



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E DE  
COMUTAÇÃO RESISTIVA EM AMOSTRAS DE ZnO**

**Aluno: Daniel Augusto de Andrade Santos**

**São Cristóvão, Novembro/2013**

# **ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E DE COMUTAÇÃO RESISTIVA EM AMOSTRAS DE ZnO**

**Daniel Augusto de Andrade Santos**

Tese apresentada como requisito para a obtenção do grau  
de Doutor em Física pelo Núcleo de Pós-Graduação em  
Física da Universidade Federal de Sergipe

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Andrade Macêdo

**São Cristóvão, Novembro/2013**

## RESUMO

Apresentamos um estudo sobre as propriedades magnéticas e estruturais de pós de ZnO dopado com 1% de Mn, Fe e Co, obtidos pelo processo sol-gel proteico. Além disso, foram construídos dispositivos baseados em filmes finos de ZnO dopado com 10% de Co para investigar o efeito de comutação resistiva. A estrutura cristalina das amostras foi analisada por difratometria de raios X (DRX) e as medidas magnéticas foram realizadas usando um magnetômetro SQUID. Para a deposição dos filmes finos foi usado um sistema de sputtering, a microscopia eletrônica de varredura foi usada para analisar a qualidade dos filmes e usou-se um sistema de Keithley 2425 para realizar as medidas elétricas. Todas as amostras apresentaram estrutura cristalina hexagonal (*wurtzite*) com grupo espacial P6<sub>3</sub>mc, e nenhuma fase secundária foi observada. As medidas magnéticas, em 2 K, dos pós dopados com Co e Mn revelaram um comportamento superparamagnético, entretanto, a amostra dopada com Fe apresentou um comportamento ferromagnético. Já em temperatura ambiente, um comportamento puramente paramagnético foi observado nas amostras dopadas com Mn e Fe, entretanto, um fraco comportamento superparamagnético ainda foi observado na amostra dopada com Co. Os testes de comutação resistiva revelaram um comportamento puramente bipolar nos dispositivos, já que um aumento da corrente de corte não induziu uma transição para o comportamento unipolar. Ao final, foi proposto um mecanismo para explicar o surgimento dos comportamentos bipolar e unipolar.

## ABSTRACT

We present a study of the magnetic and structural properties of  $Zn_{1-x}M_xO$  powders (where  $x = 0$  or  $0.01$  and  $M = Mn, Fe$  or  $Co$ ) produced by proteic sol-gel process. Furthermore, devices based on 10% Co-doped ZnO thin films were built in order to investigate the resistive switching effect. The crystalline structure of the samples was analyzed by XRD and the magnetic measurements were carried out in a SQUID magnetometer. The thin films were deposited by a sputtering system, scanning electronic microscopy was used to analyze the deposition quality and a Keithley 2425 SourceMeter was used to accomplish the electrical measurements. All samples had a hexagonal wurtzite crystalline structure with  $P6_3mc$  space group, and no secondary phase was observed. The magnetic measurements at 2 K show a superparamagnetic behavior in the Co- and Mn-doped ZnO powders while the Fe-doped sample was ferromagnetic. At room temperature the Mn- and Fe-doped ZnO samples were paramagnetic while the doping with Co showed a superparamagnetic behavior. The resistive switching tests showed a purely bipolar behavior in the devices since an increasing in the compliance current didn't induce a transition to unipolar behavior. Furthermore, a mechanism to explain the arising of the bipolar and unipolar behaviors was proposed.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	iv
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	3
2.1. CONCEITOS FUNDAMENTAIS .....	3
2.2. DIAMAGNETISMO .....	5
2.3. PARAMAGNETISMO.....	6
2.4. MAGNETISMO COLETIVO .....	7
2.5. SUPERPARAMAGNETISMO.....	12
2.6. SPINTRÔNICA.....	13
2.7. EFEITO COMUTAÇÃO RESISTIVA.....	14
3. ESTADO DA ARTE.....	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS .....	37
4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS EM PÓ .....	37
4.2 PREPARAÇÃO DOS ALVOS PARA SPUTTERING E DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS .....	39
4.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X .....	40
4.4 MAGNETOMETRIA .....	41
4.5 EFEITO DE COMUTAÇÃO RESISTIVA .....	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	44
5.1 AMOSTRAS EM PÓ.....	44
5.2 FILMES FINOS .....	51
6. CONCLUSÕES .....	61
7. REFERÊNCIAS.....	62

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.2 – Dependência da suscetibilidade magnética com a temperatura em um diamagneto. [Getzlaff, 2008].....	6
Figura 2.3 – Gráfico esquemático do inverso da suscetibilidade em função da temperatura no paramagnetismo de Langevin e de Pauli. [Getzlaff, 2008].....	7
Figura 2.4 – Comportamento do inverso da suscetibilidade em função da temperatura mostrando a temperatura crítica ( $T^*$ ) e a constante de Curie-Weiss ( $\theta$ ) para os comportamentos antiferro, ferri e ferromagnéticos. [Getzlaff, 2008].....	8
Figura 2.4.1.1 – Processo de magnetização em um ferromagneto. [Cullity, 2009].....	10
Figura 2.4.1.2 – Ordenamento ferromagnético em $0 < T < T_C$ . [Nolting, 2009].....	11
Figura 2.4.1.3 – Ordenamento ferromagnético em $T = 0$ K. [Nolting, 2009].....	11
Figura 2.4.2 – Ordenamento ferrimagnético em $T = 0$ K. [Nolting, 2009].....	11
Figura 2.4.3 – Ordenamento antiferromagnético em $T = 0$ K. [Nolting, 2009].....	12
Figura 2.5 – (a) Curva de magnetização versus campo magnético em um superparamagneto; (b) Probabilidade de girar o momento magnético de uma partícula monodomínio. [Guimarães, 2009].....	13
Figura 2.6 – Configurações das estruturas GMR: (a) configuração CIP, na qual a corrente flui paralelamente às multicamadas e (b) configuração CPP, na qual a corrente flui perpendicularmente às multicamadas. F representa as camadas ferromagnéticas, e N a camada não magnética. [Zutic <i>et al.</i> , 2004].....	14
Figura 2.7.1 – Geometrias do tipo capacitor (a) e planar (b) dos dispositivos de comutação resisitiva. [Waser, 2007].....	15
Figura 2.7.2 – Comportamentos unipolar (a) e bipolar (b) do efeito de comutação resisitiva. CC representa a corrente de corte usada para a proteção do dispositivo. [Waser, 2007].....	16
Figura 3.1 – Curvas de magnetometria SQUID para um filme de Co:ZnO codopado com Al. Em (a) são mostradas curvas $M(H)$ medidas em 5 e 300 K, em (b) é mostrada uma ampliação da curva $M(H)$ na região de baixo campo e em (c) é mostrada a curva $M(T)$ medida nos modos ZFC-FC. [Ney <i>et al.</i> , 2010].....	18
Figura 3.2 – Curvas $M(H)$ para os filmes finos de $Zn_{1-x}Co_xO$ ( $x = 0.02, 0.05$ e $0.10$ ) e o pó $Zn_{0,98}Co_{0,02}O$ . Em (a) é mostrado o momento magnético médio por átomo de Co e em (b) a magnetização por unidade de volume. [Wei <i>et al.</i> , 2009].....	20

Figura 3.3 – Curvas M(H) do SQUID para o filme fino $Zn_{0,9}Co_{0,1}O$ em 5 e 300 K, incluindo o ajuste com as funções de Brillouin para $L = 3$ (linha pontilhada) e $L = 1,07$ (linha contínua). Inserido: curvas M(T) nos modos ZFC-FC. [Ney <i>et al.</i> , 2008] .....	21
Figura 3.4 – (a) Curvas M(H) para os filmes $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$ crescidos em 400 e 500 °C. Inserido: ampliação das curvas na região de campo zero. (b) Curvas ZFC-FC para os filmes crescidos em 400 e 500 °C. Inserido: magnetização ZFC vs. $\mu_0H/T$ para a amostra crescida em 400 °C. [Opel <i>et al.</i> , 2008] .....	23
Figura 3.5 – Curvas M(H) em (a) 300 K e (b) 10 K para filmes de $Zn_{0,98}Mn_{0,02}O$ depositados em temperatura ambiente e em 600 °C nomeados como ZMO(RT) e ZMO(600), respectivamente. [Mukherjee <i>et al.</i> , 2010] .....	25
Figura 3.6 – Curvas ZFC-FC da amostra $Zn_{0,9}Fe_{0,1}O$ para o campo aplicado de (a) 100 Oe, (b) 1000 Oe, (c) 1500 Oe e (d) 5000 Oe. [Karmakar <i>et al.</i> , 2007] .....	27
Figura 3.7 – Relaxação magnética termorremanente após resfriamento da amostra sob um campo magnético de 1000 Oe. [Karmakar <i>et al.</i> , 2007] .....	27
Figura 3.8 – (a) Curvas M(H) para as amostras de ZnO dopadas com 2% de Cr, Mn, Fe, Co ou Ni, e inserido (i) observa-se uma ampliação dessas curvas em baixo campo. As magnetizações de saturação ( $M_s$ ) e remanente ( $M_r$ ) são mostradas para as amostras $Zn_{0,98}Mn_{0,02}O$ (b) e $Zn_{0,95}Mn_{0,05}O$ (c). [Anghel <i>et al.</i> , 2010] .....	29
Figura 3.9 – Difração de raios X do filme $ZnFe_2O_4$ depositado sobre substrato de Pt. O gráfico inserido mostra um esquema do design do dispositivo construído. [Hu <i>et al.</i> , 2012] .....	30
Figura 3.10 – Comportamentos de comutação resistiva do dispositivo Ag/ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Pt: (a) bipolar e (b) unipolar. [Hu <i>et al.</i> , 2012] .....	31
Figura 3.11 – Transição do comportamento bipolar para o unipolar no dispositivo Ag/ZnO/Pt induzida pelo aumento da corrente de corte. [Lee <i>et al.</i> , 2010] .....	32
Figura 3.12 – Padrão da difração de raios X do dispositivo Ag/ZnO/Pt crescido via deposição sputtering. [Lee <i>et al.</i> , 2010] .....	32
Figura 3.13 – Comportamentos de comutação resistiva: (a) comportamento unipolar devido à deposição sobre um substrato de Pt, e (b) comportamento bipolar devido ao substrato de Si. [Peng <i>et al.</i> , 2010] .....	34
Figura 3.14 – Microscopia ótica revelando linhas horizontais que representam os filamentos ligando o cátodo ao ânodo. A imagem à direita mostra bolhas criadas no ânodo devido à saída de oxigênio. [Waser <i>et al.</i> , 2006] .....	35

Figura 3.15 – Mapa de condutividade da superfície do monocristal SrTiO <sub>3</sub> gerado por um microscópio de força atômica equipado com uma ponta condutora. Os pontos brilhantes representam os diversos filamentos bipolar criados. [Waser <i>et al.</i> , 2006].....	35
Figura 3.16 – Microscopia eletrônica de transmissão do dispositivo Ag/SiO <sub>2</sub> /Pt mostrando a formação dos filamentos devido à migração catiônica. (a) Dispositivo virgem; (b), (d), (h) e (j) Processos SET; (c), (e), (i) e (k) Processos RESET; (f) e (g) Ilustração esquemática da migração dos cátions. [Yang <i>et al.</i> , 2012] .....	36
Figura 4.1.1 – Processo de obtenção dos pós de ZnO .....	37
Figura 4.1.2 – Processo de obtenção dos pós de ZnO dopado com 1% de Mn.....	38
Figura 4.1.3 – Processo de obtenção dos pós de ZnO dopado com 1% de Fe .....	38
Figura 4.1.4 – Processo de obtenção dos pós de ZnO dopado com 1% de Co .....	38
Figura 4.2 – Os três tipos de alvos sputtering criados pelo processo <i>hot press</i> com diâmetro de 2".....	39
Figura 4.3 - Difratômetro Rigaku RINT 2000/PC, no qual: <b>A</b> é o tubo de raios X, <b>B</b> é a base giratória onde fica a amostra e <b>C</b> é o detector .....	41
Figura 4.4.1 – Magnetômetro SQUID da Quantum Design, modelo MPMS-XL de 7 Teslas .....	42
Figura 4.4.2 – Esquema de um SQUID com duas junções Josephson .....	43
Figura 5.1.1 – Medidas de difratometria de raios X das amostras em pó .....	45
Figura 5.1.2.1 – Medidas de M(H) em 2 e 300 K do Zn <sub>0,99</sub> Mn <sub>0,01</sub> O.....	46
Figura 5.1.2.2 – Medidas de M(H) em 2 e 300 K do Zn <sub>0,99</sub> Co <sub>0,01</sub> O. Inserido: ampliação da curva em 300 K.....	46
Figura 5.1.2.3 – Medidas de M(T) da amostra Zn <sub>0,99</sub> Mn <sub>0,01</sub> O sob um campo DC de 1000 Oe. Inserido: gráfico $\chi_{DC}^{-1}(T)$ obtido da curva FC.....	48
Figura 5.1.2.4 – Medidas de M(T) da amostra Zn <sub>0,99</sub> Co <sub>0,01</sub> O sob um campo DC de 1000 Oe. Inserido: gráfico $\chi_{DC}^{-1}(T)$ obtido da curva FC.....	48
Figura 5.1.2.5 – Medidas de M(H) em 2 e 300 K do Zn <sub>0,99</sub> Fe <sub>0,01</sub> O.....	49
Figura 5.1.2.6 – Medidas de M(T) da amostra Zn <sub>0,99</sub> Fe <sub>0,01</sub> O sob um campo DC de 1000 Oe, mostrando as temperaturas de bloqueio ( $T_B \sim 15$ K) e irreversibilidade ( $T_{irr} \sim 10$ K). Inserido: gráfico de $\chi_{DC}^{-1}(T)$ obtido da curva FC.....	50
Figura 5.2.1.1 – Difração de raios X de alta resolução do filme fino Zn <sub>0,9</sub> Co <sub>0,1</sub> O.....	51
Figura 5.2.1.2 – Microscopia eletrônica de varredura do filme fino de ZnO dopado com 10% de Co. ....	52

Figura 5.2.2.1 – Testes unipolar realizados na amostra A. (a) Primeiro processo de formação dos filamentos. (b) Tentativas de provocar o RESET aumentando a corrente de corte (CC). As curvas verde e rosa mostram os processos RESET e SET, respectivamente. ....	53
Figura 5.2.2.2 – Curva preta mostra a segunda tentativa de provocar o processo RESET, variando a tensão de 0 até 60 V com CC = 20 mA. As curvas azul e vermelha mostram a varredura até 60 e 80 V, respectivamente. O gráfico inserido mostra uma ampliação das curvas. ....	54
Figura 5.2.2.3 – Primeiro ciclo bipolar na sequência 0 V → 45 V → desliga → 45 V → -25 V → desliga → -25 V → 0 V. O gráfico inserido mostra o processo RESET em tensões negativas.....	56
Figura 5.2.2.4 – Ciclos bipolar usando a amostra B. (a) Mostra uma ampliação das curvas na região de baixa tensões e (b) mostra uma ampliação na região de tensões negativas mostrando os RESETs. ....	57
Figura 5.2.2.5 – Testes para verificar o caráter construtivo e destrutivo das tensões positiva e negativa, respectivamente. As descrições são dadas no texto. ....	60

## 1 – INTRODUÇÃO

Atualmente há um grande interesse da comunidade científica em pesquisas relacionadas à manipulação de forma não volátil do estado resistivo dos materiais, de modo que dispositivos como memórias e sensores mais eficientes podem ser projetados. Dentro dessa linha de pesquisa, uma das aplicações mais nobres são as chamadas memórias RAM não voláteis, as quais baseiam-se principalmente na ideia de que os dados armazenados não são perdidos após o desligamento da energia, como também permitem uma maior velocidade de processamento, menor consumo de energia, miniaturização de sua arquitetura, entre outros. Dessa forma, esse conceito de alteração quantizada do estado resistivo dos materiais representa uma nova era da eletrônica atual. Existem várias propostas para a construção de dispositivos dessa linha de pesquisa, as quais exploram as propriedades intrínsecas dos materiais como, principalmente, suas propriedades magnéticas e elétricas.

As propriedades magnéticas para esse tipo de aplicação são estudadas na área de pesquisa denominada Spintrônica, na qual além da corrente elétrica, o spin do elétron também é manipulado durante a escrita, leitura e detecção da informação. Atualmente há um grande interesse em Spintrônica com semicondutores pela possibilidade de unir as características destes, as quais já são bem conhecidas e utilizadas, com as dos materiais magnéticos (controle da corrente por manipulação de spin, não volatilidade, etc), originando os chamados semicondutores com magnetismo diluído (DMS). Inicialmente, dois compostos intensivamente estudados para sistemas DMS foram o GaMnAs [Ohno *et al.*, 1996; Ando *et al.*, 1998; Beschoten *et al.*, 1999; Grandidier *et al.*, 2000; Sadowski *et al.*, 2001; Potashnik *et al.*, 2001; Schott *et al.*, 2001] e o InMnAs [Munekata *et al.*, 1989; Munekata *et al.*, 1993; Soo *et al.*, 1996; Koshihara *et al.*, 1997; Akai, 1998; Oiwa *et al.*, 2001], entretanto, suas temperaturas de Curie ( $T_c$ ) mais altas reportadas estão em torno de 110 K [Ohno, 1998; Ohno, 2000] e 35 K [Ohno, 2000; Ohno *et al.*, 2002], respectivamente. Assim, desde então há muitas pesquisas em busca de novos materiais DMS que possuam temperaturas de Curie ao menos igual à temperatura ambiente para que tenham uma maior aplicabilidade prática. Um material bastante promissor e muito estudado é o ZnO dopado com metais de transição [Ozgur *et al.*, 2005]. Entretanto, há um grande debate na literatura sobre esse material, onde vários trabalhos atribuem o seu ferromagnetismo a fenômenos intrínsecos [Kittilstved *et al.*, 2006; Coey *et al.*, 2005; Ramachandran *et al.*, 2004; Yan *et al.*, 2004; Venkatesan *et al.*,

2004; Martinez *et al.*, 2005; Wei *et al.*, 2009], enquanto que outros atribuem a fenômenos extrínsecos [Park *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2002; Liu *et al.*, 2008] e outros ainda reportam a ausência de tal propriedade nesse material à temperatura ambiente (300 K) [Norton *et al.*, 2003; Yin *et al.*, 2006; Ney *et al.*, 2008; Bouloudenine *et al.*, 2005; Hong, 2005; Lawes *et al.*, 2005]. Por causa dessas controversas, muitos trabalhos que alegam ferromagnetismo intrínseco a 300 K no ZnO dopado com metais de transição não são universalmente aceitos. O problema de um ferromagneto extrínseco é que não se conhece bem quais as limitações para seu uso na Spintrônica, como por exemplo, se ele poderia ser um injetor de spin efetivo [Zutic *et al.*, 2004]. Portanto, a origem do ferromagnetismo nos DMS deve ser bem compreendida para que as aplicações sejam cada vez mais eficientes. Dessa forma, várias questões em aberto sobre o ZnO dopado com metais de transição precisam ser esclarecidas, como por exemplo: por que, em alguns casos, a temperatura de Curie não depende da concentração do elemento magnético?; por que dopagens com elementos não magnéticos resultam em amostras com forte ferromagnetismo?; por que em alguns casos o bulk não é magnético, enquanto que o filme fino com a mesma composição é magnético?; por que o momento magnético por cátion pode exceder o valor limite estabelecido pelas regras de Hund?; o ferromagnetismo é originado por clusters, vacâncias de oxigênio, distorções na rede, buracos na banda de valência, inserção de pólarons magnéticos ou é intrinsecamente devido à dopagem?; como as condições de crescimento das amostras influenciam no magnetismo?; etc [Chambers, 2006; Cui, 2006; Sati *et al.*, 2007; Xu *et al.*, 2008; Sato, 2002; Petit *et al.*, 2006; Hu *et al.*, 2006; Patterson, 2006; Song *et al.*, 2006; Behan *et al.*, 2008; Hong *et al.*, 2005; Coey, 2005; Mofor *et al.*, 2005; Risbud *et al.*, 2003; García *et al.*, 2007].

Já em relação às propriedades elétricas, existem alguns efeitos que podem ser explorados nessa área de manipulação não volátil do estado resistivo dos materiais, entretanto, devido à sua eficiência, baixo custo e simplicidade, o efeito “comutação resistiva” está atraindo muito interesse. Esse efeito possui dois tipos de comportamentos denominados bipolar e unipolar, e é caracterizado pela mudança da resistência elétrica de um material induzida por uma tensão elétrica externa aplicada. É bem conhecido que em algumas amostras o comportamento bipolar pode ser transformado no unipolar, no entanto, a maioria dos grupos de pesquisa não fornecem investigações adicionais para assegurar qual(is) o(s) tipo(s) de comportamento(s) está(ão) presente(s) nas amostras. Esse tipo de investigação é muito importante para esclarecer essa questão em aberto

referente à razão pela qual somente algumas amostras são capazes de apresentar ambos os comportamentos. Além disso, essa investigação também é muito importante do ponto de vista das aplicações, já que toda a arquitetura e o processo de funcionamento dos dispositivos dependem do tipo de comportamento apresentado pelas amostras.

Dessa forma, visando contribuir para uma melhor compreensão sobre o magnetismo no ZnO dopado com metais de transição, apresentamos neste trabalho, um estudo sobre as propriedades magnéticas e estruturais de pós de ZnO dopado com Mn, Fe e Co. Além disso, fornecemos uma investigação detalhada sobre o efeito de comutação resistiva usando dispositivos baseados em filmes finos de Zn<sub>0,9</sub>Co<sub>0,1</sub>O para tentar elucidar a questão em aberto sobre esse efeito mencionada acima.

## 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 – CONCEITOS FUNDAMENTAIS

As propriedades magnéticas dos materiais surgem predominantemente devido aos elétrons dos átomos, os quais têm momentos magnéticos ( $\mu$ ) graças aos seus movimentos. O núcleo também tem um momento magnético, mas ele é insignificante comparado ao dos elétrons e, dessa forma, quase não contribui para as propriedades magnéticas. Existem dois tipos de movimentos eletrônicos, orbital e de spin, e a cada um deles tem um momento magnético associado. O movimento orbital de um elétron ao redor do núcleo pode ser comparado a uma corrente passando por uma espira sem resistência, ambos são equivalentes a uma circulação de carga. Para calcular o momento magnético orbital devemos conhecer o tamanho e a forma da órbita, além da velocidade do elétron. Seu valor, para a primeira órbita de Bohr ( $n = 1$ ), é dado por:

$$_{orbital} = \frac{eh}{4\pi mc} (cgs) \quad ou \quad = \frac{eh}{4\pi m} (SI) \quad (1)$$

onde  $e$  é a carga do elétron,  $h$  é a constante de Planck,  $m$  é a massa do elétron e  $c$  é a velocidade da luz. O spin do elétron foi postulado em 1925 a fim de explicar certas características do espectro ótico de gases quentes, particularmente gases sujeitos a um campo magnético (efeito Zeeman), e mais tarde foi confirmado teoricamente. O spin é uma propriedade universal dos elétrons em todos os estados da matéria em qualquer temperatura. O elétron se comporta como se girasse ao redor do seu próprio eixo, e

desse movimento surge o momento magnético de spin. Tanto experimentalmente como teoricamente, foi encontrado que o momento magnético devido ao spin do elétron é exatamente igual ao orbital na primeira órbita de Bohr. Dessa forma, eles representam uma quantidade fundamental e receberam um símbolo especial,  $\mu_B$ , chamado de magnéton de Bohr, dado por:

$$\begin{aligned}\mu_B &= \frac{eh}{4\pi mc} = 0,927 \times 10^{-20} \text{ erg/Oe (cgs)} \\ &= \frac{eh}{4\pi m} = 9,27 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2 \text{ (SI)}.\end{aligned}\quad (2)$$

Ele é uma unidade natural do momento magnético, da mesma forma como  $e$  é uma unidade natural da carga elétrica. O momento magnético associado com cada tipo de movimento é representado por um vetor paralelo ao eixo do spin e normal ao plano da órbita. Dessa forma, o momento magnético atômico é o vetor soma de todos os momentos eletrônicos, e assim surgem duas possibilidades:

- 1) Os momentos magnéticos de todos os elétrons são orientados de modo que eles se anulam, e o átomo não tem um momento magnético líquido. Essa condição leva ao diamagnetismo;
- 2) O cancelamento dos momentos eletrônicos é somente parcial e o átomo apresenta um momento líquido. Tal átomo é frequentemente chamado de átomo magnético, e substâncias compostas por átomos desse tipo são para-, ferro-, antiferro- ou ferrimagnéticas [Cullity, 2009].

A magnetização  $M$  de um corpo é dada pelo seu momento magnético total dividido por seu volume, uma quantidade que é numericamente equivalente a

$$M = n\mu \quad (3)$$

na qual  $n$  é o número de momentos magnéticos por unidade de volume. Da mesma forma, a magnetização também pode ser dada em função da massa, do número de mols e do número de átomos magnéticos. Dessa forma, percebe-se que no vácuo não há magnetização, já que não existe matéria para ser magnetizada.

A medida da resposta magnética de um meio sob a ação de um campo magnético externo de intensidade  $H$  é dada por sua suscetibilidade magnética ( $\chi$ ). A suscetibilidade magnética é adimensional e é dada por

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (4)$$

ou, em forma diferencial, por  $\partial M / \partial H$ .

A influência de um campo magnético sobre um meio material induz, neste, um campo magnético interno chamado de indução magnética ( $B$ ), o qual é dado por

$$B = H + 4\pi M \text{ (cgs)} \quad \text{ou} \quad = \mu_0(H + M) \text{ (SI)} \quad (5)$$

onde  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética do vácuo. Portanto, existem duas contribuições para a indução magnética em um meio material: uma que surge do campo magnético externo aplicado ( $H$ ) e outra que depende da magnetização do meio ( $M$ ).

A resposta magnética de um meio pode também ser medida por sua permeabilidade magnética, a qual é denotada por  $\mu$  (mesma letra usada para o momento magnético) e dada por

$$\mu = \frac{B}{H}. \quad (6)$$

A permeabilidade magnética de um material não é, em geral, uma constante, mas depende do valor do campo  $H$ . Em um meio anisotrópico,  $\mu$  e também  $\chi$  dependem da direção do campo aplicado e são tensores de segunda ordem. Podemos definir a permeabilidade magnética relativa  $\mu_r$  de um meio, em termos da permeabilidade magnética do vácuo  $\mu_0$  como sendo:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}. \quad (7)$$

De acordo com as Eqs. (4) e (6), a permeabilidade magnética relativa está relacionada com a suscetibilidade da seguinte maneira:

$$\mu_r = 1 + \chi. \quad (8)$$

A permeabilidade relativa no SI é numericamente igual à permeabilidade no cgs. Da Eq. (5), obtemos  $\mu_r = 1 + 4\pi\chi$  (cgs), e, portanto, a suscetibilidade no SI é um número  $4\pi$  vezes maior do que no cgs.

Portanto, de acordo com a resposta magnética a um campo externo aplicado, os materiais podem ser classificados, basicamente, em: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos, ferrimagnéticos e superparamagnéticos [Guimarães, 2009].

## 2.2 – DIAMAGNETISMO

O diamagnetismo é puramente um efeito de indução magnética. Um campo magnético externo induz dipolos magnéticos, os quais são orientados antiparalelamente com respeito ao campo excitante devido às leis de Lenz. Dessa forma, a suscetibilidade

diamagnética é negativa ( $\chi^{dia} < 0$ ) e, de acordo com a teoria quântica, ela é constante e independe da temperatura, como mostrado na Figura 2.2:

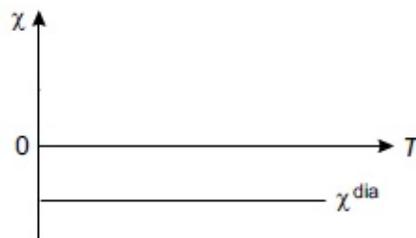


Figura 2.2 – Dependência da suscetibilidade magnética com a temperatura em um diamagneto [Getzlaff, 2008].

O diamagnetismo é uma propriedade de todos os materiais, entretanto, por ser fraco, ele somente é relevante na ausência dos outros comportamentos magnéticos. Alguns exemplos de materiais diamagnéticos são:

- quase todas as substâncias orgânicas;
- metais como Bi, Zn e Hg;
- supercondutores abaixo da temperatura crítica. Esses materiais são diamagnetos ideais, ou seja,  $\chi^{dia} = -1$  (efeito Meissner-Ochsenfeld) [Getzlaff, 2008].

### 2.3 – PARAMAGNETISMO

A suscetibilidade paramagnética tem, normalmente, dois comportamentos:

- 1) É positiva e depende da temperatura (paramagnetismo de Langevin):  $\chi^{para} > 0$  e  $\chi^{para} = f(T)$ ;
- 2) É positiva e quase não depende da temperatura (paramagnetismo de Pauli):  $\chi^{para} \approx cte > 0$ .

O requerimento essencial para o surgimento do paramagnetismo é a existência de dipolos magnéticos permanentes, os quais se orientam na direção de um campo magnético externo aplicado. Essa orientação é dificultada pelas flutuações térmicas, ou seja, há uma disputa entre o campo magnético que tende a alinhar os spins, e a energia térmica que tende a quebrar esse alinhamento. Dessa forma, existem dois tipos de paramagnetismo dependendo de se os momentos magnéticos permanentes são localizados ou itinerantes:

- 1) **Momentos localizados** – Os momentos se originam devido aos elétrons desemparelhados em camadas eletrônicas internas, ou seja, camadas parcialmente preenchidas. Ex.: metais de transição (camada 3d), terras raras (4f) e actínídeos (5f).

O paramagnetismo desses materiais é conhecido como paramagnetismo de Langevin, no qual a suscetibilidade é positiva, depende da temperatura e obedece à lei de Curie dada por

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (9)$$

onde  $C$  é a constante de Curie.

- 2) **Momentos itinerantes** – Os elétrons quase livres na banda de condução carregam um momento magnético permanente de um magnéton de Bohr ( $1 \mu_B$ ) cada. Nesse caso temos o paramagnetismo de Pauli, no qual a suscetibilidade, em uma primeira aproximação, é independente da temperatura (devido ao princípio de Pauli).

Esquemáticamente os dois tipos de paramagnetismo são mostrados na Figura 2.3 (geralmente  $\chi^{Langevin} \gg \chi^{Pauli}$ ) [Nolting, 2009].

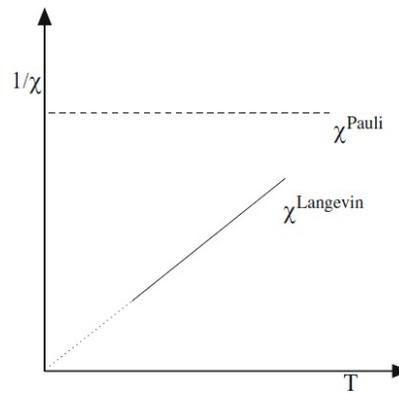


Figura 2.3 – Gráfico esquemático do inverso da suscetibilidade em função da temperatura no paramagnetismo de Langevin e de Pauli [Getzlaff, 2008].

## 2.4 – MAGNETISMO COLETIVO

Existem basicamente três tipos de magnetismo coletivo: ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferromagnetismo. O magnetismo coletivo é o resultado de uma interação entre os dipolos magnéticos permanentes, chamada interação de troca, a qual

somente pode ser explicada através da mecânica quântica. Essa interação, responsável pela ordem magnética, pode ser de curto alcance (interação de troca direta) ou de longo alcance (interação de troca indireta). Da mesma forma que no paramagnetismo, os momentos magnéticos no magnetismo coletivo podem ser localizados ou itinerantes. Entretanto, nesse tipo de magnetismo, a suscetibilidade geralmente tem uma complicada dependência com o campo magnético aplicado, com a temperatura e com a rota de preparação da amostra, ou seja,  $\chi^{coletiva} = f(T, H, rota)$ . Para materiais que apresentam magnetismo coletivo, existe uma temperatura crítica ( $T^*$ ) que, abaixo da qual, ocorre um ordenamento espontâneo, ou seja, os dipolos magnéticos se orientam sem a necessidade da aplicação de um campo magnético externo [Getzlaff, 2008].

No entanto, acima dessa temperatura crítica ocorre a transição para um estado paramagnético e a suscetibilidade coletiva segue a lei de Curie-Weiss dada por:

$$\chi^{coletiva} = \frac{C}{T - \theta} \quad (10)$$

onde  $\theta$  é a constante de Curie-Weiss e tem dimensões de temperatura. Essa constante  $\theta$  está relacionada com a intensidade da interação entre os momentos magnéticos, e seu sinal depende se a interação tende a orientar os momentos adjacentes paralelamente ou antiparalelamente uns aos outros. De acordo com a Eq. 10, a interação tende a orientar os momentos paralelamente para  $\theta > 0$  e antiparalelamente para  $\theta < 0$ . Para  $\theta = 0$  os momentos são independentes uns dos outros e tem-se o paramagnetismo de Langevin que obedece à lei de Curie. A Figura 2.4 mostra o comportamento do inverso da suscetibilidade coletiva em função da temperatura. Para os comportamentos ferro e ferrimagnéticos  $T^* \cong \theta$  e é chamada temperatura de Curie ( $T_C$ ), e para o comportamento antiferromagnético  $T^* \cong |\theta|$  e é chamada temperatura de Néel ( $T_N$ ) [Cullity, 2009].

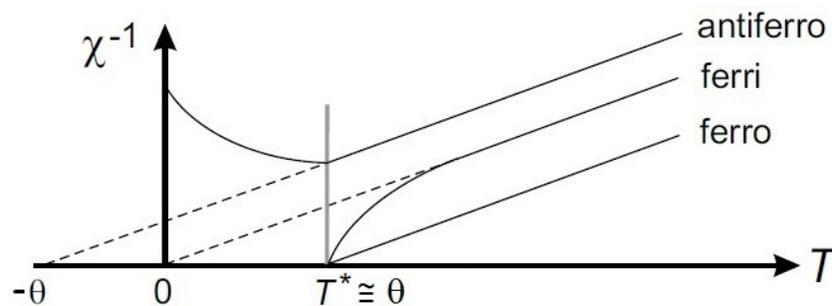


Figura 2.4 – Comportamento do inverso da suscetibilidade em função da temperatura mostrando a temperatura crítica ( $T^*$ ) e a constante de Curie-Weiss ( $\theta$ ) para os comportamentos antiferro, ferri e ferromagnéticos [Getzlaff, 2008].

### 2.4.1 – FERROMAGNETISMO

Na ausência de um campo magnético externo, um material ferromagnético é dividido internamente em pequenas regiões chamadas domínios magnéticos. Em cada domínio todos os momentos magnéticos estão ordenados paralelamente uns aos outros, de modo que se atinge uma magnetização de saturação em cada um deles. Entretanto, geralmente as direções das magnetizações dos vários domínios acabam se anulando, e a amostra como um todo não possui uma magnetização líquida. Quando um campo magnético é aplicado sobre um material ferromagnético, ocorre a conversão de um estado multidomínio para um estado monodomínio, no qual todos os momentos estão orientados paralelamente ao campo externo e o material adquire uma magnetização líquida (magnetização de saturação do material). Esse é o processo de magnetização e está ilustrado esquematicamente na Figura 2.4.1.1. As linhas pontilhadas na Figura 2.4.1.1(a) encerram uma porção de um cristal, no qual existem dois domínios magnéticos separados por uma linha contínua chamada parede de domínio. Os dois domínios estão magnetizados espontaneamente em direções opostas, de modo que a magnetização líquida dessa porção do cristal é zero. Na Figura 2.4.1.1(b), um campo externo  $H$  é aplicado causando um crescimento do domínio superior sobre o domínio inferior e, conseqüentemente, um movimento da parede de domínio na direção dessa expansão. Devido a esse movimento a porção do cristal adquire uma magnetização líquida. A expansão continua até que todos os momentos rotacionam e se alinham paralelamente ao campo externo. Nessa situação, não há mais parede de domínio e a porção do cristal possui apenas um único domínio magnético (monodomínio), o qual se encontra magneticamente saturado (Figs. 2.4.1.1(c)-(d)).

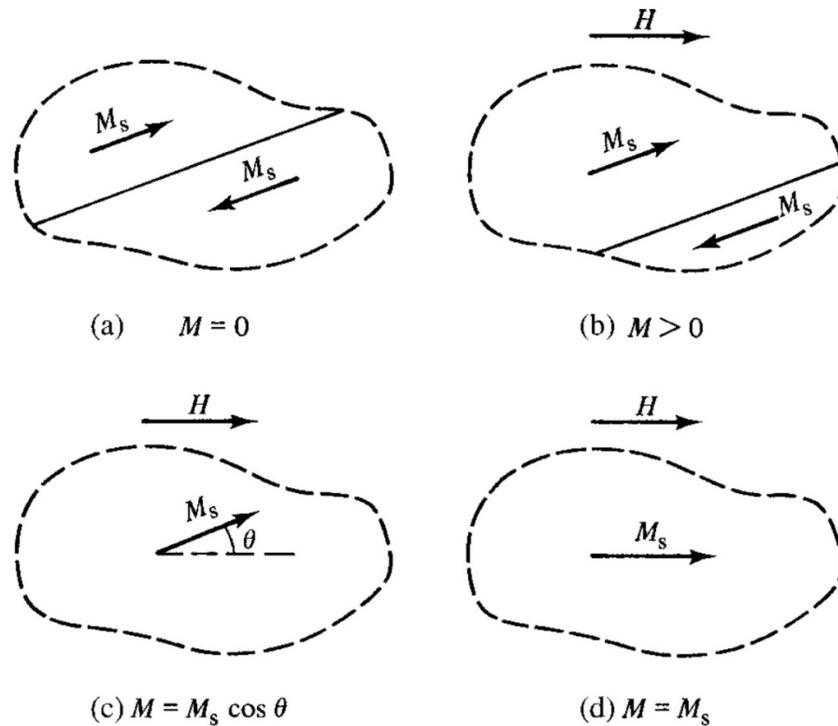


Figura 2.4.1.1 – Processo de magnetização em um ferromagneto. [Cullity, 2009]

Durante esse processo, pode-se realizar a medida da magnetização em função do campo magnético aplicado. Essa medida, para um material ferromagnético, é chamada de curva de histerese, e é caracterizada pelas propriedades de saturação, remanência e coercividade. Na saturação (Fig. 2.4.1.1(d)), a magnetização atinge o seu valor máximo e não é mais influenciada com o aumento do campo. A remanência é a magnetização que persiste mesmo após a retirada do campo magnético externo, ou seja, mesmo a campo nulo os momentos interagem e mantêm um certo alinhamento. E a coercividade é o campo externo necessário para desmagnetizar a amostra, ou seja, é um campo aplicado na direção oposta à magnetização remanente a fim de torná-la nula [Cullity, 2009].

Dessa forma, considerando-se uma porção de átomos de um material ferromagnético, os momentos permanentes apresentam uma orientação preferencial em temperaturas entre o zero absoluto (0 K) e a temperatura de Curie, como mostrado esquematicamente pela Figura 2.4.1.2. No zero absoluto, devido à ausência das flutuações térmicas, todos os momentos estão orientados paralelamente uns aos outros (Fig. 2.4.1.3) [Nolting, 2009].



Figura 2.4.1.2 – Ordenamento ferromagnético em  $0 < T < T_c$  [Nolting, 2009].



Figura 2.4.1.3 – Ordenamento ferromagnético em  $T = 0$  K [Nolting, 2009].

## 2.4.2 – FERRIMAGNETISMO

Esse tipo de magnetismo é caracterizado pelo alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos adjacentes. Entretanto, existe uma direção privilegiada, na qual a magnitude dos momentos é maior, o que resulta em uma magnetização líquida. Dessa forma, os materiais ferrimagnéticos possuem comportamento bastante semelhante aos ferromagnéticos, apresentando, inclusive, as propriedades de saturação, remanência e coercividade na curva de magnetização. A Figura 2.4.2 mostra um esquema do ordenamento ferrimagnético ideal, o qual ocorre no zero absoluto. Nesse caso, a rede de átomos pode ser dividida em duas sub-redes com magnetizações antiparalelas, mas de intensidades diferentes [Nolting, 2009].



Figura 2.4.2 – Ordenamento ferrimagnético em  $T = 0$  K [Nolting, 2009].

## 2.4.3 – ANTIFERROMAGNETISMO

Esse tipo de magnetismo também é caracterizado pelo alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos adjacentes, entretanto, não há uma direção privilegiada, ou seja, a magnitude dos momentos é a mesma em qualquer direção. Dessa forma, ele pode ser considerado como um caso especial do ferrimagnetismo, sendo que agora os momentos adjacentes se cancelam. A Figura 2.4.3 mostra um esquema do ordenamento antiferromagnético ideal, ou seja, em 0 K. Observa-se um perfeito cancelamento dos

momentos atômicos, o que acarreta numa magnetização nula. Entretanto, em temperaturas entre o zero absoluto e a temperatura de Néel, esse cancelamento normalmente não é perfeito, e o material apresenta uma magnetização líquida. Contrariamente aos comportamentos ferro e ferrimagnéticos, o antiferromagnetismo não apresenta as propriedades de saturação, remanência e coercividade na curva de magnetização [Nolting, 2009].



Figura 2.4.3 – Ordenamento antiferromagnético em  $T = 0$  K [Nolting, 2009].

## 2.5 – SUPERPARAMAGNETISMO

Este fenômeno é observado em partículas monodomínio. Neste tipo de magnetismo os momentos magnéticos das partículas comportam-se de modo análogo a um sistema paramagnético, com um momento total várias ordens de magnitude maior do que aqueles dos átomos individuais (daí o seu nome). Esse comportamento magnético também é bem descrito pela expressão clássica de Langevin devido à sua grande intensidade. A curva de magnetização é bastante semelhante a do ferro e ferrimagnetismo, entretanto, ela é caracterizada pela ausência de remanência e coercividade (Fig. 2.5(a)). Os momentos de cada uma dessas partículas podem apontar ao longo de diferentes direções, definidas pelo campo cristalino (Fig. 2.5(b)). Entretanto, existe uma probabilidade de girar o momento magnético que é dada por:

$$P = C e^{-\Delta E/k_B T} \quad (11)$$

onde  $C$  é uma constante,  $\Delta E$  é a barreira de energia que separa os dois estados (*up* e *down*) e  $k_B T$  é a energia térmica fornecida. Abaixo de uma certa temperatura (chamada temperatura de bloqueio,  $T_B$ ), as mudanças de direção, devidas à ativação térmica, ocorrem em escalas de tempo mais longas do que o tempo de medida, fazendo os momentos parecerem congelados. Esse tempo para mudar de direção é chamado de tempo de relaxação, e quando ele é menor que o tempo de medida, as partículas se encontram no estado superparamagnético [Guimarães, 2009].

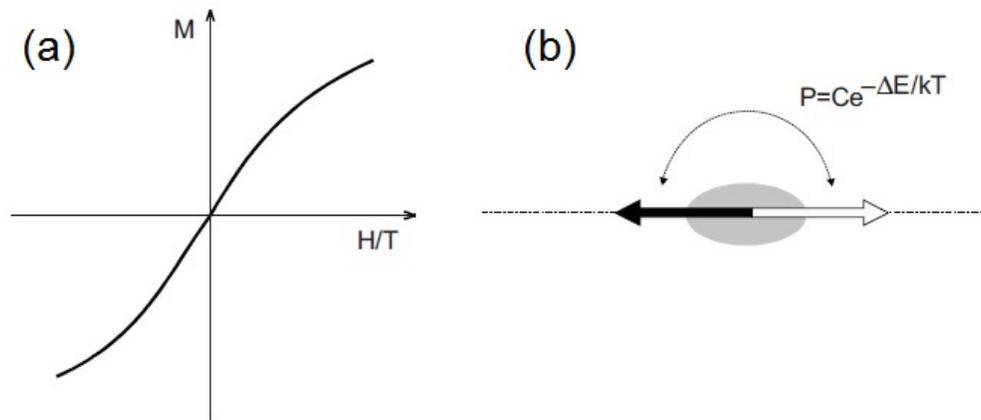


Figura 2.5 – (a) Curva de magnetização versus campo magnético em um superparamagneto; (b) Probabilidade de girar o momento magnético de uma partícula monodomínio [Guimarães, 2009].

## 2.6 – SPINTRÔNICA

A origem da Spintrônica está em pesquisas sobre a influência dos spins na condutividade elétrica de metais ferromagnéticos [Mott, 1936; Fert, 1968; Loegel, 1971; Fert, 1971; Fert, 1976]. Essa influência foi primeiramente proposta por Mott (1936) e, posteriormente, demonstrada através de experimentos e descrita teoricamente [Fert, 1968; Loegel, 1971; Fert, 1971; Fert, 1976]. Existem várias propostas para dispositivos spintrônicos [Zutic *et al.*, 2004; Fert, 2008], dentre elas, com uma maior aplicabilidade prática, destacam-se os dispositivos que apresentam a propriedade de magnetorresistência gigante (GMR) e magnetorresistência de tunelamento (TMR). A GMR, descoberta por volta de 1988 em Orsay [Baibich *et al.*, 1988] e Jülich [Binash *et al.*, 1989], explora a influência dos spins dos elétrons sobre a condutividade elétrica em estruturas de multicamadas, nas quais, camadas condutoras ferromagnéticas e não magnéticas se alternam. As estruturas GMR são classificadas de acordo com a direção do fluxo da corrente com relação à orientação das multicamadas, sendo chamadas CIP quando a corrente é paralela e CPP quando é perpendicular a estas (Fig. 2.6) [Zutic *et al.*, 2004]. Nessas estruturas, quando as camadas magnéticas estão alinhadas ferromagneticamente a resistência elétrica da estrutura é menor do que quando o alinhamento é antiferromagnético. Na prática a principal aplicação dos dispositivos GMR é como sensores magnéticos usando o design conhecido como válvula de spin. Esse design é bastante eficiente para a detecção de campos magnéticos, e suas primeiras aplicações apareceram por volta de 1993 como sensores magnéticos para a indústria automotiva [Fert, 2008]. Em torno de 1997 esses sensores foram aplicados às cabeças

de leitura dos discos rígidos, aonde conduziram a um grande aumento na densidade de informação armazenada [Fert, 2008], saindo da casa de Gbit/po<sup>2</sup> para Tbit/po<sup>2</sup> nos dias de hoje.

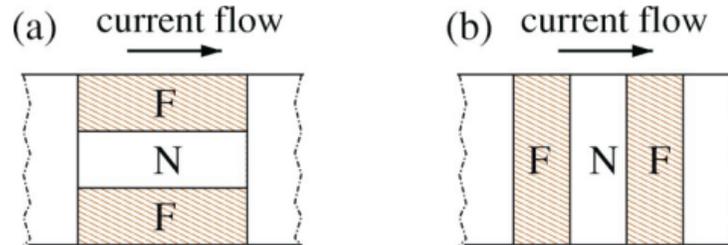


Figura 2.6 – Configurações das estruturas GMR: (a) configuração CIP, na qual a corrente flui paralelamente às multicamadas e (b) configuração CPP, na qual a corrente flui perpendicularmente às multicamadas. F representa as camadas ferromagnéticas, e N a camada não magnética [Zutic *et al.*, 2004].

Os dispositivos TMR são bastante semelhantes aos GMR, entretanto, sua estrutura de multicamadas é um pouco mais complexa e as camadas condutoras ferromagnéticas são separadas por uma fina camada isolante não magnética. Sua estrutura baseia-se na geometria CPP, na qual os elétrons têm uma maior probabilidade de tunelar entre as camadas ferromagnéticas, através da camada isolante, somente quando estas têm seus spins alinhados paralelamente. Dessa forma, devido a essa camada isolante substituindo o condutor não magnético usado na GMR, é possível atingir maiores valores de impedância, o que resulta numa maior razão de magneto-resistência e facilita a distinção entre os estados condutor e isolante criados. Portanto, os dispositivos TMR são mais adequados na área de pesquisa das novas memórias magnéticas não voláteis, e são a base de funcionamento das bem conhecidas MRAM (*Magnetic Random Access Memory*).

## 2.7 – EFEITO COMUTAÇÃO RESISTIVA

O efeito Comutação Resistiva é uma recente área de pesquisa da Física que está atraindo muita atenção da comunidade científica, pois ele permite simplificar e baratear aplicações de grande interesse como memórias resistivas de acesso aleatório (RRAM). Esse efeito é caracterizado por uma súbita mudança da resistência elétrica de um material isolante, induzida por um campo elétrico externo aplicado. Os dispositivos que

exploram esse efeito são construídos nas geometrias do tipo capacitor ou planar, como mostrado na figura 2.7.1.

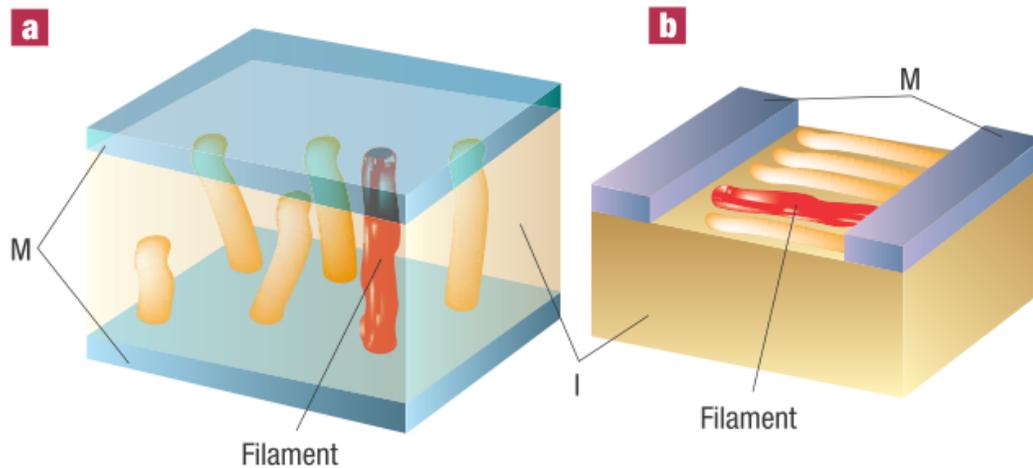


Figura 2.7.1 – Geometrias do tipo capacitor (a) e planar (b) dos dispositivos de comutação resistiva [Waser, 2007].

Existem dois tipos de comportamentos chamados bipolar e unipolar (Figura 2.7.2). No comportamento bipolar o efeito depende da polaridade da tensão elétrica, ou seja, uma polaridade induz a transição para o estado de baixa resistência (SET ou ON), enquanto que a polaridade oposta induz o retorno ao estado de alta resistência (RESET ou OFF). Já no comportamento unipolar, esse efeito não depende da polaridade, ambos os processos SET e RESET podem acontecer em qualquer sinal de tensão (+ e/ou -). Existem muitas tentativas para explicar esse efeito, mas o modelo mais aceito atualmente é o chamado Formação Filamentar [Waser *et al.*, 2007]. Isso acontece porque muitos grupos têm verificado a formação de filamentos metálicos nas amostras com o auxílio de diversos tipos de microscopia [Yang *et al.*, 2012; Yao *et al.*, 2012; Szot *et al.*, 2006; Yasuhara, 2009; Chen *et al.*, 2006; Szot *et al.*, 2007; Rossel *et al.*, 2001; Choi *et al.*, 2005; Szot *et al.*, 2002; Narayan *et al.*, 1978], e também porque esse modelo fornece uma descrição mais razoável sobre o efeito. Nesse modelo é assumido que quando uma tensão elétrica é aplicada aos eletrodos metálicos, dois tipos de migração iônica podem ocorrer para formar os filamentos, dependendo do tipo de amostra e eletrodos.

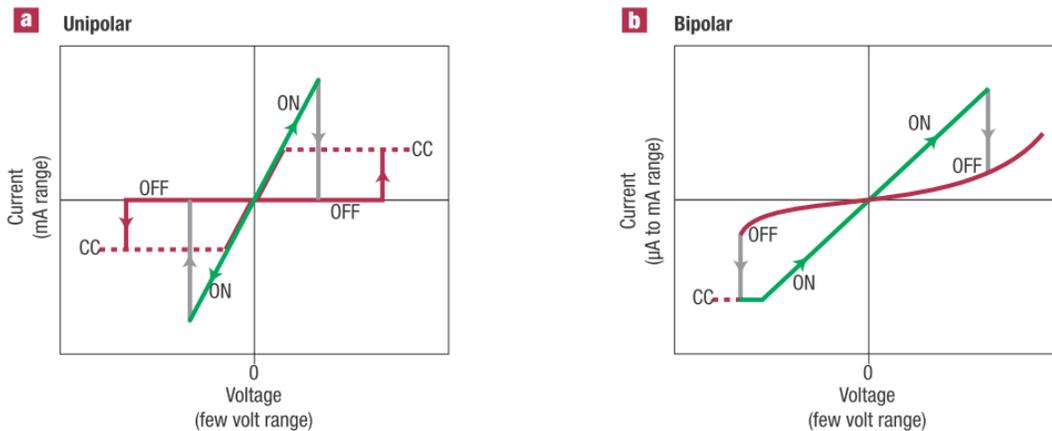


Figura 2.7.2 – Comportamentos unipolar (a) e bipolar (b) do efeito de comutação resistiva. CC representa a corrente de corte usada para a proteção do dispositivo [Waser, 2007].

Um tipo de migração é a catiônica, na qual é necessário que o ânodo seja feito de um material eletroquimicamente ativo (ex.: Ag), a amostra seja um condutor de cátions e o cátodo um material inerte (ex.: Pt). Nesse caso, ao aplicar a tensão elétrica, o ânodo é oxidado (similarmente a uma célula eletroquímica) e seus cátions migram através da amostra e são reduzidos no cátodo (processo de formação). Consequentemente, um filamento metálico é assim formado partindo do cátodo em direção ao ânodo, no entanto o sentido contrário também já foi encontrado [Yang *et al.*, 2012]. Com a inversão da polaridade, esses filamentos são parcialmente destruídos e os cátions retornam para o eletrodo eletroquímico (cátodo agora) e são reduzidos lá. Essa migração de cátions quase sempre origina o comportamento bipolar, embora o comportamento unipolar já tenha sido verificado [Yang *et al.*, 2013].

O outro tipo de migração iônica se refere à migração de ânions, mais comumente verificada com ânions de oxigênio. Nesse caso, a amostra (condutor aniônico) tem o mais importante papel sobre o efeito já que os eletrodos são escolhidos de maneira a evitar a eletrólise. Dessa forma, quando a tensão elétrica é aplicada, os ânions de oxigênio começam a migrar da interface amostra-cátodo em direção ao ânodo (processo de formação), de modo que os cátions e as vacâncias de oxigênio deixados para trás, capturam os elétrons emitidos do cátodo e, assim, um filamento metálico é criado partindo do cátodo em direção ao ânodo. Então, se o comportamento é bipolar, os filamentos serão parcialmente destruídos com a inversão da polaridade da tensão (RESET) já que o oxigênio retornará e reagirá com os filamentos. Entretanto, se o

comportamento é unipolar, o processo RESET é causado pelo efeito Joule que provoca a ruptura dos filamentos.

### 3 – ESTADO DA ARTE

Ney *et al.* (2010) estudaram as propriedades magnéticas de filmes finos de Co:ZnO codopado com Al, com espessura em torno de 100 nm e crescidos através de deposição por laser pulsado sobre substrato de safira. Todas as medidas foram realizadas em um magnetômetro SQUID e são mostradas na Figura 3.1. Esses resultados são apenas da amostra dopada com 6% de Co e codopada com 1% de Al, pois foi a que mostrou um comportamento ferromagnético mais intenso. Está claro da Fig. 3.1(a) que a amostra é predominantemente paramagnética, com uma pequena (correspondendo a no máximo 1% de Co sendo ferromagnético) componente magnética em 300 K. Esse sinal é da ordem de 1  $\mu\text{emu}$  e, dessa forma, é ligeiramente maior do que o limite de detecção estimado do equipamento (0,2-0,4  $\mu\text{emu}$ ) para esse tipo de amostra. Em 5 K, a amostra exibe um comportamento de histerese na curva de M(H) em baixos campos magnéticos como mostrado na Fig. 3.1 (b). A Figura 3.1(c) revela, talvez, um pequeno máximo na curva ZFC e uma clara separação entre as curvas ZFC e FC abaixo de 100 K, em concordância com a histerese magnética encontrada em 5 K. Dessa forma, a magnetometria aponta para um fraco e muito heterogêneo superparamagnetismo (distribuição muito ampla de tamanho e/ou anisotropia dos nanoclusters) ou para um fraco comportamento ferromagnético em baixas temperaturas. Entretanto, uma combinação de espectroscopias de absorção de raios X (XANES, XLD e XMCD) indicam que a origem do comportamento magnético dessa amostra tem um caráter mais extrínseco, tal como impurezas magnéticas ou fases espúrias, ao invés de um fraco ferromagnetismo mediado por elétrons [Ney *et al.*, 2010].

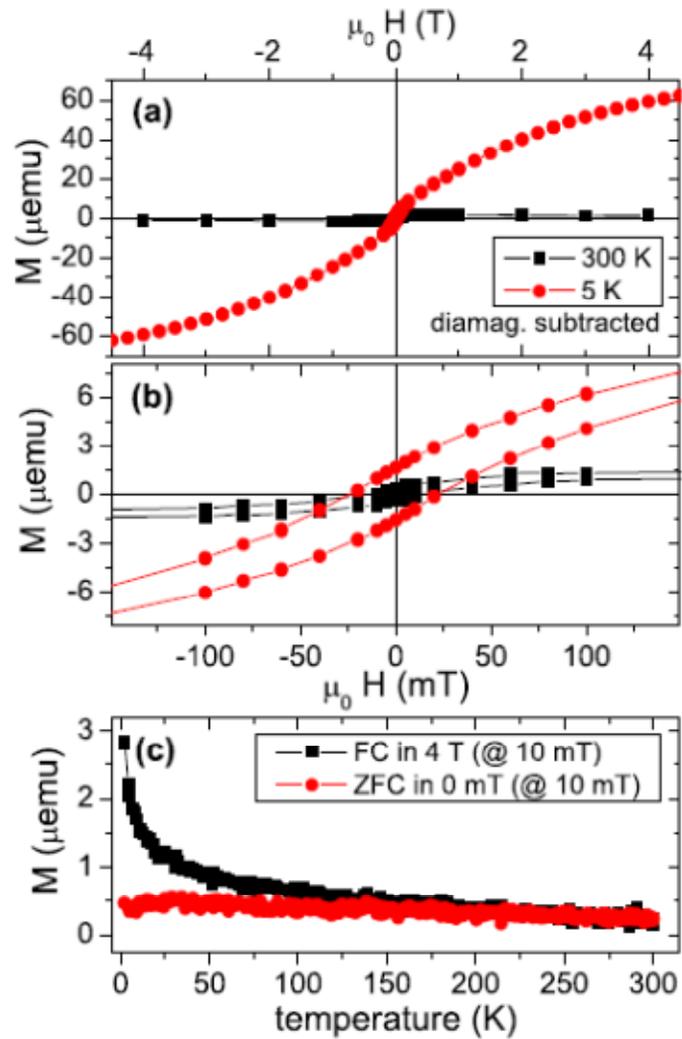


Figura 3.1 – Curvas de magnetometria SQUID para um filme de Co:ZnO codopado com Al. Em (a) são mostradas curvas  $M(H)$  medidas em 5 e 300 K, em (b) é mostrada uma ampliação da curva  $M(H)$  na região de baixo campo e em (c) é mostrada a curva  $M(T)$  medida nos modos ZFC-FC [Ney *et al.*, 2010].

Wei *et al.* (2009) cresceram filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$ , com espessura em torno de 100 nm, sobre substrato de Si (100) através da técnica de deposição por laser pulsado. As medidas de magnetometria SQUID são mostradas na Figura 3.2 por meio das curvas  $M(H)$ , realizadas em temperatura ambiente. Além dos filmes finos nas concentrações de  $x = 0.02, 0.05$  e  $0.10$ , preparou-se também o pó na concentração de  $x = 0.02$ , calcinado a 1473 K em atmosfera ambiente, para comparação. O momento magnético médio por átomo de Co e a magnetização por unidade de volume são mostrados nas Figuras 3.2(a) e 3.2(b), respectivamente. A curva de histerese pode ser claramente observada para todos os filmes dopados, indicando ferromagnetismo em temperatura ambiente. Entretanto, o pó apresenta um comportamento paramagnético nessa temperatura. O momento magnético de saturação ( $M_s$ ) diminui de 0,18 a 0,13 e 0,05  $\mu_B/Co$  com o aumento da concentração de Co de 0,02 a 0,05 e 0,10. No entanto, as curvas de magnetização por unidade de volume mostram o comportamento inverso, o valor de  $M_s$  é em torno de 2,6  $emu/cm^3$  para os filmes  $Zn_{0,9}Co_{0,1}O$  e  $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$  e muito menor (1,2  $emu/cm^3$ ) para o filme  $Zn_{0,98}Co_{0,02}O$ . Esses comportamentos magnéticos foram explicados por meio de medidas de absorção de raios X (EXAFS e XANES), as quais indicam a presença de vacâncias de oxigênio em todos os filmes e de uma fase secundária de clusters de Co nos filmes  $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$  e  $Zn_{0,9}Co_{0,1}O$ . As vacâncias em torno dos átomos de Co surgiram devido a uma distorção local da rede, e foram responsabilizadas pelo ferromagnetismo intrínseco observado. Já os pequenos clusters de Co foram entendidos como superparamagnéticos e, dessa forma, diminuem o momento magnético médio por átomo de Co com o aumento da concentração deste [Wei *et al.*, 2009].

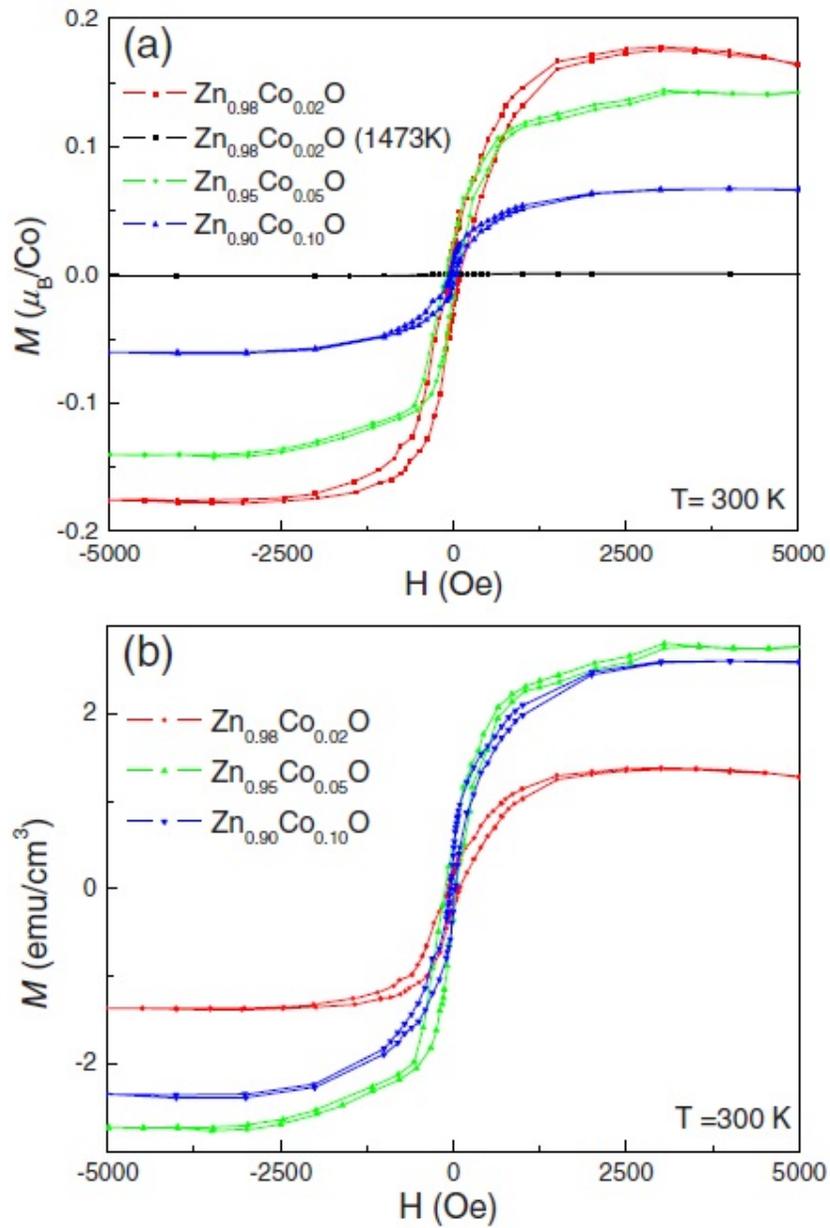


Figura 3.2 – Curvas  $M(H)$  para os filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x = 0.02, 0.05$  e  $0.10$ ) e o pó  $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$ . Em (a) é mostrado o momento magnético médio por átomo de Co e em (b) a magnetização por unidade de volume [Wei *et al.*, 2009].

Ney *et al.* (2008) estudaram as propriedades magnéticas do filme fino  $\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}$  crescido sobre substrato de safira através da técnica de deposição por laser pulsado. As medidas  $M(H)$  da magnetometria SQUID (Figura 3.3) não detectaram nenhuma histerese em temperatura ambiente, e em 5 K pode ser observado um claro comportamento paramagnético. O gráfico inserido na Figura 3.3 mostra o comportamento da magnetização em função da temperatura medido nos modos ZFC-FC, os quais indicam um comportamento puramente paramagnético. Para explicar esse paramagnetismo encontrado na amostra, foram usadas as técnicas de difração de raios X (XLD e XMCD) aliadas à magnetometria SQUID. Dessa forma, concluíram que os átomos de Co no filme  $\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}$  com alta qualidade estrutural se comportam de modo puramente paramagnético e com momento magnético médio próximo ao valor já encontrado de  $4,8 \mu_B$ . Entretanto, o momento efetivo encontrado foi consideravelmente menor do que  $4,8 \mu_B/\text{Co}$  devido à formação de uma configuração antiferromagnética do tipo Co-O-Co. Consequentemente, não foi encontrado nenhum comportamento ferromagnético no filme fino  $\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}$  de alta qualidade [Ney *et al.*, 2008].

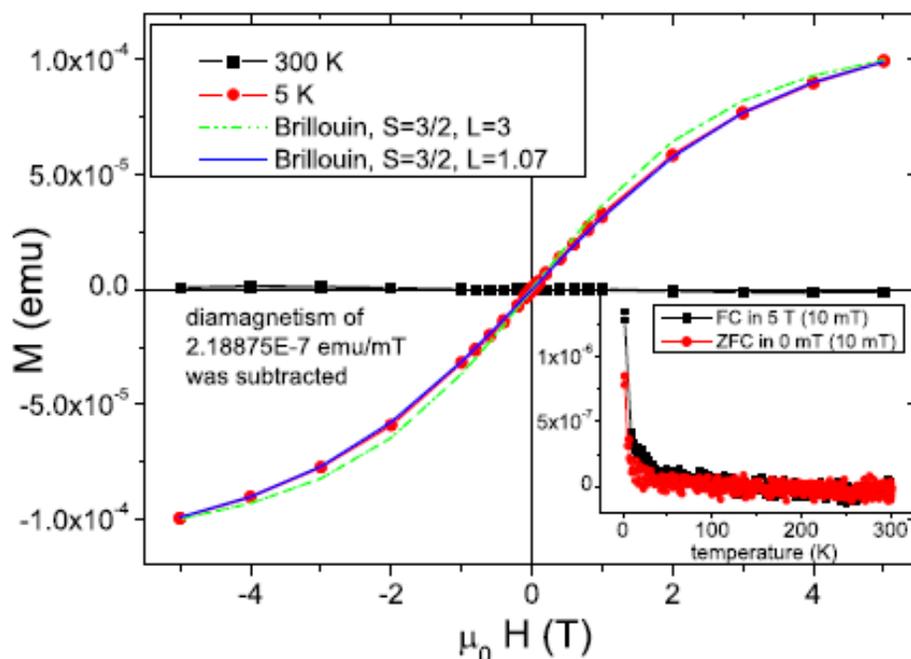


Figura 3.3 – Curvas  $M(H)$  do SQUID para o filme fino  $\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}$  em 5 e 300 K, incluindo o ajuste com as funções de Brillouin para  $L = 3$  (linha pontilhada) e  $L = 1,07$  (linha contínua). Inserido: curvas  $M(T)$  nos modos ZFC-FC [Ney *et al.*, 2008].

Opel *et al.* (2008) cresceram filmes finos de  $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$  sobre substrato de ZnO (0001), em temperaturas entre TG = 300 e 600 °C, através da técnica de deposição por laser pulsado. As curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado,  $M(H)$ , e da temperatura,  $M(T)$ , foram medidas em um magnetômetro SQUID e são mostradas na Figura 3.4. As curvas  $M(H)$  foram medidas em temperatura ambiente e mostram uma magnetização de saturação de 1,02 e 1,95  $\mu_B/\text{Co}$  para os filmes crescidos em 400 e 500 °C, respectivamente (Fig. 3.4(a)). Pode-se observar claramente a ausência de remanência em ambas as curvas na região de campo zero (inserido na Fig. 3.4(a)), o que é característico de um comportamento superparamagnético. Além disso, um ajuste das curvas  $M(H)$  através da função de Langevin forneceu um momento magnético de 2370 e 5910  $\mu_B$  para os filmes crescidos em 400 e 500 °C, respectivamente. Esses valores estão consistentes com a presença de partículas superparamagnéticas sugerida em trabalhos anteriores [Wi *et al.*, 2004]. Outro indício de superparamagnetismo pode ser visto na Figura 3.4(b), onde se observa claramente uma temperatura de bloqueio, caracterizada pelo máximo na curva ZFC, em 15 e 38 K para os filmes crescidos em 400 e 500 °C, respectivamente. Inserido na Figura 3.4(b) é mostrado o gráfico da magnetização ZFC vs.  $\mu_0 H/T$  para a amostra crescida em 400 °C, no qual se observa que os dados seguem a lei de Curie (linha reta) para temperaturas bem acima de  $T_B$ . [Opel *et al.*, 2008]

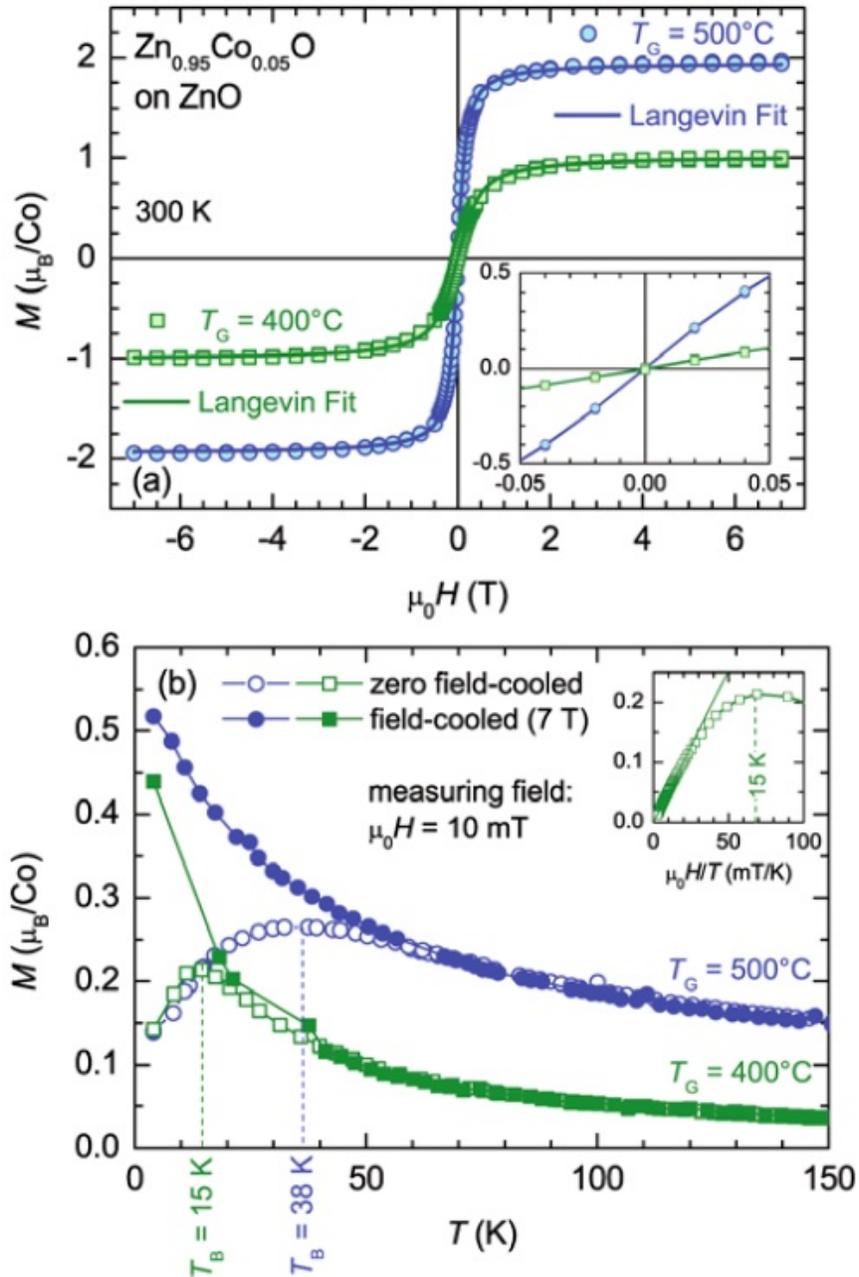


Figura 3.4 – (a) Curvas  $M(H)$  para os filmes  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  crescidos em 400 e 500 °C. Inseto: ampliação das curvas na região de campo zero. (b) Curvas ZFC-FC para os filmes crescidos em 400 e 500 °C. Inseto: magnetização ZFC vs.  $\mu_0 H/T$  para a amostra crescida em 400 °C [Opel *et al.*, 2008].

Mukherjee *et al.* (2010) cresceram filmes finos de  $Zn_{0,98}Mn_{0,02}O$  (ZMO), sobre substrato de safira, através da técnica de deposição por laser pulsado. As temperaturas de deposição usadas foram a temperatura ambiente, 200, 400 e 600 °C, originando as amostras ZMO(RT), ZMO(200), ZMO(400) e ZMO(600), respectivamente. As propriedades magnéticas dos filmes foram medidas usando um sistema de medição de propriedades físicas (PPMS) da Quantum Design, através da opção de magnetômetro de amostra vibrante (VSM). A Figura 3.5 mostra o comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado, medido em 300 e 10 K para os filmes ZMO(RT) e ZMO(600). Observou-se em 300 K, um aumento da magnetização de saturação ( $M_s$ ) de 1,08 a 1,67  $emu/cm^3$  e da coercividade ( $H_c$ ) de 120 a 250 Oe, quando a temperatura de deposição dos filmes foi aumentada da ambiente para 600 °C. Em 10 K,  $H_c$  aumentou de 110 a 180 Oe, e  $M_s$  aumentou de 2,17 a 3,1  $emu/cm^3$ . O aumento de  $H_c$  nesses filmes provavelmente está relacionado ao aumento no tamanho dos grãos provocado pelo aumento da temperatura de deposição [Pradhan *et al.*, 2005]. Para os filmes ZMO(200) e ZMO(400),  $H_c$  e  $M_s$  seguiram o mesmo comportamento. Além disso, para confirmar o papel do Mn no fortalecimento do ferromagnetismo dos filmes ZMO, o gráfico  $M(H)$  foi medido para os filmes ZMO(600) e ZnO puro também depositado em 600 °C. O valor de  $M_s$  encontrado para o ZMO(600) foi 4 vezes maior do que para o ZnO puro, ambos mostrando ferromagnetismo à temperatura ambiente como já foi reportado em trabalhos anteriores [Hong *et al.*, 2007]. De outro modo, não houve mudança apreciável nos valores de  $H_c$  e  $M_s$  para o filme ZMO(600) medidos com campo aplicado paralela e perpendicularmente ao plano do filme, concordando com outros trabalhos [Venkatesan *et al.*, 2004]. Essa ausência de ferromagnetismo anisotrópico sugere uma fraca contribuição de defeitos pontuais magnéticos, os quais foram muito grandes nos filmes de ZnO dopado com Co reportados por Venkatesan *et al.* [Coey *et al.*, 2005; Venkatesan *et al.*, 2004]. Através de cálculos usando modelos teóricos, o magnetismo observado no filme ZMO(RT) em 10 K, o qual é altamente isolante, foi atribuído à percolação de pólarons magnéticos. De outro modo, nos filmes ZMO(200), ZMO(400) e ZMO(600), os quais apresentam uma certa condutividade, é o mecanismo indireto RKKY que domina o comportamento magnético [Mukherjee *et al.*, 2010].

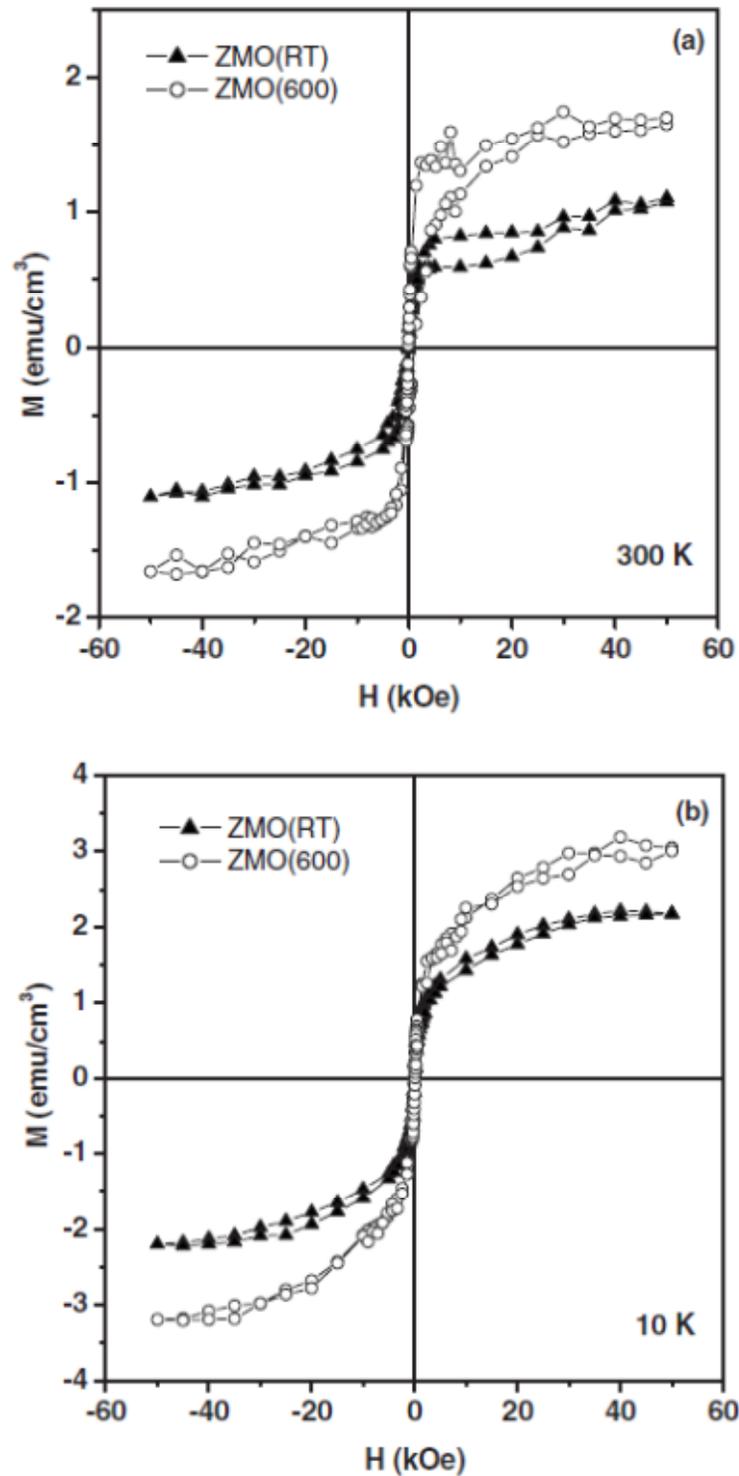


Figura 3.5 – Curvas  $M(H)$  em (a)  $300\text{ K}$  e (b)  $10\text{ K}$  para filmes de  $\text{Zn}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}$  depositados em temperatura ambiente e em  $600\text{ }^\circ\text{C}$  nomeados como ZMO(RT) e ZMO(600), respectivamente [Mukherjee *et al.*, 2010].

Karmakar *et al.* (2007) produziram pós de ZnO dopado com 10% de Fe através da reação química *pyrophoric*. As medidas magnéticas foram realizadas usando um magnetômetro SQUID, e através de um magnetômetro VSM mediu-se o tempo de relaxação magnético da amostra. As curvas de magnetização em função da temperatura, nos modos ZFC e FC, são mostradas na Figura 3.6(a)-(d) para os valores de campo aplicado de 100, 1000, 1500 e 5000 Oe. A Figura 3.6(a) mostra claramente que a temperatura de Curie desse material está acima da temperatura ambiente, devido à separação das curvas ZFC e FC que persiste nessa região. Os gráficos (a), (b) e (c) da Figura 3.6 mostram um pico na curva ZFC, o qual se desloca para baixas temperaturas com o aumento do campo aplicado e desaparece completamente no gráfico (d). Esse pico pode aparecer devido a várias razões, como, por exemplo, à presença de um comportamento superparamagnético ou uma transição do estado ferromagnético para o vidro de spin como já observado em manganitas de valência mista [Li *et al.*, 1999]. Para investigar a presença do pico, realizou-se uma medida de relaxação magnética termorremanente, na qual a amostra foi resfriada até 5 K sob ação de um campo de 1000 Oe, e então o campo é desligado e a magnetização é medida em função do tempo pelo magnetômetro VSM (Figura 3.7). Observa-se dessa medida que é necessário um período de 7000 s para que ocorra uma quantidade de relaxação considerável, o que exclui a possibilidade de superparamagnetismo já que esse tempo deveria ser muito menor, da ordem de centenas de segundos. Dessa forma, foi observada uma transição do comportamento ferromagnético para o vidro de spin em baixas temperaturas [Karmakar *et al.*, 2007].

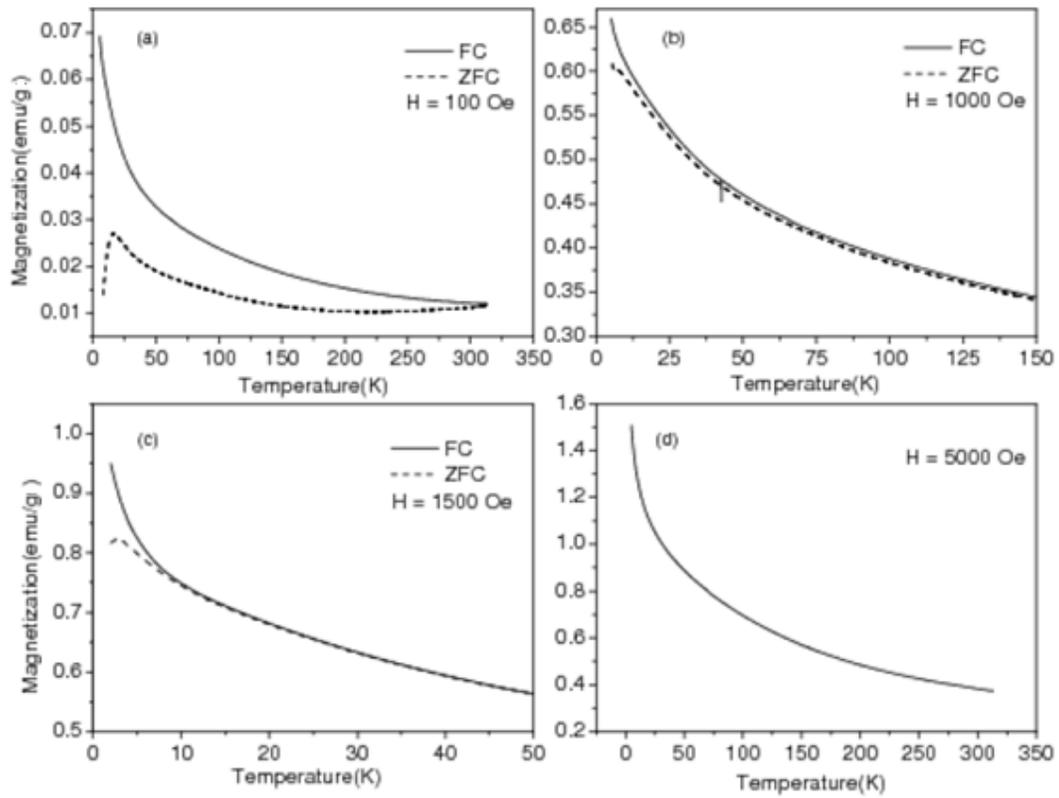


Figura 3.6 – Curvas ZFC-FC da amostra  $Zn_{0.9}Fe_{0.1}O$  para o campo aplicado de (a) 100 Oe, (b) 1000 Oe, (c) 1500 Oe e (d) 5000 Oe [Karmakar *et al.*, 2007].

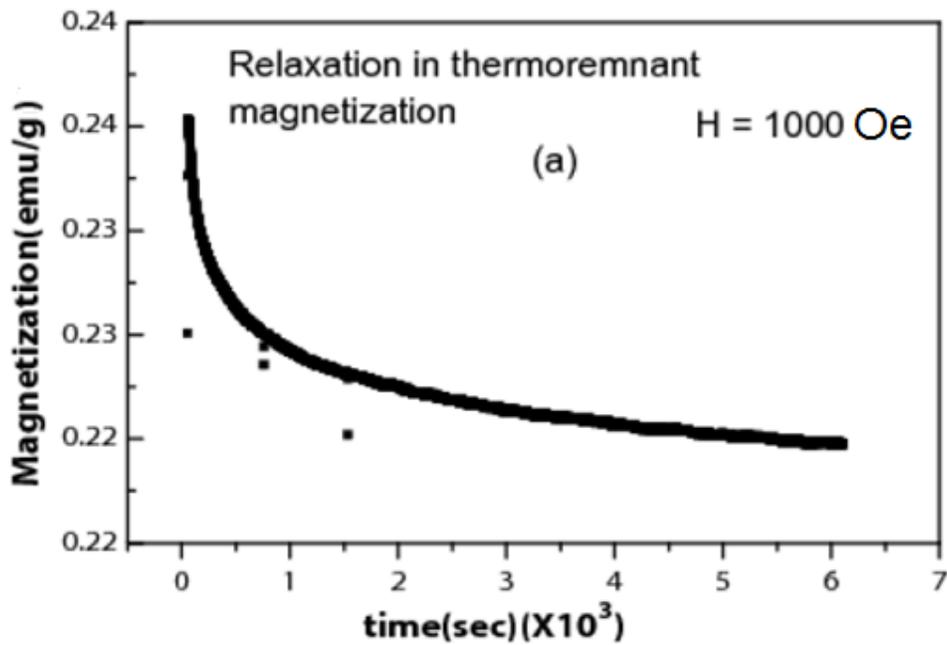


Figura 3.7 – Relaxação magnética termorremanente após resfriamento da amostra sob um campo magnético de 1000 Oe [Karmakar *et al.*, 2007].

Anghel *et al.* (2010) estudaram a influência do tipo de metal de transição sobre as propriedades magnéticas do ZnO dopado. Dessa forma, foram produzidas nanopartículas de  $Zn_{1-x}M_xO$  ( $M = Cr, Mn, Fe, Co$  ou  $Ni$ ) em forma de pó, nas concentrações de 2 e 5% através do processo sol-gel. As medidas magnéticas foram realizadas em temperatura ambiente usando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM). As curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra dopada com 2% são mostradas na Figura 3.8(a). Observa-se um fraco comportamento ferromagnético em todas as amostras dopadas, sendo que esse comportamento é mais forte na dopagem com Fe e mais fraco nas dopagens com Ni e Cr. As propriedades ferromagnéticas são intensificadas na dopagem com 5%, mas o comportamento magnético individual para cada íon permanece o mesmo da dopagem com 2%. Esses resultados mostram que o Fe é o dopante mais efetivo para produzir ferromagnetismo nas nanopartículas de ZnO dopadas com 2 e 5%, como pode ser visto nas Figuras 3.8(b) e (c). Além disso, as medidas de difração de raios X não encontraram nenhuma fase secundária em todas as amostras. Dessa forma, como as nanopartículas foram preparadas pela mesma rota e nas mesmas condições de crescimento, percebe-se que o comportamento magnético foi determinado somente pelo tipo de dopante [Anghel *et al.*, 2010].

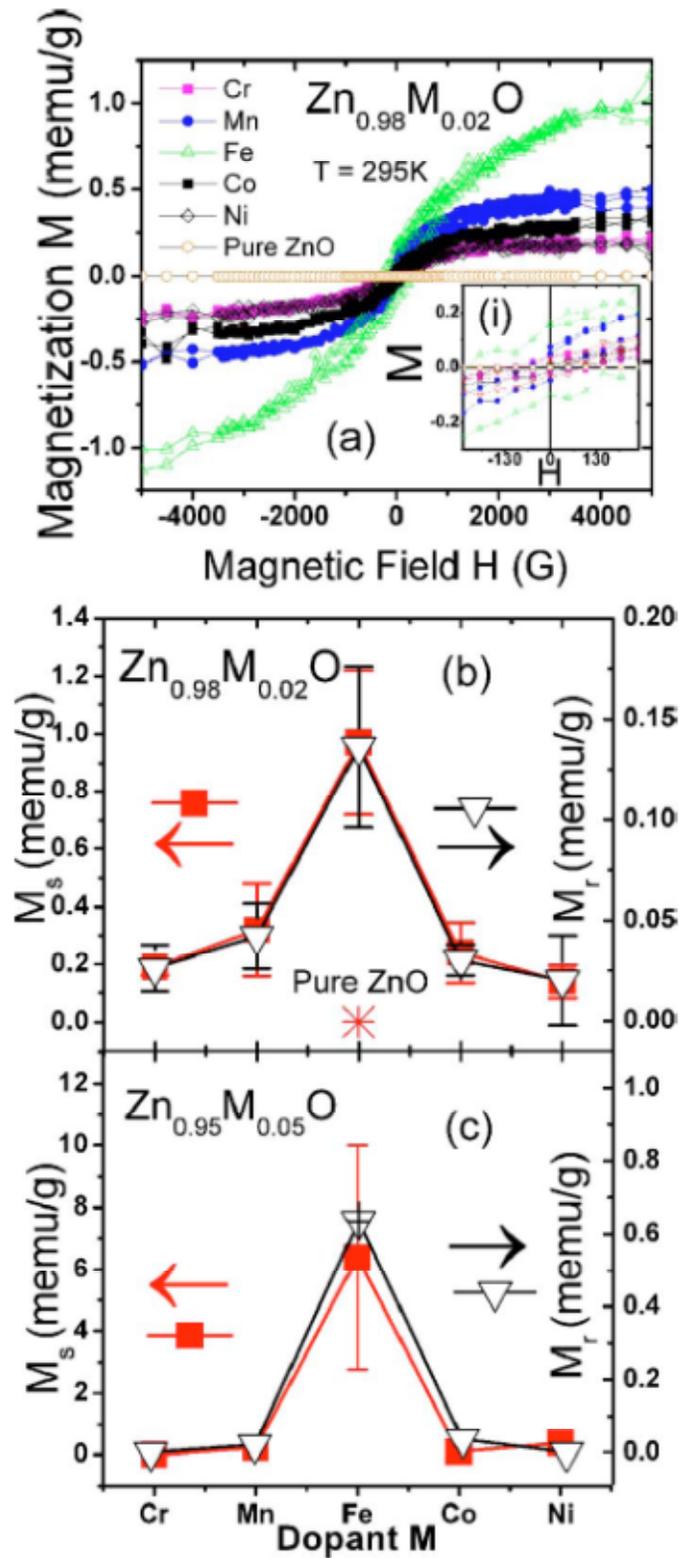


Figura 3.8 – (a) Curvas  $M(H)$  para as amostras de ZnO dopadas com 2% de Cr, Mn, Fe, Co ou Ni, e inserido (i) observa-se uma ampliação dessas curvas em baixo campo. As magnetizações de saturação ( $M_s$ ) e remanente ( $M_r$ ) são mostradas para as amostras  $Zn_{0.98}M_{0.02}O$  (b) e  $Zn_{0.95}M_{0.05}O$  (c) [Anghel *et al.*, 2010].

Hu *et al.* (2012) reportaram a coexistência dos comportamentos bipolar e unipolar num filme fino de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  fabricado por um método de deposição química. O dispositivo foi construído na geometria do tipo capacitor, na qual o filme de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  foi depositado sobre um substrato de Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si e então, vários eletrodos circulares de Ag foram depositados na superfície do filme. A difração de raios X e um esquema do dispositivo são mostrados na Figura 3.9. Todos os picos indexados são atribuídos ao  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , os quais representam uma estrutura policristalina não orientada. Durante os testes de comutação resistiva, foi encontrado um comportamento bipolar quando a corrente de corte foi 1 mA (Figura 3.10 (a)). Entretanto, quando a corrente de corte foi aumentada para 10 mA, observou-se dois tipos de comportamento unipolar, dependendo da polaridade da tensão elétrica usada. Quando o processo SET foi realizado em tensões positivas, observou-se um comportamento unipolar instável, enquanto que para tensões negativas foi encontrado um comportamento unipolar estável com dois possíveis estados de resistência (Figura 3.10 (b)). O grupo atribuiu ao mecanismo de migração catiônica, nesse caso os cátions de Ag, como a origem da criação dos filamentos [Hu *et al.*, 2012].

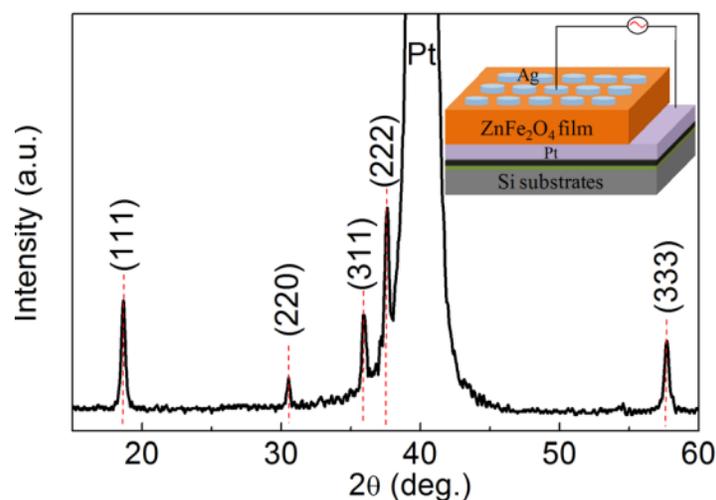


Figura 3.9 – Difração de raios X do filme  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  depositado sobre substrato de Pt. O gráfico inserido mostra um esquema do design do dispositivo construído [Hu *et al.*, 2012].

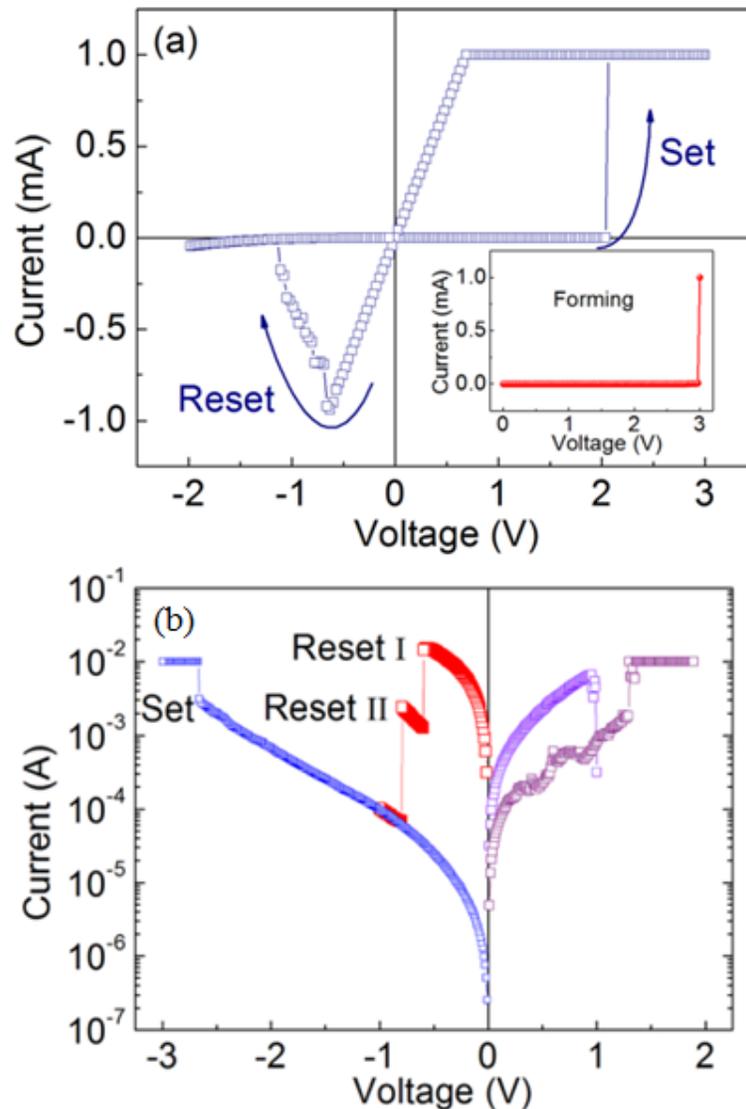


Figura 3.10 – Comportamentos de comutação resistiva do dispositivo Ag/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Pt: (a) bipolar e (b) unipolar [Hu *et al.*, 2012].

Lee *et al.* (2010) observaram ambos os comportamentos bipolar e unipolar na estrutura Ag/ZnO/Pt fabricada via deposição sputtering. Quando os testes de comutação resistiva foram realizados usando uma alta corrente de corte (40 mA), foi observado um comportamento unipolar, enquanto que para uma baixa corrente de corte (5 mA) um comportamento bipolar surgiu. Dessa forma, para melhor compreender essa transição, ambos os testes foram realizados na mesma amostra, como pode ser verificado na Figura 3.11. Nessa figura, as curvas cinzas representam o comportamento bipolar, enquanto que as curvas coloridas representam o unipolar. Inicialmente a corrente de corte foi ajustada para 0,5 mA e assim, apenas um RESET em tensões negativas foi

observado, o que é característico de um comportamento bipolar. Entretanto, quando a corrente de corte foi ajustada para 20 mA houve uma transição para o comportamento unipolar, no qual o processo RESET ocorre independentemente da polaridade da tensão (curvas azul e vermelha). O padrão da difração de raios X juntamente com um esquema ilustrativo do design do dispositivo são mostrados na Figura 3.12. Observa-se que o filme de ZnO é policristalino e não orientado, apresentando duas principais direções cristalográficas representadas pelos picos de difração (002) e (103) [Lee *et al.*, 2010].

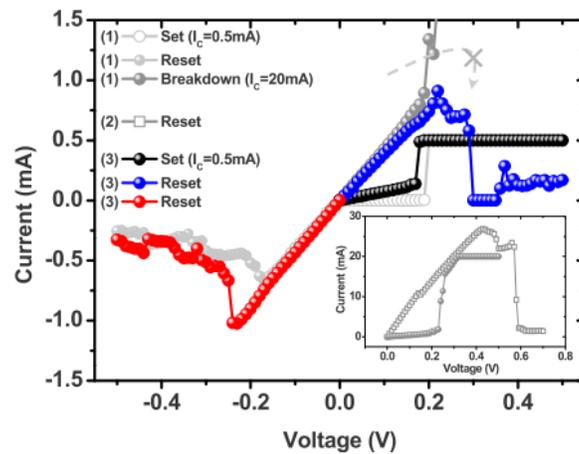


Figura 3.11 – Transição do comportamento bipolar para o unipolar no dispositivo Ag/ZnO/Pt induzida pelo aumento da corrente de corte [Lee *et al.*, 2010].

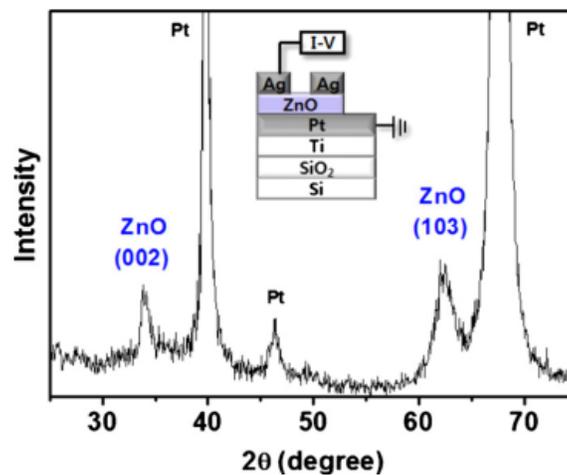


Figura 3.12 – Padrão da difração de raios X do dispositivo Ag/ZnO/Pt crescido via deposição sputtering [Lee *et al.*, 2010].

Peng *et al.* (2010) realizaram um estudo comparativo sobre o efeito de comutação resistiva usando filmes finos de ZnO dopado com 1% de Mn. Para investigar a influencia dos eletrodos sobre o efeito, os filmes foram depositados sobre substratos de platina e silício, os quais representam os eletrodos de base das estruturas do tipo capacitor. Esses filmes de  $Zn_{0,99}Mn_{0,01}O$  foram preparados pelo processo sol-gel e depositados pela técnica *spin coating*. Em seguida, eletrodos de Pt foram depositados via sputtering na superfície dos filmes para completar os dispositivos. Os resultados dos testes de comutação resistiva e um esquema ilustrativo dos dispositivos são mostrados nas Figuras 3.13 (a) e (b). Como observado nessas figuras, o filme crescido sobre o substrato de Pt apresentou um comportamento unipolar, enquanto que o crescido sobre o substrato de Si apresentou um comportamento bipolar. Dessa forma, foi sugerido que o tipo de eletrodo usado determina o comportamento de comutação resistiva, pois eles afetam a dinâmica de migração das vacâncias de oxigênio. Com isso, o modelo Formação Filamentar foi usado para explicar o comportamento unipolar, enquanto que o comportamento bipolar foi atribuído a efeitos interfaciais [Peng *et al.*, 2010].

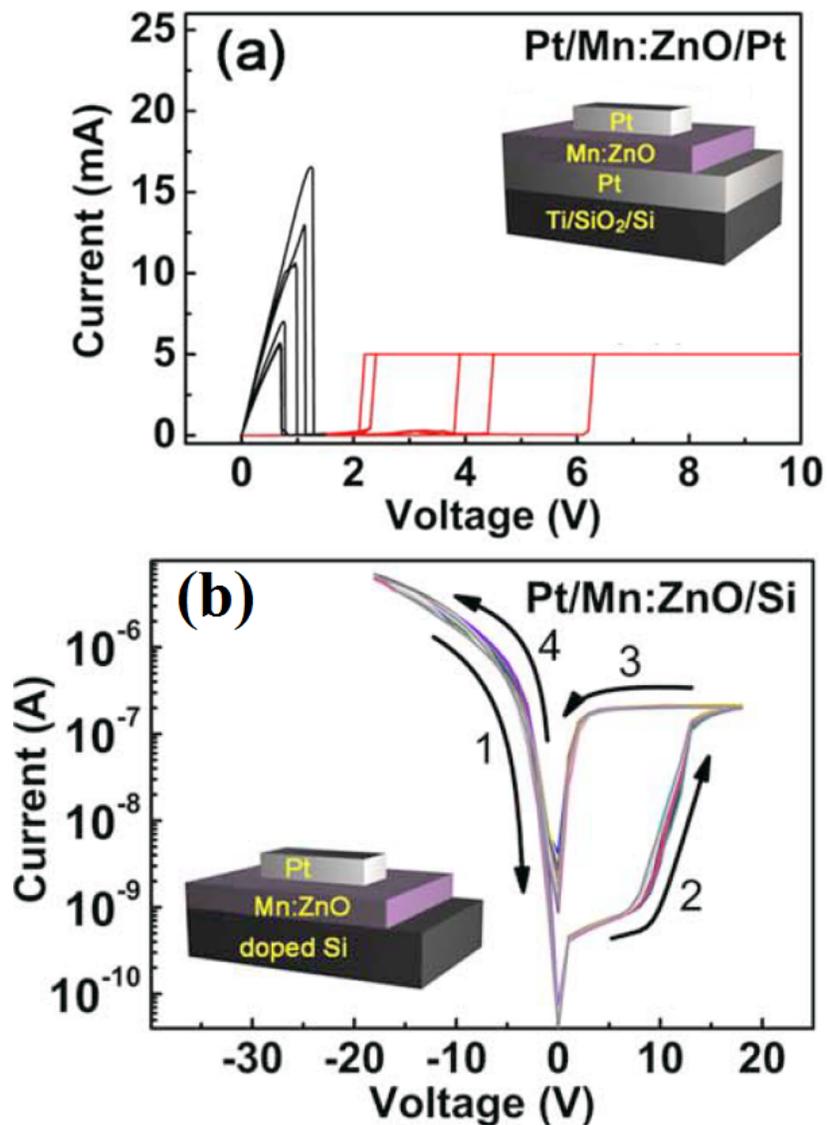


Figura 3.13 – Comportamentos de comutação resistiva: (a) comportamento unipolar devido à deposição sobre um substrato de Pt, e (b) comportamento bipolar devido ao substrato de Si [Peng *et al.*, 2010].

Waser *et al.* (2006) realizaram um importante estudo sobre a comutação resistiva em monocristais de SrTiO<sub>3</sub>. Os dispositivos foram construídos nas geometrias do tipo capacitor e planar, nas quais ambos os eletrodos eram feitos do mesmo metal (Au ou Pt). Todos os dispositivos, independente da geometria ou eletrodos, apresentaram um comportamento bipolar. Além disso, uma simples análise de microscopia ótica revelou a formação de filamentos, como mostrado na Figura 3.14, os quais são representados pelas linhas horizontais saindo do cátodo em direção ao ânodo. Ainda nessa figura pode-se observar também a formação de bolhas no ânodo, as quais foram atribuídas à

saída de oxigênio da amostra. Para melhor visualizar os filamentos condutivos, usou-se um microscópio de força atômica com uma ponta condutora para mapear a condutividade da superfície do monocristal, como pode ser visto na Figura 3.15. Observa-se a formação de vários pontos brilhantes, os quais são extremamente pequenos (da ordem de 1 nm) e representam os filamentos condutores. Percebe-se também uma distribuição homogênea desses filamentos na superfície da amostra e que a condutividade dos pontos diminui do centro para as bordas [Waser *et al.*, 2006].

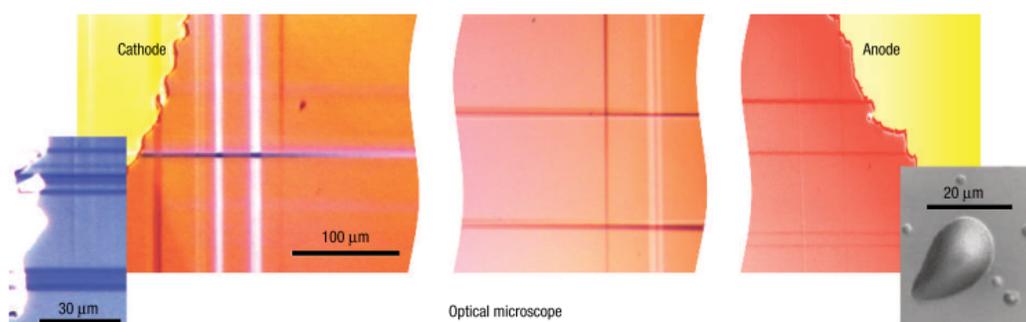


Figura 3.14 – Microscopia ótica revelando linhas horizontais que representam os filamentos ligando o cátodo ao ânodo. A imagem à direita mostra bolhas criadas no ânodo devido à saída de oxigênio [Waser *et al.*, 2006].

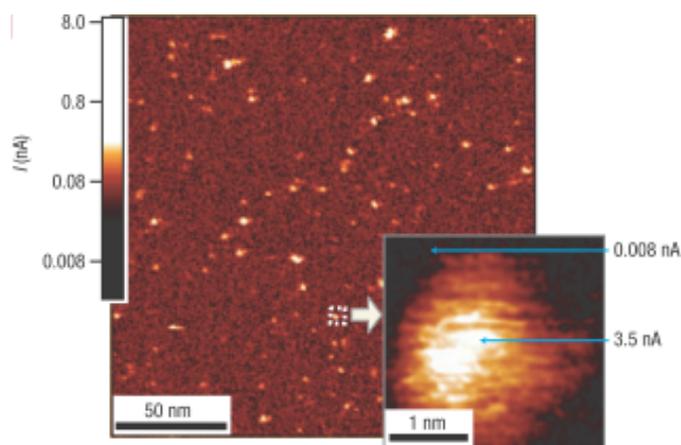


Figura 3.15 – Mapa de condutividade da superfície do monocristal SrTiO<sub>3</sub> gerado por um microscópio de força atômica equipado com uma ponta condutora. Os pontos brilhantes representam os diversos filamentos bipolar criados [Waser *et al.*, 2006].

Yang *et al.* (2012) fabricaram dispositivos de comutação resistiva na geometria planar e usaram a microscopia eletrônica de transmissão para visualizar a formação dos filamentos. Os eletrodos usados foram a prata (eletroquimicamente ativo) e a platina (inerte), e como material isolante foram usados o SiO<sub>2</sub>, o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Si amorfo. Foi observado um comportamento bipolar de migração catiônica em todas as amostras, nas quais os átomos de Ag foram oxidados e seus cátions migraram em direção ao eletrodo de Pt para formar os filamentos. A Figura 3.16 mostra as micrografias dos processos de formação e destruição dos filamentos na amostra Ag/SiO<sub>2</sub>/Pt. A figura (a) mostra o dispositivo virgem, (b), (d), (h) e (j) representam o processo SET, (c), (e), (i) e (k) representam o processo RESET e (f) e (g) representam uma ilustração esquemática da migração dos cátions [Yang *et al.*, 2012].

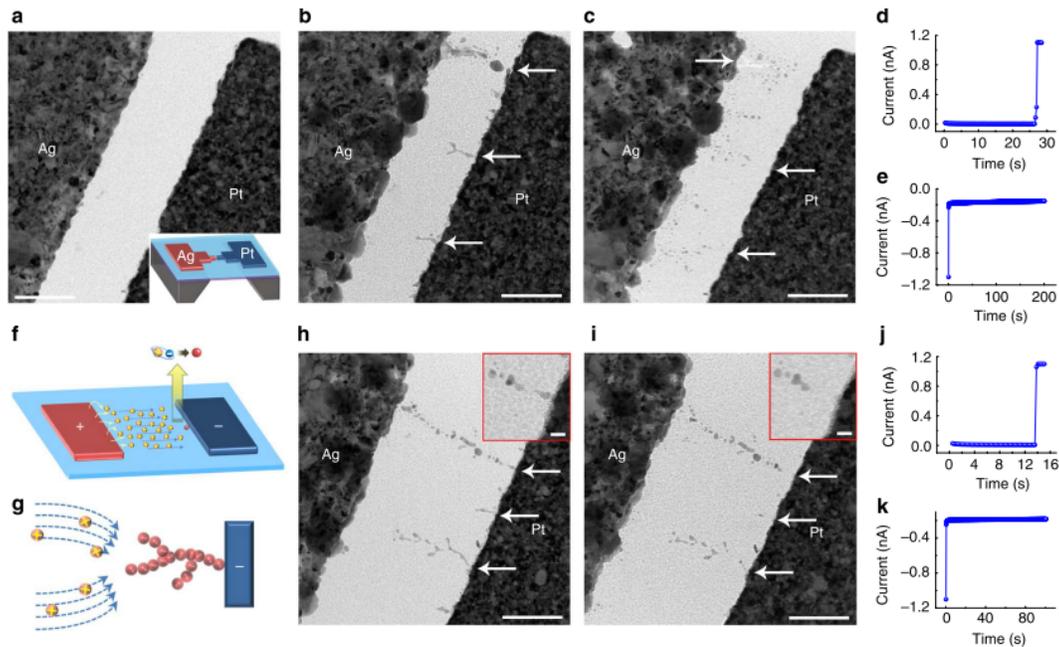


Figura 3.16 – Microscopia eletrônica de transmissão do dispositivo Ag/SiO<sub>2</sub>/Pt mostrando a formação dos filamentos devido à migração catiônica. (a) Dispositivo virgem; (b), (d), (h) e (j) Processos SET; (c), (e), (i) e (k) Processos RESET; (f) e (g) Ilustração esquemática da migração dos cátions [Yang *et al.*, 2012].

## 4 – MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### 4.1 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS EM PÓ

Usou-se o processo sol-gel proteico para preparar as amostras de ZnO puro e dopado com 1, 3, 5 e 10% de Mn, Co e Fe. Esse processo consiste na simples dissolução de sais orgânicos ou inorgânicos em água de coco filtrada, e de um posterior tratamento térmico. Os precursores utilizados foram o nitrato de zinco hexahidratado [ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ], o cloreto de manganês tetra hidratado [ $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ], o nitrato de ferro nonahidratado [ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ] e o nitrato de cobalto hexahidratado [ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ].

Inicialmente as soluções foram preparadas diluindo-se os respectivos precursores em água de coco filtrada. Tais soluções foram postas para secar em uma estufa por 24 h a 100 °C para que toda a água evaporasse restando assim o xerogel (processo de gelificação) [Brinker, 1990]. Em seguida os xerogéis passaram por um pré-tratamento térmico em atmosfera ambiente, no qual foram aquecidos numa taxa de 10 °C/min até atingir a temperatura de 400 °C, e permaneceram nessa temperatura durante 1 h para eliminar ácidos nítrico e clorídrico e uma grande quantidade de carbono. Depois disso, mantendo a mesma atmosfera e taxa de aquecimento, esses materiais foram tratados termicamente em 1100 °C por 1h para formar os pós (processo de calcinação), os quais eram retirados do forno quando este voltava à temperatura ambiente. Por fim, esses pós foram lavados com água destilada para eliminar o cloreto de potássio (KCl) que sempre se forma nesse processo proveniente da água de coco. Esses processos de preparação das amostras estão esquematizados nas Figuras 4.1.1-4.1.4.

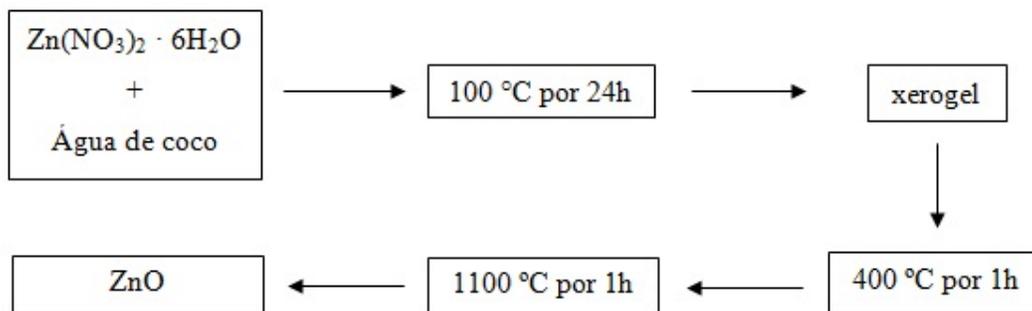


Figura 4.1.1 – Processo de obtenção dos pós de ZnO.

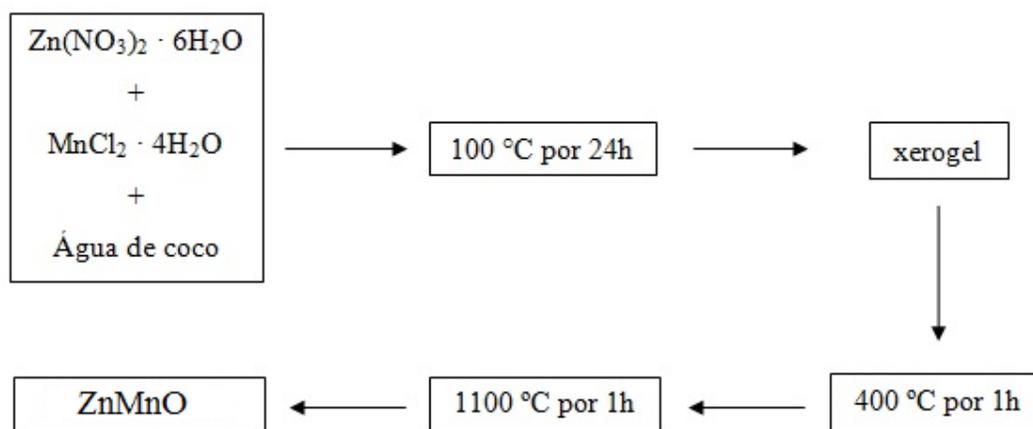


Figura 4.1.2 – Processo de obtenção dos pós de ZnO dopado com Mn.

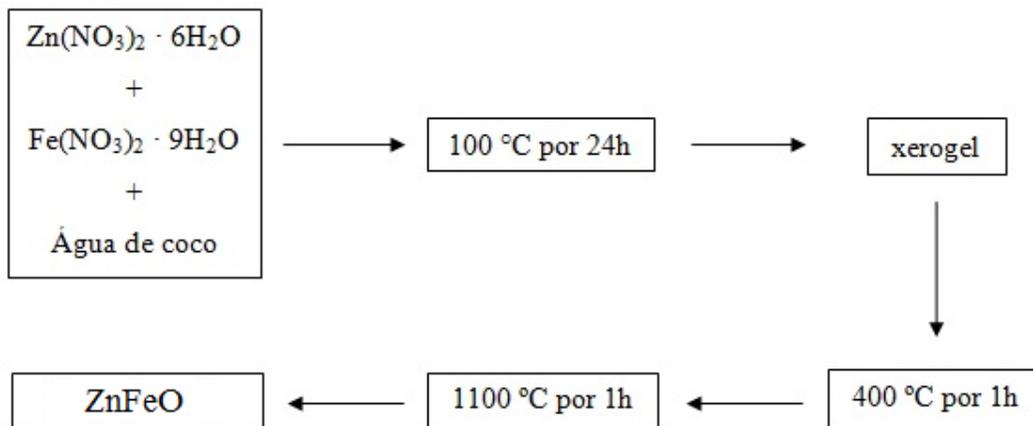


Figura 4.1.3 – Processo de obtenção dos pós de ZnO dopado com Fe.

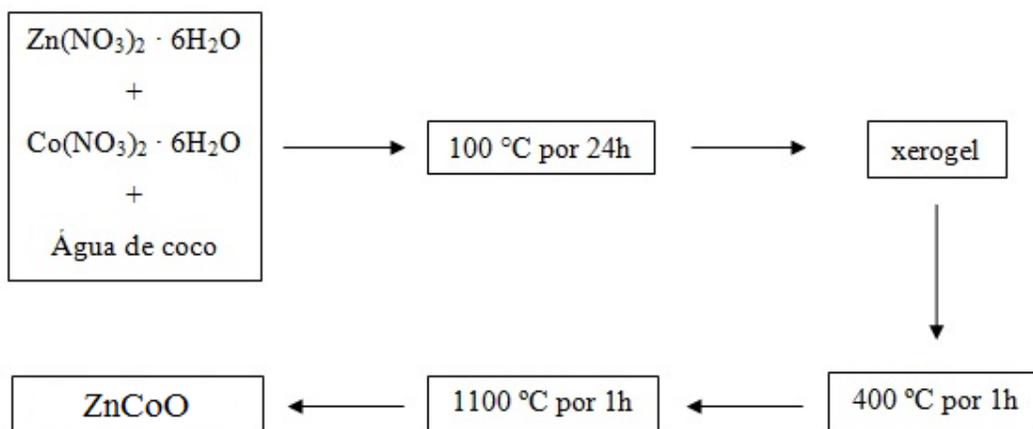


Figura 4.1.4 – Processo de obtenção dos pós de ZnO dopado com Co.

## 4.2 – PREPARAÇÃO DOS ALVOS PARA SPUTTERING E DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS

Os pós, como preparados na seção 4.1, foram utilizados também na produção de alvos de sputtering para a deposição dos filmes finos. Primeiramente os pós foram triturados e depois foram compactados, usando um pastilhador de aço e uma prensa hidráulica, no formato cilíndrico com um diâmetro de 2". Em seguida, os compactados foram sinterizados a 1100 °C por 24 h para eliminar a porosidade e formar os alvos cerâmicos. A Figura 4.2 mostra os três tipos de alvos produzidos, os quais representam um total de 12 alvos correspondentes ao ZnO dopado com 1, 3, 5 e 10% de Mn, Co e Fe.

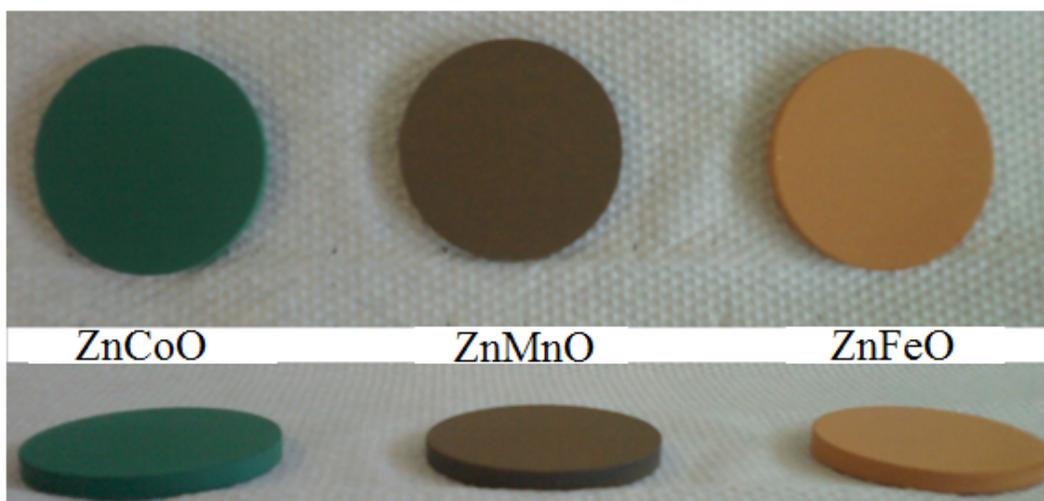


Figura 4.2 – Os três tipos de alvos sputtering criados pelo processo *hot press* com diâmetro de 2".

Para a deposição dos filmes finos foi utilizado um sistema de sputtering da *AJA International*. Todos os filmes foram depositados sobre substratos de lâminas de vidro, as quais haviam sido previamente limpas com acetona. O processo de deposição foi realizado sem aquecimento intencional das amostras e sem o fornecimento de oxigênio. As pressões de base e de trabalho das deposições foram  $10^{-7}$  e  $30 \times 10^{-3}$  Torr, respectivamente. A potência na fonte RF foi 100 W e o fluxo de argônio foi mantido em 20 sccm.

### 4.3 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

As fases cristalinas das amostras foram identificadas por medidas de difração de raios X em condições ambientes e usando a geometria Bragg-Brentano através da radiação  $\text{CuK}\alpha 1$ . Para realizar essas medidas usou-se um difratômetro Rigaku RINT 2000/PC (Figura 4.3) operando da seguinte forma: no tubo de raios X (local onde os raios X são produzidos), os elétrons de uma corrente de 40 mA que passa num filamento de tungstênio são acelerados por uma tensão de 40 kV contra um alvo de cobre; nesse choque, elétrons de camadas mais internas dos átomos de cobre são arrancados e quando elétrons de camadas mais externas ocupam os buracos deixados, eles emitem raios X (característicos do cobre) de diversas frequências, conforme a transição ocorrida, e para selecionar apenas a radiação  $\text{K}\alpha 1$  usa-se um cristal de grafite como monocromador; finalmente, os raios X são direcionados para a amostra onde são espalhados construtivamente ou destrutivamente, segundo a lei de Bragg, pelos planos cristalinos e ao serem captados por um detector geram os picos de difração. Essas medidas foram realizadas usando-se o tipo de varredura *step-scan* com um passo de  $0,02^\circ$  para um tempo de contagem de 5s e variando o ângulo  $2\theta$  de  $30^\circ$  a  $70^\circ$ . A fenda de divergência usada foi de 5 mm de abertura no tubo de raios X e a de recepção foi de 0,6 mm no detector.

Para realizar as medidas os pós foram peneirados em malha de 100 *mesh* sobre uma lâmina de vidro usada como porta amostra, na qual uma fina camada de graxa à base de silicone foi depositada antes para fixar a amostra. Essa graxa é colocada manualmente de modo que fique espalhada uniformemente e sem excessos sobre a superfície da lâmina para diminuir ao máximo a quantidade de material amorfo, e com isso reduzir a formação de *background*. Em seguida, o porta amostra foi colocado no difratômetro sobre uma base giratória para aumentar a aleatoriedade das orientações dos cristalitos, o que minimiza a presença de erros não sistemáticos nas intensidades dos picos [Grosse-Kunstleve, 1999].

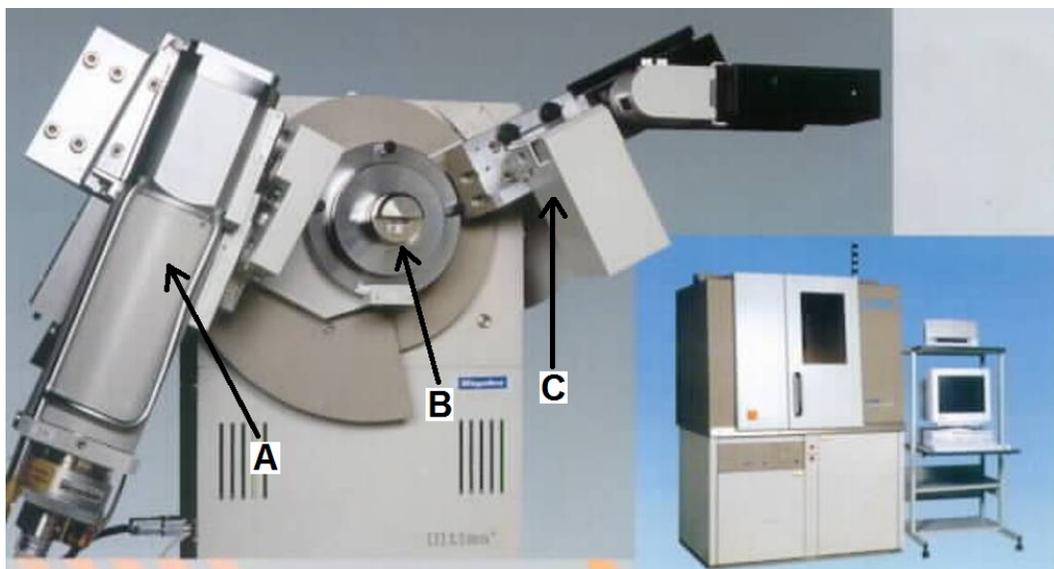


Figura 4.3 - Difratorômetro Rigaku RINT 2000/PC, no qual: **A** é o tubo de raios X, **B** é a base giratória onde fica a amostra e **C** é o detector.

#### 4.4 – MAGNETOMETRIA

Os comportamentos magnéticos dos pós de  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}_{0,99}\text{Mn}_{0,01}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0,99}\text{Fe}_{0,01}\text{O}$  e  $\text{Zn}_{0,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}$  foram estudados por meio de duas medidas: magnetização em função do campo magnético aplicado e magnetização em função da temperatura. As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado foram realizadas em 2 e 300 K, variando o campo magnético de +7 T a -7 T e retornando a +7 T. Portanto, foram obtidos dois gráficos para cada amostra, a fim de estudar o comportamento em baixa temperatura (2 K) e em temperatura ambiente (300 K). Já as medidas de magnetização em função da temperatura foram realizadas no modo *Zero Field Cooled* (ZFC) e *Field Cooled* (FC). No modo ZFC as amostras foram resfriadas da temperatura ambiente até 2 K sem nenhum campo magnético aplicado, e em seguida, aplicou-se um campo magnético de 1000 Oe e começou a medir a magnetização da amostra durante seu aquecimento de volta à temperatura ambiente. O modo FC foi realizado seguidamente ao ZFC, no qual a amostra foi novamente resfriada de 300 a 2 K, sendo que agora sob a ação do campo de 1000 Oe, e a magnetização foi medida durante esse processo.

Todas as medidas magnéticas mencionadas acima foram realizadas em um magnetômetro SQUID da Quantum Design, modelo MPMS-XL de 7 Teslas (Figura 4.4.1). Este equipamento é, atualmente, o mais sensível dentre todos os tipos de

magnetômetros, pois contém como elemento sensor o SQUID (do inglês, *Superconducting Quantum Interference Device*), o qual possui uma sensibilidade em momento magnético de  $10^{-8}$  emu. O princípio de operação do SQUID é baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado, utilizando propriedades da supercondutividade para transformar variações extremamente pequenas do fluxo magnético em uma tensão elétrica. Basicamente, um SQUID consiste de um anel supercondutor interrompido por uma ou duas junções Josephson. No primeiro caso ele é denominado SQUID RF e no segundo caso, SQUID DC (Figura 4.4.2). O funcionamento básico de um magnetômetro SQUID pode ser descrito da seguinte forma: uma fonte fornece corrente elétrica para as bobinas supercondutoras de um eletroímã, que geram um campo magnético na região onde se encontra a amostra. Esta é magnetizada e, por estar em movimento, induz uma corrente elétrica que é lida pelo sensor SQUID. Através dessa corrente induzida e de um modelo teórico, obtém-se o momento magnético da amostra para cada valor de campo aplicado.



Figura 4.4.1 – Magnetômetro SQUID da Quantum Design, modelo MPMS-XL de 7 Teslas.

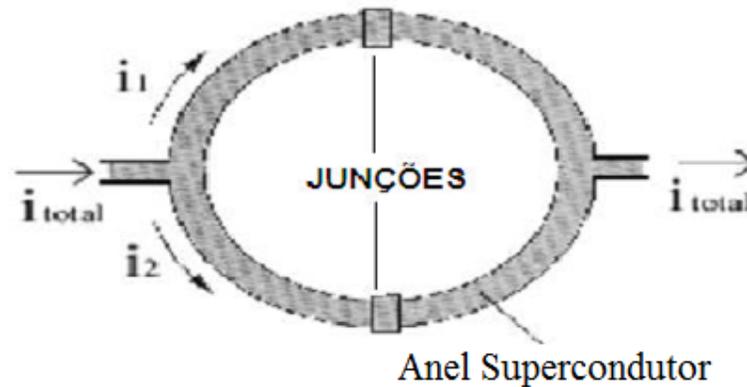


Figura 4.4.2 – Esquema de um SQUID com duas junções Josephson.

#### 4.5 – EFEITO DE COMUTAÇÃO RESISTIVA

Para investigar o efeito de comutação resistiva os dispositivos foram construídos na geometria planar, na qual dois contatos metálicos foram depositados na superfície do filme e separados por uma pequena distância. Para isso, dois filmes finos de  $Zn_{0,9}Co_{0,1}O$  foram escolhidos para realizar os testes. Devido à alta resistência elétrica, um filme fino foi tratado termicamente a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 1 h sob atmosfera de vácuo, com a finalidade de melhorar sua condutividade e investigar a influência desta sobre o efeito. Dessa forma, daqui em diante as amostras A e B representam os filmes com e sem tratamento térmico, respectivamente. Em seguida, uma camada de Al com 20 nm de espessura foi depositada sobre os dois filmes por meio de um sistema de deposição por feixe de elétrons. Para criar um canal separando esses contatos de Al, um fio de ouro com  $50\text{ }\mu\text{m}$  de diâmetro foi usado como máscara. Um sistema de medidas de propriedades elétricas, modelo Keithley 2425, foi usado para realizar os testes de comutação resistiva nos modos bipolar e unipolar. No modo bipolar a tensão elétrica foi varrida de 0 V até um valor positivo, para induzir a formação dos filamentos (processo SET), e então desligada. Em seguida, a tensão foi religada e varrida no sentido contrário, partindo do valor positivo até um certo valor negativo, afim de verificar o processo RESET. Já no modo unipolar, em ambos os processos SET e RESET a tensão foi variada sempre de 0 V até um certo valor positivo. Durante esses testes é comum utilizar um limite para a corrente elétrica, chamado corrente de corte. Essa corrente de corte tem a finalidade de

proteger o dispositivo contra possíveis danos, como também ela pode influenciar no tipo de comportamento de comutação resistiva observado.

## **5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **5.1 – AMOSTRAS EM PÓ**

#### **5.1.1 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS X**

As medidas de difração de raios X das amostras de ZnO,  $Zn_{0,99}Mn_{0,01}O$ ,  $Zn_{0,99}Fe_{0,01}O$  e  $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$  revelaram uma estrutura cristalina hexagonal do tipo *wurtzite*, com grupo espacial P63mc e sem fases espúrias, como pode ser visto na Figura 5.1.1. As barras verticais nessa figura representam os padrões de difração esperados para a amostra de ZnO. Sem fases espúrias significa que somente a fase estrutural do ZnO está presente na amostra, indicando que houve uma total inserção dos íons dopantes em sua rede cristalina. Entretanto, há a possibilidade de existência de uma fase secundária tão pequena que não pode ser observada nas medidas de DRX.

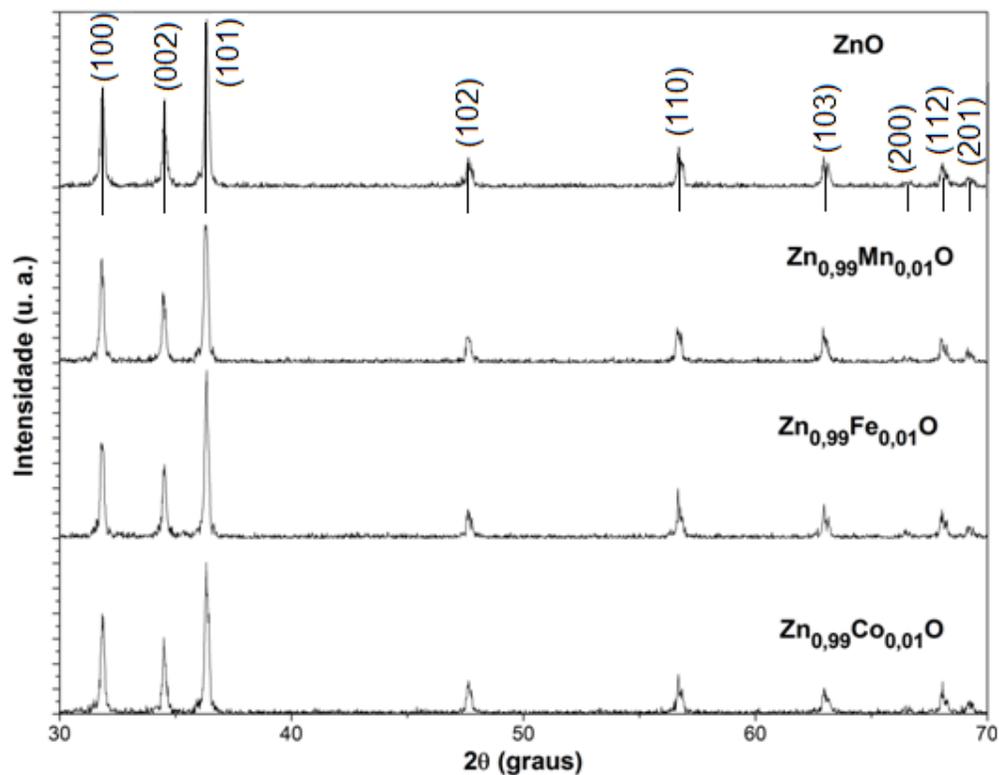


Figura 5.1.1 – Medidas de difratometria de raios X das amostras em pó.

## 5.1.2 – MAGNETOMETRIA

As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado realizadas em 2 e 300 K para o ZnO dopado com Mn e Co, são mostradas nas Figuras 5.1.2.1 e 5.1.2.2, respectivamente. Em ambos os casos observa-se um típico comportamento superparamagnético em 2 K devido à ausência de remanência ( $M_r$ ) e coercividade ( $H_c$ ), e a magnetização de saturação ( $M_s$ ) é aproximadamente de 3,2 emu/g para o  $Zn_{0,99}Mn_{0,01}O$  e 2 emu/g para o  $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$ .

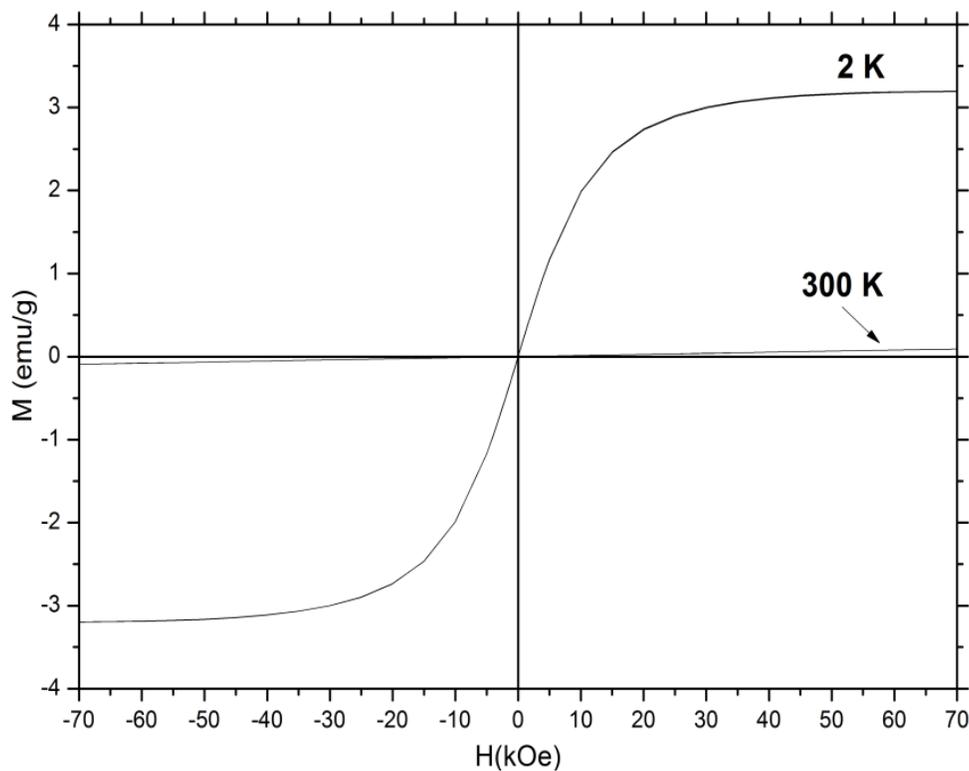


Figura 5.1.2.1 – Medidas de  $M(H)$  em 2 e 300 K do  $\text{Zn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}$ .

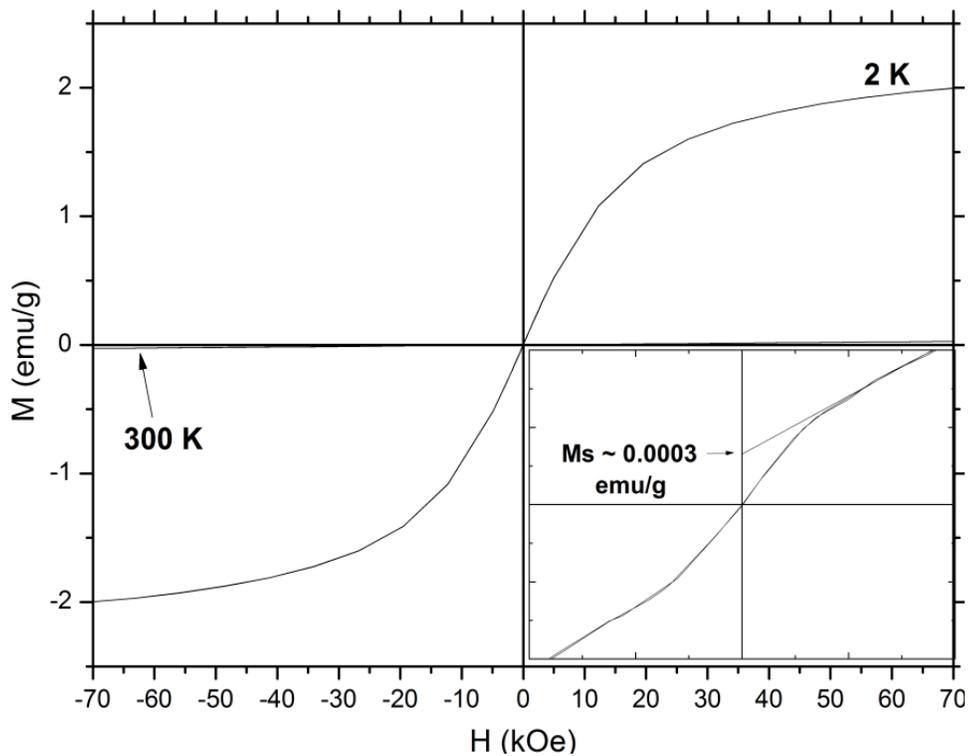


Figura 5.1.2.2 – Medidas de  $M(H)$  em 2 e 300 K do  $\text{Zn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}$ . Inseto: ampliação da curva em 300 K.

De acordo com a teoria superparamagnética [Bean, 1959], o tempo de relaxação magnética ( $\tau$ ) de um sistema de partículas não interagentes no limite de campo zero ( $H \rightarrow 0$ ), é dado pela Equação 12:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_a V}{k_B T}\right) \quad (12)$$

onde  $\tau_0$  é um fator relacionado à frequência natural do tempo de precessão giromagnético e pode ser encontrado tanto teoricamente como experimentalmente,  $K_a$  é a densidade de energia anisotrópica ou constante de anisotropia,  $V$  é o volume da partícula,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta. Dessa forma, de acordo com a Equação 12, a energia térmica fornecida ( $k_B T$ ) às amostras  $Zn_{0,99}Mn_{0,01}O$  e  $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$  em 2 K é suficiente para superar a barreira de energia ( $K_a V$ ) e permitir a rotação dos spins das partículas, de modo que não há remanência quando  $H = 0$ . Em outras palavras, o tempo de relaxação dessas partículas é menor do que o tempo de medida ( $t_m$ ) em 2 K, e as mesmas se encontram num estado superparamagnético. Na Figura 5.2.1, observa-se um comportamento puramente paramagnético em 300 K, indicando que a temperatura de Curie ( $T_c$ ) da amostra  $Zn_{0,99}Mn_{0,01}O$  está abaixo da temperatura ambiente. De outro modo, o gráfico inserido na Figura 5.2.2 mostra ainda um fraco comportamento superparamagnético em 300 K com  $M_s$  de aproximadamente 0,0003 emu/g, indicando que  $T_c$  da amostra  $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$  está acima da temperatura ambiente.

As Figuras 5.1.2.3 e 5.1.2.4 mostram as medidas de magnetização em função da temperatura para as amostras  $Zn_{0,99}Mn_{0,01}O$  e  $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$ , respectivamente, sob um campo magnético DC de 1000 Oe. Ambas as amostras demonstram um comportamento típico do paramagnetismo de Langevin, no qual a suscetibilidade DC ( $\chi_{DC} = M/H_{DC}$ ) é uma função que diminui rapidamente com o aumento da temperatura. Além disso, nenhuma temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) é observada, o que reforça o argumento feito anteriormente de que  $\tau < t_m$  e que as partículas estão em um estado superparamagnético. Entretanto, ambos os gráficos de  $\chi_{DC}^{-1}(T)$  (inseridos nas Figuras 5.1.2.3 e 5.1.2.4), obtidos das curvas FC, mostram, além do comportamento paramagnético de Langevin (linha contínua), um comportamento do tipo ferro ou ferrimagnético de Curie-Weiss (linha pontilhada), indicando que os íons dopantes dessas amostras também interagem uns com os outros. No entanto, o número de átomos interagentes é tão pequeno, ou a interação é tão fraca, que não foi possível verificar remanência nas medidas de  $M(H)$  em 2 K (Figs. 5.1.2.1 e 5.1.2.2), o que sugere que os átomos de Mn e Co estão bem

diluídos na matriz do ZnO. Uma análise similar foi realizada por Martínez *et al.* (2005) para explicar o comportamento antiferromagnético em uma amostra de ZnO dopada com Co.

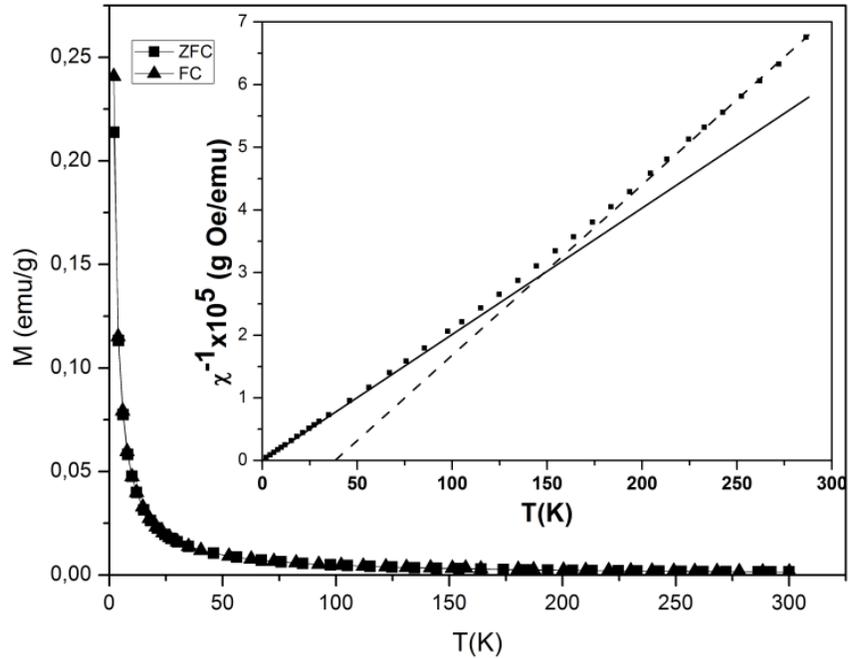


Figura 5.1.2.3 – Medidas de  $M(T)$  da amostra  $Zn_{0,99}Mn_{0,01}O$  sob um campo DC de 1000 Oe. Inserido: gráfico  $\chi_{DC}^{-1}(T)$  obtido da curva FC.

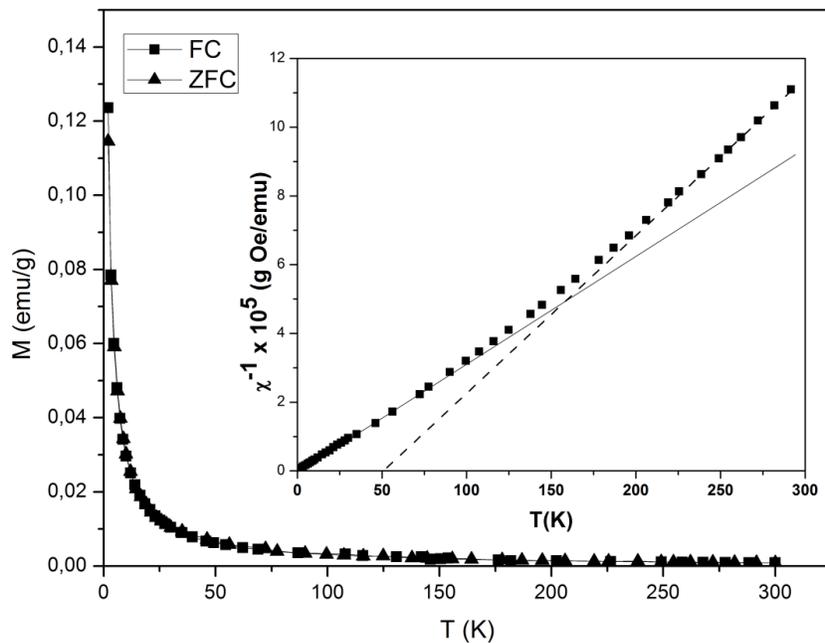


Figura 5.1.2.4 – Medidas de  $M(T)$  da amostra  $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$  sob um campo DC de 1000 Oe. Inserido: gráfico  $\chi_{DC}^{-1}(T)$  obtido da curva FC.

A Figura 5.1.2.5 mostra as medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra  $Zn_{0,99}Fe_{0,01}O$  em 2 e 300 K. Observa-se um comportamento ferromagnético em 2 K com  $M_s$ ,  $M_r$  e  $H_c$  de, aproximadamente, 0,34 emu/g, 0,05 emu/g e 1090 Oe, respectivamente. Nesse caso, em adição à barreira de energia  $K_aV$  (Eq. 12), existem interações magnéticas entre as partículas, as quais impedem a rotação dos spins quando o campo magnético aplicado é desligado e, conseqüentemente, dão origem à remanência. Dessa forma, é necessário fornecer energia extra através do campo coercivo ( $H_c$ ) para desmagnetizar o material. A Figura 5.1.2.5 também mostra um comportamento puramente paramagnético em 300 K, indicando que a temperatura de Curie desse material está abaixo da ambiente.

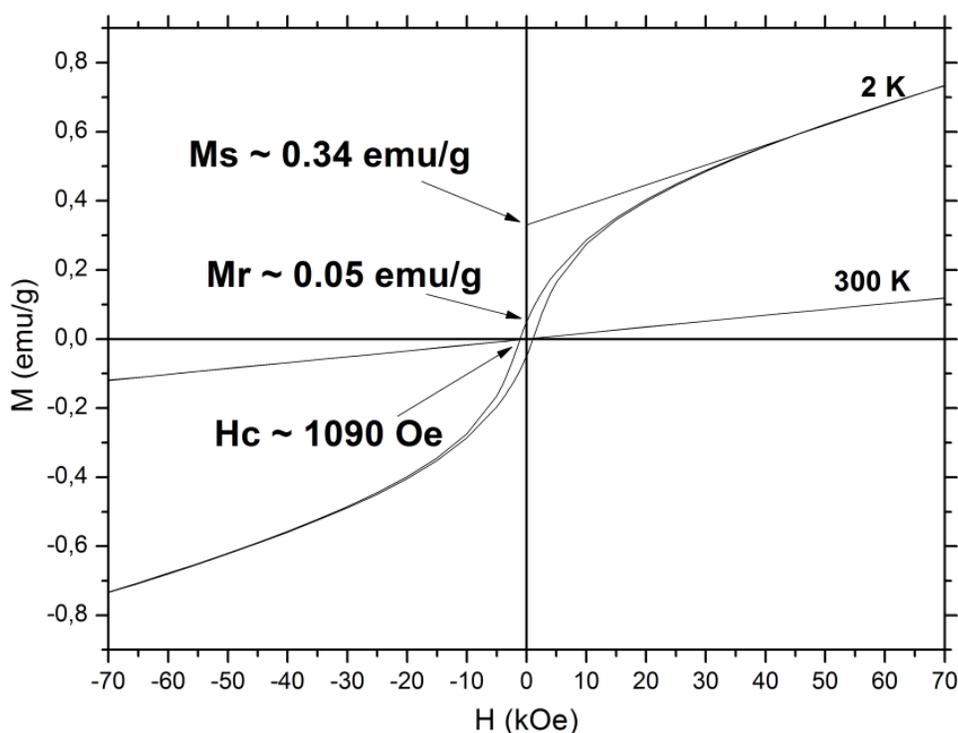


Figura 5.1.2.5 – Medidas de  $M(H)$  em 2 e 300 K do  $Zn_{0,99}Fe_{0,01}O$ .

A Figura 5.1.2.6 mostra a medida de magnetização em função da temperatura para a amostra  $Zn_{0,99}Fe_{0,01}O$  sob um campo DC de 1000 Oe. Observa-se claramente uma temperatura de bloqueio ( $T_B \sim 15$  K), caracterizada pelo máximo na curva ZFC e que indica uma transição ferro-superparamagnética. Portanto, nessa amostra as partículas estão em um estado ferromagnético abaixo de  $T_B$  e são ditas bloqueadas, pois a energia fornecida ao sistema é insuficiente para permitir a rotação dos spins e, dessa

forma,  $\tau > t_m$ . Entretanto, as partículas estão em um estado superparamagnético acima de  $T_B$ , e nesse caso  $\tau < t_m$ . Também se observa na Figura 5.1.2.6, uma temperatura de irreversibilidade magnética ( $T_{irr} \sim 10$  K), caracterizada pela separação das curvas ZFC e FC, a qual indica um comportamento de vidro de spin. Além disso, a diminuição da curva FC com a diminuição da temperatura de 15 a 10 K (ou seja, de  $T_B$  a  $T_{irr}$ ) sugere a presença de uma fase antiferromagnética. A existência dessa fase fica mais evidente através da análise do gráfico  $\chi_{DC}^{-1}(T)$  (inserido na Figura 5.1.2.6), o qual mostra a presença dos comportamentos antiferromagnético (linha contínua) e ferromagnético (linha pontilhada) de Curie-Weiss na amostra. Dessa forma, possivelmente não houve uma total inserção dos íons de Fe na matriz do ZnO, levando à formação de uma fase secundária antiferromagnética (por exemplo,  $Fe_2O_3$  ou  $FeO$ ) tão pequena que não foi possível observá-la na medida de difração de raios X. A presença dessa fase espúria também poderia explicar o baixo valor de  $M_s$  encontrado para essa amostra.

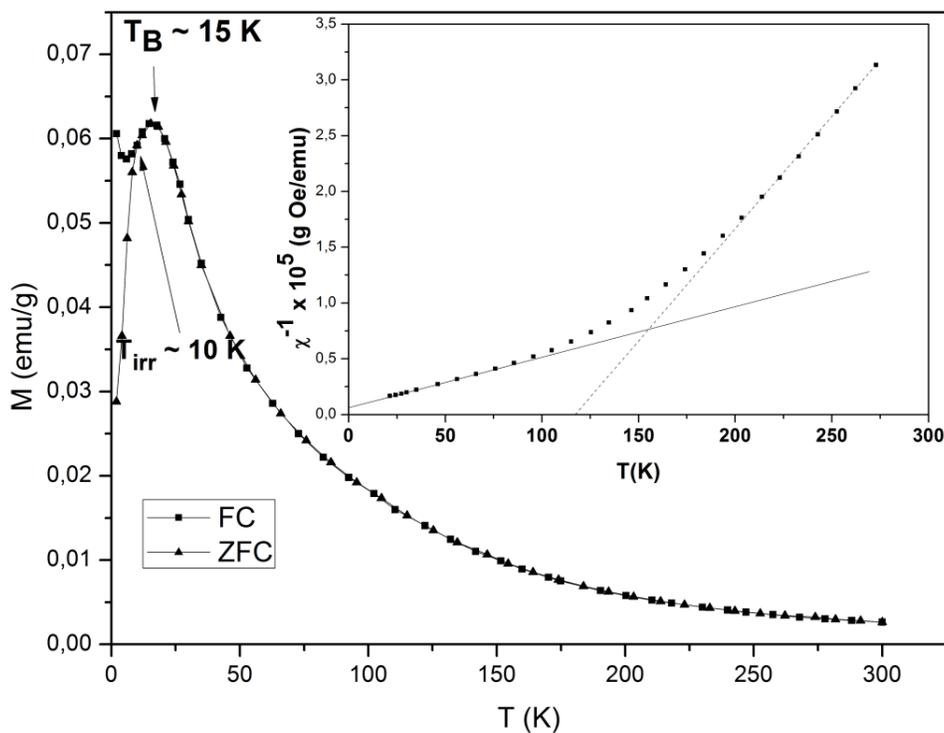


Figura 5.1.2.6 – Medidas de  $M(T)$  da amostra  $Zn_{0,99}Fe_{0,01}O$  sob um campo DC de 1000 Oe, mostrando as temperaturas de bloqueio ( $T_B \sim 15$  K) e irreversibilidade ( $T_{irr} \sim 10$  K). Inserido: gráfico de  $\chi_{DC}^{-1}(T)$  obtido da curva FC.

## 5.2 – FILMES FINOS

### 5.2.1 – ANÁLISE ESTRUTURAL

A Figura 5.2.1.1 mostra o difratograma da difração de raios X de alta resolução do filme fino  $Zn_{0,9}Co_{0,1}O$  como depositado. Semelhantemente aos pós, nesse filme também não foram observadas fases espúrias, apenas os picos do ZnO como mostrado pelos padrões verticais. Observa-se nesse difratograma que o filme é altamente orientado na direção do eixo c (perpendicular ao plano do substrato), já que apenas os picos 002 e 004 foram detectados. A Figura 5.2.1.2 mostra a imagem da microscopia eletrônica de varredura de alta resolução. Observa-se nessa figura que a rugosidade superficial é bastante pequena e está homogeneamente distribuída por toda a superfície da amostra, o que indica uma boa qualidade de cobertura do filme, sem falhas ou aglomerados. Observa-se ainda que a espessura do filme está em torno de 300 nm, o que corresponde a uma taxa de deposição de 0,21 Å/s. Como será proposto e discutido na próxima seção, devido a essa alta qualidade cristalina, os defeitos estruturais dos filmes estão homogeneamente distribuídos e, assim, um comportamento bipolar é esperado nos dispositivos.

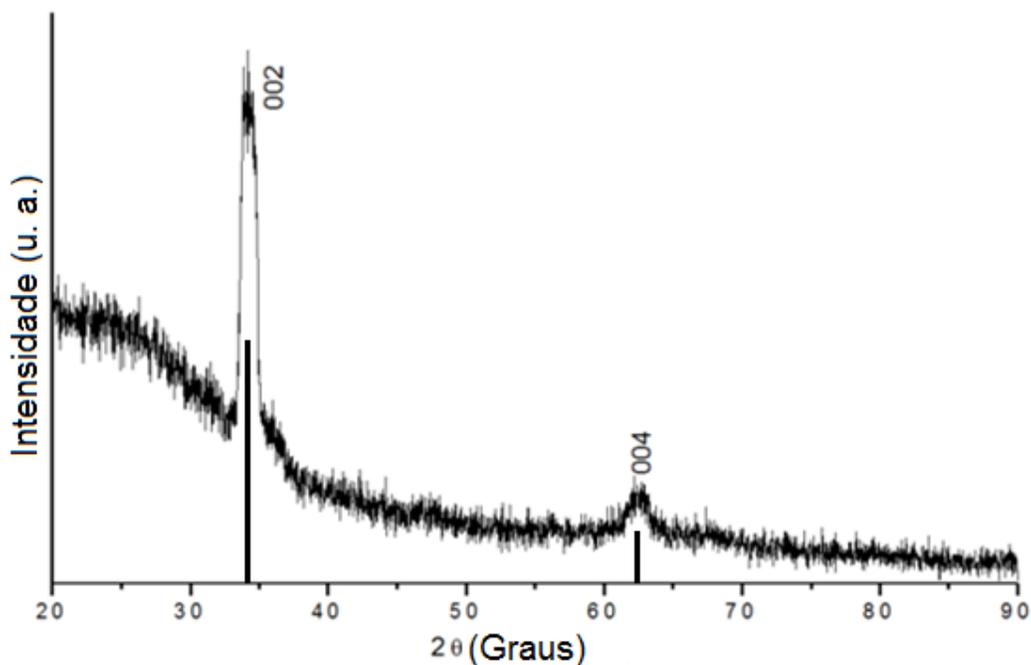


Figura 5.2.1.1 – Difração de raios X de alta resolução do filme fino  $Zn_{0,9}Co_{0,1}O$ .

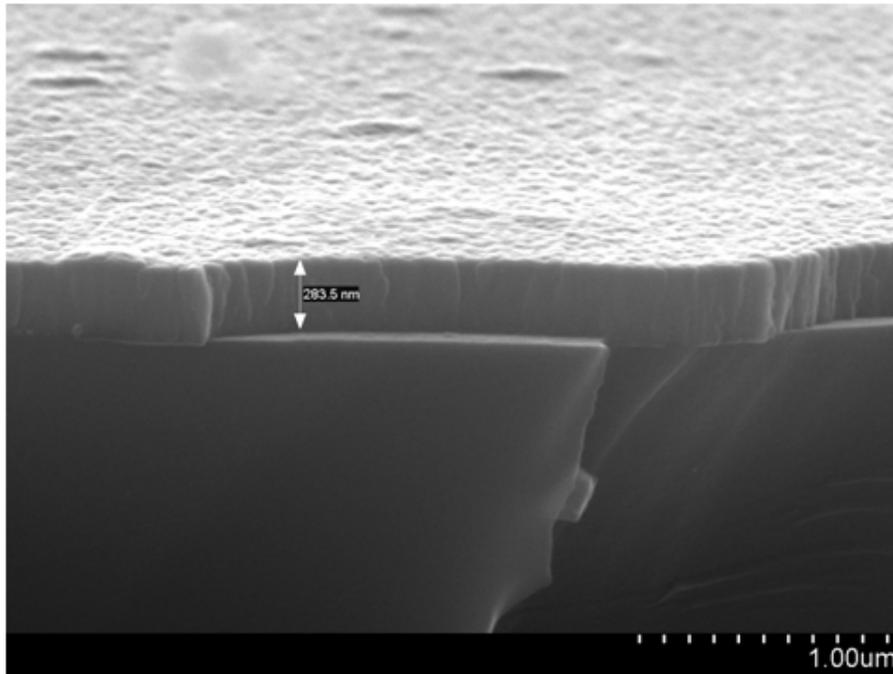


Figura 5.2.1.2 – Microscopia eletrônica de varredura do filme fino de ZnO dopado com 10% de Co.

## 5.2.2 – TESTES DE COMUTAÇÃO RESISTIVA

A fim de investigar profundamente o tipo de comportamento de comutação resistiva apresentado pelos dispositivos, ambos os testes unipolar e bipolar foram realizados. Baseado na ideia de que uma maior condutividade poderia criar filamentos mais fortes, já que uma maior corrente poderia fluir pela amostra e reduzir mais cátions, a amostra A foi aquecida em vácuo para tentar melhorar essa propriedade. Basicamente, durante o processo de aquecimento, vacâncias de oxigênio poderiam ser induzidas ainda mais devido à atmosfera de vácuo. Conseqüentemente, a mobilidade dos ânions de oxigênio aumentaria e, assim, mais cátions seriam reduzidos. Dessa forma, a amostra A estaria mais suscetível para suportar correntes mais elevadas do que a amostra B, por isso os testes unipolar e bipolar foram escolhidos para serem realizados nas amostras A e B, respectivamente. De fato, após o tratamento térmico sob vácuo, utilizando um multímetro verificou-se que a amostra A se tornou menos resistiva ( $R \sim 10 \text{ M}\Omega$ ) do que a amostra B ( $R > 200 \text{ M}\Omega$ ).

A Figura 5.2.2.1 mostra os testes unipolar com a amostra A, na qual observa-se um salto (Figura 5.2.2.1 (a)) na corrente elétrica em torno de 3,5 V. Esse salto

representa a transição do estado de alta resistência (EAR) para o estado de baixa resistência (EBR). No modelo Formação Filamentar esse salto significa a criação de caminhos condutores na amostra, os quais aumentaram a corrente em mais de 2 ordens de magnitude nesse caso. Após esse processo de formação dos filamentos, o processo RESET foi tentado ser executado, como mostrado na Figura 5.2.2.1 (b), no qual a corrente de segurança foi aumentada até 8 mA. Entretanto, isso não foi suficiente para induzir a transição de volta para o EAR. Somente quando a corrente de segurança foi ajustada para 20 mA, o processo RESET pôde ser observado (linha verde na Figura 5.2.2.1). Na varredura seguinte (linha rosa), a amostra estava no EAR e o processo SET ocorreu novamente somente em torno de 27,5 V. Esse comportamento de comutação resistiva da amostra A não é característico de um comportamento unipolar, já que, normalmente, os SETs posteriores acontecem em tensões mais baixas do que o primeiro SET (processo de formação). Além disso, o comportamento da corrente elétrica no estado ON deveria seguir a lei de Ohm e os processos RESET deveriam ocorrer em valores de correntes comparáveis com aqueles do estado ON, ao invés de muito maiores como ocorreu nesse caso. É possível também observar que ocorreu uma instabilidade no comportamento da corrente entre 10 e 15 mA (linha verde), a qual significa que essa região de alta corrente pode ser um limiar de operação para essa amostra.

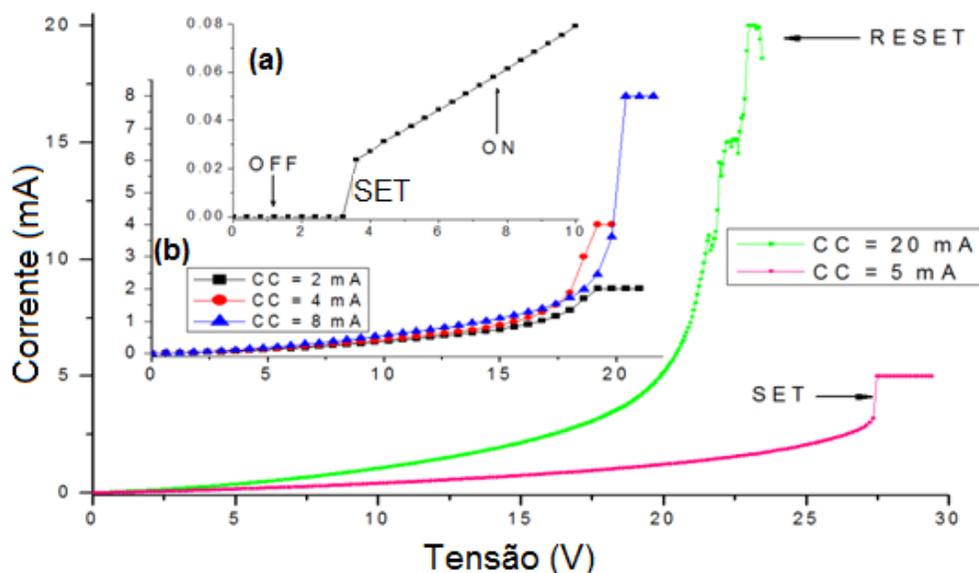


Figura 5.2.2.1 – Testes unipolar realizados na amostra A. (a) Primeiro processo de formação dos filamentos. (b) Tentativas de provocar o RESET aumentando a corrente de corte (CC). As curvas verde e rosa mostram os processos RESET e SET, respectivamente.

A Figura 5.2.2.2 mostra a segunda tentativa de induzir o processo RESET (linha preta), na qual a corrente de segurança foi ajustada em 20 mA novamente. De fato, essa região de alta corrente realmente representa um limiar de operação, pois uma forte instabilidade ocorreu entre 25 e 35 V. Além disso, uma acentuada diminuição da corrente ocorreu em torno de 35 V e outras quedas também foram verificadas até 60 V. Essa diminuição da corrente foi entendida como um dano definitivo à amostra, já que esta não mais apresentou o estado ON novamente, como pode ser visto pelas curvas vermelha e azul, as quais representam a varredura até 60 e 80 V, respectivamente. Esse estado de alta resistência persistiu mesmo varrendo a tensão até 100 V, o que sugere que alguma desordem estrutural foi provocada aos caminhos condutivos, induzida pela alta corrente. Dessa forma, os filamentos não puderam ser formados novamente e, conseqüentemente, essa amostra A não apresenta o comportamento unipolar.

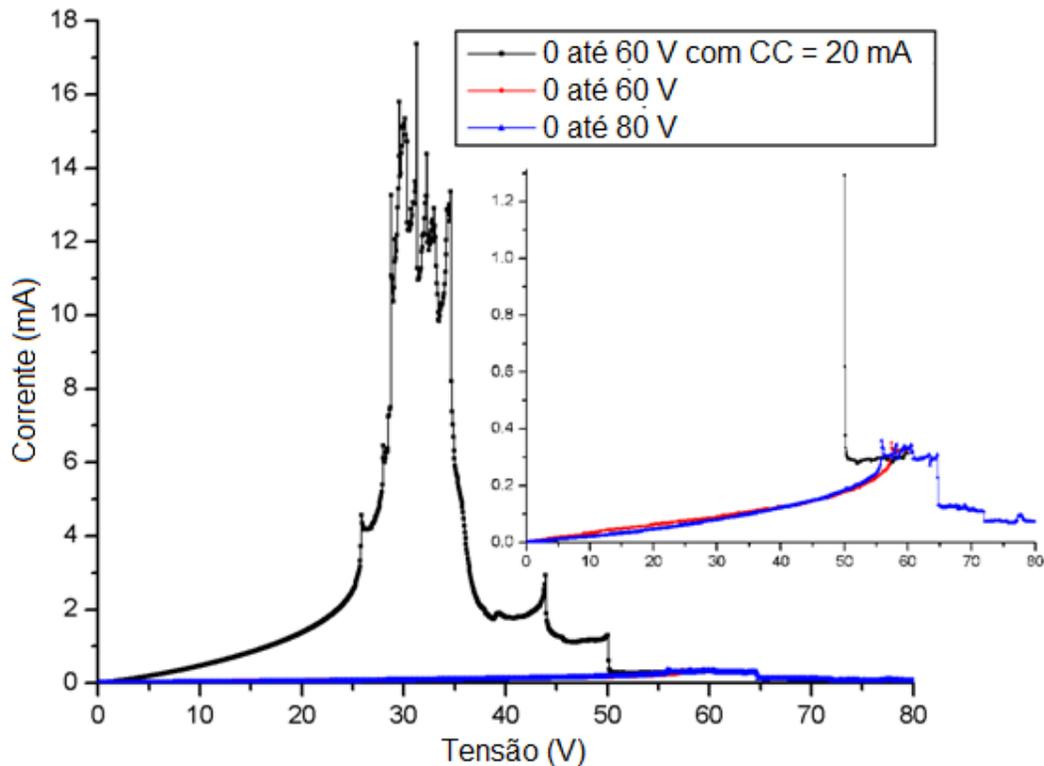


Figura 5.2.2.2 – Curva preta mostra a segunda tentativa de provocar o processo RESET, variando a tensão de 0 até 60 V com CC = 20 mA. As curvas azul e vermelha mostram a varredura até 60 e 80 V, respectivamente. O gráfico inserido mostra uma ampliação das curvas.

Portanto, para melhor investigar o verdadeiro comportamento de comutação resistiva dos filmes, os testes bipolar foram então realizados na amostra B. Com o intuito de observar o comportamento intrínseco da amostra, esses testes foram realizados sem correntes de segurança e usando a seguinte sequência de tensão: 0 V – positivo – desliga – positivo – negativo – desliga – negativo – 0 V. Essa configuração de medidas foi bastante útil para observar o real comportamento dos estados ON e OFF individualmente, já que nenhuma limitação foi imposta e a corrente pôde variar livremente. A Figura 5.2.2.3 mostra o primeiro ciclo de varredura da tensão, usando a sequência: 0 V – 45 V – desliga – 45 V – -25 V – desliga – -25 V – 0 V. Podemos observar um claro comportamento bipolar caracterizado pela histerese em tensões positivas, a qual representa a transição do estado OFF (linha preta) para o estado ON (linha vermelha). Diferentemente da amostra A, esse primeiro processo SET ocorreu sem saltos nos valores da corrente, o que indica que nessa amostra B os filamentos são de menor porte e confirma a ideia do tratamento térmico sob vácuo descrita anteriormente. Como mostrado no gráfico inserido, em tensões negativas o processo RESET foi observado, caracterizado pelo pico de diminuição, em módulo, da corrente. Interessantemente, quando a tensão foi religada em 45 V (linha vermelha) houve um atraso para que a corrente atingisse o mesmo valor de antes do desligamento (linha preta). É importante entender que esse atraso não representa uma diferencial negativa da resistência, mas sim a recriação de uma pequena porção dos filamentos que foi destruída após o desligamento da tensão. De fato, alguns grupos têm mostrado que os ânions de oxigênio são empurrados para debaixo do ânodo durante o processo de formação dos filamentos, onde uma parte fica acumulada lá, enquanto que outra parte pode deixar a amostra através do eletrodo e/ou oxidá-lo [Szot *et al.*, 2006; Choi *et al.*, 2005; Janousch *et al.*, 2007]. Dessa forma, podemos entender que durante o processo de criação dos filamentos (curva preta na Figura 5.2.2.3), os ânions de oxigênio foram deslocados para debaixo do ânodo e quando a tensão foi desligada, uma fração desses ânions retornou e oxidou uma pequena porção dos filamentos na interface com o ânodo, criando uma pequena barreira entre eles. Assim, quando a voltagem foi religada em 45 V, apenas essa pequena barreira precisou ser recriada e, conseqüentemente, o atraso na corrente foi observado.

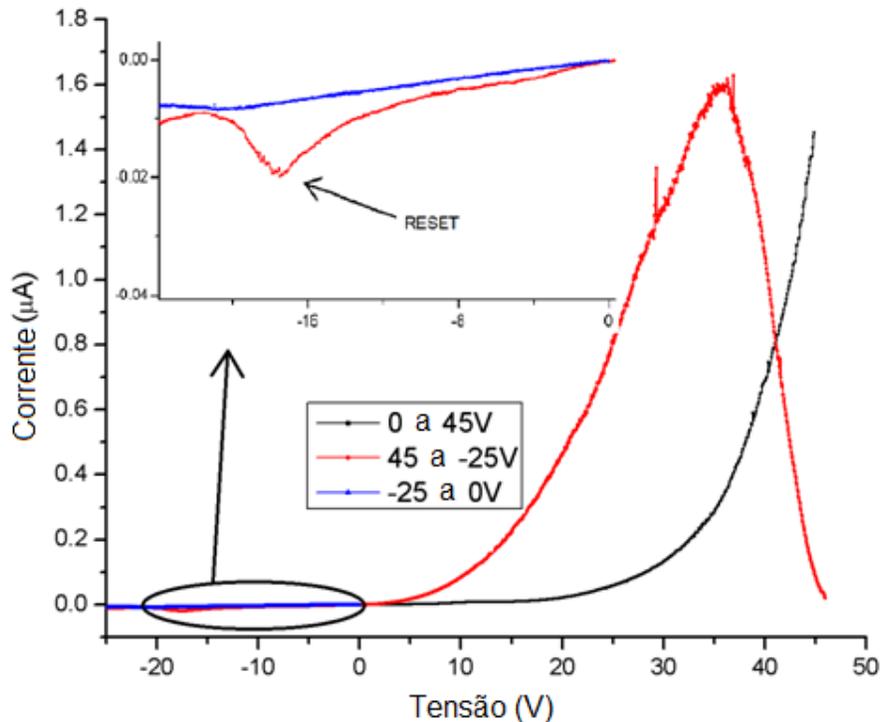


Figura 5.2.2.3 – Primeiro ciclo bipolar na sequência 0 V → 45 V → desliga → 45 V → -25 V → desliga → -25 V → 0 V. O gráfico inserido mostra o processo RESET em tensões negativas.

Ainda dentro dessa ideia, podemos entender que essa barreira também impede que mais ânions retornem e oxidem uma maior parte dos filamentos durante o desligamento. Dessa forma, seria necessário aplicar uma tensão de polaridade invertida para liberar mais oxigênio e induzir a mudança para o estado OFF. Portanto, esse pensamento se mostra bastante plausível para explicar como o processo RESET ocorre no modelo de migração de ânions, o que ainda não é completamente entendido.

A fim de observar o fortalecimento do comportamento bipolar e investigar a possibilidade de uma transição para o comportamento unipolar, a tensão máxima limite (TML) foi gradualmente aumentada de 10 até 50 V. Cada ciclo então, foi realizado de acordo com a sequência 0 V → positivo (TML) → desliga → positivo (TML) → negativo (até observar o RESET), como mostrado na Figura 5.2.2.4.

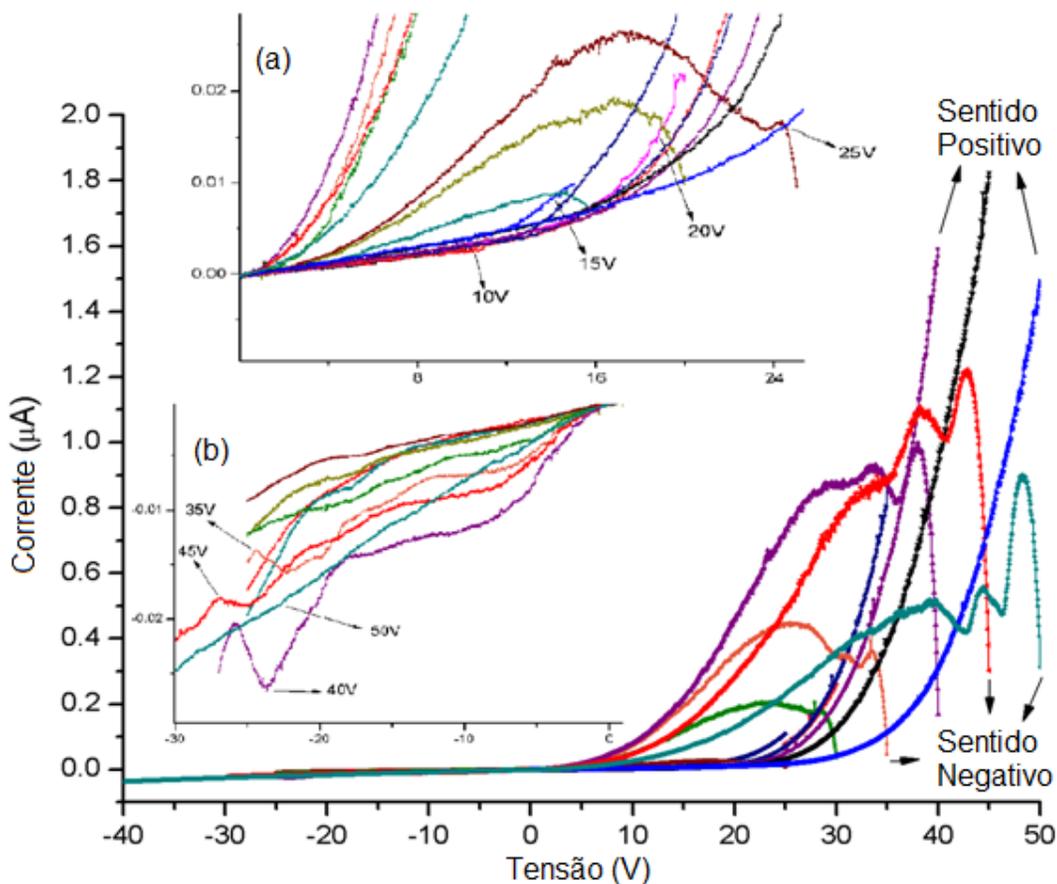


Figura 5.2.2.4 – Ciclos bipolar usando a amostra B. (a) Mostra uma ampliação das curvas na região de baixa tensões e (b) mostra uma ampliação na região de tensões negativas mostrando os RESETs.

Podemos observar um aumento gradual da histerese com o aumento da TML até 45 V, e então, em 50 V esse comportamento de memória diminuiu. Essa diminuição não era esperada e assim, podemos pensar que alguma degradação dos filamentos pode ter ocorrido, tornando-os menos estáveis em alta tensão. De fato, podemos claramente observar que existem oscilações na corrente durante estado ON (quando a tensão é varrida no sentido negativo), as quais se tornam mais notáveis com o aumento da TML. Essas oscilações representam a construção e destruição dos filamentos, o que significa que esses não são capazes de manter a corrente em alta tensão. Além disso, a Figura 5.2.2.4 (a) mostra uma ampliação dos ciclos de varredura na região de baixa tensão, na qual essas oscilações não são observadas. Dessa forma, essa região de alta voltagem também é um limiar de operação para essa amostra B, já que uma degradação começou a ser induzida. Como mostrado na Figura 5.2.2.4 (b), o processo RESET (em tensões negativas) apenas ocorreu para valores de TML de até 45 V, e ele não ocorreu para

TML = 50 V mesmo varrendo até -40 V. Isso significa que a amostra não mais apresenta a característica de comutação resistiva. Ainda de acordo com a Figura 5.2.2.4 (b), o processo RESET é mais visível para TML = 35, 40 e 45 V, pois abaixo de 35 V ele deve ocorrer próximo a 0 V, já que filamentos mais fracos foram criados em tensões positivas, de modo que menores tensões negativas são necessária para destruí-los.

Dessa forma, ambas as amostras A e B podem ser entendidas como puramente bipolar, já que a primeira não apresentou o comportamento unipolar e a segunda perdeu a propriedade de comutação resistiva com o aumento da TML. Em outras palavras, nessas amostras os filamentos bipolar foram sobrecarregados e, devido à sua fragilidade e homogeneidade de distribuição, quando uma alta corrente fluiu através deles, uma degradação foi induzida ao invés de criar filamentos mais fortes e possivelmente mudar para o comportamento unipolar. Portanto, esses resultados confirmam que somente o comportamento bipolar pode existir em uma amostra, e que há um limiar de operação que se excedido, o dispositivo será danificado ao invés de trabalhar no modo unipolar.

Ainda existem algumas questões que precisam ser esclarecidas sobre esse efeito de comutação resistiva. Dentre elas, o entendimento de como o processo RESET ocorre nos comportamentos bipolar e unipolar é, talvez, a de maior importância atualmente. Essa importância vem do fato de que com esse entendimento é possível explicar como somente algumas amostras são capazes de apresentar ambos os comportamentos bipolar e unipolar. Dessa forma, esse conhecimento influencia diretamente o setor de planejamento de construção dos dispositivos e determina o sucesso de suas aplicações. Analisando a literatura, essa diferença entre o processo RESET nos comportamentos bipolar e unipolar parece residir na estrutura dos filamentos. No comportamento bipolar, os filamentos parecem ser frágeis comparados com aqueles do unipolar. Isso pode ser visto, por exemplo, nas menores dimensões dos filamentos [Szot *et al.*, 2006] e nas correntes mais baixas que normalmente flui nesse comportamento. De fato, muitos grupos têm encontrado comportamento bipolar sem filamentos completos, no qual a resistência do estado ON é dependente do tamanho dos eletrodos [Rossel *et al.*, 2001; Peng *et al.*, 2010; Yanagida *et al.*, 2013]. Essa fragilidade poderia explicar como a inversão da polaridade induz o RESET apenas no comportamento bipolar. Como mostrado nesse trabalho, a condutividade elétrica e a durabilidade dos filamentos podem ser manipuladas dependendo do tratamento físico-químico dado à amostra. Nesse caso, após um tratamento térmico sob vácuo, os filamentos criados na amostra A foram capazes de suportar correntes muito mais elevadas do que os da amostra B. Sendo

assim, é intuitivo pensar que é possível fortalecer os filamentos bipolar para transformá-los em unipolar e, conseqüentemente, o comportamento bipolar seria uma transição para o unipolar. Esse pensamento é válido já que muitos grupos têm reportado tal transição na mesma amostra induzida pelo aumento da corrente de corte [Hu *et al.*, 2012; Goux *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2010; Sun *et al.*, 2011; Jeong *et al.*, 2007], enquanto que a transição oposta nunca foi verificada. Esse aumento da corrente de corte pode densificar os filamentos de modo que somente uma alta energia (aquecimento Joule) seria capaz de quebrá-los. Portanto, todo o cuidado deve ser tomado, pois se os testes unipolar forem executados primeiro, a observação do comportamento bipolar pode ser perdida.

Entretanto, como foi mostrado nesse trabalho, é possível existir numa amostra somente o comportamento bipolar ou unipolar. Dessa forma, propomos aqui também que a ocorrência desses dois comportamentos é governada pela distribuição dos defeitos estruturais na amostra. Esses defeitos estruturais são os locais mais prováveis onde os filamentos serão formados, como, por exemplo, os contornos de grão. De fato, baseado na literatura, percebe-se que a maioria das observações do comportamento bipolar são em monocristais ou filmes finos policristalinos bem orientados, nos quais os defeitos estão homogêneamente distribuídos. E assim, amostras que apresentam uma distribuição heterogênea de defeitos estruturais são mais favoráveis ao comportamento unipolar, no qual a resistência do estado ON não depende do tamanho dos eletrodos. Conseqüentemente, é válido pensar que amostras que apresentam uma homogeneidade intermediária de distribuição de defeitos seriam capazes de apresentar ambos os comportamentos bipolar e unipolar. Essas amostras poderiam ser pensadas como apresentando mais de uma direção cristalográfica de crescimento dos planos cristalinos, como foram dados alguns exemplos na seção Estado da Arte. Nesses tipos de amostras existem direções privilegiadas para a formação dos filamentos, entretanto, esse privilégio não é tão acentuado, o que permite a formação de vários filamentos incompletos no regime de baixa corrente de corte (comportamento bipolar). Então, com o aumento da corrente de corte, esse privilégio favorecerá a formação de um filamento completo numa dada direção, e assim ocorrerá a transição para o comportamento unipolar.

Para enfatizar o caráter construtivo e destrutivo das tensões positiva e negativa, respectivamente, sobre a formação dos filamentos bipolar, dois testes foram realizados na amostra B, como mostrado na Figura 5.2.2.5. A Figura 5.2.2.5 (a) mostra três ciclos começando de -25, -15 e -5 V até 25 V, e após o desligamento eles retornam de 25 até 0

V. Observamos que quanto mais negativa é a tensão de início do ciclo, menores são sua condutividade e histerese do lado positivo. Isso acontece porque quanto mais negativa é a tensão, mais ânions de oxigênio serão liberados do ânodo e assim, uma maior parte dos filamentos será destruída, conseqüentemente, a amostra terá filamentos menores do lado positivo das tensões. Além disso, a figura **(b)** mostra que quando uma tensão positiva constante é aplicada, a corrente continua a crescer, enquanto que quando a tensão é negativa ela diminui. Isso poderia confirmar que os ânions de oxigênio estão se movendo na amostra para criar e destruir os filamentos, dependendo da polaridade da tensão elétrica aplicada.

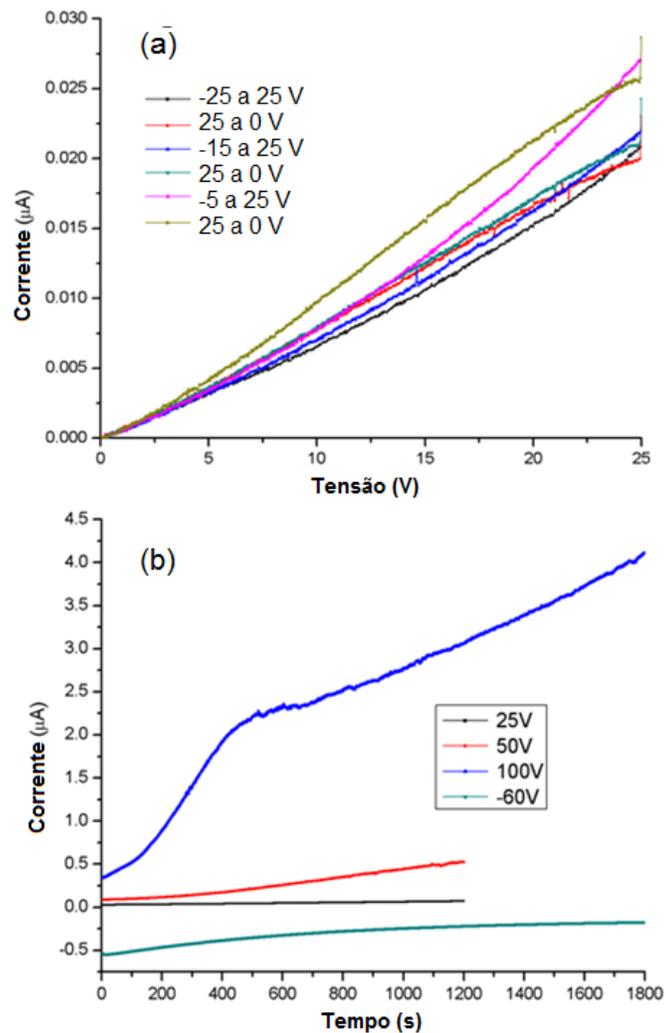


Figura 5.2.2.5 – Testes para verificar o caráter construtivo e destrutivo das tensões positiva e negativa, respectivamente. As descrições são dadas no texto.

## 6 – CONCLUSÕES

Através das análises de difração de raios X (DRX) verificou-se que todas as amostras apresentaram estrutura cristalina hexagonal do tipo *wurtzite*, com grupo espacial P63mc e nenhuma fase secundária foi observada. Além disso, percebeu-se que os filmes finos apresentaram uma estrutura bem orientada na direção cristalina do eixo *c*, representada pelos picos de difração (002) e (004). As medidas de magnetometria em 2 K revelaram um comportamento superparamagnético nos pós  $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$  e  $Zn_{0,99}Mn_{0,01}O$ , enquanto que a amostra  $Zn_{0,99}Fe_{0,01}O$  apresentou um comportamento ferromagnético. Entretanto, em temperatura ambiente, as amostras  $Zn_{0,99}Mn_{0,01}O$  e  $Zn_{0,99}Fe_{0,01}O$  revelaram um comportamento puramente paramagnético, indicando que  $T_c$  está abaixo dessa temperatura, enquanto que a amostra  $Zn_{0,99}Co_{0,01}O$  apresentou um fraco superparamagnetismo, indicando que  $T_c > 300$  K. Uma análise magnética detalhada sugere a presença de uma pequena fase espúria antiferromagnética na amostra  $Zn_{0,99}Fe_{0,01}O$ , a qual não foi observada via DRX e que poderia explicar o baixo valor da magnetização de saturação encontrado para esse tipo de amostra.

Para realizar as medidas de comutação resistiva, foram construídos dois dispositivos com a estrutura Al/ $Zn_{0,9}Co_{0,1}O$ /Al. Os testes unipolar causaram um dano definitivo à amostra, e tal comportamento não foi verificado. Entretanto, um comportamento bipolar foi observado durante os testes bipolar, o qual se mostrou mais estável durante o regime de operação em baixas tensões. Foi observado também, que um aumento da corrente de corte não induziu uma transição do estado bipolar para o unipolar. Dessa forma, concluiu-se que esse tipo de dispositivo criado apresenta um comportamento puramente bipolar. Com base nesses resultados e na literatura, foi proposto que a distribuição de defeitos na estrutura cristalina tem um papel determinante do tipo de comportamento de comutação resistiva observado num dispositivo.

Esse estudo de comutação resistiva será continuado com a investigação em novos materiais e, também, na geometria do tipo capacitor. Pretendemos ainda, investigar a influência das propriedades magnéticas do ZnO para esse tipo de aplicação. Dessa forma, novos alvos de sputtering serão fabricados, e novos dispositivos serão testados.

## 7 – REFERÊNCIAS

- Akai, K. *J. Phys. Rev. Lett.* 81, 3002 (1998).
- Ando, K. *et al. J. Appl. Phys.* 83, 6548 (1998).
- Anghel *et al. J. Appl. Phys.* 107, 09E314 (2010).
- Baibich, M. N. *et al. Phys. Rev. Lett.* 61, 2472 (1988).
- Bean, C. P.; Livingston, J. D. *Journal Appl. Phys.* 30, 120 (1959).
- Behan, A. J. *et al. Phys. Rev. Lett.* 100, 47206 (2008).
- Beschoten, B. *et al. Phys. Rev. Lett.* 83, 3073 (1999).
- Binash, G. *et al. Phys. Rev. B* 39, 4828 (1989).
- Bouloudenine, M. *et al. Appl. Phys. Lett.* 87, 052501 (2005).
- Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego: Elsevier, 1990. 908 p.
- Chambers, S. A. *Surf. Sci. Rep.* 61, 345 (2006).
- Chen, X. *et al. Spatially extended nature of resistive switching in perovskite oxide thin films. Appl. Phys. Lett.* 89, 063507 (2006).
- Choi, B. J. *et al. Resistive switching mechanism of TiO<sub>2</sub> thin films grown by atomic-layer deposition. J. Appl. Phys.* 98, 033715 (2005).
- Coey, J. M. D. *et al. Nature Mater.* 4, 173 (2005).
- Coey, J. M. D. *et al. Nature Mater.* 4, 173 (2005).
- Coey, J. M. D. *J. Appl. Phys.* 97, 10D313 (2005).
- Cui, J.; Gibson, U. *Phys. Rev. B* 74, 045416 (2006).
- Cullity, B. D.; Graham C. D. *Introduction to Magnetic Materials*. 2<sup>a</sup> Edição. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2009. 550 p.
- Fert, A. *Thin Solid Films* 517, 25 (2008).
- Fert, A.; Campbell, I. A. *Journal Phys. F* 6, 849 (1976).
- Fert, A.; Campbell, I. A. *Journal Physique* 32, C1 (1971).
- Fert, A.; Campbell, I. A. *Phys. Rev. Lett.* 21, 1190 (1968).
- Fujiwara, K. *et al. Resistance Switching and Formation of a Conductive Bridge in Metal/Binary Oxide/Metal Structure for Memory Devices. Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 47, No. 8* (2008).
- García, M. A. *et al. Nano Letters* 7, 1489 (2007).
- Getzlaff, M. *Fundamentals of Magnetism*. Berlim: Springer, 2008. 384 p.

- Goux, L. *et al.* Coexistence of the bipolar and unipolar resistive-switching modes in NiO cells made by thermal oxidation of Ni layers. *J. Appl. Phys.* 107, 024512 (2010).
- Grandidier, B. *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 77, 4001 (2000).
- Grosse-Kunstleve, R. W. *et al.* *J. Appl. Cryst.* 32, 536 (1999).
- Guimarães, A. P. *Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2009. 360 p.
- Hong, J.; Wu, R. Q. *J. Appl. Phys.* 97, 063911 (2005).
- Hong, N. H. *et al.* *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 036219 (2007).
- Hong, N. H. *et al.* *Phys. Rev. B* 72, 45336 (2005).
- Hu, S. *et al.* *Phys. Rev. B* 73, 245205 (2006).
- Hu, W. *et al.* Bipolar and tri-state unipolar resistive switching behaviors in Ag/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Pt memory devices. *Appl. Phys. Lett.* 101, 063501 (2012).
- Janousch, M. *et al.* Role of Oxygen Vacancies in Cr-Doped SrTiO<sub>3</sub> for Resistance-Change Memory. *Adv. Mater.* 19, 2232–2235 (2007).
- Jeong, D. S. *et al.* Coexistence of Bipolar and Unipolar Resistive Switching Behaviors in a Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt Stack. *Electrochemical and Solid-State Letters* 10, G51-G53 (2007).
- Karmakar *et al.* *Phys. Rev. B* 75, 144404 (2007).
- Kim, J. H. *et al.* *J. Appl. Phys.* 92, 6066 (2002).
- Kittilstved, K. R. *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 97, 037203 (2006).
- Koshihara, S. *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 78, 4617 (1997).
- Krzysteczko, P. *et al.* Current induced resistance change of magnetic tunnel junctions with ultra-thin MgO tunnel barriers. *J. Mag. Magn. Mater.* 321, 144–147 (2009).
- Lawes, G. *et al.* *Phys. Rev. B* 71, 045201 (2005).
- Lee, S. *et al.* Coexistence of unipolar and bipolar resistive switching characteristics in ZnO thin films. *J. Appl. Phys.* 108, 076101 (2010).
- Li, X.-G. *et al.* *J. Appl. Phys.* 85, 1663 (1999).
- Liu, Q. *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 92, 032501 (2008).
- Loegel, B.; Gautier, F. *Journal Phys. Chem. Sol.* 32, 2723 (1971).
- Martínez, B. *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 86, 103113 (2005).
- Mofor, A. C. *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 87, 62501 (2005).
- Mott, F. *Proc. Roy. Soc. A* 153, 699 (1936).
- Mukherjee *et al.* *Physical Review B* 81, 205202 (2010).
- Munekata, H. *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 63, 2929 (1993).
- Munekata, H. *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 63, 1849 (1989).

- Narayan, J. *et al.* Aggregation of defects and thermal-electric breakdown in MgO. *J. Appl. Phys.* 49, 5977 (1978).
- Ney *et al.* *Physical Review B* 82, 041202(R) (2010).
- Ney *et al.* *Physical Review Letters* 100, 157201 (2008).
- Ney, A. *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 100, 157201 (2008).
- Nian, Y. B. *et al.* Evidence for an Oxygen Diffusion Model for the Electric Pulse Induced Resistance Change Effect in Oxides. *Phys. Rev. Lett.* 98, 146403 (2007).
- Nolting, W.; Ramakanth, A. *Quantum Theory of Magnetism*. Berlin: Springer, 2009. 762 p.
- Norton, D. P. *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 83, 5488 (2003).
- Ohno, H. *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 69, 363 (1996).
- Ohno, H. *et al.* *Jap. Soc. Appl. Phys. Int.* 5, 4 (2002).
- Ohno, H. *Journal Vac. Sci. Technol. B* 18, 2039 (2000).
- Ohno, H. *Science* 281, 951 (1998).
- Oiwa, A. *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 78, 518 (2001).
- Opel, M. *et al.* *Eur. Phys. J. B* 63, 437 (2008).
- Ozgur, Ü. *et al.* *J. Appl. Phys.* 98, 41301 (2005).
- Park, J. H. *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 84, 1338 (2004).
- Patterson, C. H. *Phys. Rev. B* 74, 144432 (2006).
- Peng, H. Y. *et al.* Electrode dependence of resistive switching in Mn-doped ZnO: Filamentary versus interfacial mechanisms. *Appl. Phys. Lett.* 96, 192113 (2010).
- Petit, L. *et al.* *Phys. Rev. B* 73, 45107 (2006).
- Potashnik, S. J. *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 79, 1495 (2001).
- Pradhan, A. K. *Appl. Phys. Lett.* 86, 152511 (2005).
- Ramachandran, S. *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 84, 5255 (2004).
- Risbud, A. S. *et al.* *Phys. Rev. B* 68, 205202 (2003).
- Rossel, C. *et al.* Electrical current distribution across a metal–insulator–metal structure during bistable switching. *J. Appl. Phys.* 90, No. 6, 2892-2898 (2001).
- Sadowski, J. *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 78, 3271 (2001).
- Sati, P. *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 98, 137204 (2007).
- Sato, K.; Yoshida, H. K. *Semicond. Sci. Technol.* 17, 367 (2002).
- Schott, G. M. *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 79, 1807 (2001).
- Song, C. *et al.* *Phys. Rev. B* 73, 24405 (2006).
- Soo, Y. L. *et al.* *Phys. Rev. B* 53, 4905 (1996).

- Sun, X. *et al.* Coexistence of the bipolar and unipolar resistive switching behaviours in Au/SrTiO<sub>3</sub>/Pt cells. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44, 125404 (2011).
- Szot, K. *et al.* Localized Metallic Conductivity and Self-Healing during Thermal Reduction of SrTiO<sub>3</sub>. *Phys. Rev. Lett.* 88, No 7 (2002).
- Szot, K. *et al.* Nanoscale resistive switching in SrTiO<sub>3</sub> thin films. *Phys. Stat. Sol. (RRL)* 1, No. 2, R86–R88 (2007).
- Szot, K. *et al.* Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO<sub>3</sub>. *Nature Materials* 5, 312-320 (2006).
- Venkatesan, M. *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 93, 177206 (2004).
- Venkatesan, M. *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 93, 177206 (2004).
- Waser, R. and Aono, M. Nanoionics-based resistive switching memories. *Nature Materials* 6, 833-840 (2007).
- Waser, R. *et al.* Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO<sub>3</sub>. *Nature Materials* 5, 312 (2006)
- Wei, H. *et al.*, *J. Appl. Phys.* 105, 043903 (2009).
- Wi *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 84, 4233 (2004).
- Xu, Q. *et al.* *Appl. Phys. Lett.* 92, 082508 (2008).
- Yan, L. *et al.* *J. Appl. Phys.* 96, 508 (2004).
- Yanagida, T. *et al.* Scaling Effect on Unipolar and Bipolar Resistive Switching of Metal Oxides. *Sci. Rep.* 3, 1657 (2013).
- Yang, J. J. *et al.* Memristive devices for computing. *Nature Nanotechnology* 8, 13-24 (2013). See the supplementary information also.
- Yang, Y. *et al.* Observation of conducting filament growth in nanoscale resistive memories. *Nature Commun.* 3, 732 (2012).
- Yao, J. *et al.* In situ imaging of the conducting filament in a silicon oxide resistive switch. *Sci. Rep.* 2, 242 (2012).
- Yasuhara, R. Inhomogeneous chemical states in resistance-switching devices with a planar-type Pt/CuO/Pt structure. *Appl. Phys. Lett.* 95, 012110 (2009).
- Yin, S. *et al.* *Phys. Rev. B* 73, 224408 (2006).
- Zutic, I. *et al.* *Reviews of Modern Physics* 76 (2004).