condutivos e consequentemente a quebra de conexão dos eletrodos, retomando ao estado de alta resistência. Múltiplos ciclos de comutação bipolar foram obtidos por Zhu *et al.* [30] em dispositivos de $Al/NiO_x/TaO_x/ITO$ com uma I_{LC} de 10 mA mostrando boa uniformidade no chaveamento dos estados de resistência, de acordo com a Figura 1.7(b) [30].



Figura 1.7: (a) Curva I–V típica da comutação resistiva no modo bipolar indicando os processos SET e RESET em polaridades distintas. (b) Exemplo de vários ciclos bipolares para o material $Al/NiO_x/TaO_x/ITO$ e sua respectiva arquitetura esquematizada; as setas indicam o sentido de varredura.

1.2.2 Modelo filamentar

Conforme discutido anteriormente, o modelo estabelecido para a comutação da resistência de forma reversível é a criação/destruição de filamentos condutivos através

de processos como dissolução térmica ou reações redox. Esse modelo é uma descrição do mecanismo operacional de uma memória não volátil tipo RRAM, sendo amplamente estudada no campo de sistemas memristivos como um dos meios principais de aplicação [8, 17]. No decorrer deste trabalho o termo *memristor* digital estará relacionado a RRAM.

Visto que, o modelo filamentar envolve a migração iônica na região isolante, classifica-se duas categorias principais no processo de comutação em uma RRAM relativo ao tipo de difusão: memória de metalização eletroquímica (ECM – *electrochemical metallization memory*) e memória de mudança de valência (VCM – *valence change memory*).

Memória de metalização eletroquímica (ECM)

O modo de metalização eletroquímica baseia-se na transferência catiônica em uma estrutura MIM geralmente formada por um eletrodo eletroquimicamente ativo (EA), por exemplo Ag, Cu, Ni e um contra eletrodo de material eletroquimicamente inerte (EI), como Pt, Au, W, Co [25]. Os cátions ativos têm o papel de controlar a dinâmica dos filamentos. Na presença de um campo elétrico externo suficiente para liberação dos cátions do eletrodo ativo pela interface, induz sua movimentação na camada isoladora em direção ao eletrodo inerte onde ocorre reações de redução que eventualmente formarão os filamentos metálicos provocando a queda de resistência do dispositivo MIM. Por exemplo, um memristor de $Al/Cu/GeO_x/W$ [27] sujeito a uma tensão de polarização positiva desencadeia a reação $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ em que íons Cu^{2+} migram até o eletrodo inerte (W) onde serão reduzidos $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ para formar os filamentos de cobre. Uma polarização reversa estimula a dissolução oxidativa dos filamentos redefinindo para o regime de baixa condução. Outros trabalhos reportam o comportamento dos eletrodos ativos nas estruturas: Cu/GeTe/TiN [5], Ag/ZnO : Mn/Pt [28].

Memória de mudança de valência (VCM)

Equivalente aos dispositivos catiônicos, a comutação em VCM envolve a formação de filamentos condutores no material isolante, entretanto, esses canais geralmente se formam através da migração aniônica na qual as vacâncias de oxigênio V_O (em óxidos metálicos) ou vacâncias de nitrogênio V_N (em nitretos) que são defeitos iônicos presentes na camada isolante, tornam-se os agentes ativos responsáveis pela comutação resistiva [25]. Normalmente, os eletrodos superior e inferior são constituídos de material eletroquimicamente inerte (EI). Sugere-se que, o campo elétrico externo que passa através do dispositivo MIM provoca um acúmulo das espécies móveis alterando a estequiometria do sistema e consequentemente, a valência dos cátions na região isolante que produzirá os canais condutores resultando na alteração da resistência [17, 27]. Exemplos de alguns materiais que já foram estudados no grupo de memória de mudança de valência: TiO_2 , $SrTiO_3$, HfO_2 , Ta_2O_5 , AlN [7], NiO, ZnGaO [25].

1.2.3 *Memristors* analógicos

Enquanto os dispositivos digitais apresentam características de comutação abruptas, simplificando a distinção dos estados resistivos fazendo com que o armazenamento de informações e aplicações em métodos binários como RRAM seja viável, os sistemas analógicos requerem uma distribuição contínua no estado de resistência [16]. A partir do modelo filamentar e dos relatos já discutidos em outras pesquisas, sabe-se que o caráter não volátil e reversível dos sistemas memristivos é causado pela formação/ruptura de filamentos altamente condutores entre os eletrodos, devido a um efeito dinâmico de íons metálicos ativos ou vacâncias de oxigênio. Além disso, esses deslocamentos iônicos na camada de armazenamento podem ser controlados de tal maneira que, o estágio de crescimento filamentar ocorra gradualmente sem alcançar a fase completa que conecta os eletrodos, isto é, sem apresentar uma evolução repentina no valor de corrente elétrica. Neste caso, uma aplicação de tensão elétrica controlada adequadamente estimula o aparecimento de um comportamento analógico, fazendo correspondência as previsões de Chua sobre a dependência com o histórico de tensão percorrida no *memristor* [17, 18]. Uma caracterização elétrica fundamental e que também diferencia se o comportamento é classificado por comutação resistiva digital ou analógica, é a aparência das curvas no plano I–V, conforme representado na Figura 1.8 [31]. Salientando que é possível observar os dois comportamentos no mesmo dispositivo MIM.



Figura 1.8: Representação das curvas I–V de dispositivos com caráter digital e analógico destacando as mudanças abruptas e gradativas dos estados de resistência, respectivamente.

Durante o processo de varredura ao assumir uma programação com pulsos de tensão cíclicos e idênticos converte-se um estado OFF para um estado ON de maneira incremental, no qual a operação reversa ON \rightarrow OFF é adquirida na polarização contrária. O plano I–V mostra ciclos de histerese comprimidas particulares para cada *memristor*. Essas sequências de aumento/diminuição nos ciclos histeréticos normalmente é designado como processo de aprendizado/esquecimento numa memória resistiva. Sendo que essas características da comutação analógica são consideradas muito similares ao comportamento adaptativo e de aprendizado do cérebro humano, capaz de emular o desempenho de sinapses biológicas – o meio de comunicação entre os neurônios [10, 26, 31, 32]. A comunidade científica quer explorar a capacidade de um *hardware (memristor)* exibir um aprendizado de máquina, reconhecimento de padrões ou de adquirir inteligência artificial que interage diretamente com o usuário nos chamados sistemas de computação neuromórfica

1.3 Mecanismos de condução no chaveamento resistivo

Um método importante na caracterização elétrica dos sistemas MIM é a determinação do mecanismo de condução dominante no transporte elétrico do material. Dependendo da composição do material de armazenamento, escolha dos eletrodos metálicos ou modo de operação, os aspectos das curvas I–V podem apresentar variações. Por exemplo, o desempenho ôhmico $(I \propto V)$ está associado a formação do filamento condutor na camada ativa com uma dependência linear entre corrente e tensão. Por outro lado, a relação I–V também pode apresentar regiões com caráter não linear, nas quais os mecanismos comumente estudados são: corrente limitada por carga espacial com $I \propto V^n$ para n>1 (space charge limited current – SCLC), barreira Schottky ou emissão termiônica $(ln(I) \propto V^{1/2})$, emissão Poole-Frenkel $(ln(I/V) \propto V^{1/2})$ e tunelamento Fowler-Nordheim $(ln(I/V^2) \propto$ 1/V) [33] que serão discutidos a seguir.

1.3.1 Corrente limitada por carga espacial – SCLC

O chaveamento resistivo ocorre devido ao aprisionamento/liberação dos portadores de carga pela presença de defeitos estruturais no interior da matriz isolante. Quando o dispositivo se submete a uma certa tensão, é produzido a injeção de cargas elétricas na camada isolante que podem ser capturadas por armadilhas como vacâncias de oxigênio, formando uma densidade de cargas espaciais suficiente para o isolante deixar sua neutralidade elétrica e alcançar o regime de baixa resistência (LRS) [25].

Por exemplo, no dispositivo $Pt/TiO_{1,70}/Pt$ [34], realizando ajustes matemáticos na curva I–V aplicando-se o logaritmo nos eixos, conforme representado na Figura 1.9 [34], é possível definir algumas regiões principais. O estado LRS tem uma dependência ôhmica $I \propto V$ que confirma a presença dos filamentos condutores no interior do filme. Já a con-
dução no HRS foi admitida pelo mecanismo SCLC que dependendo da inclinação pode ser dividida em 3 regiões. Na região I (em baixas tensões) a corrente varia linearmente com a tensão, pois a condução é dominada pelos portadores de carga específicos do material. Na segunda região, um aumento na tensão resulta em $I \propto V^2$ (~ 0, 21V) onde os portadores de carga adquirem energia suficiente para se locomoverem e iniciar o preenchimento das armadilhas. Aumentando a interação do campo elétrico com o material, praticamente todas as armadilhas (vacâncias de oxigênio) serão preenchidas (~ 0,76V) assim, a inclinação da curva é acentuada atingindo ~ 5 (região III) que representa a passagem HRS \rightarrow LRS.



Figura 1.9: Resultado do ajuste na curva I–V para o dispositivo $Pt/TiO_{1,70}/Pt$ destacando o mecanismo de condução dominante nos estados HRS e LRS como sendo SCLC e ôhmico, respectivamente.

1.3.2 Barreira Schottky ou emissão termiônica

Sob outra perspectiva, uma densidade de cargas espaciais pode ocorrer também na interface do eletrodo/isolante. Assim, uma barreira de potencial é formada ao longo dessa região de interface chamada de barreira Schottky apresentando uma altura característica φ , que pode dificultar a injeção de cargas no material. Uma concentração de vacâncias de

oxigênio nessa junção, pode ser controlada pela aplicação de voltagem no eletrodo, que consequentemente modula a altura da barreira de potencial modificando seu processo de transferência de portadores de carga [25].

Deste modo, a presença de uma tensão elétrica externa possibilita a redução da altura da barreira Schottky φ (próximo da energia térmica $\approx k_B T$), como também consegue fornecer energia suficiente para que os portadores de carga superem esse bloqueio facilitando a dinâmica de transporte elétrico que resulta em mudanças no estado de resistência, e assim o efeito RS é pronunciado no dispositivo MIM. A Figura 1.10 [35] mostra um esquema ilustrativo do mecanismo de condução por barreira Schottky.



Schottky emission

Figura 1.10: Esquema do processo de transporte elétrico através da emissão termiônica.

1.3.3 Emissão Poole-Frenkel

O regime de condução Poole-Frenkel é semelhante ao efeito Schottky, sendo que os centros de armadilhas estão localizados na própria camada dielétrica comportando-se como poços de potencial com certa altura e profundidade, por onde os elétrons precisam saltar para atingir a banda de condução [36], conforme ilustrado na Figura 1.11 [35]. Dependendo da intensidade do campo elétrico aplicado sobre o sistema MIM a barreira pode ser diminuída, contribuindo para uma fuga dos elétrons entre as armadilhas no interior da camada ativa. Desta forma, os elétrons ganharão mobilidade ao longo do filme dielétrico o que permite um ganho na condutividade elétrica resultando em uma alteração do estado de resistência.



Poole-Frenkel emission

Figura 1.11: Ilustração do mecanismo Poole-Frenkel destacando a liberação dos elétrons localizados em centros de armadilhas na região dielétrica, após a influência de um campo elétrico externo.

1.3.4 Tunelamento Fowler-Nordheim

Para casos em que a altura da barreira de potencial na interface é suficientemente alta ($\gg k_B T$), a probabilidade dos portadores de cargas ultrapassá-la é pequena. No entanto, as interações com altos campos elétricos podem ocasionar uma alteração no perfil do potencial diminuindo sua altura e/ou largura, nesta situação cargas elétricas são injetadas com alta energia possibilitando o tunelamento dos portadores de carga através da barreira para alcançar o estado de baixa resistência do dispositivo [36, 37]. Esse mecanismo de condução designado como emissão de campo elétrico ou tunelamento de Fowler-Nordheim aplica-se nos casos em que a densidade de corrente é limitada pelo formato do potencial. A Figura 1.12 [38] mostra uma esquematização resumida do processo de tunelamento em uma estrutura MIM.



Figura 1.12: Diagrama da injeção de cargas elétricas por tunelamento de Fowler-Nordheim quando estimulado por um intenso campo elétrico externo.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

O titanato de cobalto (Co_2TiO_4) é pertencente ao conjunto de estruturas tipo espinélio invertido com fórmula geral AB_2O_4 , na qual possui uma variedade de distribuições catiônicas entre os sítios A (tetraédricos) e B (octaédricos). O sítio A normalmente é ocupado por cátions divalentes (2+) localizados no centro do tetraedro ligados a íons de oxigênio nos vértices, já o sítio B pode apresentar uma parcela de cátions divalentes, trivalentes (3+) ou tetravalentes (4+), estando os vértices do octaedro circundados pelo oxigênio [39].

Além disso, as nanoestruturas desse material recebem grande atenção devido às suas características físico-químicas peculiares, viabilizando alguns potenciais de aplicação com destaque para: baterias de íon de lítio, termistores, células de combustível, gravação magnética, dispositivos de radiofrequência, pigmentos, absorvedores UV, materiais fotoluminescentes e também fotocatalisadores [40, 41, 42]. Embora exista uma quantidade razoável de trabalhos na literatura sobre o Co_2TiO_4 , no momento atual apenas um estudo envolvendo o sistema titanato de cobalto na forma $CoTiO_3$ (estrutura perovskita) na área de comutação resistiva foi publicado no meio científico. Nesse contexto, uma discussão resumida referente a essa publicação, assim como de outros trabalhos aplicados a sistemas similares de memórias resistivas, será descrita nas próximas seções.

2.1 Comutação resistiva em perovskita *CoTiO*₃ policristalina

Thakre *et al.* [43] estudaram o efeito RS em filmes finos policristalino de $CoTiO_3$ com espessura média de ~ 300 nm, crescidos a partir da técnica de deposição por laser pulsado ou PLD (pulsed laser deposition) em substrato de $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$ à temperatura de 750 °C pressão de oxigênio de 5 mTorr e densidade de energia do laser 1,5 J/cm^2 . O eletrodo superior adotado foi Au depositado a partir de um *sputtering* DC usando uma máscara de sombra com diâmetro 200 μ m e espessura ~ 80 nm. Eles relataram um comportamento de comutação resistiva unipolar reproduzível na curva I–V, conforme representado na Figura 2.1a [43], mostrando um processo de eletroformação na faixa de 8-10 V utilizando limitador de 2 mA, assim como múltiplos processos SET-RESET no intervalo 4–5,5 V e abaixo de 2 V, respectivamente (Figura 2.1d). O teste de retenção no HRS-LRS realizado sob tensão fixa de 2 V (Figura 2.1c) mostrou uma capacidade conveniente de estabilizar a corrente até 10⁴ s, além disso um processo de 100 ciclos SET– RESET também foi observado no dispositivo (ver inserção). Replotando os gráficos de (a) em Log J x Log E (Figura 2.1b), as respectivas inclinações dos estados HRS-LRS indicaram a predominância dos mecanismos de condução SCLC e ôhmico. Assim, os autores concluíram que os dispositivos mostraram excelentes comportamentos para desempenho como memória resistiva não volátil.



Figura 2.1: (a) Curva I–V do filme fino $CoTiO_3$ depositado sobre $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$ mostrando uma comutação resistiva unipolar; (b) Ajustes do gráfico I–V indicando os mecanismos SCLC e ôhmico para os estados resistivos HRS e LRS, respectivamente; (c) Teste de retenção no HRS–LRS com tensão fixa de 2 V e na inserção os valores de corrente SET e RESET para 100 ciclos; (d) Distribuição dos valores de voltagem na eletroformação, $V_{SET} \in V_{RESET}$.

2.2 Memória resistiva não volátil de espinélio binário Co_3O_4

No trabalho de Hu *et al.* [44] fabricaram estruturas tipo "sanduíche" de $Pt/Co_3O_4/Pt$ a partir do método de deposição de solução química, em substratos de $Pt/Ti/SiO_2/Si$ e com eletrodo superior de Pt possuindo um diâmetro de 300 μ m. Os filmes apresentaram uma espessura de aproximadamente 160 nm estimados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme indicado na Figura 2.2a [44] destacando a imagem transversal da estrutura. Nas características de tensão-corrente (I–V), inicialmente foi estimulado um processo de eletroformação em ~ -3,4 V com uma corrente de conformidade de 8 mA (Figura 2.2b), em que a inserção mostra um desenho esquemático dos dispositivos $Pt/Co_3O_4/Pt$. Após a eletroformação, a comutação resistiva reversível foi exibida na polaridade de tensão positiva e negativa, com a operação SET ocorrendo em torno de $\pm 1,6$ V sob uma corrente limitadora de 10 mA e RESET em $\pm 0,5$ V de acordo com a Figura 2.2c. Os autores propuseram que a alternância de HRS \rightarrow LRS e o modo reverso, são explicados pela formação e ruptura do filamento condutor, respectivamente, onde o efeito responsável pela ruptura foi o aquecimento Joule devido à alta corrente. Assim, os resultados indicaram uma comutação resistiva unipolar independente do regime de polarização.



Figura 2.2: (a) Imagem da seção transversal do filme fino Co_3O_4 obtida por MEV; (b) Aspecto do processo de eletroformação com limitador de 8 mA e representação esquemática do dispositivo $Pt/Co_3O_4/Pt$ (inserção); (c) Comportamento característico de comutação resistiva unipolar na polaridade positiva e negativa.

Com relação aos valores de tensão SET/RESET obtidos para vários ciclos, a Figura 2.3a [44] retrata essa distribuição nas faixas de 0,75 V–1,75 V (SET +) e –0,4 V a –0,7 V (RESET –). O desempenho da corrente nos regimes HRS e LRS em função dos ciclos é mostrada na Figura 2.3b durante 100 repetições, apontando uma estabilidade no regime LRS e certa variabilidade no HRS. Sobre o mecanismo de condução presente no transporte elétrico do sistema $Pt/Co_3O_4/Pt$, o LRS tendeu ao caráter ôhmico (inclinação ~ 0,94) confirmando a formação dos filamentos, enquanto que o HRS apresentou um melhor ajuste ao mecanismo de emissão Schottky (Ln I x $V^{1/2}$), conforme a Figura 2.3c.



Figura 2.3: (a) Distribuição dos valores de V_{SET} e V_{RESET} ; (b) Análise da corrente durante uma sequência de 100 ciclos; (c) Ajuste da curva I–V no estado HRS para o mecanismo de emissão Schottky.

2.3 Característica RRAM em $ITO/Zn_2TiO_4/Pt$

Chen *et al.* [45] mostraram o primeiro estudo de um comportamento RS no material Zn_2TiO_4 . A camada de armazenamento foi crescida via magnetron sputtering RF com fluxo de Ar (30 sccm) e O_2 (10 sccm) à T_{AMB} em substratos de Pt/Ti/Vidro. Um diagrama esquemático na Figura 2.4(a)a [45] mostra a configuração do sistema MIM. Eles obtiveram um filme com baixa cristalinidade e aproximadamente 70 nm de espessura. Uma análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da área transversal revela as espessuras de cada camada (Figura 2.4(a)b). Na caracterização elétrica, inicialmente o dispositivo apresentou eletroformação em ~ 25 V. Posteriormente, o sistema $ITO/Zn_2TiO_4/Pt$ mostrou um comportamento RS tipicamente bipolar com limitadores de 1 e 10 mA possibilitando a produção de 500 ciclos e baixos valores de tensão (Figura 2.4(a)c, 2.4(b)d). A Figura 2.4(b)e mostra que durante os 500 ciclos a 100 mV, foi identificado quatro estados de resistência designados por HHS (estado de maior resistência – 00), HRS (estado de alta resistência – 01), LRS (estado de baixa resistência – 10) e LLS (estado de menor resistência -11), justificados devido a diferentes migrações de vacâncias de oxigênio no processo de ruptura sob valores de 1 mA e 10 mA. Também foi discutido o processo de transporte elétrico, em que o HRS foi operado por condução ôhmica e no HHS movido por SCLC.



(b)

Figura 2.4: (a) Configuração MIM utilizada pelos autores; (b) Imagem transversal de alta resolução do dispositivo $ITO/Zn_2TiO_4/Pt$ obtido por MET; (c) Curvas I–V mostrando comportamento bipolar até 500 ciclos com limitador de corrente de 1 mA e (d) 10 mA; (e) Diferentes estados de resistência e suas respectivas proporções da ordem de magnitudes.

2.4 Comportamento analógico em $Ag/CoFe_2O_4/FTO$

Nos estudos de comutação resistiva em $CoFe_2O_4$, Dongale *et al.* [46] investigaram suas propriedades estruturais, morfológicas e elétricas com o propósito de analisar seu comportamento como memória. A técnica de spray pirólise foi empregada no processo de deposição e também a utilização de substratos de FTO (óxido de estanho dopado com flúor). Com relação as características de tensão-corrente (I–V), submeteram o dispositivo $Ag/CoFe_2O_4/FTO$ a pulsos de tensão ± 4 V de forma triangular (inserção da Figura 2.5a) com taxa de varredura de 100 – 500 mV/s, indicado na Figura 2.5a [46]. Os ciclos formados sob diferentes taxas de varredura mostram aparência típica de *memristor* analógico, com variação gradual da resistência. A medida em que a taxa de varredura aumenta os ciclos tornam-se menos definidos indicando sua dependência com o modo de varredura (Figura 2.5b).



Figura 2.5: (a) Ciclos I–V de comutação resistiva analógica em $Ag/CoFe_2O_4/FTO$; inserção: pulsos de tensão aplicado ao dispositivo variando entre ± 4 V; b) Valores de corrente máxima obtidas para diferentes taxas de varredura.

2.5 Observação do comportamento filamentar na comutação

Outra maneira de analisar a formação/ruptura de filamentos condutores no conjunto MIM, além dos aspectos da curva I–V, é monitorar em tempo real durante as medições elétricas com técnicas de caracterização auxiliares feitas *in situ*. Por exemplo, no dispositivo $Ag/SiO_2/Pt$ [47] a morfologia do filamento dentro da estrutura foi observada por imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Esses detalhes são vistos na Figura 2.6 [47], evidenciando o comportamento dos filamentos no regime HRS (em fase de crescimento) e LRS (formação completa) e comprovados que são compostos de elementos de Ag, confirmando o papel do eletrodo ativo em sistemas MIM.



Figura 2.6: Caracterização MET *in situ* no dispositivo $Ag/SiO_2/Pt$ para análise morfológica dos filamentos condutores no processo de comutação resistiva.

Um estudo envolvendo Ag/poli(xidodeetileno)/Pt (Ag/PEO/Pt) [48] na configuração planar, também observou a formação dos filamentos por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) após um processo de varredura I–V, conforme a Figura 2.7 [48]. As setas vermelhas indicam a formação de filamentos estreitos constituídos por pequenos aglomerados de Ag distribuídos na matriz de PEO, no qual o gráfico I–V mostrou um salto no valor de corrente elétrica quando a tensão V_{SET} atingiu aproximadamente 2,8 V com limitador de 100 nA.



Figura 2.7: (a) Imagem MEV do dispositivo Ag/PEO/Pt tirada após o processo de formação representado pelo salto de corrente no respectivo plano I–V (b). Na ilustração: Ag (eletrodo esquerdo) e Pt (eletrodo direito) e barra de escala de 500 nm.

Arita et al. [49] utilizaram a técnica de MET para acompanhar a evolução do filamento em um ciclo de comutação SET/RESET, no sistema de calcogeneto contendo cobre na seguinte configuração: Pt - Ir/Cu : GeS/Pt - Ir. A sonda do microscópio fez o papel de eletrodo Pt - Ir em contato com o filme de Cu : GeS amorfo, que apresentou espessura 8–60 nm sobre o substrato de Pt - Ir na forma de cunha. A medição I–V é representada na Figura 2.8 [49] adotando um limitador de corrente igual a 500 nA, na qual um aspecto tipicamente bipolar foi exibido pela amostra. Os pontos destacados por (a) – (i) no gráfico foram os locais de medição TEM indicado pelas respectivas imagens na Figura 2.8. Em (a) o material ainda não passou por estímulo elétrico da tensão, entretanto quando a corrente começa a aumentar até próximo de 2,5 V (b-c) onde apresenta um salto, um contraste escuro aparece crescendo da sonda sendo assumido como a formação do filamento. Ao atingir a corrente de 500 nA, a região escura é ampliada entrando em contato com o substrato (d-e) provocando o LRS. Em seguida, com a polaridade de tensão reversa o filamento aparentemente se torna mais estreito (f-g) e ao atingir -2 V uma queda na corrente é observada, similarmente o filamento se desprende do substrato (h) retornando ao regime HRS (i). Neste caso, íons de cobre tem o papel na comutação RS.



Figura 2.8: (a) Reprodução da curva I–V para o dispositivo Pt - Ir/Cu : GeS/Pt - Ir. No lado direito, imagens TEM (a–i) correspondentes a cada ponto marcado na curva I–V para analisar o processo de evolução filamentar em SET/RESET.

Capítulo 3

Metodologia

3.1 Produção dos dispositivos

Para o desenvolvimento das amostras foi realizado algumas etapas necessárias como forma de controle do dispositivo. Inicialmente, os substratos utilizados na deposição dos filmes são constituídos por lâminas de vidro recobertas com uma camada de óxido de índio dopado com estanho (ITO), com espessura de ~ 100 nm fornecido pela empresa *Asahi Glass Co.* Antes da deposição, essas superfícies passaram por um processo de limpeza onde foram lavadas com detergente neutro e água destilada, posteriormente ficaram imersas em álcool isopropílico durante 24 h e secagem em temperatura ambiente. Após a limpeza dos substratos, inicia-se a etapa de deposição dos filmes.

A deposição foi realizada através da técnica de pulverização catódica (*sputtering*), que consiste na remoção de átomos de um material sólido (alvo) através do bombardeamento com partículas de alta energia permitindo recobrir uma superfície chamada de substrato. Nesse procedimento, o alvo sólido no interior de uma câmara de vácuo é exposto a um fluxo de gás nobre, geralmente o argônio (Ar), em baixa pressão. Na presença de um campo elétrico o gás sofre ionizações (Ar^+) gerando o plasma, onde os íons são acelerados e orientados na direção do alvo (cátodo) produzindo colisões sequenciais que permitem a ejeção de átomos da superfície do material, por transferência de energia cinética (> a energia de ligação), em direções arbitrárias inclusive alcançando o substrato promovendo a formação do filme. Como forma de potencializar a deposição dos filmes são acoplados ímãs próximos ao cátodo para que o campo magnético confine o processo de ionização do plasma mais próximo à superfície do alvo, proporcionando um melhoramento na remoção de material. Essa técnica é denominada de *magnetron sputtering*.

Neste trabalho, foram desenvolvidos dois grupos de amostras de titanato de cobalto não-estequiométricos: $Co_{0,2}TiO_{3,2}$ (Grupo 1) e $Co_2Ti_{0,7}O_{4-\delta}$ (Grupo 2). Os alvos foram obtidos comercialmente através da empresa *Macashew Technologias* e as deposições realizadas em um sistema *magnetron sputtering* (*AJA International*), localizado no Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (DCEM/UFS). Para efeitos comparativos todas as amostras submeteram-se aos seguintes parâmetros de controle: pressão de argônio de 20 mTorr e fluxo 20 sccm sob potência de 100 W na fonte RF.

As camadas de CTO do dispositivo *memristor* foram crescidas à temperatura ambiente em substrato de ITO/vidro, empregando a geometria tipo capacitor com diferentes tempos de deposição relacionados abaixo:

- Grupo 1: 3 min, 5 min, 10 min, 30 min, 1 h e 1,5 h;
- Grupo 2: 1,5 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h e 6 h.

A seguir, será destacado as técnicas de caracterização utilizadas no decorrer deste trabalho.

3.2 Difratometria de raios X (DRX)

As informações estruturais dos filmes finos foram obtidas com o auxílio de um difratômetro *Bruker D8 Advance* com radiação CuK_{α} ($\lambda = 1,5418$) do Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT) – UFS. A varredura utilizada foi DRX convencional de θ -2 θ ou geometria de Bragg-Brentano, com ângulo de varredura em uma faixa de 20 a 65° e passo angular de 0,02° com um tempo de medida de 4 s.

3.3 Reflectometria de raios X (RRX)

Medidas de reflectometria de raios X (RRX) foram realizadas para determinação de espessura, rugosidade e densidade dos filmes, usando o mesmo difratômetro *Bruker D8 Advance* com pequenos ajustes técnicos e fenda de 0,2 mm. Os parâmetros de ajustes foram obtidos através do *software IILXRR2013* [50] baseado em um conjunto de tarefas que seguem o formalismo de Parratt [51] com adaptação do termo de rugosidade via modelo Névot-Croce [52].

3.4 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS) e Espectroscopia de Retroespalhamento Elástico (EBS)

A espessura e a estequiometria do filme foram estimadas por RBS e EBS através de ajustes dos dados experimentais com os programas *SIMNRA* e *MultiSIMNRA*. As análises foram realizadas no Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI), do Instituto de Física da USP. O equipamento utilizado foi um acelerador *Pelletron-Tandem* (5SDH) com tensão nominal de 1,7 MV. Os íons retroespalhados foram identificados por detectores de barreira de Si posicionados em 170° e 120° em relação à direção do feixe de íons incidentes, e a amostra foi inclinada em -7° . O RBS foi medido usando um feixe de ⁴He⁺ com energia de 2,2 MeV e o EBS foi medido usando um feixe de ⁴He⁺ com energia de 3,040 MeV para ressonância do oxigênio.

3.5 Espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS)

As medidas de espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS) foram usadas para analisar a composição superficial dos filmes, estado de valência dos elementos e energia de ligação. O equipamento utilizado foi um espectrômetro *SPECS PHOIBOS 100/150* com energia de 1486,6 eV (radiação Al $K\alpha_{1,2}$) e analisador hemisférico de 150 mm, do Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas (LabSurf) do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas – (CBPF). A resolução da energia de ligação (BE) foi calibrada a partir de uma amostra padrão de Ag com o pico de Ag $3d_{5/2}$ medida pela largura de linha à meia altura da intensidade máxima (FWHM) de ~ 0,90 eV. Para a simulação dos picos de Co, Ti e O em alta resolução e passos de energia 0,02 eV foi utilizado o *software CASA-XPS*. Os espectros XPS foram calibrados para a energia do C 1s = 284,6 eV. A diferença entre os níveis de energia $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ para o elemento cobalto foi de 15,3 eV e para o titânio foi de 5,79 eV [53]. O perfil de fundo Shirley foi usado para estimar o formato desses picos.

3.6 Espectroscopia UV–VIS

Foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção óptica na região do ultravioleta e visível (UV–VIS) nos filmes. Foi utilizado um espectrofotômetro da Varian Cary 100 Scan do Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT) – UFS, na faixa de varredura 200 – 850 nm e troca das lâmpadas em ~ 350 nm.

3.7 Medidas elétricas

O estudo das propriedades elétricas de comutação resistiva (RS) foi investigado sob varreduras de tensão em uma fonte de referência *Keysight B2901A* (*Agilent*) do Departamento de Física – UFS. A tensão operacional foi aplicada a uma ponta de prova de platina (Pt – eletrodo superior) com aproximadamente ~ 200 μ m de diâmetro acoplada a um microscópio óptico com base de mesa coordenadora nos eixos *xyz*, já o eletrodo inferior (ITO) permaneceu aterrado eletricamente. Conforme mencionado na seção 3.1, os dispositivos *memristors* de CTO foram organizados na geometria tipo capacitor representados na Figura 3.1.



Figura 3.1: Esquematização do dispositivo MIM aplicado nas análises elétricas das amostras.

3.8 Medidas magnéticas

Os padrões da magnetização em função do campo magnético aplicado (M x H) foram analisados à temperatura ambiente (300 K) e 5 K. Para as medições foi utilizado os magnetômetros VSM (vibrating sample magnetometer, 7400 – LakeShore) e SQUID (superconducting quantum interference device, MPMS XL7 – Quantum Design) do Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT) do Instituto de Física "Gleb Wataghin" (IFGW) – UNICAMP.

Capítulo 4

Resultados e discussões

4.1 Filmes finos do Grupo 1 ($Co_{0,2}TiO_{3,2}$)

4.1.1 DRX

A caracterização estrutural por difratometria de raios X (DRX) dos filmes de CTO/ITO com tempos de deposição (t) de 3 min, 5 min, 10 min, 30 min, 1 h e 1,5 h é destacada na Figura 4.1(a). Fazendo um comparativo dos padrões de difração experimental, percebe-se que com o aumento do tempo de deposição os picos apresentam pequenas alterações na sua posição em relação ao DRX do substrato, assim como distinções nas intensidades máximas do pico principal em $2\theta \sim 35^{\circ}$. Assumindo o difratograma do ITO como referência e relacionando com a carta cristalográfica do composto estequiométrico Co_2TiO_4 , é possível afirmar que há contribuições dos planos cristalinos da camada de CTO e também do ITO na geração do pico principal.

Com o objetivo de esclarecer essa dupla contribuição, um gráfico (Figura 4.1(b)) da integração do pico máximo de todos os filmes em relação ao valor de espessura da camada de CTO (detalhada posteriormente), exibe inicialmente uma diminuição acentuada no valor da intensidade integrada seguido de um leve acréscimo. Esse comportamento é justificado pela presença de uma camada de CTO com baixa cristalinidade ou amorfa no processo de crescimento do filme até ~ 13 nm, ocasionando assim uma absorção dos raios X incidentes e de modo consequente uma diminuição na intensidade integrada dos picos referentes ao ITO. Acima dessa espessura observa-se um visível aumento na integração do pico máximo, no qual julgamos ser uma contribuição respectiva ao plano (311) do CTO.

Desta forma, admitimos que a camada de CTO apresentaria uma certa tendência a crescer orientada no plano (311) (espinélio inverso e grupo espacial Fd–3m) [41], pois modifica a intensidade e também largura apenas do pico principal em seu estado de baixa cristalinidade ao variar o tempo de deposição dos filmes. A inserção da Figura 4.1(b) esclarece de maneira ampliada, essa alteração na aparência do pico máximo.

4.1.2 RBS

O espectro EBS obtido para a amostra depositada durante 1,5 h é apresentado na Figura 4.2(a) com ângulo de inclinação do detector em 170°. O resultado experimental (pontos) e a simulação (linha vermelha), que mostraram boa concordância, determinou apenas a presença dos elementos principais Co, Ti, O, In/Sn (substrato) com suas respectivas contagens de íons retroespalhados associadas a cada canal de energia. O sinal associado ao oxigênio presente na amostra teve um aumento de $20 \times$ na sensibilidade devido a ressonância com ⁴He⁺ (3,040 MeV).

A distribuição dos elementos em função do perfil de profundidade no filme foi auxiliado pelo programa *MultiSIMNRA*, mostrado na Figura 4.2(b). Os ajustes identificaram uma camada de CTO com aproximadamente 23 nm de espessura e as devidas concentrações atômicas (em porcentagem) calculadas como: oxigênio (73%), titânio (23%) e cobalto (4%). A partir desses dados, estabelecemos suas proporções atômicas, indicados na Tabela 4.1. Conforme esses resultados, foi indicado uma molécula não estequiométrica do tipo $Co_{0,2}TiO_{3,2}$, que sendo comparada ao composto estequiométrico Co_2TiO_4 apresenta uma deficiência de 20% de oxigênio e uma porção bem inferior de cobalto, o que pode ter contribuído para um distúrbio no sistema causando o aparecimento de uma estrutura com baixa cristalinidade, de acordo com os padrões de DRX.



Figura 4.1: (a) Difratogramas dos filmes de CTO com tempos de deposição variando de 3 min a 1,5 h; padrão DRX do substrato ITO (cor marinha) e do composto Co_2TiO_4 (base ICSD) representado pelas colunas laranjas. (b) Gráfico da integração de pico máximo em função da respectiva espessura do CTO, onde o ponto x = 0 refere-se ao substrato ITO e a linha vermelha corresponde a um guia para os olhos. A inserção exibe a variação do pico principal para o conjunto de amostras.



Figura 4.2: (a) Ajuste do espectro EBS mostrando os elementos presentes no filme CTO depositado durante 1,5 h. (b) Perfil de profundidade usando a técnica RBS acompanhada pelo *MultiSIMNRA*.

Tabela 4.1: Composição elementar e proporções atômicas de acordo com a análise RBS.

.....

Elemento (%)			Razão Atômica				
Ο	Ti	Ο	O/Ti	O/Co	Co/Ti		
73	23	4	3,2	18	$0,\!2$		

4.1.3 RRX

As análises das curvas de reflectometria de raios X (RRX) para o conjunto de amostras são exibidas na Figura 4.3, juntamente com os respectivos ajustes (linha vermelha) por meio do programa *IILXRR2013*. Ao superar o ângulo crítico de reflexão total, conseguimos observar experimentalmente um padrão de oscilação ou franjas de Kiessig em cada filme, que possibilitou boas aproximações com os valores teóricos. As informações detalhadas sobre os parâmetros de espessura, rugosidade e densidade específica dos filmes são apresentadas na Tabela 4.2.

Nota-se que, a espessura da camada CTO aumenta com o tempo de deposição (t), alcançando uma espessura de ~ 23 nm para t = 1,5 h, comprovando uma ótima correspondência com os resultados de RBS. Com relação a rugosidade da camada CTO, observa-se também um aumento com o tempo de deposição, assumindo valores de 2,2 a 8,37 nm considerados relativamente pequenos, assim como para os resultados do substrato de ITO, indicando boa aderência no processo de deposição sem muitas imperfeições na superfície dos filmes. É importante ressaltar que, o quantitativo das imperfeições superficiais nas amostras com t = 3, 5 e 10 min foram superiores a própria espessura da camada. A justificativa é que a medida está entre o limite de detecção instrumental (~ \pm 1 nm para a rugosidade, e ~ \pm 5 nm para a espessura), assim pode ocorrer desvio padrão no valor da rugosidade e também da espessura.



Figura 4.3: Curvas de RRX para os filmes CTO com t variando entre 3 min e 1,5 h. As linhas vermelhas representam os ajustes teóricos por meio do *software IILXRR2013*.

	Espessura (nm)		Rugosidade (nm)		Densidade específica (g/cm^3)			
Amostra	СТО	ITO	СТО	ITO	Vidro	СТО	ITO	Vidro
CTO $(3 \min)$	1,0	104,3	2,20	$2,\!50$	$1,\!9$	4,150	6,471	$2,\!637$
CTO (5 min)	$1,\!5$	103,5	2,25	$2,\!12$	$1,\!4$	4,150	6,471	2,242
CTO (10 min)	2,2	100,5	2,35	3,20	2,4	4,150	6,471	2,176
CTO (30 min)	4,2	103,5	1,87	$2,\!47$	2,2	4,150	6,471	2,647
CTO (1 h)	15	100,0	4,37	2,02	2,0	4,150	6,471	2,242
CTO (1,5 h)	23	102,0	8,37	2,07	2,5	4,150	6,471	2,505

Tabela 4.2: Parâmetros de espessura, rugosidade e densidade específica para os diferentes filmes, obtidos pelos ajustes nas curvas de reflexão.

4.1.4 XPS

Espectros de XPS para o filme com espessura de 23 nm são apresentados na Figura 4.4. Os resultados indicaram picos de fotoemissão provenientes de Co 2p, Ti 2p e O 1s detalhando as energias características para cada espécie. Relativo ao Co 2p (Figura 4.4a), foi identificado uma energia de ligação (BE – *binding energy*) em 780,7 eV do Co $2p_{3/2}$ que corresponde a cobaltos com estado de oxidação de Co^{2+} [53, 54]. Espécies de cobalto com estado de oxidação Co^{3+} também foram determinadas, com energia de ligação em 782,5 eV [53], enquanto que o valor de energia 786,3 eV foi atribuído ao pico secundário ou satélite de Co 2p [54].

Sobre a representação do titânio (Figura 4.4b), a energia de ligação em 458,3 eV do Ti $2p_{3/2}$ está associado ao estado de oxidação de Ti^{4+} ligado a átomos de oxigênio [53, 55]. A deconvolução dos picos de O 1s (Figura 4.4c) mostra três valores de energia de ligação em 529,8 eV (O–Ti), 531,5 eV (O–Co) e 532,7 eV atribuída a presença de vacâncias de oxigênio no filme, sendo importante para a discussão das características elétricas detalhadas na seção 4.1.6. Com relação a sua análise quantitativa, foi possível estimar uma razão de Co/Ti = 0,2, valor este inferior ao composto estequiométrico Co_2TiO_4 com razão Co/Ti = 2, assumindo uma superfície de amostra rica em átomos de titânio. Assim, a análise quantitativa de Co/Ti = 0,2 por XPS reafirmou os resultados encontrados na técnica RBS. A presença de compostos de carbono superficial no filme, também podem influenciar na quantificação da estequiometria da amostra, como observado na Figura 4.4d. Picos de fotoemissão foram identificados nas energias 288,2 eV, 286,1 eV e 284,6 eV como sendo características de CHO_2 , C_2H_2O e carbono adventício, respectivamente [53].



Figura 4.4: Espectros XPS de alta resolução para os picos de fotoemissão do Co 2p (a), Ti 2p (b), O 1s (c) e C 1s (d).

4.1.5 Absorção UV–VIS

Os espectros de absorção na região do UV–VIS para os filmes de CTO (t)/ITO são mostrados na Figura 4.5. As curvas exibem claramente a presença de duas bandas de absorção em aproximadamente 295–315 nm (B_1) e 400–500 nm (B_2) , assinalando que os filmes absorvem na região ultravioleta e também no visível. Além disso, o sinal de absorção apresenta uma amplificação significativa com o aumento da espessura dos filmes, relacionado à interação de uma maior quantidade de material com a absorção dos fótons incidentes.

Sobre estudos de nanopartículas de Co_2TiO_4 foi constatado sua absorção na faixa do ultravioleta com valor de energia de *band gap* $E_g \sim 3,4$ eV [56], similarmente em outros trabalhos obteve-se um valor aproximado para estruturas titanato [57, 58]. Em nosso caso, fazendo uma estimativa da energia de *band gap* (método de Tauc) em função da espessura CTO (inserção da Figura 4.5), encontramos um valor de ~ 3,46 eV para o filme de maior espessura (23 nm) e pequenas variações para as outras amostras com base no valor de referência. A segunda faixa (B_2) foi considerada como sendo a presença de níveis de defeito relacionados ao oxigênio, semelhante ao encontrado em filmes de Mg_2TiO_4 [57], onde sua energia cresce com o aumento da espessura. Assim, os resultados de absorção UV-VIS reafirmam as conclusões retiradas por XPS ao identificar a presença de vacâncias de oxigênio nos filmes.



Figura 4.5: Espectro de absorção na região UV–vis dos filmes CTO (t)/ITO; a inserção exibe as respectivas energias em função da espessura CTO.

4.1.6 Caracterização elétrica

Comutação resistiva binária

Os comportamentos elétricos das estruturas tipo capacitor Pt/CTO(t)/ITO serão discutido a seguir. Os resultados I–V da primeira e segunda amostra do grupo 1 depositadas durante 3 e 5 min (espessura 1 e 1,5 nm) são apresentados na Figura 4.6a,b respectivamente. Realizando varreduras de tensão na polarização positiva em Pt/CTO(1nm)/ITOfoi verificado uma dependência ôhmica entre corrente-tensão, provavelmente devido ao curto tempo de deposição provocar a formação de um filme não uniforme, com isso no processo de varredura I–V ficou favorecido uma maior região de contato sobre o ITO que é condutor. Na amostra depositada em 5 min uma diferença pode ser observada, pois ao realizar o mesmo teste de varredura uma mudança significativa na corrente ocorre em ~ 2,0 V. Ao reiniciar o processo de varredura partindo de 0 V, não se observa um comportamento reverso, seguindo uma dependência linear I–V.

A partir da amostra depositada durante 10 min (espessura 2,2 nm), pode-se observar o fenômeno de comutação resistiva. As Figuras 4.7a,b mostram os teste I–V para os dispositivos Pt/CTO(2, 2nm)/ITO e Pt/CTO(4, 2nm)/ITO, respectivamente. Fazendo uma primeira varredura de tensão positiva em ambas amostras se percebe uma resposta inicial com baixa condutividade (região OFF – círculos pretos preenchidos), que ao atingir um certo valor de tensão V_{SET} (CTO2,2nm ~ 2,1 V e CTO4,2nm ~ 2,6 V) a intensidade de corrente aumenta da ordem 10^{-9} a 10^{-3} A com limitador de 2 mA. Com base na teoria filamentar [25, 26], nesse regime ocorre o processo de formação dos caminhos condutores ou filamentos (operação SET) no interior da matriz de CTO, que em outras palavras é a transição do estado HRS (alta resistência) para o LRS (baixa resistência).

Interrompendo o fornecimento de energia para o sistema e em seguida reiniciando a mesma varredura de tensão a partir de 0 V, ambos dispositivos apresentam um comportamento linear entre I–V (região ON – círculos azuis preenchidos) que justifica a formação dos filamentos, assim como uma observação do efeito de memória. Com o aumento da varredura de tensão em aproximadamente 1,4 V (CTO2,2nm) e 1,8 V (CTO4,2nm) ocorre uma queda no valor de corrente (operação RESET) associado à ruptura do filamento por aquecimento de Joule [8, 27], assim verifica-se a transição LRS \rightarrow HRS. Na amostra (CTO4,2nm) foi observado mais um ciclo de repetição HRS \rightarrow LRS em 3,1 V e LRS \rightarrow HRS em 1,6 V seguido de outro salto na corrente em 2,4 V (círculos vazios) e permanecendo condutora em altas correntes ($\sim 82 \text{ mA} - \text{círculos verdes}$). Os resultados confirmam o comportamento de comutação resistiva tipo unipolar para ambos dispositivos em valores de tensão relativamente baixos.

Aplicando o mesmo processo de varredura no dispositivo Pt/CTO((15nm)/ITOadquirimos sua resposta I–V, conforme indicado na Figura 4.8. Verifica-se alguns ciclos de comutação unipolar entre os estados HRS (círculos pretos) \rightarrow LRS (círculos cianos) e vice-versa, novamente caracterizados pela formação/destruição de caminhos condutores no interior da camada ativa CTO. Relativo à tensão de formação dos filamentos observase o aumento repentino da corrente elétrica na faixa 2,8 V–3,4 V com limitador de 2 mA, sendo que essas variações na tensão podem ocorrer devido a operação RESET não ocasionar um rompimento completo dos caminhos condutores, assim uma condutividade residual pode estabelecer valores diferentes na tensão V_{SET} a depender da quantidade de portadores de carga remanescentes no processo.

E possível visualizar essa justificativa anterior na inserção da Figura 4.8. Percebese que o dispositivo está inicialmente ôhmico (estado de baixa resistência) e decai para um estado de alta resistência próximo de 2,3 V (RESET), em seguida a corrente aumenta subitamente atingindo ~ 33 mA e conduz novamente. Desse modo, a ruptura parcial dos filamentos fez com que um pequeno fornecimento de energia induzisse a um novo crescimento filamentar na região.

Os resultados I–V do dispositivo Pt/CTO(23nm)/ITO são identificados na Figura 4.9. Nota-se um melhoramento nas características de comutação resistiva mostrando sequências V_{SET} e V_{RESET} em baixos valores de tensão, com algumas oscilações devido à presença de filamentos parcialmente crescidos ou até ramificações que influenciam na obtenção dos estados resistivos [32]. Além disso, também pode estar associado a questões



Figura 4.6: Curvas I–V para os dispositivos Pt/CTO(1nm)/ITO (a) e Pt/CTO(1,5nm)/ITO (b).

de rugosidade, densidade dos filmes (ver resultados de RRX) alterando de certa forma o controle de formação filamentar.

Relacionando os resultados I–V às conclusões por XPS e absorção UV–vis, podemos confirmar que o efeito de comutação resistiva binária ou abrupta nos filmes é dominado pela presença de vacâncias de oxigênio, que alteram localmente a resistência do material



Figura 4.7: Curvas I–V para os dispositivos Pt/CTO(2, 2nm)/ITO (a) e Pt/CTO(4, 2nm)/ITO (b).

pela influência do campo elétrico. Inclusive na etapa de preparação dos filmes não foi utilizado o gás O_2 na deposição, logo obtém-se naturalmente filmes deficientes de oxigênio. O filme de CTO (23nm) comparado as demais amostras revelou um comportamento de comutação entre os estados resistivos de maneira mais satisfatória, provavelmente devido a maior concentração de defeitos no filme de CTO (23nm) facilitando a mobilidade das



Figura 4.8: Curvas I–V do dispositivo Pt/CTO(15nm)/ITO.



Figura 4.9: Curvas I–V do dispositivo Pt/CTO(23nm)/ITO.

vacâncias de oxigênio durante o transporte elétrico. Por esse motivo, será dado ênfase a essa amostra, onde os resultados subsequentes são específicos para esse filme depositado durante 1,5 h.

Para obter informações sobre o mecanismo de condução predominante no transporte elétrico, foi aplicado o logaritmo nos eixos de uma curva I–V para o dispositivo Pt/CTO(23nm)/ITO, conforme mostrado na Figura 4.10. Os resultados do ajuste demonstram que no estado de baixa resistência (LRS) o valor de inclinação é ~ 1 (Figura 4.10b), isso confirma um mecanismo de condução ôhmica relacionado a presença de filamentos condutores durante o processo de varredura do dispositivo. Na Figura 4.10a, o estado de alta resistência (HRS) inicialmente apresenta uma condução ôhmica com inclinação ~ 1 para baixos valores de tensão. À medida que a varredura de tensão aumentava, a inclinação alterou para ~ 2, sugerindo uma aparência do mecanismo de condução de corrente limitada por carga espacial (SCLC) [25, 34, 45]. Nesse caso, os portadores de carga podem ser aprisionados em locais de defeitos como vacâncias de oxigênio, até produzirem uma quantidade suficiente para alterar a distribuição de cargas na estrutura do filme, direcionando à um estado de baixa resistência [25, 34].

Com o objetivo de verificar as estabilidades de retenção de carga do dispositivo Pt/CTO(23nm)/ITO nos estados de alta e baixa resistência, a Figura 4.11 mostra o desempenho da resistência elétrica em função do tempo sob tensão de leitura constante de 0,1 V. Os resultados apontam uma certa aleatoriedade nos valores de resistência (R) para o estado HRS no decorrer da medida, que pode ser influenciado por efeitos térmicos locais produzindo alterações no processo de armadilhamento dos portadores de carga via mecanismo SCLC. As características de retenção no estado LRS revelou um comportamento conveniente sem degradação significativa até 2000 s, apenas uma queda acentuada no valor de resistência no início da varredura. Isso reafirma a existência de filamentos condutores na camada de CTO, pois inicialmente o processo de armadilhamento de carga ainda estava em fase de desenvolvimento ou filamentos incompletos atingindo valores de resistência na ordem de 10⁴, assim a partir de ~ 170 s sua completa formação pode ser observada quando a resistência do dispositivo diminui abruptamente para uma ordem de 10², permanecendo estável até finalizar o processo. Além disso, uma janela de resistência com razão R_{OFF}/R_{ON} de aproximadamente 10⁶ indica uma viabilidade do dispositivo

para aplicações em memórias RRAM [32].



Figura 4.10: Ajuste da curva I–V aplicando a função logarítmica, que corresponde ao mecanismo de condução ôhmica e SCLC do dispositivo Pt/CTO(23nm)/ITO nos estados LRS (b) e HRS (a) respectivamente.



Figura 4.11: Teste de retenção do dispositivo Pt/CTO(23nm)/ITO nos regimes HRS e LRS para uma tensão fixa de 0,1 V.
Comutação resistiva analógica

Baseado nas argumentações da seção 1.2.3, dependendo da maneira em que a tensão elétrica é aplicada ao dispositivo, os íons presentes na camada de armazenamento se deslocam tornando uma região com alta ou baixa condutividade elétrica que evolui gradualmente, caracterizando sistemas analógicos. A Figura 4.12a,b mostra as curvas cíclicas de corrente-tensão (I–V) para o memristor Pt/CTO(23nm)/ITO sob varreduras de tensão na polaridade positiva e negativa, respectivamente. O dispositivo foi submetido a seguinte sequência de varredura: 20 ciclos positivos consecutivos variando de 0 V \rightarrow 3 V \rightarrow 0 V, em seguida 20 ciclos negativos consecutivos (0 V \rightarrow -3 V \rightarrow 0 V) com duração de pulso de 200 ms.

Neste caso, sob tensões positivas consecutivas foi observado ciclos de histerese no plano I–V onde a corrente elétrica aumenta gradualmente após cada repetição de ciclo. Por outro lado, sob tensões negativas consecutivas, a corrente diminui gradativamente até atingir valores próximos de zero. Diferentemente da comutação resistiva abrupta, esse comportamento periódico indica que a resistência da camada CTO torna-se menos intensa (melhor condução elétrica) a cada ciclo de varredura V^+ , e uma tendência mais resistiva à passagem de corrente é assinalada para cada varredura V^- . A comutação ocorre pelo aumento na difusão de vacâncias de oxigênio em V^+ , potencializando gradativamente a condução local, enquanto que em V^- a concentração de vacâncias de oxigênio é menor devido a reação de oxidação, retornando ao regime de alta resistência [59]. Esse tipo de resposta elétrica com ciclos de histerese I–V estreitos que apresentam crescimento/decréscimo sequencialmente, representa um *memristor* com propriedades analógicas capaz de se adaptar ao estímulo elétrico adotado na operação de comutação [22, 26, 31, 32].

Para esclarecer as propriedades de comutação resistiva analógica, os resultados da Figura 4.13a,b informam a relação temporal de corrente (I x t) e tensão (V x t) no decorrer das varreduras sequenciais. Aplicando os pulsos de tensão positivo-negativo consecutivos ao dispositivo, a corrente medida em função do tempo exibiu um valor máximo com variação de $I_{max_1 \circ ciclo} \sim 4.5 \ \mu A$ para $I_{max_20 \circ ciclo} \sim 20.6 \ \mu A$ em V⁺, enquanto que na



Figura 4.12: (a) Curvas I–V do *memristor* Pt/CTO(23nm)/ITO aplicando 20 ciclos consecutivos de tensão na polaridade positiva, em (b) 20 ciclos consecutivos na tensão negativa, mostrando o ganho/perda gradual na corrente elétrica, respectivamente.



Figura 4.13: (a) Representação da evolução temporal da corrente-tensão após aplicação de pulsos positivos e (b) negativos no sistema Pt/CTO(23nm)/ITO. Inserção: medida da carga elétrica após cada ativação de pulso positivo.

polaridade negativa alterou de $I_{max21\circ ciclo} \sim -0.82 \ \mu$ A para $I_{max40\circ ciclo} \sim -0.04 \ \mu$ A. A transição para um estado de baixa resistência e seu retorno para o estado inicial de forma gradual e reproduzível são claramente percebidos nessas curvas, diferentemente de um resistor ôhmico.

A inserção na Figura 4.13b revela o desenvolvimento da carga elétrica ao longo do número de ciclos positivos calculado a partir da relação I(t) = dq(t)/dt, onde evidenciou um ganho na quantidade de carga elétrica com máximo de ~ 121 μ C, comprovando que o memristor tem uma dependência com a passagem de carga elétrica. Isso indica que suas propriedades de memória podem ser acentuadas pela influência de um sinal elétrico externo. Quando as características da condução elétrica apresentam um estágio de aumento/diminuição, é dito que o dispositivo memristor está em modo de "aprendizado ou memorização" e "esquecimento" respectivamente, semelhantes ao comportamento de funções sinápticas biológicas [15, 32, 60], sendo necessário um certo intervalo de tempo para memorizar o histórico de corrente após varreduras repetitivas.

Sobre o mecanismo de condução envolvido no processo de comutação, a Figura 4.14 mostra a plotagem log I versus log V reproduzida do 1° ciclo positivo (Figura 4.12a). Observa-se que em baixas tensões, a dependência ôhmica (inclinação ~ 1) é o modo principal de condução com melhor mobilidade dos elétrons pelo interior da camada CTO. Enquanto que nas tensões mais altas (próximo de 1 V) a inclinação foi alterada para \sim 4 e depois ~ 5 indicando um comportamento de $I \propto V^n$, característico do mecanismo de corrente limitada por carga espacial (SCLC). Nessa situação, sugere-se que a condutividade é ocasionada pela presença das vacâncias de oxigênio ou centros de armadilha que controlam a distribuição de carga no interior da estrutura CTO, permitindo modular a condução elétrica do dispositivo [61, 62]. Assim, à medida que ciclos periódicos são aplicados ao sistema a magnitude de corrente cresce em função de um maior acúmulo de cargas elétricas ao longo do processo de varredura. Outro método para explorar o comportamento adaptativo do sistema *memristor* é realizar medidas com aplicação de pulsos de tensão idênticos em ambas polaridades. A Figura 4.15(a) mostra a leitura de corrente após aplicação de 100 pulsos positivos de +3 V e subsequentemente uma sequência de 100 pulsos de -3 V. Os resultados mostram que a condutividade aumenta após cada pulso positivo de 3 V e diminui gradualmente logo após os sinais de pulsos negativos de -3 V. Isso indica que o dispositivo Pt/CTO(23nm)/ITO pode modular sua condu-



Figura 4.14: Gráfico log I *versus* log V do primeiro ciclo de varredura I–V para CTO(23nm), mostrando os ajustes típicos do mecanismo SCLC controlado por armadilhas.

tância após estímulos elétricos repetitivos, analogamente aos processos de potenciação e depressão de sinapses biológicas, que em outras palavras, relaciona um fortalecimento ou enfraquecimento da comunicação entre neurônios ao longo do tempo, pelo aumento (V^+) ou diminuição (V^-) da sua atividade [59, 63, 64, 65].

De outro modo, um dispositivo *memristor* pode simular o comportamento de aprendizado e memorização ao ser ajustado a amplitude ou duração dos pulsos elétricos. A Figura 4.15(b) apresenta uma sequência combinada de pulsos positivos e negativos com amplitude fixas de +3 V e -3V respectivamente, operando em diferentes durações de pulsos de tensão. Percebe-se que para pulsos mais largos o valor de carga elétrica responde com mais intensidade, refletindo em maiores alterações na condutância do dispositivo [31, 66]. Esse comportamento está relacionado com um aumento na quantidade de centros de armadilhas (vacâncias de oxigênio) organizadas no interior do filme, devido a exposição prolongada no mesmo pulso elétrico, ocasionando um melhoramento na mo-



Figura 4.15: (a) Aplicação de 100 pulsos idênticos de +3 V (300 ms, círculos azuis) seguidos de 100 pulsos negativos de -3 V (300 ms, círculos vermelhos) para observar a evolução da condutância do dispositivo Pt/CTO(23nm)/ITO; (b) Resposta da corrente elétrica em função do tempo para aplicação de pulsos positivos/negativos com amplitude constante 3V/-3 V e durações diferentes; (c) Representação da quantidade de carga elétrica dependente da largura dos pulsos elétricos.

bilidade eletrônica, com isso é possível modular a condutância local tornando-a flexível para se adaptar a determinadas condições de estímulos elétricos. Isso confirma que o dis-

positivo Pt/CTO(23nm)/ITO tem capacidade de coordenar a maneira de memorização dependendo do período de exposição do pulso elétrico.

O desempenho da retenção no estado desligado (R_{OFF}) ou de alta resistência (HRS) e ligado (R_{ON}) ou baixa resistência (LRS) também foram investigados no dispositivo Pt/CTO(23nm)/ITO, conforme mostrado na Figura 4.16. Quando foram aplicados pulsos fixos de 2 V e -2 V, os resultados mostraram que o comportamento da resistência permanece com uma estabilidade satisfatória durante 4000 s, sem degradações significativas, indicando que a gravação ou apagamento de dados do memristor é reprodutível e pode ser realizada de forma conveniente. Além disso, uma relação entre os estados de resistência R_{OFF}/R_{ON} de aproximadamente 10^4 mostram uma eficiente janela de comutação analógica HRS/LRS, indicando uma boa reversibilidade dos estados resistivos visando sua potencialidade de aplicação em memória analógica [32, 64].



Figura 4.16: Desempenho da retenção dos estados HRS e LRS para pulsos de tensão de -2 V/2 V respectivamente, durante 4000 s.

Baseado nas afirmativas da fundamentação teórica sobre as argumentações de Leon O. Chua, presumindo que o fluxo magnético é função da carga elétrica presente no material [18], uma análise do memristor Pt/CTO(23nm)/ITO na presença de um campo magnético externo (H) foi realizada, conforme representado na Figura 4.17a,b. Inicialmente, no dispositivo foi processado um teste de comutação resistiva analógica (sem H) com varreduras sequenciais de 5 ciclos positivos variando de 0 V \rightarrow 3 V \rightarrow 0 V, em seguida 5 ciclos negativos de 0 V \rightarrow -3 V \rightarrow 0 V com duração de pulso de 200 ms (Figura 4.17a). A leitura de corrente em função do tempo (linha preta contínua) mostrou um comportamento típico de memristor analógico com aumento/decréscimo gradual na condutividade elétrica do material. Após o término da medida, foi realizado mais 4 testes de ciclos I–V sendo que submetidos a um campo magnético paralelo à superfície do filme com valores de aproximadamente 4,8, 8,2, 11,6 e 15 Oe, indicados na Figura 4.17a.

Comparando as curvas I x t observa-se que o desempenho da corrente elétrica é melhorado à medida que o campo magnético aplicado se intensifica no processo de varredura, até atingir aparentemente um regime de saturação em ~ 15 Oe. Nota-se que na presença do campo magnético o dispositivo controla suas propriedades de aprendizado/esquecimento dependendo da intensidade de H. Possivelmente, a presença de íons cobalto na valência 2+ e 3+ confirmados por análises XPS (seção 4.1.4), ativam as vacâncias de oxigênio para compensação da carga desequilibrada do sistema influenciando na resposta magnética do dispositivo. Com isso, durante o processo de comutação resistiva a ocorrência de migração de vacâncias de oxigênio pode favorecer a um confinamento de elétrons desemparelhados, e em determinadas condições será capaz de contribuir para formação de um momento magnético local [67, 68]. A Figura 4.17b mostra a quantidade de carga elétrica, calculada a partir das curvas I x t, em função do número de ciclos e sob influência do campo magnético. Percebe-se que o valor de carga aumenta com a intensidade de H, sugerindo que há um maior armazenamento de portadores de carga que



podem interagir magneticamente na presença de H.

Figura 4.17: (a) Teste de comutação resistiva analógica com ciclos de varreduras na polaridade positiva e negativa sob condições de H = 0 Oe, 4,8 Oe, 8,2 Oe, 11, 6 Oe e 15 Oe. (b) Comportamento da carga elétrica no decorrer dos 5 ciclos positivos para diferentes valores de campo magnético.

Para verificar o efeito do campo magnético sobre a resposta elétrica do dispositivo Pt/CTO(23nm)/ITO, também foi realizado um teste de chaveamento de campo H paralelo à superfície do filme, indicado na Figura 4.18. Nesse teste foi adotado uma tensão de prova fixa em 0,1 V onde no processo de operação a cada 30 s, realizou-se o chaveamento (desligado, H = 0/ligado, H ~ 15 Oe) do campo magnético. A partir desse resultado é evidente que em t = 30 s, a corrente elétrica se altera repentinamente de 0,045 nA para 0,25 nA na presença do campo magnético de 15 Oe, no qual um comportamento periódico é observado até 670 s. Nota-se que a aplicação do campo magnético proporciona um controle nas propriedades de transporte elétrico do dispositivo, em outros termos, os estados resistivos (HRS – LRS) aparentemente são modulados de forma reversível sob ausência ou presença do campo magnético. Um estudo no filme $Ag/TiO_2/FTO$ [69] mostrou que a influência do campo magnético na comutação da resistência é baseada no efeito da força de Lorentz sobre os portadores de carga pela aplicação simultânea de campos elétrico e magnético perpendiculares entre si, induzindo o aparecimento de um campo Hall no dispositivo.



Figura 4.18: Teste de chaveamento de campo H paralelo à superfície do filme CTO(23nm). Os patamares inferior e superior representam os períodos em que o dispositivo permaneceu sob ausência/presença de H, respectivamente.

A Figura 4.19 mostra as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado (M x H) da amostra CTO(23nm)/ITO realizadas à temperatura ambiente (300 K) e H_{mx} de 15 kOe, sob diferentes ângulos no plano do filme. Ressaltando que nessas curvas a contribuição do substrato ITO foi subtraída a partir de suas medidas M x H em condições equivalentes. Foram obtidas 6 curvas de magnetização para o campo magnético orientado nos ângulos 0, 20, 40, 60, 80 e 90°. Os resultados indicam um comportamento típico de um paramagnético [42] em todas as curvas com discretas diferenças no valor de magnetização, onde na direção de H em 60° mostrou-se mais acentuada, isto é, seu eixo fácil de magnetização em relação ao plano da amostra. A presença de momentos magnéticos com intensidades distintas exibidos por Co^{2+} e Co^{3+} , contribuem para uma ordenação magnética nesse sistema [70, 71].



Figura 4.19: Curvas de magnetização do sistema CTO(23nm)/ITO sob orientação do campo magnético nos ângulos 0°, 20°, 40°, 60°, 80° e 90°. A inserção exibe uma ampliação da região indicada pela seta.

4.2 Filmes finos do Grupo 2 ($Co_2Ti_{0,7}O_{4-\delta}$)

4.2.1 DRX

Análise de difração de raios X no filme CTO depositado sobre vidro com tempo de deposição (t) de 1,5 h é mostrado na Figura 4.20. A partir do padrão, observa-se uma ausência de picos cristalinos referentes ao sistema de titanato de cobalto (Co_2TiO_4) na faixa de 15° a 80°, apenas um ombro alargado característico de estrutura amorfa, contribuída também pela presença do substrato de vidro. Assim, pode-se afirmar que os demais filmes depositados durante 2 h, 3 h, 4 h, 5 h e 6 h pertencentes ao grupo 2, também apontariam um caráter amorfo.



Figura 4.20: Difratograma de raios X do filme CTO(1, 5h)/vidro (grupo 2).

4.2.2 RRX

As curvas de reflexão para cada filme depositado sobre vidro são ilustradas na Figura 4.21, onde os padrões experimentais exibiram devida concordância com os ajustes teóricos (linha vermelha), realizados com o auxílio do programa *IILXRR2013*. Fazendo um comparativo das curvas com base na mesma escala em 2θ ($0, 5^{\circ} - 1, 7^{\circ}$), percebese que o aumento do tempo de deposição reflete uma quantidade maior das franjas de Kiessig, confirmando que a camada de CTO se torna mais espessa. Na Tabela 4.3 são identificados os parâmetros de espessura, rugosidade e densidade específica dos filmes a partir dos ajustes.

Conforme esperado, à medida que o tempo de deposição aumenta de 1,5 h até 6 h, a espessura da camada CTO também acresce, variando na faixa entre 24,2 nm – 126,7 nm. Com isso, foi possível estimar que a camada CTO apresenta uma taxa de deposição de aproximadamente 20 nm/h para esse grupo de amostras. As rugosidades superficiais para



cada filme mostraram valores relativamente baixos, com uma média de aproximadamente 2,1 nm, indicando uma boa uniformidade e aderência ao substrato de vidro.

Figura 4.21: Curvas de reflectometria de raios X dos filmes *CTO/vidro* variando o tempo de deposição em 1,5 h, 2 h, 3 h (a), 4 h, 5 h e 6 h (b), referente ao grupo 2 de amostras. Os respectivos ajustes são indicados por linhas vermelhas, determinados via simulador *IILXRR2013*.

4.2.3 XPS

A Figura 4.22 abc mostra os espectros de fotoemissão do filme com maior espessura (~ 126,7 nm), em regiões específicas de energia para o Co 2p (775 – 810 eV), Ti

	Espessura	Rugosidade		Densidade específica	
Amostra	(nm)	(nm)		(g/cm^3)	
	СТО	СТО	Vidro	СТО	Vidro
CTO $(1,5 h)$	24,2	$1,\!47$	0,8	4,9	$2,\!647$
CTO $(2 h)$	44,2	$2,\!05$	$1,\!6$	4,9	2,647
CTO $(3 h)$	63,2	1,85	0,9	4,9	2,647
CTO (4 h)	85,9	2,45	1,6	4,9	2,647
CTO $(5 h)$	109,1	2,51	1,7	4,9	2,647
CTO (6 h)	126,7	2,14	0,7	4,9	2,647

Tabela 4.3: Características estruturais por ajustes das curvas RRX, identificando os parâmetros de espessura, rugosidade e densidade específica do conjunto de filmes.

2p (454 – 468 eV) e O 1s (526 – 536 eV), respectivamente. A partir da deconvolução do espectro de Co 2p (Figura 4.22a), pode-se observar um pico mais intenso em $B_E =$ 780,5 eV do nível $2p_{3/2}$ relacionados ao cobalto divalente (Co^{2+}) [53, 54]. Novamente a presença de cobalto trivalente na estrutura foi confirmada pelo pico de fotoemissão na região de 782,8 eV [53]. Contribuições de espécies tetravalente do titânio (Ti^{4+}) no nível $2p_{3/2}$ [53, 55], podem ser observadas na energia de ligação 457,7 eV, conforme a Figura 4.22b. O espectro XPS para o elemento oxigênio (Figura 4.22c) identificou picos no nível 1s para as ligações com titânio (529,6 eV) e cobalto (531,2 eV). Comparando com o resultado anterior da amostra $Co_{0,2}TiO_{3,2}$ (Figura 4.4c), a deconvolução do pico referente as vacâncias de oxigênio não foi possível de ser ajustado, provavelmente devido a sua baixa concentração na amostra, inviabilizando sua identificação pela sensibilidade do instrumento. Porém, fazendo a estimativa por concentração atômica (%), foi verificado uma formação molecular de $Co_2Ti_{0,7}O_4/ITO$, indicando uma baixa proporção de titânio na superfície. Espécies contaminantes de carbono semelhantes ao encontrado na $Co_{0,2}TiO_{3,2}$ identificados por CHO_2 (BE = 288,4 eV), C_2H_2O (BE = 286,2 eV) e carbono adventício (BE = 284,5 eV) [53], podem ser vistos na Figura 4.22d, com uma estimativa de percentual atômico em torno de 20%. A existência de compostos de carbono ligados ao oxigênio, sugerem que há uma consideração na sua proporção de $4 - \delta$, devido a estrutura de CTO também compartilhar o oxigênio com espécies de carbono, possibilitando o aparecimento de vacâncias de oxigênio. Dessa forma, os filmes finos do grupo 2 demonstram também ser não-estequiométricos com menos vacâncias de oxigênio com uma fórmula molecular $Co_2Ti_{0,7}O_{4-\delta}$.



Figura 4.22: Espectros de fotoemissão do filme com espessura 126,7 nm, ajustados para os elementos Co 2p (a), Ti 2p (b), O 1s (c) e C 1s (d).

4.2.4 Absorção UV-VIS

Os espectros de absorção UV–VIS para o grupo 2 de amostras são identificados na Figura 4.23. Semelhante aos resultados dos filmes do grupo 1, os espectros exibem a mesma banda de absorção na região ultravioleta (295–315 nm), assim como um ganho na absorção óptica do filme com o aumento da espessura. Conforme já discutido na seção 4.1.5, essa faixa é referente ao valor de energia de *band gap* do titanato de cobalto. Além disso, uma estimativa da energia de *band gap* dos filmes (inserção da Figura 4.23) mostrou

um discreto aumento em E_g à medida que a camada CTO se torna mais espessa, com um valor máximo de 3,62 eV para o filme CTO com espessura ~ 126,7 nm.

Nota-se que os filmes também absorvem na região do visível, porém com uma aparência menos acentuada se comparada aos filmes não-estequiométricos do grupo 1. Isso pode indicar que a presença dos defeitos de oxigênio apresenta-se com menos evidências/concentrações nos filmes do grupo 2, correlacionando com os resultados de XPS.



Figura 4.23: Espectros de absorção UV–vis para os filmes CTO depositados durante 1,5 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h e 6 h. Na inserção é destacado os respectivos valores da energia de *band gap* em função da camada CTO.

4.2.5 Caracterização elétrica

Comutação resistiva binária

Os testes I–V das estruturas Pt/CTO(24, 2nm)/ITO e Pt/CTO(44, 2nm)/ITOsão destacados na Figura 4.24, respectivamente. Realizando o processo de varredura com aplicação de tensão positiva no eletrodo Pt, o dispositivo Pt/CTO(24, 2nm)/ITO inicialmente apresentou uma comutação HRS (estado de alta resistência) \rightarrow LRS (estado de baixa resistência) em torno de 2,56 V com limitador de corrente de 2 mA. Posteriormente, múltiplos saltos na corrente podem ser observados em uma tensão média de aproximadamente 1,5 V (SET), indicando a ocorrência de formação filamentar com certa reprodutibilidade nesse sistema. O comportamento RESET também apresentou diversas repetições com valores quase comuns em torno de 1,0 V (V_{RESET}), que estão associados ao efeito de aquecimento Joule, provocando a ruptura filamentar e a transição do estado LRS \rightarrow HRS. Assim, um típico desempenho unipolar pode ser observado para esse material.

Comparando esses resultados com o dispositivo Pt/CTO(23nm)/ITO do grupo 1, é visível um melhoramento no seu desempenho, em termos de uniformidade nos valores de V_{SET} e V_{RESET} , assim como baixos valores de tensão para reproduzir a formação/ruptura dos filamentos, mostrando uma certa capacidade de controle no fenômeno de comutação resistiva. Similarmente, as curvas I–V para o dispositivo Pt/CTO(44, 2nm)/ITO (Figura 4.24(b)) apresentaram bom comportamento de comutação dos estados resistivos, onde as operações SET/RESET ocorreram em valores parecidos com o sistema anterior, em média 1,5 V/1,0 V, respectivamente.

Para os dispositivos Pt/CTO(63, 2nm)/ITO e Pt/CTO(85, 9nm)/ITO os resultados I–V são apresentados na Figura 4.25, respectivamente. Percebe-se em (a) que o sistema possui uma certa tendência a comutar de HRS \rightarrow LRS numa tensão próxima de 4 V (V_{SET}) com limitador de 10 mA e V_{RESET} em torno de 6 V para transição LRS \rightarrow HRS. Esses valores são relativamente maiores se comparado as amostras CTO(24, 2nm) e CTO(44, 2nm), o que é plausível para uma amostra mais espessa. Nesse caso é necessário fornecer uma energia maior para promover a comutação resistiva no dispositivo. Essa diferença no valor de tensão também foi observada na amostra Pt/CTO(85, 9nm)/ITO(Figura 4.25(b)) com uma formação inicial próximo de 5 V e uma queda de corrente acima de 6 V. Logo, enfatiza a questão de correlação entre espessura, distribuição de portadores de carga na estrutura do filme e o processo de comutação da resistência [25, 34].

Por fim, as curvas I–V dos dispositivos CTO(109, 1nm) e CTO(126, 7nm) são exibidas na Figura 4.26, nessa ordem. O dispositivo Pt/CTO(109, 1nm)/ITO apresentou



Figura 4.24: Curvas I–V para os dispositivos CTO(24, 2nm) (a) e CTO(44, 2nm) (b). uma comutação HRS \rightarrow LRS com limitador de corrente 15 mA próximo de 3 V, ao reiniciar o processo de varredura na polaridade positiva uma dependência ôhmica é observada



Figura 4.25: Curvas I–V para os dispositivos CTO(63, 2nm) (a) e CTO(85, 9nm) (b).

atingindo altas correntes ($I_{mx} \sim 68 \text{ mA}$) até uma tensão de ruptura filamentar em ~ 4,9 V, sem outros ciclos de repetição. Já no dispositivo Pt/CTO(126, 7nm)/ITO algumas tentativas para induzir uma comutação não resultaram em um desempenho apreciável. Aparentemente, pode ter apresentado uma formação de filamentos, porém não ocorre uma conservação suficiente desse estado filamentar, apresentando uma súbita queda na corrente acima de 5 V. Para o caso de comutação resistiva binária essas amostras não revelaram características adequadas para aplicação, talvez o fator espessura interfere no



desempenho conveniente desses dispositivos ou a quantidade de defeitos ser menor.

Figura 4.26: Curvas I–V para os dispositivos CTO(109, 1nm) (a) e CTO(126, 7nm) (b).

Com relação ao processo de condução da corrente nos dispositivos, foi realizado os ajustes da função logarítmica na curva I–V dos sistemas Pt/CTO(24, 2nm)/ITO e também Pt/CTO(44, 2nm)/ITO para comprovação, conforme indicado na Figura 4.27. Um comportamento tipicamente ôhmico (inclinação ~ 0,99) foi encontrado em ambos dispositivos para o ajuste do estado de baixa resistência (LRS), assinalando a existência de caminhos condutores na estrutura dos filmes. O transporte elétrico associado ao estado de alta resistência (HRS) apresentou um mecanismo de condução de corrente limitada por carga espacial (SCLC) [25, 34, 45], ao mostrar uma dependência de $I \propto V^n$ com n>1, correspondente ao controle de portadores de carga armadilhados em vacâncias de oxigênio.

Um teste de retenção de carga no dispositivo Pt/CTO(24, 2nm)/ITO é indicado na Figura 4.28. Com uma tensão de leitura fixa em 0,1 V, foi analisado o comportamento da resistência elétrica em ambos estados resistivos (HRS e LRS), em que apresentaram uma certa estabilidade até a medição de 4000 s e sem degradação significativa. Fica evidente o melhoramento da retenção se comparado a amostra Pt/CTO(23nm)ITO do



Figura 4.27: Ajuste Log I – Log V para o dispositivo Pt/CTO(24, 2nm)/ITO no regime HRS (a) e LRS (b); (c) Análise do mecanismo de transporte elétrico no dispositivo Pt/CTO(44, 2nm)/ITO em modo de alta resistência e baixa resistência (d).

grupo 1, demonstrando uma clara distinção entre os estados HRS (círculos azuis) e LRS (círculos rosas) com razão R_{OFF}/R_{ON} de aproximadamente 10⁶ proporcionando uma característica apreciável para aplicação em dispositivos RRAM [32]. Aparentemente, o filme de estrutura $Co_2Ti_{0,7}O_4$ (24,2 nm) apresenta uma melhor distribuição atômica se comparada a $Co_{0,2}TiO_{3,2}$ (23 nm), favorecendo a dinâmica eletrônica entre eles; isso pode promover uma melhor estabilidade no desempenho de migração das vacâncias, facilitando a diferenciação dos estados resistivos HRS e LRS.



Figura 4.28: Teste de retenção do dispositivo Pt/CTO(24, 2nm)/ITO nos regimes HRS e LRS para uma tensão de leitura fixa em 0,1 V.

Comutação resistiva analógica

As curvas de corrente-tensão (I–V) dos dispositivos Pt/CTO(t)/ITO com diferentes espessuras são retratadas nas Figuras 4.29,4.30 e 4.31. Essas foram medidas aplicando tensão de polaridade negativa e positiva com sequência de varredura de 0 V \rightarrow -2 V \rightarrow 0 V (5 repetições) e 0 V \rightarrow 2 V \rightarrow 0 V (5 repetições) consecutivamente, sob passo de varredura de 200 ms. Considerando as curvas I–V de todos os filmes, a magnitude da corrente aumenta incrementalmente para ciclos negativos, e em seguida seu valor diminui continuamente para cada ciclo positivo, sinalizando que a condutividade elétrica pode ser modulada com o histórico de tensão aplicado em cada sistema [65]. Conforme já discutido anteriormente, essas características são típicas de sistemas adaptativos ou analógicos [22, 26, 31, 32]. Como a resistência do *memristor* depende da distribuição de vacâncias de oxigênio na estrutura da camada de armazenamento [59], e visto que foram comprovadas pelas medidas de absorção UV–VIS (Figura 4.23), se presumia o comportamento de comutação resistiva analógica nesses filmes. As inserções em cada figura destacam a mudança gradual da corrente elétrica ao longo do tempo.



Figura 4.29: Testes de comutação resistiva analógica para o dispositivo CTO(24, 2nm)sob 5 repetições de varreduras negativas (a) e positivas (b); assim como no sistema CTO(44, 2nm) para tensão negativa (c) e positiva (d). Cada inserção exibe o ganho/perda gradual na corrente elétrica em relação ao tempo.

Para efeitos de confirmação, a Figura 4.32 foi plotada, com base no CTO(24, 2nm), para analisar o mecanismo de condução envolvido no transporte elétrico do conjunto de amostras. Semelhante ao grupo 1, o mecanismo característico foi revelado como sendo



Figura 4.30: Testes de comutação resistiva analógica para o dispositivo CTO(63, 2nm)sob 5 repetições de varreduras negativas (a) e positivas (b); assim como no sistema CTO(85, 9nm) para tensão negativa (c) e positiva (d). Cada inserção exibe o ganho/perda gradual na corrente elétrica em relação ao tempo.

SCLC (corrente limitada por carga espacial). Justamente pela dependência de $I \propto V^n$ relativo à grande quantidade de cargas elétricas acumuladas em centros de armadilhas no decorrer dos ciclos periódicos negativos (aumento da potência de V), e subsequente liberação de alguns transportes de carga à medida que a tensão é reduzida (queda da potência de V) [61, 62].

Planejando a simulação dos processos de aprendizagem/esquecimento de um *mem*ristor, analisamos como exemplo comparativo um filme de baixa espessura CTO(44, 2nm)e outro mais espesso CTO(109, 1nm), conforme indicado na Figura 4.33. Para estimular o processo de aprendizagem foi aplicado uma sequência de 100 pulsos negativos (-2 V) e posteriormente 100 pulsos positivos (2 V) para induzir um regime de esquecimento das informações, em que o desempenho da corrente relacionada ao número de ciclos foi estudado em ambos sistemas. Percebe-se que tanto no filme CTO(44, 2nm) quanto em



Figura 4.31: Testes de comutação resistiva analógica para o dispositivo CTO(109, 1nm)sob 5 repetições de varreduras negativas (a) e positivas (b); assim como no sistema CTO(126, 7nm) para tensão negativa (c) e positiva (d). Cada inserção exibe o ganho/perda gradual na corrente elétrica em relação ao tempo.

CTO(109, 1nm), a passagem de corrente é facilitada progressivamente após cada pulso negativo de tensão, assim como uma certa tendência a decrescer até um estado mais resistivo ao aplicar pulsos positivos [65]. Além disso, a amostra mais espessa apresentou em ambas polaridades de tensão uma condutância melhor, possivelmente devido a uma taxa mais eficiente no processo de armadilhamento/desarmadilhamento ao longo da varredura, estimulado por uma concentração de vacâncias de oxigênio conveniente nessa estrutura. Assim, os sistemas descrevem uma modulação na condutividade por ativação repetitiva de uma determinada tarefa, como se controlassem a ocorrência de memorização/inibição de informações, semelhante aos efeitos de potenciação/depressão de transmissões sinápticas [59, 63, 64, 65].

Outra comparação pode ser feita ao submeter, por exemplo, CTO(24, 2nm) e CTO(126, 7nm) à um trem de pulsos de tensão com amplitude fixa em -2 V e 2 V, sob



Figura 4.32: Curva de ajuste do ciclo I–V no dispositivo Pt/CTO(24, 2nm)/ITO para análise do mecanismo de transporte elétrico do conjunto de filmes.



Figura 4.33: Simulação dos comportamentos de potenciação/depressão mediante estímulos de 100 pulsos negativos idênticos (-2 V) e 100 pulsos positivos idênticos (2 V), nos dispositivos Pt/CTO(44, 2nm)/ITO (a) e Pt/CTO(109, 1nm) (b).

largura de pulsos diferentes. A Figura 4.34 retrata esse comportamento em CTO(24, 2nm)(cor preta) e CTO(126, 7nm) (cor azul). Ao receber pulsos elétricos de curta/longa duração, a corrente expressa um alcance menos/mais intenso no decorrer de cada pulso. O sistema menos espesso CTO(24, 2nm) mostra uma resposta de corrente superior, que provavelmente esteja relacionada a uma região preenchida por vacâncias de oxigênio de menor extensão, assim acionando um rearranjo mais rápido dos portadores de carga pela exposição a um determinado pulso elétrico. Dessa forma, o desempenho da carga elétrica se intensifica ao estimular os sistemas com pulsos prolongados, isto é, facilita a mobilidade dos transportadores na camada ativa, alterando sua condutância local [31, 66]. Os resultados indicam que ambos dispositivos possuem características de armazenamento de conteúdo pela prática prolongada.



Figura 4.34: (a) Desempenho da corrente elétrica em função do tempo após uma sequência de pulsos de tensão negativos (-2 V)/positivos (2 V) com largura de pulso diferente; (b) Quantitativo da carga elétrica relacionada a cada sucessão de pulsos elétricos.

Uma relação entre os testes de retenção no regime R_{OFF} e R_{ON} para as amostras CTO(24, 2nm) e CTO(126, 7nm) é mostrada na Figura 4.35. Ambos resultados demonstraram uma resposta da resistência a pulsos fixos -2 V e 2 V bem conveniente para dispositivos memristivos até 4000 s de duração. Uma razão R_{OFF}/R_{ON} da ordem de 10^4 eficiente para desempenho como memória analógica [32, 64], foi equivalente nos dois sistemas, porém com alterações na atividade de resistência no estado ligado. Pois era previsto um melhor carregamento do estado de baixa resistência para CTO(126, 7nm)devido a sua maior espessura e concentração de defeitos eminentes.



Figura 4.35: Teste de retenção da resistência elétrica nos estados HRS (denominado R_{OFF}) e LRS (denominado R_{ON}) para pulsos de tensão de 2 V/-2 V durante 4000 s, em relação a CTO(24, 2nm) e CTO(126, 7nm).

4.2.6 Teste de comutação resistiva sob influência do campo magnético e curvas de magnetização

Um teste semelhante ao que foi realizado na seção 4.1.7 também foi explorado no memristor Pt/CTO(24, 2nm)/ITO do grupo 2 para efeito comparativo. Na Figura 4.36a,b é mostrado um processo de varredura de tensão triangular na ordem $0 \text{ V} \rightarrow -2 \text{ V}$ $\rightarrow 0 \text{ V}$ reproduzido 5 vezes. Em seguida, foi submetido a uma sequência ($0 \text{ V} \rightarrow 2 \text{ V} \rightarrow 0$ V) x 5, porém não está incluído na figura por motivo de síntese dessa discussão específica.

Foram aplicados quatro testes de comutação resistiva analógica consecutivamente (passo 200 ms), sob estímulos de campo magnético externo (H) com magnitudes diferentes. O primeiro teste (linha azul) foi na ausência de H e posteriormente nas variações 4,8 Oe (linha ciano), 8,2 Oe (linha violeta) e 15 Oe (linha verde) em paralelo com a superfície do filme. Os quatro testes expressaram um comportamento típico de memória analógica com a condutividade local apresentando um incremento a cada ciclo I–V. Além disso, nota-se claramente que o comportamento adaptativo foi melhorado com a magnitude de H. A justificativa é semelhante aos argumentos da seção 4.1.7, devido à presença de íons cobalto divalente e trivalente compensados por vacâncias de oxigênio na estrutura do CTO que contribuem para um momento magnético local [67, 68]. Na Figura 4.36b o desempenho quantitativo de carga elétrica/número de ciclos aumenta consideravelmente ao ser influenciada por intensidades diferentes do campo magnético. Esse resultado sugere que o campo magnético possui capacidade de modular o estado resistivo ou condutância do sistema.



Figura 4.36: (a) Quatro testes de comutação resistiva analógica sob influência do campo magnético, nas condições de H = 0 Oe, 4,8 Oe, 8,2 Oe e 15 Oe; (b) Representação da quantidade de carga elétrica no decorrer dos ciclos, sob presença do campo magnético externo.

No mesmo dispositivo foi testado também a dependência da corrente no tempo sob comutação de campo magnético externo paralelo ao plano do filme, conforme indicado na Figura 4.37. Realiza-se uma troca de H a cada 30 s, permutando entre H = 0 e H = 15 Oe, sujeito a uma tensão de prova fixa em 0,1 V. Percebe-se claramente que a intensidade de corrente elétrica é modulada periodicamente até próximo de 700 s, sendo possível alternar os estados resistivos do sistema. Diferente do resultado obtido para Pt/CTO(23nm)/ITO (grupo 1), o dispositivo em questão apresenta uma tendência linear da corrente com valores crescentes, sempre que o campo magnético permanecia desligado durante 30 s. Aparentemente, quando H = 15 Oe é subitamente retirado no processo de varredura, ainda existe uma certa remanência na amostra e que talvez fosse necessário um tempo maior para os portadores de carga se reorganizarem na estrutura. Contudo, esse resultado mostra que o campo magnético influencia na maneira pela qual o material conduz corrente elétrica apenas por comutação de $H_{DESLIGADO}$ e H_{LIGADO} . Provavelmente, a justificativa de um campo Hall induzido no sistema pela decorrência da força de Lorentz também seja válido nessa questão [69].



Figura 4.37: Comutação do campo magnético externo no filme Pt/CTO(24, 2nm)/ITO submetido a H = 0 (níveis inferiores) e H = 15 Oe (níveis superiores), para induzir uma modulação na condutividade do material.

Curvas de magnetização no filme mais espesso CTO(126, 7nm)/ITO sob campo magnético máximo de \pm 40 kOe perpendicular à superfície do filme, foram realizadas à temperatura ambiente (300 K) e baixa temperatura em 5 K, retratadas na Figura 4.38. Os resultados de histerese (sem contribuição do substrato ITO) indicam um comportamento paramagnético característico do composto titanato de cobalto em temperatura ambiente [42]. Porém, ao realizar a medida em baixa temperatura sua resposta magnética foi distinta, com um laço de histerese suave sem atingir um regime de saturação na magnetização. Pode-se afirmar que houve uma transição de fase magnética paramagnética para um estado ferrimagnético, assim como observado por outros estudos [41, 70, 71]. Pois os momentos magnéticos efetivos dos íons de cobalto (2+ e 3+) possuem intensidades diferentes ocasionando uma magnetização total diferente de zero, logo ao analisar a resposta da magnetização em regime de baixa temperatura (5 K) o efeito de agitação térmica é reduzido, favorecendo um melhor controle na interação dos momentos magnéticos e ativando um alinhamento dos spins na direção do campo magnético aplicado, assim possibilitando o surgimento de um sistema mais ordenado com leve ferrimagnetismo.



Figura 4.38: Curvas de magnetização do filme CTO(126, 7nm)/ITO com H \perp a superfície da amostra, realizadas em temperatura ambiente (300 K) e baixa temperatura (5 K).

Capítulo 5

Conclusões

Dispositivos memristors com estrutura filme fino baseados em titanato de cobalto, foram desenvolvidos a partir da técnica de magnetron sputtering sob diferentes tempos de deposição. Um total de dois grupos de amostras foi estabelecido, formado por filmes não-estequiométricos $Co_{0,2}TiO_{3,2}$ (grupo 1) e $Co_2Ti_{0,7}O_{4-\delta}$ (grupo 2) na configuração Pt/CTO(t)/ITO, com t variando entre 3 min – 1,5 h e 1,5 h – 6 h respectivo a cada grupo.

Caracterizações por difratometria de raios X (DRX) identificaram uma estrutura com baixa cristalinidade em ambos grupos. Análises do perfil de profundidade em função da distribuição elementar, via espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS) aplicadas em CTO (1,5 h – grupo 1), identificaram uma espessura de ~ 23 nm, além de comprovar uma formação molecular não-estequiométrica de $Co_{0,2}TiO_{3,2}$, com cerca de 20 % de deficiência do oxigênio e baixa proporção de cobalto. A técnica de reflectometria de raios X utilizada em todos os filmes para analisar espessura, rugosidade e densidade, mostraram uma ótima concordância com os ajustes teóricos, além de estimar o mesmo valor de 23 nm para CTO(1,5 h – grupo 1), concordando bem com os resultados de RBS.

As medidas de espectroscopia de fotoelétrons por raios X (XPS) indicaram uma razão atômica Co/Ti ~ 0.2 no filme CTO (23 nm), equivalente a análises RBS. Foram observados em seus espectros a presença de titânio com estado de oxidação 4+ e íons cobalto com valência 2+ e 3+, significativas nas argumentações de análises magnéticas. As confirmações das vacâncias de oxigênio presentes nos filmes foram fundamentais na discussão do seu comportamento elétrico. Espectros de absorção óptica exibiram bandas bem definidas, na faixa de comprimento de onda da região ultravioleta e visível. Um *band gap* da ordem de 2,88 eV – 3,46 eV (grupo 1) e 3,56 eV – 3,62 eV (grupo 2), apresentaram algumas variações com o aumento da espessura, assim como uma banda relacionada a defeitos na estrutura associada a vacâncias de oxigênio, corroborando com análises XPS.

Os resultados elétricos das curvas I–V para o grupo 1 exibiram comutação resistiva binária melhorada com a uniformidade do filme, caracterizando um comportamento unipolar com transição HRS \rightarrow LRS influenciada pela formação de filamentos condutores, e seguidamente a reprodução LRS \rightarrow HRS devido a efeitos térmicos por aquecimento Joule, mostrando suas propriedades de memorização. O mecanismo de transporte elétrico associado ao estado HRS foi a corrente limitada por carga espacial (SCLC) por meio da captura/liberação dos portadores de carga, e no estado LRS a confirmação do arranjo filamentar ao mostrar uma dependência ôhmica entre I–V. Testes de retenção de carga revelaram uma janela de resistência $R_{OFF}/R_{ON} \sim 10^6$ considerável para dispositivos RRAM.

A comutação resistiva analógica também foi visualizada ao identificar um crescimento/diminuição gradual da condutividade elétrica com ciclos de histereses "beliscados" dependendo do estímulo elétrico aplicado ao sistema. Um visível efeito de aprendizado/esquecimento foi observado sob pulsos idênticos de 3 V/–3 V, semelhante ao comportamento de potenciação/depressão de sinapses biológicas, assim como uma modulação da carga elétrica dependendo do formato do pulso, estabelecendo um método adaptativo ao histórico de tensão.

Nos filmes do grupo 2 foi identificado por XPS uma formação molecular de $Co_2Ti_{0,7}O_{4-\delta}$. As caracterizações elétricas mostraram comportamentos de comutação resistiva binária e analógica visivelmente melhoradas, com vários ciclos de repetição HRS/LRS (formação/rompimento filamentar) e transição gradual dos estados resistivos (aprendizado adaptável) em baixos valores de tensão, respectivamente. A presença dos defeitos de oxigênio desempenharam um papel fundamental em ambos comportamentos de comutação resistiva para observação da característica de um *memristor*, indicando que elas devem ser em baixas concentrações apresentando um melhor desempenho elétrico.

Estudos da comutação resistiva analógica na presença de um campo magnético em ambos grupos, assinalaram uma influência significativa nas propriedades memristivas com o aumento da magnitude de H. Além disso, testes de chaveamento com campo magnético $(H_{DESLIGADO}/H_{LIGADO})$ mostram claramente que a corrente elétrica pode ser modulada no decorrer da varredura, induzida por uma força de Lorentz que surge sobre os portadores de carga. Curvas de magnetização mostraram comportamento paramagnético em 300 K e um fraco ferrimagnetismo em baixa temperatura (5 K), pela presença dos momentos magnéticos de Co^{2+} e Co^{3+} diferentes.

Estabelecendo relações entre os filmes do grupo 1 e 2, pode-se concluir que os dispositivos com melhor desempenho são CTO (23 nm) e CTO (24,2 nm), respectivamente. Ambos apresentaram uma baixa tensão de formação, reprodutibilidade na alteração dos estados resistivos, alta razão R_{OFF}/R_{ON} com estabilidade de retenção dos dados, além de comportamentos adaptativos de forma controlada. Provavelmente, a migração de vacâncias de oxigênio nessas duas estruturas, criam armadilhas de elétrons suficientes para ativar/desativar a resposta de condução do material de forma considerada.

Em resumo, a pesquisa em questão comprovou que a estrutura Pt/CTO(t)/ITOapresenta características de um dispositivo *memristor* multifuncional capaz de comutar entre estados resistivos de maneira abrupta (binária) ou gradual (analógica) a depender do estímulo elétrico, com potencialidades para aplicação em memórias RRAM e desempenho adaptativo simulando sinapses artificiais.

Referências Bibliográficas

- ZIDAN, M. A.; STRACHAN, J. P.; LU, W. D. The future of electronics based on memristive systems. *Nature Electronics*, Nature Publishing Group, v. 1, n. 1, p. 22, 2018.
- [2] IELMINI, D.; MILO, V. Physics-based modeling approaches of resistive switching devices for memory and in-memory computing applications. *Journal of Computational Electronics*, Springer, v. 16, n. 4, p. 1121–1143, 2017.
- [3] WASER, R. et al. Introduction to nanoionic elements for information technology. Resistive Switching: From Fundamentals of Nanoionic Redox Processes to Memristive Device Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, Germany, p. 1–30, 2016.
- [4] PI, S. et al. Memristor crossbar arrays with 6-nm half-pitch and 2-nm critical dimension. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 14, n. 1, p. 35, 2019.
- [5] JIN, M.-M. et al. Reconfigurable logic in nanosecond *cu/gete/tin* filamentary memristors for energy-efficient in-memory computing. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 29, n. 38, p. 385203, 2018.
- [6] JEONG, Y.; KIM, S.; LU, W. D. Utilizing multiple state variables to improve the dynamic range of analog switching in a memristor. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 107, n. 17, p. 173105, 2015.

- [7] MIDYA, R. et al. 14 rram/memristor for computing. In: MAGYARI-KöPE, B.;
 NISHI, Y. (Ed.). Advances in Non-Volatile Memory and Storage Technology (Second Edition). Second edition. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2019, (Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials). p. 539 583. ISBN 978-0-08-102584-0.
- [8] CHANG, T.-C. et al. Resistance random access memory. *Materials Today*, Elsevier,
 v. 19, n. 5, p. 254–264, 2016.
- [9] WANG, Z. et al. Memristors with diffusive dynamics as synaptic emulators for neuromorphic computing. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 16, n. 1, p. 101, 2017.
- [10] CHOI, S.; HAM, S.; WANG, G. Memristor synapses for neuromorphic computing. In: Memristors-Circuits and Applications of Memristor Devices. [S.l.]: IntechOpen, 2019.
- [11] IRMANOVA, A.; MYRZAKHMET, S.; JAMES, A. P. Multi-level memristive memory for neural networks. In: *Deep Learning Classifiers with Memristive Networks*.
 [S.l.]: Springer, 2020. p. 103–116.
- [12] WANG, B.; ZOU, F.; CHENG, J. A memristor-based chaotic system and its application in image encryption. *Optik*, Elsevier, v. 154, p. 538–544, 2018.
- [13] BUSCARINO, A. et al. A chaotic circuit based on hewlett-packard memristor. Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science, AIP, v. 22, n. 2, p. 023136, 2012.
- [14] CHEN, S. et al. An artificial flexible visual memory system based on an uv-motivated memristor. Advanced Materials, Wiley Online Library, v. 30, n. 7, p. 1705400, 2018.
- [15] YAN, X. et al. Flexible memristors as electronic synapses for neuro-inspired computation based on scotch tape-exfoliated mica substrates. *Nano Research*, Springer, v. 11, n. 3, p. 1183–1192, 2018.
- [16] LI, Y. et al. Review of memristor devices in neuromorphic computing: materials sciences and device challenges. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 51, n. 50, p. 503002, 2018.
- [17] YANG, J. J.; STRUKOV, D. B.; STEWART, D. R. Memristive devices for computing. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 8, n. 1, p. 13, 2013.
- [18] CHUA, L. Memristor-the missing circuit element. *IEEE Transactions on circuit the-ory*, IEEE, v. 18, n. 5, p. 507–519, 1971.
- [19] CHUA, L. O. How we predicted the memristor. *Nature Electronics*, Nature Publishing Group, v. 1, n. 5, p. 322, 2018.
- [20] STRUKOV, D. B. et al. The missing memristor found. *nature*, Nature Publishing Group, v. 453, n. 7191, p. 80, 2008.
- [21] DONGALE, T. et al. Piecewise linear and nonlinear window functions for modelling of nanostructured memristor device. Sumy State University, 2015.
- [22] CHUA, L. O.; KANG, S. M. Memristive devices and systems. Proceedings of the IEEE, IEEE, v. 64, n. 2, p. 209–223, 1976.
- [23] WILLIAMS, R. S. How we found the missing memristor. In: Chaos, CNN, Memristors and Beyond: A Festschrift for Leon Chua With DVD-ROM, composed by Eleonora Bilotta. [S.l.]: World Scientific, 2013. p. 483–489.
- [24] SONG, S. et al. Three-dimensional integration of organic resistive memory devices. Advanced Materials, Wiley Online Library, v. 22, n. 44, p. 5048–5052, 2010.
- [25] PAN, F. et al. Recent progress in resistive random access memories: materials, switching mechanisms, and performance. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Elsevier, v. 83, p. 1–59, 2014.

- [26] LU, W. et al. Two-terminal resistive switches (memristors) for memory and logic applications. In: IEEE PRESS. Proceedings of the 16th Asia and South Pacific Design Automation Conference. [S.l.], 2011. p. 217–223.
- [27] ABUNAHLA, H.; MOHAMMAD, B. Memristor device overview. In: Memristor Technology: Synthesis and Modeling for Sensing and Security Applications. [S.I.]: Springer, 2018. p. 1–29.
- [28] YE, C. et al. Physical mechanism and performance factors of metal oxide based resistive switching memory: a review. *Journal of Materials Science & Technology*, Elsevier, v. 32, n. 1, p. 1–11, 2016.
- [29] GUO, D. et al. Unipolar resistive switching behavior of amorphous gallium oxide thin films for nonvolatile memory applications. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 106, n. 4, p. 042105, 2015.
- [30] ZHU, Y. et al. Enhanced stability of filament-type resistive switching by interface engineering. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 7, p. 43664, 2017.
- [31] LI, Y. et al. Analog and digital bipolar resistive switching in solution-combustion-processed *nio* memristor. ACS applied materials & interfaces, ACS Publications, v. 10, n. 29, p. 24598–24606, 2018.
- [32] WAN, T. et al. Digital to analog resistive switching transition induced by graphene buffer layer in strontium titanate based devices. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 512, p. 767–774, 2018.
- [33] LIU, S. et al. Understanding the conduction and switching mechanism of ti/alo_x/tao_x/pt analog memristor. Physics Letters A, Elsevier, v. 383, n. 30, p. 125877, 2019.

- [34] PARK, S.-J. et al. In situ control of oxygen vacancies in tio₂ by atomic layer deposition for resistive switching devices. Nanotechnology, IOP Publishing, v. 24, n. 29, p. 295202, 2013.
- [35] MOJARAD, S. A. et al. A comprehensive study on the leakage current mechanisms of pt/srtio₃/pt capacitor. Journal of Applied Physics, AIP, v. 111, n. 1, p. 014503, 2012.
- [36] LIM, E. W.; ISMAIL, R. Conduction mechanism of valence change resistive switching memory: a survey. *Electronics*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 4, n. 3, p. 586–613, 2015.
- [37] LI, G.; CHEN, X. Modified fowler-nordheim tunnelling for modelling charge injection into si₃n₄ in an al/si₃n₄/si structure. Applied Physics A, Springer, v. 109, n. 3, p. 539– 545, 2012.
- [38] REN, J. et al. A comprehensive study of reverse current degradation mechanisms in au/ni/n gan schottky diodes. *IEEE Transactions on Electron Devices*, IEEE, v. 64, n. 2, p. 407–411, 2017.
- [39] NAYAK, S. et al. Spectroscopic studies of co₂tio₄ and co₃o₄ two-phase composites. physica status solidi (b), Wiley Online Library, v. 253, n. 11, p. 2270–2282, 2016.
- [40] YUVARAJ, S. et al. Synthesis and electrochemical performance of co₂tio₄ and its core-shell structure of co₂tio₄@c as negative electrodes for li-ion batteries. RSC Advances, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 73, p. 69016–69026, 2016.
- [41] NAYAK, S. et al. Reentrant spin-glass behavior and bipolar exchange-bias effect in "sn" substituted cobalt-orthotitanate. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 119, n. 4, p. 043901, 2016.
- [42] KHANAHMADZADEH, S. et al. Synthesis, characterization and optical band gap of the co₂tio₄ nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Elsevier, v. 31, p. 599–603, 2015.

- [43] THAKRE, A. et al. Unipolar resistive switching in cobalt titanate thin films. EPL (Europhysics Letters), IOP Publishing, v. 117, n. 3, p. 37003, 2017.
- [44] HU, W. et al. Unipolar resistive switching effect and mechanism of solution-processed spinel co₃o₄ thin films. Materials & Design, Elsevier, v. 103, p. 230–235, 2016.
- [45] CHEN, S.-X. et al. Highly stable *ito/zn₂tio₄/pt* resistive random access memory and its application in two-bit-per-cell. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 32, p. 17622–17628, 2018.
- [46] DONGALE, T. et al. Bipolar resistive switching with coexistence of mem-elements in the spray deposited cofe₂o₄ thin film. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Springer, v. 29, n. 4, p. 3231–3238, 2018.
- [47] SUN, W. et al. Understanding memristive switching via in situ characterization and device modeling. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 10, n. 1, p. 1–13, 2019.
- [48] KRISHNAN, K.; AONO, M.; TSURUOKA, T. Kinetic factors determining conducting filament formation in solid polymer electrolyte based planar devices. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 29, p. 13976–13984, 2016.
- [49] ARITA, M.; TSURUMAKI-FUKUCHI, A.; TAKAHASHI, Y. Nanoscale switching and degradation of resistive random access memory studied by in situ electron microscopy. In: *Memristor and Memristive Neural Networks*. [S.I.]: IntechOpen, 2017.
- [50] MACHADO, R. *IILXRR2013* software for xrr analysis (in private). 2013.
- [51] PARRATT, L. G. Surface studies of solids by total reflection of x-rays. *Physical review*, APS, v. 95, n. 2, p. 359, 1954.
- [52] NEVOT, 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*, Société Française de Physique, v. 15, n. 3, p. 761–779, 1980.

- [53] MOULDER, J.; CHASTAIN, J.; KING, R. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data. Physical Electronics, 1995. ISBN 9780964812413. Disponível em: ">https://books.google.com.br/books?id=fjqtQAAACAAJ>.
- [54] STRYDOM, C.; STRYDOM, H. X-ray photoelectron spectroscopy studies of some cobalt (ii) nitrate complexes. *Inorganica Chimica Acta*, Elsevier, v. 159, n. 2, p. 191– 195, 1989.
- [55] KUZNETSOV, M.; ZHURAVLEV, J. F.; GUBANOV, V. Xps analysis of adsorption of oxygen molecules on the surface of ti and tin_x films in vacuum. Journal of electron spectroscopy and related phenomena, Elsevier, v. 58, n. 3, p. 169–176, 1992.
- [56] RAMEZANI, M.; HOSSEINPOUR-MASHKANI, S. M. Controlled synthesis, characterization, and photocatalytic application of co₂tio₄ nanoparticles. Journal of Electronic Materials, Springer, v. 46, n. 2, p. 1371–1377, 2017.
- [57] HO, Y.-D.; SU, C.-H.; HUANG, C.-L. Intense red photoluminescence emission of sol-gel-derived nanocrystalline mg₂tio₄ thin films. Journal of the American Ceramic Society, Wiley Online Library, v. 97, n. 2, p. 358–360, 2014.
- [58] SUN, X. et al. Efficient photocatalytic hydrogen production over rh-doped inverse spinel zn₂tio₄. ChemCatChem, Wiley Online Library, v. 8, n. 13, p. 2289–2295, 2016.
- [59] ZHANG, W.; MAO, Y.; DUAN, W. Synaptic and digital switching in diffusion effectassisted oxides for all-inorganic flexible memristor. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, Wiley Online Library, v. 13, n. 6, p. 1900016, 2019.
- [60] WANG, R. et al. Bipolar analog memristors as artificial synapses for neuromorphic computing. *Materials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 11, n. 11, p. 2102, 2018.

- [61] WANG, L. et al. Long-term homeostatic properties complementary to hebbian rules in cupc-based multifunctional memristor. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 6, p. 35273, 2016.
- [62] SHI, T.; YANG, R.; GUO, X. Coexistence of analog and digital resistive switching in bifeo₃-based memristive devices. Solid State Ionics, Elsevier, v. 296, p. 114–119, 2016.
- [63] WANG, S. et al. Electronic synapses based on ultrathin quasi-two-dimensional gallium oxide memristor. *Chinese Physics B*, IOP Publishing, v. 28, n. 1, p. 017304, 2019.
- [64] DANG, B. et al. Physically transient memristor synapse based on embedding magnesium nanolayer in oxide for security neuromorphic electronics. *IEEE Electron Device Letters*, IEEE, v. 40, n. 8, p. 1265–1268, 2019.
- [65] KIM, B.-Y. et al. Nanogenerator-induced synaptic plasticity and metaplasticity of bio-realistic artificial synapses. NPG Asia Materials, Nature Publishing Group, v. 9, n. 5, p. e381, 2017.
- [66] JO, S. H. et al. Nanoscale memristor device as synapse in neuromorphic systems. Nano letters, ACS Publications, v. 10, n. 4, p. 1297–1301, 2010.
- [67] MUNJAL, S.; KHARE, N. Valence change bipolar resistive switching accompanied with magnetization switching in cofe₂o₄ thin film. Scientific reports, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 12427, 2017.
- [68] HONG, N. H.; SAKAI, J.; GERVAIS, F. Magnetism due to oxygen vacancies and/or defects in undoped semiconducting and insulating oxide thin films. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 316, n. 2, p. 214–217, 2007.
- [69] SAHU, D. P.; JAMMALAMADAKA, S. N. Remote control of resistive switching in tio₂ based resistive random access memory device. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 17224, 2017.

- [70] THOTA, S.; SINGH, S. Nature of magnetic ordering in cobalt-based spinels. Magnetic Spinels-Synthesis, Properties and Applications, IntechOpen, 2017.
- [71] NAYAK, S. et al. Magnetic compensation, field-dependent magnetization reversal, and complex magnetic ordering in co₂tio₄. Physical Review B, APS, v. 92, n. 21, p. 214434, 2015.