

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

Estudo da dinâmica de crescimento filamentar na comutação resistiva em filmes finos de $ZnFe_2O_4$

Aluno: Diego da Silva Evaristo

São Cristóvão, Julho/2019

**ESTUDO DA DINÂMICA DE CRESCIMENTO FILAMENTAR NA COMUTAÇÃO
RESISTIVA EM FILMES FINOS DE ZnFe₂O₄**

Diego da Silva Evaristo

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

Orientador: Prof. Dr. Petrucio Barrozo da Silva

São Cristóvão, Julho/2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Núcleo de Pós-Graduação em Física

“Estudo da dinâmica de crescimento filamentar na comutação resistiva em filmes finos de ZnFe₂O₄”

por

Diego da Silva Evaristo

Dissertação de mestrado **APROVADA** em sessão pública no dia dezenove de julho do ano dois mil e dezenove perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

Prof. Dr. Petrucio Barrozo da Silva
(DFI-UFS)

Prof. Dr. Nilson dos Santos Ferreira
(DFI-UFS)

José Diogo de Lisboa Dutra

Prof. Dr. José Diogo de Lisboa Dutra
(DQI-UFS)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade de realizar mais um objetivo em minha vida.

Agradeço aos meus pais, Rosangela e Domingos, pelo apoio e ensinamentos, sempre acreditando e demonstrando confiança nos meus estudos.

A todos os meus familiares, que de alguma forma foram importantes para o meu crescimento pessoal e profissional.

Ao professor e orientador Dr. Petrucio Barrozo da Silva, por todos os ensinamentos desde a minha iniciação científica até a conclusão deste trabalho.

A todos os meus colegas de grupo de pesquisa, em especial Rafael, Romualdo, Alan e Iraján, pelas idas e vindas ao laboratório, pelas conversas e discussões, além de todos os momentos compartilhados.

A todos os colegas de turma durante as disciplinas do mestrado, por todos os momentos de estudos e discussões durante esta difícil jornada; Jeferson, Francisco Weldem, Cleide, Thiago, Genário, Joilsson, Iury, Jenisson e Aldair pelas conversas e amizade.

Aos colegas de sala Romualdo, André Massao, Cledson, Henrique e Leandro, pelas discussões e ensinamentos, descontrações e momentos compartilhados.

Ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da UFS (NPGFI) e todos os professores que o compõem, que contribuíram direta ou indiretamente para a minha formação profissional.

À Universidade Federal de Sergipe (UFS), por intermédio do Departamento de Física, pela oportunidade.

Ao professor Eduardo do departamento de Engenharia de Materiais (UFS) pelo auxílio na utilização do *sputtering*. Ao Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT/NUPEG), por intermédio dos professores Fred Cunha e Rogério pela disponibilidade dos equipamentos necessários para a deposição dos contatos metálicos e realização das medidas de DRX.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Em fim, agradeço a todos que colaboraram de maneira direta ou indireta para a realização deste trabalho

“Algo só é impossível até que alguém duvide e resolva provar ao contrário.”
(Albert Einstein)

RESUMO

Neste trabalho estudamos a influência da corrente de *compliance* (I_{cc}), espessura (tempo de deposição 1, 2, 3 e 4h) e do metal utilizado como eletrodo na dinâmica de crescimento filamentar na comutação resistiva das ferritas de zinco $ZnFe_2O_4$ (ZFO). Os filmes foram obtidos pela técnica de pulverização catódica (*sputtering*) sobre substratos de vidro fixando o eletrodo inferior e variando o metal utilizado como eletrodo superior. Os metais Ag, Cr e Al, utilizados como eletrodos foram crescidos de forma simétrica (Metal 1 - ZFO - Metal 1) e não-simétrica (Metal 1 - ZFO - Metal 2) para realização das medidas elétricas (curvas I x V) utilizadas para observação da comutação. Os pontos circulares com diâmetro de 1mm utilizados com contatos superiores foram depositados com máscara de sombra por *sputtering*. As propriedades dos filmes aqui estudados foram caracterizadas por meio de medidas de difração de raios-X e por medidas de curvas I x V. Onde foi possível observar a formação da fase, estimar a taxa de crescimento e a espessura dos filmes, avaliar a resistência dos eletrodos e do filme bem como a comutação resistiva. Verificamos que os metais utilizados como eletrodos crescem com uma direção preferencial mesmo sobre o vidro (amorfo), a fase ZFO foi observada para temperatura de 400 °C com mais de 2h de deposição. Os filmes de ZFO da forma como foram preparados apresentam resistência maior que 100 MΩ. Os resultados demonstram a influência da corrente de *compliance* (I_{cc}), espessura e dos contatos metálicos na dinâmica de crescimento dos filamentos condutores. As medidas de comutação para os dispositivos com eletrodos assimétricos demonstram a característica de comutação *bipolar*, no entanto, verificamos que em baixas corrente de *compliance* o dispositivo Cr/ZFO(4h)/Ag apresenta o modo de comutação *threshold*. Verificamos a formação de um contato ôhmico na junção entre o eletrodo metálico e a camada isolante, comprovada por meio dos ajustes na relação linear I x V de cada estado resistivo. Todos os dispositivos avaliados demonstram boas características de comutação resistiva com boa estabilidade, repetibilidade e taxa ON/OFF.

Palavras-chave: Comutação resistiva, ferrita de zinco, crescimento filamentar, corrente de *compliance*, eletrodos assimétricos, tempo de deposição.

ABSTRACT

In this work we study the influence of the compliance current (I_{cc}), thickness (deposition time 1, 2, 3 and 4h) and the metal used as electrode in the dynamics of filamentous growth in the ZnFe₂O₄ (ZFO) zinc ferrite resistive switching. The films were obtained by Sputtering technique on glass substrates fixing the lower electrode and varying the metal used as the upper electrode. The metals Ag, Cr and Al used as electrodes were grown symmetrically (Metal 1 - ZFO - Metal 1) and non - symmetrical (Metal 1 - ZFO - Metal 2) to perform electrical measurements ($I \times V$ curves) used for switching observation. Circular dots with a diameter of 1mm used with upper contacts were deposited with a shade mask by Sputtering. The properties of the films studied here were characterized by x-ray diffraction measurements and $I \times V$ curve measurements. It was possible to observe the formation of the phase, to estimate the growth rate and thickness of the films, to evaluate the resistance electrodes and film as well as resistive switching. We verified that the metals used as electrodes grow with a preferential direction even over the (amorphous) glass, the ZFO phase was observed at a temperature of 400 °C with more than 2h of deposition. ZFO films as prepared have a resistance greater than 100 MΩ. The results demonstrate the influence of compliance current (I_{cc}), thickness and metal contacts on the growth dynamics of conductive filaments. The switching measures for the devices with asymmetric electrodes demonstrate the characteristic of bipolar switching, however, we verified that for low compliance current of the device Cr/ZFO(4h)/Ag demonstrated the switching mode threshold. We verified the formation of the ohmic space at the junction between the metallic electrode and the insulation layer, proved by means of the adjustments in the linear relation $I \times V$ of each resistive state. All devices evaluated demonstrate good resistive switching characteristics with good stability, repeatability and on/off rate.

Keywords: Resistive switching, zinc ferrite, filament growth, compliance current, asymmetric electrodes, deposition time.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 Contexto	1
1.2 Objetivos Gerais e específicos.....	4
2 FUNDAMENTAÇÃO TEORÍCA.....	5
2.1 ESTRUTURA ESPINÉLIO CÚBICA.....	5
2.2 FERRITA DE ZINCO (ZFO).....	6
2.3 FILMES FINOS DE ZFO.....	7
2.4 COMUTAÇÃO RESISTIVA.....	10
2.5 MODELOS DE COMUTAÇÃO RESISTIVA.....	12
2.5.1 Modelo filamentar	12
2.5.2 Classificação dos modos de comutação	15
2.6 MECANISMOS DE CONDUÇÃO	20
2.7 COMUTAÇÃO RESISTIVA NA FERRITA DE ZINCO	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	30
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS EM PÓ.....	30
3.2 PREPARAÇÃO DOS ALVOS PARA O SPUTTERING.....	30
3.3 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS.....	30
3.4 DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS E MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS	31
3.4.1 Pulverização catódica ou Sputtering	31
3.4.2 Montagem dos dispositivos	33
3.5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	35
3.5.1 Difratometria de raios x.....	35
3.6 MEDIDAS ELÉTRICAS	36
3.6.1 Comutação resistiva.....	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1 AMOSTRAS EM PÓ	38
4.2 FILMES FINOS DE ZFO.....	38
4.3 COMUTAÇÃO RESISTIVA.....	39
4.3.1 Influência da corrente de compliance e tempo de deposição na comutação resistiva no dispositivo Al/ZFO/Ag.....	40
4.3.2 Influência da corrente de compliance e tempo de deposição na comutação resistiva no dispositivo Cr/ZFO/Ag.....	52
4.3.3 Modo de comutação threshold no dispositivo Cr/ZFO (4h)/Ag.....	63
4.3.4 Influência dos eletrodos na comutação resistiva	70

5	CONCLUSÕES	71
6	Perspectivas	72
7	Bibliografia	73
8	Apêndice	77
8.1	Processos de SET e RESET	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura de um dispositivo RRAM	2
Figura 2: Estrutura cristalina do tipo espinélio com interstícios de simetria octaédrica e tetraédrica, A (azul), B(verde) e O (vermelho) [18].....	5
Figura 3: Estrutura espinel cúbica normal da ferrita de zinco.....	7
Figura 4: (a) FEG-SEM tranversal de filmes de ZnFe ₂ O ₄ depositados em diferentes tempos (d) Padrões de XRD de diferentes pélulas de espessura (b1) como depositados (b2) recozidos a TA = 650 (c) Padrões de difração de áreas selecionadas de imagens TEM (c1) filme de 130 nm (c2) filme de 500 nm (Sahu et al. 2017).....	8
Figura 5: Padrões de XRD dos filmes de ZnFe ₂ O ₄ . Os índices mostram aqueles para a estrutura de espinélio (Guo et al. 2014).....	9
Figura 6: Os padrões de XRD de ZnFe ₂ O ₄ (a), amostra de pó e filmes finos depositados a uma pressão de (b) 8 mTorr Ar, (c) 8 mTorr O ₂ , (d) 18 mTorr O ₂ , (e) 27 mTorr O ₂ e (f) 31 mTorr O ₂ , (Sultan e Sinhg 2009).....	10
Figura 7: Pesquisa realizada na “Web of Science” usando como palavra-chave “Resistive Switching”	11
Figura 8: Esquema do estado inicial e processos (1) <i>formação</i> , (2) RESET e (3) SET. (adaptado de [5])......	13
Figura 9: Curva I x V do processo de <i>formação</i> dos filamentos condutores.....	13
Figura 10: Diagramas esquemáticos dos processos (b) SET, e (c) RESET, mostrando os filamentos de condução (adaptado de [11])......	14
Figura 11: Esquema ilustrativo dos processos de comutação resistiva dos modos unipolar (a)SET, (b)RESET e bipolar (c) SET, (d) RESET, (adaptado de Ismail et al 2018).	15
Figura 12: Esquema das curvas I x V da memória metal-óxido, mostrando dois modos de operação: (a) unipolar e (b) bipolar (adap. Wong et al. 2012).....	16
Figura 13: Esquema de uma curva I x V <i>threshold</i> típica (unipolar), que é simétrica em relação à polaridade de uma tensão externa. O LRS é mantido apenas quando uma tensão é aplicada (adaptado de [46]).	17
Figura 14: a) Ilustração de uma trajetória condutora filamentar em uma configuração lateral planar. b) Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de um caminho condutor filamentar em filme de CuO entre eletrodos de Pt,(Fujiwara et al. 2008).....	19
Figura 15: (a) Imagem de MET do dispositivo Ag/SiO ₂ /Pt construído em geometria planar;(b) Imagem MET do dispositivo após o processo de formação (setas indicam os inúmeros filamentos sendo formados). (c) Filamentos destruídos após a inversão da polaridade. (d) Curva <i>I</i> x <i>t</i> durante o processo de formação. (e) Curva <i>I</i> x <i>t</i> no processo de RESET. (f) Esquema do crescimento do filamento condutor mostrando a redução dos íons de Ag. (g) Esquema da formação filamentar. (h) Reconstrução dos filamentos, SET. (i) RESET com destruição novamente dos filamentos. (j) e (k) Curvas <i>I-t</i> do SET e RESET. A barra de escala possui 20 nm (Yang et al. 2012).....	20
Figura 16: Ajuste linear em duplo log da relação I x V.....	22
Figura 17: a) Padrões de DRX e (b) e (c) imagens AFM em 2-D e 3-D do filme ZnFe ₂ O ₄ , e histograma de tamanho de partícula do filme ZnFe ₂ O ₄ e a inserção é a curva de altura de seção transversal para o filme ZnFe ₂ O ₄ , (Ismail et al. 2018).	23
Figura 18: (a) Processo de formação de dispositivos Ti/ZnFe ₂ O ₄ /Pt e Au/ ZnFe ₂ O ₄ /Pt, (b) características típicas de tensão-corrente bipolar (I x V) do dispositivo Ti/ZnFe ₂ O ₄ /Pt e (c) e (d) coexistência de curvas I x V bipolares e unipolares para o	

dispositivo Au/ZnFe ₂ O ₄ /Pt. As setas vermelhas indicam a direção dos processos SET e RESET, (Ismail <i>et al.</i> 2018).	24
Figura 19: Característica típica de comutação resistiva bipolar da memória do dispositivo Ag/ZnFe ₂ O ₄ /Pt. A inserção da Fig. 15 (a) mostra a curva I x V durante o processo de formação (adaptado de Hu <i>et al.</i> 2012).	25
Figura 20: (a) Característica típica de comutação resistiva unipolar do dispositivo Ag/ZnFe ₂ O ₄ /Pt em escala semi-logarítmica, (b) curvas I x V replotada em escala de log duplo, (c) modo de comutação unipolar do dispositivo de memória Ag/ZnFe ₂ O ₄ /Pt transitado de modo de comutação bipolar. Diagramas esquemáticos de (d) LRS, (e) MRS, e (f) HRS, para a condução filamentar para a comutação resistiva unipolar, (Hu <i>et al.</i> 2012).	26
Figura 21: (a) Curva típica de corrente-tensão (I x V) das estruturas Ag/ZFO/Au e Ag/CZFO/Au. (b) As curvas I x V correspondentes em uma escala logarítmica. (c) A evolução das tensões de comutação incluindo V_{Set} e V_{Reset} durante 100 ciclos de comutação resistiva para dispositivos Ag / ZFO / Au e Ag / CZFO / Au respectivamente. (d) Curva do número de ciclo x resistência com 100 ciclos sob uma tensão de polarização positiva de 1,0 V para dispositivos Ag / ZFO / Au e Ag / CZFO / Au, respectivamente, (Sun <i>et al.</i> 2017).	28
Figura 22: (a) e (b) curvas I x V em uma escala log - log para as estruturas Ag/ ZFO/Au/ Si e Ag/CZFO/Au/Si, respectivamente. Os scatters são dados experimentais e as retas são as curvas de ajuste dos modelos teóricos, (Sun <i>et al.</i> 2017).	29
Figura 23: Alvos cerâmicos de ZnFe2O4 após a sinterização 800°C/6h.	30
Figura 24: Esquema Magnetron Sputtering. (https://www.adnano-tek.com/magnetron-sputtering-deposition-msd.html).	32
Figura 25: Esquema de montagem dos dispositivos, onde M = Ag, Al e Cr.	33
Figura 26: Imagem ilustrativa do sistema de deposição <i>Sputter coater</i>	34
Figura 27: Máscara de sombra preparada para deposição dos contatos metálicos superiores.	34
Figura 28: ZFO depositado sobre o vidro, dispositivo MIM demonstrando os pontos circulares depositados com a máscara de sombra.	35
Figura 29: Difração de um feixe de raios X por planos paralelos (Tavares 1997) [54]....	36
Figura 30: Esquema utilizado para medidas elétricas; a) <i>Software Quick IV Measurement</i> , b) Fonte de tensão, c) Transladado das pontas de prova.	37
Figura 31: Esquema de montagem para medidas I x V.	37
Figura 32: DRX do ZFO na forma bulk.	38
Figura 33: Padrões de DRX dos filmes de ZFO depositados sob o Ag/Cr/Vidro a 400°C variando o tempo de deposição.	39
Figura 34: a) Processo de <i>formação</i> no dispositivo Al/ZFO(2h)/Ag fixando a corrente de <i>compliance</i> em 10mA: b) RESET após a formação do filamento condutor.	40
Figura 35: a) Dependência da corrente de reposição com a corrente de <i>compliance</i> , b) Representação dos estados de LRS e HRS para cada variação da corrente de <i>compliance</i>	42
Figura 36: Curva característica I x V de comutação bipolar mostrando o ciclo SET/RESET.	43
Figura 37: Ajuste linear da curva característica I x V em duplo log, no processo SET/RESET demonstrando o mecanismo de condução ôhmica do dispositivo Al/ZFO(2h)/Ag.	43
Figura 38: a) Processo de <i>formação</i> ; b) RESET com varredura de tensão positiva (0→1,7V).	44

Figura 39: a) Dependência da corrente de reposição com a corrente máxima limitada no processo SET, b) Representação dos estados de LRS e HRS para cada variação da corrente de limitada no SET.....	45
Figura 40: Ciclo completo SET/RESET para o dispositivo Al/ZFO(3h)/Ag, comportamento de comutação bipolar.....	46
Figura 41: Ajuste da curva característica I x V em duplo log nos processos, mostrando o mecanismo de condução ôhmico: a) RESET, b) SET.....	46
Figura 42: Curva característica I x V: a) Processo de <i>formação</i> , na inserção da Figura a) resistência em função do tempo no processo de <i>formação</i> ; c) Processo RESET.....	47
Figura 43: a) Dependência da corrente de RESET em função da corrente de <i>compliance</i> , b) Representação dos estados de LRS e HRS para cada variação da corrente de <i>compliance</i>	48
Figura 44: Ciclo completo SET/RESET para o dispositivo Al/ZFO(4h)/Ag, comportamento de comutação bipolar.....	48
Figura 45: Ajuste da curva característica I x V em duplo log nos processos, mostrando o mecanismo de condução ôhmico: a) RESET, b) SET.....	49
Figura 46: Medidas do máximo da corrente limitada em função da corrente alcançada durante os processos SET e RESET.....	50
Figura 47: Tensões de operação em função do tempo de deposição dos dispositivos Al/ZFO/Ag	51
Figura 48: a) Processo de <i>formação</i> dos filamentos condutores para o dispositivo Cr/ZFO(1h)/Ag; b) RESET, processo de ruptura dos filamentos.....	52
Figura 49: a) Dependência da corrente de reposição na corrente de <i>compliance</i> , b) Representação dos estados de LRS e HRS para cada variação da corrente de <i>compliance</i>	53
Figura 50: Ciclo completo SET/RESET para o dispositivo Cr/ZFO(1h)/Ag, comportamento de comutação bipolar.....	53
Figura 51: Ajuste da curva característica I x V em duplo log nos processos, mostrando o mecanismo de condução ôhmico: a) RESET, b) SET, para o dispositivo Cr/ZFO(1h)/Ag.	54
Figura 52: a) Formação, primeiras varreduras de tensão para o dispositivo Cr/ZFO(2h)/Ag para formar os filamentos condutores; b) RESET.....	55
Figura 53: a) Dependência da corrente de RESET em função da corrente de <i>compliance</i> , b) Representação dos estados de LRS e HRS para cada variação da corrente de <i>compliance</i>	56
Figura 54: Característica bipolar do ciclo de comutação SET/RESET para o dispositivo Cr/ZFO(2h)/Ag.....	57
Figura 55: Ajuste da curva característica I x V em duplo log nos processos, mostrando o mecanismo de condução ôhmico: a) RESET, b) SET, para o dispositivo Cr/ZFO(2h)/Ag.	57
Figura 56: a) Processo de <i>formação</i> dos filamentos condutores para o dispositivo Cr/ZFO(3h)/Ag; b) RESET, processo de ruptura dos filamentos.....	58
Figura 57: a) Dependência da corrente de RESET em função da corrente de <i>compliance</i> , b) Representação dos estados de LRS e HRS para cada variação da corrente de <i>compliance</i>	59
Figura 58: Ciclo completo SET/RESET para o dispositivo Cr/ZFO(3h)/Ag, comportamento de comutação bipolar.....	60
Figura 59: Ajuste da curva característica I x V em duplo log nos processos, mostrando o mecanismo de condução ôhmica: a) RESET, b) SET, para o dispositivo Cr/ZFO(3h)/Ag.	61
Figura 60: Medidas do máximo da corrente limitada em função da corrente alcançada durante os processos SET e RESET.....	61

Figura 61: Tensões de operação em função do tempo de deposição dos dispositivos Cr/ZFO/Ag.....	62
Figura 62: a) Processo de <i>formação</i> dos filamentos condutores para o dispositivo Cr/ZFO(4h)/Ag; b) RESET, processo de ruptura dos filamentos.....	63
Figura 63: Medidas subsequentes de <i>formação</i> com baixas correntes de <i>compliance</i>	64
Figura 64: a) Processo de <i>formação</i> dos filamentos condutores para o dispositivo Cr/ZFO(4h)/Ag; b) RESET, processo de ruptura dos filamentos.....	65
Figura 65: Processos SET para baixas correntes de <i>compliance</i> , comportamento da resistência em função do tempo de aplicação de tensão.....	65
Figura 66: Característica de comutação <i>threshold</i> direcional, comportamento da resistência em função do tempo de aplicação de tensão, 10 repetições.....	66
Figura 67: Característica de comutação <i>threshold</i> bidirecional, duas repetições.....	67
Figura 68: a) <i>Formação</i> , processo de formação dos filamentos condutores para o dispositivo Cr/ZFO(4h)/Ag; b) RESET, processo de ruptura dos filamentos.....	68
Figura 69: Ciclo completo SET/RESET para o dispositivo Cr/ZFO(4h)/Ag, comportamento de comutação <i>bipolar</i>	68
Figura 70: Ajuste da curva característica I x V em duplo log nos processos, mostrando o mecanismo de condução ôhmica: a) RESET, b) SET, para o dispositivo Cr/ZFO(4h)/Ag.	69
Figura 71: Variação das tensões de operação para as estruturas Al/ZFO/Ag e Cr/ZFO/Ag.....	70
Figura 72: Curvas I x V dos processos de SET da amostra Al/ZFO (2h)/Ag variando a corrente de <i>compliance</i>	77
Figura 73: Processos de RESET para cada ciclo de formação (SET) variando a corrente de <i>compliance</i>	78
Figura 74: Curva característica I x V do processo de SET variando a corrente de <i>compliance</i> (I_{cc}).....	78
Figura 75: Curvas I x V dos processos de RESET para o dispositivo Al/ZFO(3h)/Al, correspondente a cada ciclo de SET variando a corrente de conformidade, com aplicação de tensão positiva.....	79
Figura 76: Processo de SET variando a corrente de conformidade para o dispositivo Al/ZFO(4h)/Ag.....	80
Figura 77: Curvas I x V dos processos de RESET para o dispositivo Al/ZFO(4h)/Ag, correspondente a cada ciclo de SET variando a corrente de <i>compliance</i> , com aplicação de tensão positiva.....	80
Figura 78: Curvas características I x V dos processos SET (comutação do estado HRS para LRS) variando a corrente de <i>compliance</i>	81
Figura 79: Curvas característica I x V dos processos RESET (comutação do estado LRS para LRS).....	82
Figura 80: Curvas características I x V dos processos SET (comutação do estado HRS para LRS) variando a corrente de conformidade para o dispositivo Cr/ZFO(2h)/Ag.....	83
Figura 81: Curvas I x V dos processos de RESET para o dispositivo Cr/ZFO(2h)/Ag, correspondente a cada ciclo de SET variando a corrente de conformidade, com aplicação de tensão positiva.....	83
Figura 82: Curvas características I x V dos processos SET (comutação do estado HRS para LRS) variando a corrente de conformidade para o dispositivo Cr/ZFO(3h)/Ag.....	84
Figura 83: Curvas I x V dos processos de RESET para o dispositivo Cr/ZFO(3h)/Ag, correspondente a cada ciclo de SET variando a corrente de conformidade, com aplicação de tensão positiva.....	85

1 – INTRODUÇÃO

1.1 Contexto

Comutação resistiva é mudança dos estados de resistência dos materiais sobre influência de um campo elétrico externo. Esse efeito de mudança na resistência é o mecanismo de funcionamento dos dispositivos *memristores* e foi descoberto em 1971 por Leon Chua, professor da Universidade de Berkley na Califórnia. Neste trabalho ele postulou que o *memristor* seria o quarto elemento básico dos circuitos, fechando então o circuito junto com o *resistor*, *capacitor* e *indutor* [1]. O *memristor* ou *resistor com memória* (do inglês “*memory resistor*”) é, na verdade, uma junção entre a capacidade resistiva (do *resistor*) e a memorização (das memórias), tendo como principais aplicações os circuitos lógicos, redes neuromórficas, bem como, os dispositivos de memórias não voláteis [2]. Sendo, o elemento base para fabricação dos dispositivos de armazenamento de dados, as memórias de acesso aleatório resistivo (RRAM, do inglês *Resistive Random Access Memory*). A RRAM é um tipo de memória de acesso aleatório (RAM) não volátil que funciona alterando a resistência em um material dielétrico de estado sólido, geralmente chamado de *memristor*.

Nesse contexto, a comutação resistiva vem sendo amplamente investigada, possibilitando a manipulação dos estados de resistência dos materiais proporcionando que estes sejam utilizados para o armazenamento de dados. Desse modo, utilizam-se os estados de alta resistência, denominado HRS (*High Resistance State*) e o estado de baixa resistência, denominado LRS (*Low Resistance State*), que corresponde à linguagem binária (“0” e “1”) de computação. Desse modo, a primeira mudança na resistência do material é denominada de processo de *formação*. Processo que é descrito pela formação do primeiro filamento condutor interligando os contatos metálicos, já o processo seguinte que muda o estado de baixa resistência para o estado de alta resistência é denominado de *RESET*, a nova mudança do estado de alta resistência para o estado de baixa resistência é denominado de *SET*. Além da manipulação dos estados resistivos, busca-se como característica principal a estabilidade e permanecia dos estados de resistência mesmo mediante a não aplicação de tensão, ou seja, a característica de não volatilidade, garantindo que os dados armazenados não são perdidos mediante desligamento do dispositivo.

Outras vantagens dos dispositivos de memória não volátil RRAM é o baixo custo dos materiais utilizados na fabricação devido a sua simples estrutura que consiste basicamente no empilhamento de Metal – Isolante – Metal, denominada de MIM, estrutura semelhante a um capacitor planar, Figura 1. Além de baixas tensões e alta velocidade de operação, alta densidade de armazenamento de dados devido principalmente a possibilidade de empilhamento desses dispositivos, permitindo de 4-8x mais memória num chip.

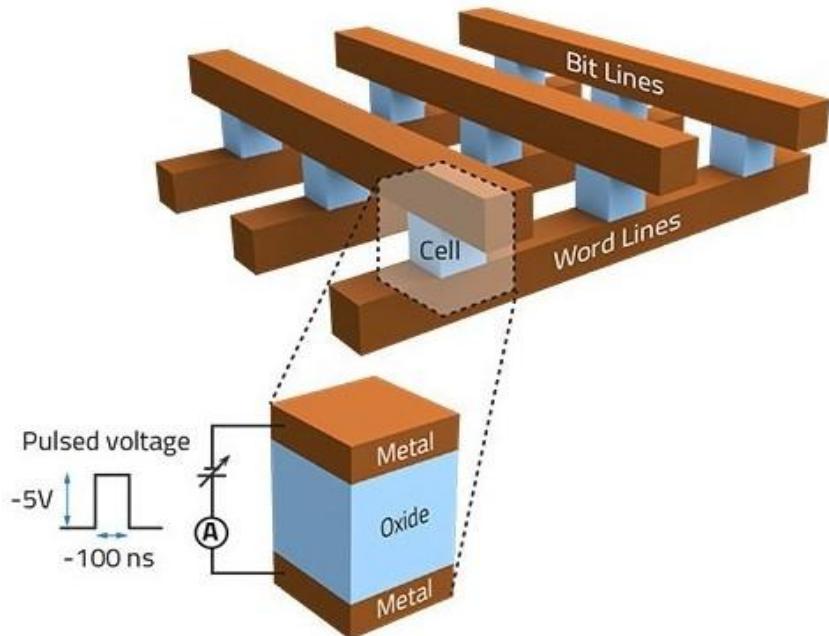


Figura 1: Estrutura de um dispositivo RRAM.

Os materiais e as tecnologias utilizadas atualmente para o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de dados estão ficando obsoletos e a busca por materiais melhores, bem como, por novas tecnologias para estes dispositivos tem sido intensa nos últimos anos. Dentre os materiais estudados se destacam os que possuem propriedades multiferróicas e os que apresentam comutação resistiva, ou seja, materiais que apresentam dois estados definidos de resistência controlados por um parâmetro externo, tal como uma aplicação de tensão. Neste trabalho, exploraremos as propriedades da comutação, bem como, as tensões de SET e RESET (tensões de operações), dinâmicas de crescimento filamentar, controle dos estados resistivos em filmes finos de ferrita de zinco ($ZnFe_2O_4$).

As propriedades de comutação resistiva são observadas em muitos materiais, como óxidos de metais de transição, óxidos de terras raras, ferritas de espinélio, etc. Entre eles, as ferritas do tipo espinélio têm ganhado muita atenção devido à sua dupla

funcionalidade de armazenamento de dados usando campos elétricos e magnéticos, tornando esse material um grande promissor para diversas aplicações, como em dispositivos RRAM, computação neuromórfica, circuitos analógicos e campos de operação lógica reconfigurável [3-7].

A ZnFe₂O₄ (ZFO), membro importante do grupo de ferritas, possui uma estrutura espinelio cúbica, propriedades semicondutoras, quimicamente e termicamente estáveis. Devido às aplicações como, ferrofluido, foto catalisador, sensor de gás e armazenamento de dados [8,9,10], a ZFO será o material utilizado para estudo neste trabalho.

A possibilidade de aplicação das propriedades de comutação em memórias RRAM tem motivado a realização de muitos trabalhos buscando por um melhor entendimento de como defeitos estruturais, vacâncias de oxigênio e não-homogeneidades afetam as características de comutação. No entanto, ainda não há muitas pesquisas sobre a comutação resistiva em filmes finos de ZFO.

Trabalhos como de Hu *et al.* (2012) [11], Sun *et al.* (2017) [12] e Ismail *et al.*(2018) [13,14], onde foram apresentadas as características de comutação na ferrita de zinco em estrutura do tipo M/ZFO/Pt, sendo M os metais Ag, Ti, Au e Pt. Nestes trabalhos foi mostrada a coexistência das características de comutação *unipolar* e *bipolar* em uma mesma estrutura, bem como, a boa estabilidade e repetibilidade dos ciclos de comutação com boa relação dos estados resistivos. No entanto, ainda não é relatada a existência do modo de *threshold* nesse material, podendo ser controlado pela corrente limitada no processo de formação dos filamentos, denominada de corrente de *compliance*. Além das características de comutação resistiva foi apresentada a existência de três estados resistivos durante processo RESET, o que faz deste material um forte candidato para o desenvolvimento de memórias não-voláteis e um grande potencial para fabricar memórias multiníveis estáveis com até três estados resistivos.

No entanto, ainda há muitas respostas a serem respondidas sobre as propriedades da comutação resistiva no ZFO, bem como, dinâmica de crescimento filamentar, tempo de resposta ao estímulo do campo elétrico aplicado, limite da espessura da camada isolante, influência dos eletrodos ativos, minimização de energia de ativação e estabilização dos estados resistivos. Também há a necessidade de comprovar os resultados experimentais já relatados. Estas propriedades foram alvo de estudo nas atividades de mestrados desenvolvidas neste trabalho.

1.2 Objetivos

Objetivo geral:

Esse trabalho tem como objetivos principais preparar os dispositivos do tipo M/ZFO/Ag e entender os mecanismos envolvidos nos processos de comutação.

Objetivos específicos:

- Depositar os filmes finos pela técnica *sputtering*;
- Realizar caracterização estrutural por meio da técnica de difração de raios-x (DRX);
- Realizar caracterização elétrica por meio de medidas de comutação resistiva, com o intuito de avaliar a dinâmica de crescimento filamentar da camada isolante;
- Avaliar os mecanismos de comutação;
- Avaliar a influência da corrente de *compliance* na formação do filamento;
- Avaliar a influência do tempo de deposição (espessura) e a influência dos eletrodos ativos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEORÍCA

2.1 ESTRUTURA ESPINÉLIO CÚBICA

A estrutura cristalina do tipo espinélio cúbica foi descoberta independentemente por Bragg e Nishikawa em 1915 [15]. Os espinélios pertencem ao grupo pontual 32, com grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (nº 227 na Tabela Internacional), cujos membros são cúbicos e possuem alta simetria. A composição da célula primitiva é dada pela fórmula AB_2O_4 , onde A é um metal divalente, podendo ser Fe^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ou Mn^{2+} que ocupa preferencialmente as 8 posições tetraédricas e B o metal trivalente que pode ser Fe^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} ou Al^{3+} que ocupa preferencialmente as 16 posições octaédricas [16,17]. A célula primitiva da estrutura espinélio é representada usualmente como uma rede cúbica de face centrada, que consiste em duas unidades moleculares AB_2O_4 sendo representada por dois octantes de uma célula cúbica unitária, Figura 2. O arranjo de quatro células primitivas forma a célula cúbica unitária, sendo cada célula unitária formada por 32 ânions e 24 cátions, totalizando 56 átomos [18].

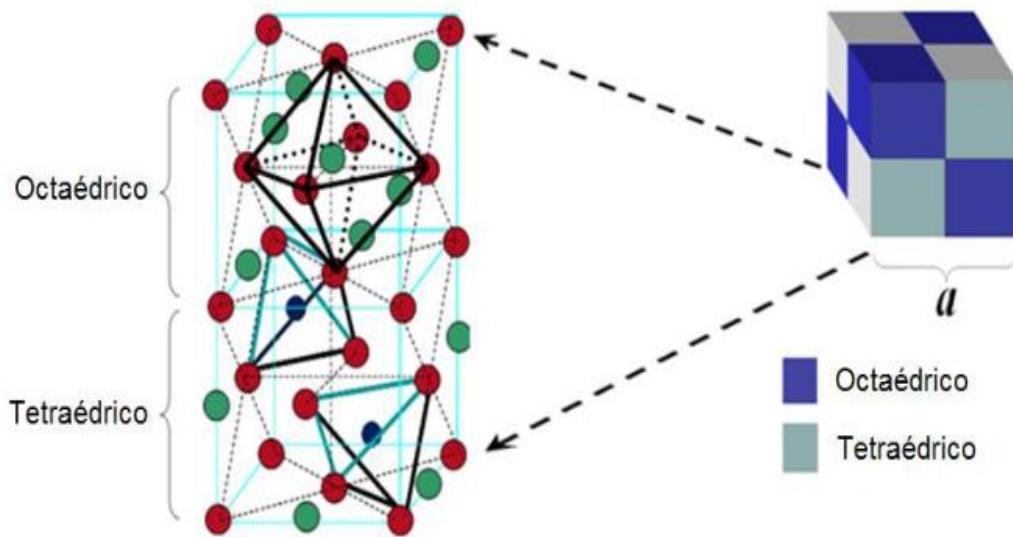


Figura 2: Estrutura cristalina do tipo espinélio com interstícios de simetria octaédrica e tetraédrica, A (azul), B(verde) e O (vermelho) [18].

As estruturas do espinélio podem ser classificadas de acordo com a distribuição dos cátions nos interstícios, podendo ser de estrutura normal, inversa ou mista. Desse modo, uma representação cristalográfica é mais adequada, pois indica os componentes do espinélio bem como a ocupação dos cátions nos interstícios. Esta representação é dada por:

$$[M_{(1-x)}^{2+}N_x^{3+}]_A [N_{2-x}^{3+}M_x^{2+}]_B O_4^{2-} \quad (1)$$

onde x é o parâmetro de ocupação dos íons metálicos.

Quando existem somente íons divalentes M^{2+} nos sítios tetraédricos e íons N^{3+} nos sítios octaédricos ($x=0$), o espinélio é chamado de normal ou direto e sua fórmula pode ser representada por $(M^{2+})_A(N_2^{3+})_B O_4^{2-}$. No caso dos íons N^{3+} ocuparem os sítios A bem como metade dos sítios B e os íons divalentes a outra metade dos sítios B ($x=1$) é classificado como inverso, podendo ser representado por $(N^{3+})_A(N^{3+}M^{2+})_B O_4^{2-}$. No espinélio misto observa-se uma ocupação intermediária entre os interstícios tetraédricos e octaédricos ($0 < x > 1$) [19].

2.2 FERRITA DE ZINCO (ZFO)

A elevada estabilidade térmica e química das ferritas de zinco (ZFO) possibilita que este composto seja interessante para muitas aplicações [20]. Sendo um material semicondutor, com energia de *bandgap* de 1.9 eV, possui propriedades magnéticas e propriedades fotocatalíticas únicas, especialmente quando irradiado com luz visível [21].

As propriedades magnéticas dos materiais surgem das interações dos spins eletrônicos desemparelhados, possibilitando que obtenhamos ordenamentos de longo alcance dos spins dos elétrons, também denominado de ordenamento magnético. Nas ferritas, os cátions dos elementos metais de transição interagem por meio das interações de troca indireta, neste caso as interações entre os cátions são mediadas pelos átomos de oxigênio. Dentre as interações de troca indireta destacamos as interações de super-troca (do inglês – superexchange) e as interações de dupla-troca (do inglês – double -exchange). As interações de troca nas ferritas são predominantemente de super-troca com características antiferromagnéticas ou ferrimagnéticas [19].

Como já descrito na seção anterior, na estrutura espinélio, os íons metálicos dos sítios A e B ocupam os nós de duas subredes, possibilitando as interações de super-troca na subrede AA e BB, que são bem menos intensas que às interações de super-troca entre as subredes AB, sendo assim as propriedades magnéticas nas ferritas são governadas pelas interações de super troca entre as subredes AB. Estas interações favorecem o alinhamento antiparalelo dos spins levando a uma ordem antiferromagnética. Entretanto, devido à diferença entre o número de sítios A e B, o comportamento observado é ferrimagnético [19].

A ferrita de zinco cristaliza na estrutura espinélio normal (Figura 3), onde os cátions de zinco estão localizados nos sítios A e os cátions de ferro nos sítios B. O íon de Zn^{2+} é diamagnético já que a sua camada eletrônica 3d é completa. Nessa configuração, não existem interações de super-troca AB e a magnetização da ferrita de zinco é nula. Entretanto, as nano partículas de ferrita de zinco apresentam magnetização não-nula devido a efeitos de redistribuição catiônica nos sítios. Esse tipo de distribuição catiônica fora do equilíbrio é frequentemente observado em nanopartículas de ferritas [19].

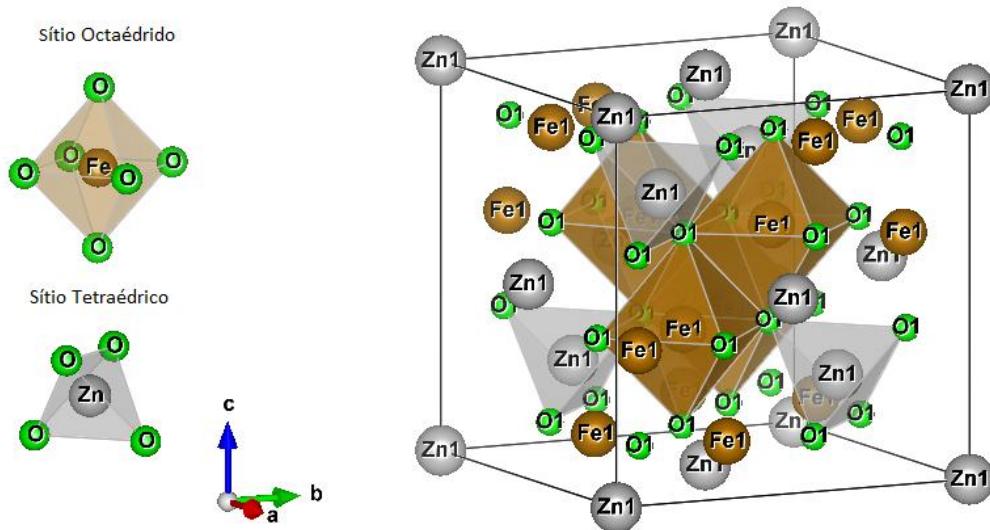


Figura 3: Estrutura espinel cúbica normal da ferrita de zinco

2.3 FILMES FINOS DE ZFO

Na atualidade, existe um interesse considerável no estudo de filmes finos de ferrita para uso em dispositivos de alta frequência e dispositivos de armazenamento de dados [1-5]. No entanto, poucos trabalhos discutem as propriedades desse material na forma de filmes fino, tais como a comutação resistiva e as propriedades magnéticas que são muito sensíveis ao método de preparação. Vários métodos de preparação podem ser utilizados para o crescimento desses filmes: *sputtering* [22,23,24], *laser pulsado*, *spray pirólise*.

Sahu *et al.* em 2017 [22] estudaram o efeito da espessura e temperatura de recozimento nas propriedades magnéticas de filmes finos de ZFO preparados pela técnica *Magnetron Sputtering*, depositados sobre vidro (Corning 7059), usando como pressão de base $3,2 \times 10^{-6}$ Torr e pressão trabalho de 11,25 mTorr e potência RF de 70 W. Os resultados obtidos demonstram que apenas os filmes com espessura maior que

310 nm apresentam um pico característico da formação de uma estrutura cristalina com ordem de longo alcance orientada preferencialmente com o plano (311) paralelo a superfície do substrato. As amostras com menor espessura se mostram completamente amorfas (Fig. 4b1). Após o recozimento foi observado a formação de uma estrutura cristalina em todas as amostras. Após o recozimento, os picos se tornaram mais nítidos e suaves com o aumento da espessura do filme e da temperatura de recozimento Fig. 4b2.

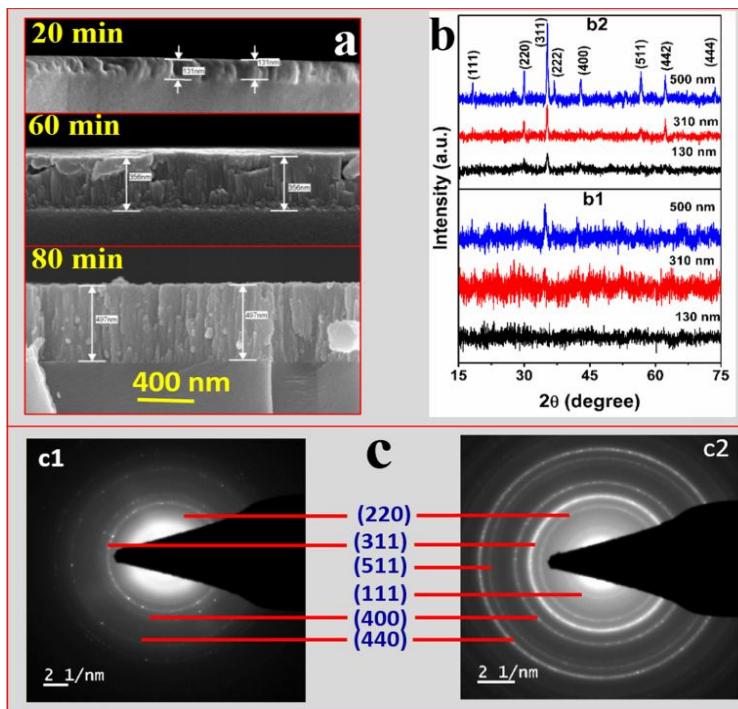


Figura 4: (a) FEG-SEM tranversal de filmes de ZnFe₂O₄ depositados em diferentes tempos (d) Padrões de XRD de diferentes pélulas de espessura (b1) como depositados (b2) recozidos a TA = 650 (c) Padrões de difração de áreas selecionadas de imagens TEM (c1) filme de 130 nm (c2) filme de 500 nm (Sahu et al. 2017).

Guo *et al.* [23] avaliaram o efeito do recozimento térmico nas propriedades estruturais de filmes finos de ZFO preparados por *sputtering* sobre substrato de Si orientado (1 1 1), mantendo uma densidade de potência na fonte RF de 4.4 W / cm² e gás misto de argônio e oxigênio com uma pressão de base inferior a $3,75 \times 10^{-7}$ mTorr e com pressão de trabalho fixada em 15 mTorr, enquanto a proporção de pressão de oxigênio para a pressão total foi de 20%. Os filmes depositados foram recozidos a diferentes temperaturas de 200, 400 e 600°C por 2 horas sob vácuo com campo magnético de 0,5 teslas, respectivamente. Verifica-se que todas as amostras são bem cristalizadas e monofásicas com uma estrutura cristalina espinélio cúbica (Fig. 5). O pico mais forte é (311) para os filmes depositados a temperatura ambiente e recozidos a 200,

400 °C. No entanto, o pico mais forte é alterado quando aumenta a temperatura de recozimento para 600 °C. Os resultados indicam que a microestrutura e a orientação cristalográfica da película recozida a 600 °C foram ligeiramente alteradas devido ao recozimento sob vácuo a temperatura mais elevada.

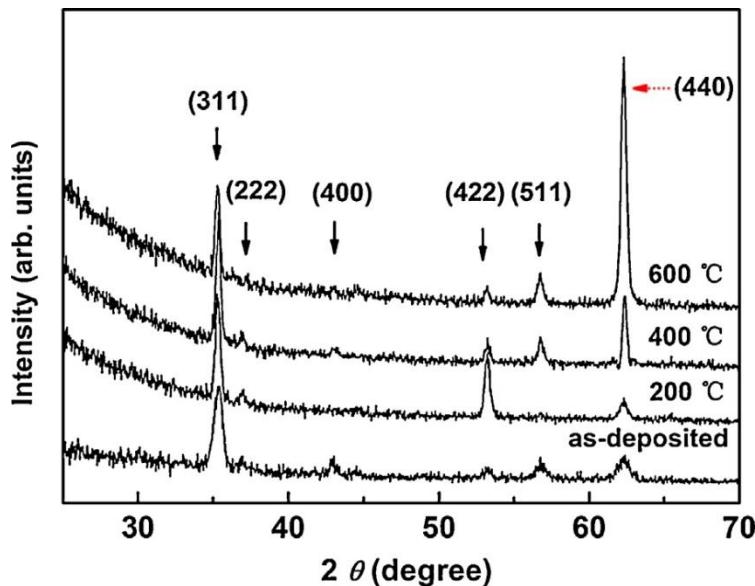


Figura 5: Padrões de XRD dos filmes de ZnFe₂O₄. Os índices mostram aqueles para a estrutura de espinélio (Guo *et al.* 2014).

Sultan e Singh em 2009 [24] produziram filmes de ZFO sob diferentes pressões de trabalho e atmosferas de gás (argônio e oxigênio) por pulverização catódica (*sputtering*) para avaliar as propriedades estruturais e ópticas. Observou-se uma redução no parâmetro de rede com o aumento a pressão de oxigênio. Nos filmes preparados em baixa pressão nota-se que os picos de difração são amplos e levemente deslocados em direção a um ângulo menor em comparação com os espectros para a amostra de pó de ferrita zinco a granel, Figura 6. Essa mudança é mais evidente para os filmes preparados na ausência de oxigênio. Os autores atribuem essa mudança ao estresse interno causado pelo aprisionamento de átomos de Ar no interior do filme e aos seus efeitos na interação entre os grãos e o substrato.

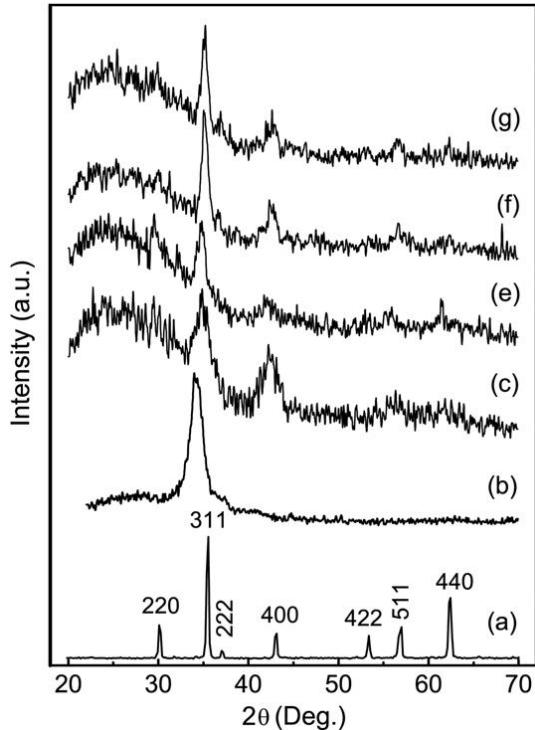


Figura 6: Os padrões de XRD de ZnFe_2O_4 (a), amostra de pó e filmes finos depositados a uma pressão de (b) 8 mTorr Ar, (c) 8 mTorr O₂, (d) 18 mTorr O₂, (e) 27 mTorr O₂ e (f) 31 mTorr O₂, (Sultan e Sinhg 2009).

2.4 COMUTAÇÃO RESISTIVA

Óxidos isolantes podem em determinadas situações apresentar uma mudança abrupta da sua resistência quando submetido a um campo elétrico externo suficientemente intenso. Esta modificação do estado resistivo, levando o material de um estado de alta resistência (HRS) para um estado de baixa resistência (LRS), é denominada comutação resistiva e vem sendo estudado a mais de 40 anos. Os primeiros relatos das observações dos fenômenos da comutação resistiva ocorreram ainda nos anos 60 [25,26]. Para observar a comutação resistiva o material ativo é colocado entre dois eletrodos metálicos, formando um dispositivo de estrutura simples Metal – Isolante - Metal (MIM). As primeiras observações da mudança de resistência não foram robustas o suficiente para o desenvolvimento de aplicações. O recente ressurgimento do interesse na comutação resistiva começou no final da década de 1990, primeiro com óxidos metálicos complexos como os óxidos do tipo pervosquita, SrTiO_3 e SrZrO_3 e mais tarde óxidos metálicos binários como NiO e TiO_2 . Vários acrônimos, como OxRAM, ReRAM e RRAM, têm sido usados na literatura para esses dispositivos que exibem alternância dos estados resistivos. A atividade de pesquisa começou a se intensificar depois que grandes empresas como a Samsung em 2004 e a HP em 2006, apresentaram e realizaram a

primeira aplicação prática do dispositivo *memristor*, provando sua existência. A Samsung apresentou um artigo no International Electron Devices Meeting (IEDM) que demonstrou células de memória de NiO. O documento incluía um conjunto mais completo de dados orientados para a tecnologia de memória, como retenção de dados, resistência, que sugeriam que uma tecnologia de memória baseada em comutação resistiva poderia ser viável [27].

A HP além de provar a aplicação prática mostrou que os dispositivos *memristores* poderiam ser empilhados, aumentando de 4 a 8 vezes a capacidade de armazenamento e que podiam executar operações lógicas [28].

Recentemente, o efeito de comutação resistiva tem sido observado em vários materiais como nos óxidos, AlO_x, HfO_x [29,30], ZnO [31,32], TaO_x, CuOx, Fe2O_x e nas ferritas como NiFe2O4 [33], CoFe2O4 [34,35], ZnMn2O4 [36] e ZnFe2O4 [11,13,14,37] e os materiais ferroelétricos BiFeO₃ [38], BaTiO₃ [39], tendo como objetivo a aplicação em memórias de acesso resistivo aleatório (RRAM). No gráfico abaixo, Figura 7, está apresentado um levantamento realizado no site “*Web of Science*” utilizando como palavra-chave “*Resistive Switching*”, demonstrando a evolução das pesquisas científica desde a década de 90 aos dias atuais.

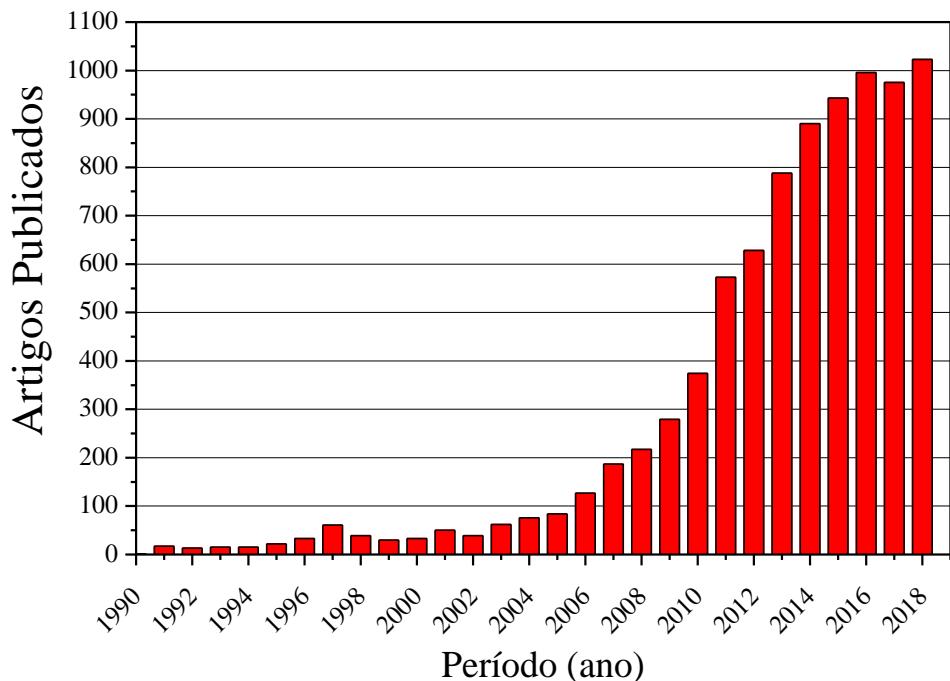


Figura 7: Pesquisa realizada na “*Web of Science*” usando como palavra-chave “*Resistive Switching*”.

2.5 MODELOS DE COMUTAÇÃO RESISTIVA

Para descrever os mecanismos da comutação resistiva, vários modelos são propostos na literatura: o modelo filamentar (filamentos condutores), carga armadilha, ferroeletricidade e transição isolante-metal (injeção de cargas).

A transição metal-isolante na junção MIM usualmente ocorre devido à injeção de cargas eletrônicas durante a varredura de tensão. A comutação resistiva em materiais ferroelétricos pode ser explicada considerando que a corrente de tunelamento dentro do filme isolante é influenciada pela direção de polarização ferroelétrica. No modelo de carga armadilha a injeção eletrônica via tunelamento em campos elétricos elevados e posterior aprisionamento destas cargas injetadas em defeitos ou nanopartículas no isolante ocasiona uma modificação da barreira eletrostática na estrutura MIM, ou seja, altera a resistência do filme. Este é um modelo de interface, onde o armadilhamento modifica a barreira Schottky, consequentemente, leva o dispositivo ao LRS. [40].

Dos modelos mencionados acima, o modelo filamentar é o mais aceito dentre a comunidade científica na atualidade e será utilizado como base para explicar os resultados deste trabalho.

2.5.1 Modelo filamentar

A teoria filamentar é um modelo que descreve o processo de comutação resistiva como a formação e ruptura dos filamentos condutores dentro da matriz isolante, sendo associado o transporte iônico, reações de óxido-redução e o aquecimento (efeito Joule) como os principais mecanismos responsáveis pelos processos de comutação.

Para a observação da comutação resistiva descrita pelo modelo filamentar é necessário formar caminhos condutores dentro do material isolante, por isso, essa primeira mudança do estado de alta resistência para o estado de baixa resistência é chamada de *formação* ou *eletroformação*, Figura 8.1. A ruptura parcial dos filamentos ocorre durante o processo denominado de RESET, ou seja, nesse processo apenas parte dos filamentos são rompidos levando o material de um estado de baixa resistência para um estado de alta resistência, Figura 8.2. O processo seguinte que reconecta os eletrodos, ou seja, uma nova formação dos filamentos ocorre durante o processo de SET, é o processo que leva o material de um estado de alta resistência para um estado de baixa resistência, Figura 8.3 [5,27,41].

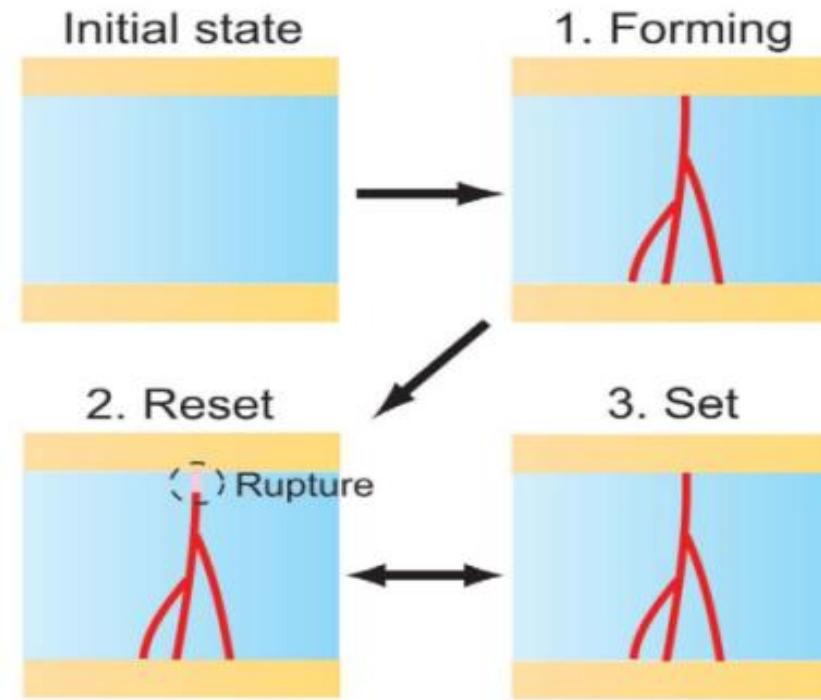


Figura 8: Esquema do estado inicial e processos (1) *formação*, (2) RESET e (3) SET. (adaptado de [5]).

O processo de *formação* (Figura 9) para as amostras no seu estado inicial é interpretado como sendo uma quebra suave dielétrica [42]. Nestas amostras, geralmente a quantidade de defeito intrínseco é pequena, portanto, é necessária a aplicação de uma alta tensão para iniciar a comutação.

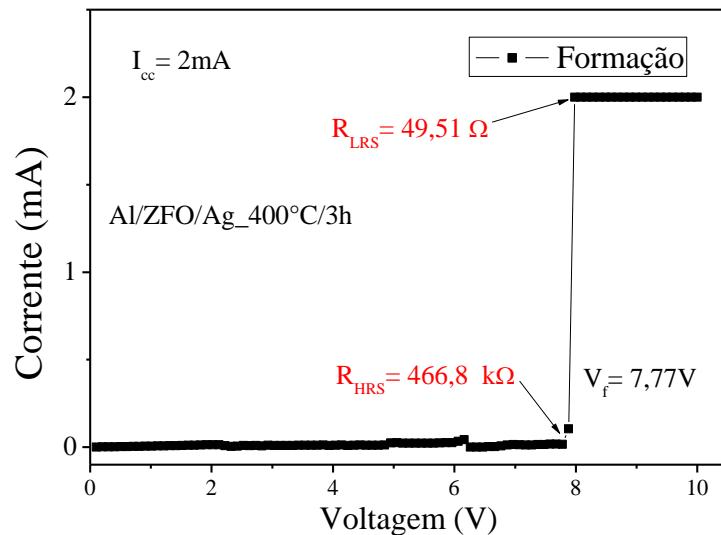


Figura 9: Curva I x V do processo de *formação* dos filamentos condutores.

Após o processo de *formação*, uma quantidade suficiente de defeitos (vacâncias de oxigênio) está presente no material, possibilitando que nos ciclos de comutação

subsequentes apenas uma parte dos defeitos, os próximos a um eletrodo, possam ser recuperados durante o novo processo de formação (SET). Desse modo, a tensão definida como tensão de SET é menor que a tensão de *formação*, e a resistência do HRS é muito menor que a resistência nas amostras virgens.

Nesse contexto, a deficiência localizada de oxigênio leva a criação de filamentos condutores formados por vacâncias de oxigênio ou precipitados metálicos. Esses caminhos localizados foram observados em várias RRAMs de óxido metálico por microscopia de força atômica condutiva (C-AFM), microscopia eletrônica de transmissão (MET) [43], confirmando o mecanismo de condução filamentar.

Nesse modelo a comutação resistiva pode ser dividida em duas categorias. A primeira é conhecida como *migração catiônica*, quando ocorre a oxidação de um eletrodo metálico eletroquimicamente ativo (como Ag), em que cátions de Ag^+ migram até se reduzirem quando entram em contato com elétrons provenientes do eletrodo oposto (normalmente inerte como Pt), Figura 10. Desse modo, os mecanismos responsáveis pelos processos de comutação seguem as seguintes reações [11,44]:

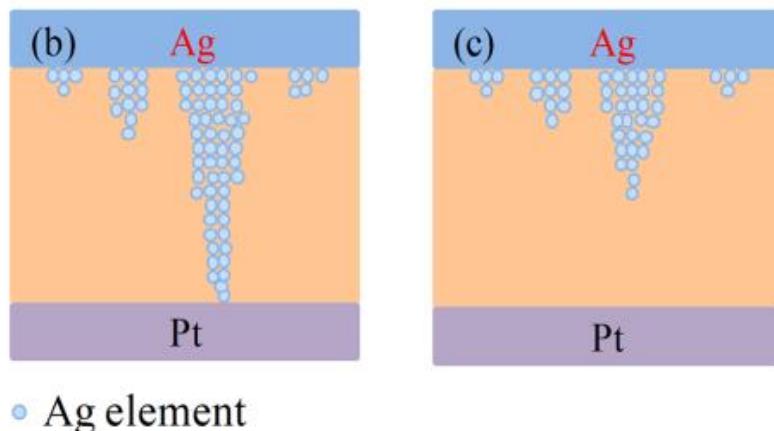
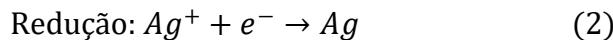
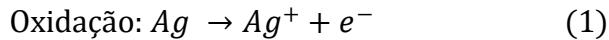
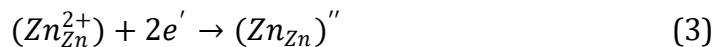


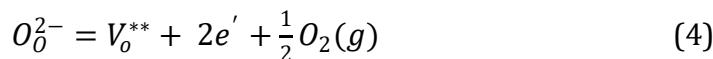
Figura 10: Diagramas esquemáticos dos processos (b) SET, e (c) RESET, mostrando os filamentos de condução (adaptado de [11]).

A segunda categoria é a *migração aniónica*, na qual ânions, normalmente íons de oxigênio, migram para o ânodo gerando uma mudança na estequiometria e também causando mudanças na valência dos cátions e, portanto, modificando a condutividade [45]. Considerando a ZnFe_2O_4 que consiste de ligações covalentes de Zn-O e Fe-O, onde possuem energias de dissociação de ligação de 284,1 kJ/mol para Zn-O e 409 kJ/mol

para a ligação Fe-O. Desse modo, a energia de separação para a ligação Zn-O é consideravelmente menor devido à forte interação entre Fe-O. Nesse contexto, a probabilidade da formação de vacâncias de oxigênio na ligação Zn-O é maior do que na ligação Fe-O. Além disso, como a energia de formação das vacâncias de oxigênio (0,8-1 eV) é quase três vezes menor do que a das vacâncias de Zn (2,37 eV), é razoável supor que as vagas de oxigênio desempenham um papel relativamente dominante na formação e ruptura dos filamentos condutores [14]. Desse modo, a reação de redução do ZnO ocorre da seguinte forma:



A redução da valência no metal torna o óxido numa fase metálica e forma o caminho condutor, Figura 11. Desse modo, no processo da reação de oxidação pode produzir gás oxigênio próximo a interface do anodo, de acordo com:



na qual V_o^{**} representa as vacâncias de oxigênio com carga +2, e O_0^{2-} os íons de oxigênio regulares nos seus sítios [45].

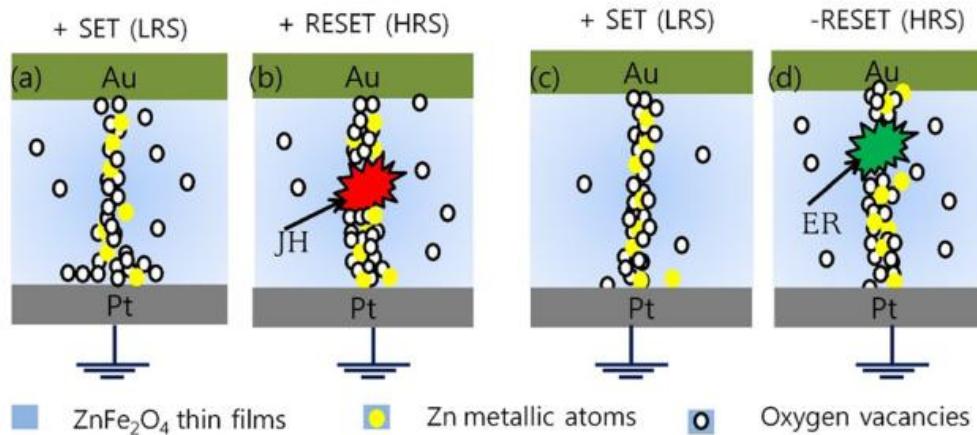


Figura 11: Esquema ilustrativo dos processos de comutação resistiva dos modos unipolar (a)SET, (b)RESET e bipolar (c) SET, (d) RESET, (adaptado de Ismail et al 2018).

O mecanismo de condução baseado nos átomos de Zn metálicos (equação 3) e vacâncias de oxigênio (equação 4) podem ser descritas pela relação Kroger-Vink [14].

2.5.2 Classificação dos modos de comutação

Os modos de comutação filamentar em óxidos metálicos podem ser classificados como: *unipolar*, *bipolar* e *threshold*. A Figura 12 mostra um esboço das características I x V para dois modos de comutação. No modo de comutação *unipolar* a criação e destruição

dos filamentos condutores só dependem da amplitude da tensão, ou seja, os processos de SET e RESET podem ocorrer na mesma polaridade. Nesse modo de comutação pode ser considerada a *migração iônica* para criação dos filamentos e o *efeito de aquecimento* (efeito Joule) na ruptura dos filamentos condutores. Desse modo, se a comutação *unipolar* puder ocorrer simetricamente em ambas as voltagens, positiva e negativa, ela também é chamada de modo de comutação *não polar* [25].

Já no modo de comutação *bipolar* a criação e a destruição dos filamentos ocorrem em polaridades diferentes, desse modo, a *migração iônica* (difusão de íons de oxigênio) é responsável pela formação dos filamentos, enquanto que, a *reação de oxidação eletroquímica* é descrita como responsável pela ruptura dos filamentos. Sendo assim, o SET só pode ocorrer em uma polaridade e o RESET só pode ocorrer na polaridade inversa [27].

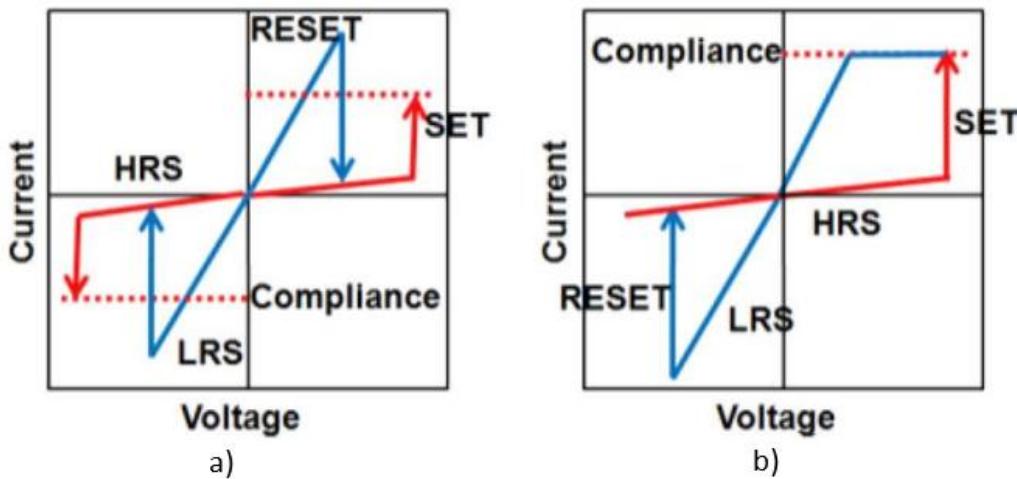


Figura 12: Esquema das curvas I x V da memória metal-óxido, mostrando dois modos de operação: (a) unipolar e (b) bipolar (adap. Wong *et al.* 2012).

O modo de comutação *threshold* também descreve os mecanismos da comutação resistiva filamentar, no entanto, para esse modo de comutação só existe apenas um estado estável. Essa instabilidade do estado de baixa resistência define a característica volátil de comutação do dispositivo, ou seja, o dispositivo não permanece no estado de baixa resistência quando o dispositivo é desligado ou reduz a tensão aplicada a baixa da tensão de acionamento.

A Figura 13 mostra a curva I x V típica para comutação *threshold*, onde podemos observar que quando o dispositivo é submetido a uma varredura de tensão ocorre uma mudança abruta na corrente, alternando seu estado de resistência, ou seja, passa do HRS

para o LRS, a uma determinada tensão, denominada V_{SET} (tensão de SET). Durante esse processo o estado de baixa resistência só se mantém estável sob aplicação de tensão, desse modo, quando não há tensão aplicada ou quando é menor que tensão de acionamento (V_{SET}), o dispositivo é revertido automaticamente para o HRS, ou seja, não é necessária a aplicação de tensão para reverter o estado resistivo do dispositivo. Embora a troca no modo *threshold* ocorra com muito menos frequência do que a comutação *unipolar* ou *bipolar* pode ser um fenômeno útil, tanto cientificamente quanto tecnologicamente.

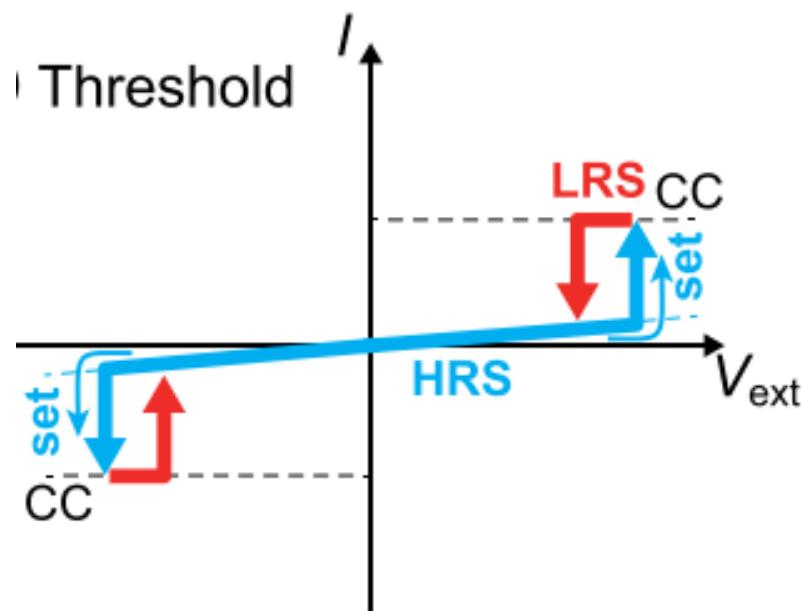


Figura 13: Esquema de uma curva $I \times V$ *threshold* típica (unipolar), que é simétrica em relação à polaridade de uma tensão externa. O LRS é mantido apenas quando uma tensão é aplicada (adaptado de [46]).

Devido à instabilidade de algumas regiões dos filamentos condutores no LRS, os dispositivos de comutação *threshold* não são adequados para aplicações de memória não volátil. No entanto, muitas aplicações tecnológicas potenciais usando comutação *threshold* têm sido propostas, incluindo interruptores eletrônicos, janelas inteligentes, nanoantenas terahertz e metamateriais de memória. Além disso, foi recentemente proposto que a comutação *threshold* possa ser usada como seletor para resolver problema de caminho que ocorre em uma matriz de barra cruzada RRAM [46].

O mecanismo responsável pelo processo de RESET para diferentes modos de comutação é um tópico controverso. O modelo de *dissolução térmica* (efeito joule) pode

explicar partes das características de comutação unipolar, enquanto o modelo de *migração iônica* pode explicar partes das características de comutação bipolar. No entanto, uma descrição física completa para os dois modos de comutação que podem explicar todas as observações experimentais ainda é incompleta para esses modelos. Observações experimentais por várias técnicas de caracterização de materiais revelam que a migração de íons de oxigênio está presente no processo de comutação e desempenha um papel importante tanto nos dispositivos bipolares como nos dispositivos unipolares. Já o efeito do aquecimento pode ser avaliado utilizando-se dos cálculos eletrotérmicos, desse modo, considera-se que a temperatura local em torno dos filamentos condutores aumentaria em centenas de Kelvin devido ao grande fluxo de corrente, o que pode aumentar a migração de íons de oxigênio. Além disso, verifica-se que os materiais do eletrodo têm um efeito significativo nos modos de comutação da memória de óxido de metal [26].

Outro parâmetro considerado crítico nos processos de comutação resistiva é a corrente limitada durante o processo de formação dos filamentos condutores (corrente de *compliance*). Em diversos materiais foi observada a forte dependência da resistência do estado LRS com corrente limitada no processo SET (I_{cc}). Essa dependência também é sugerida como uma evidência da capacidade de programação multinível e controle nos processos de comutação resistiva [47]. Embora essa dependência pareça ser intuitiva, ela não é explicada quantitativamente e será um dos parâmetros abordado neste trabalho. Nesse contexto, para evitar uma quebra dielétrica permanente, ou seja, a queima do dispositivo. Nesse processo, recomenda-se a aplicação de um ajuste de corrente chamado de corrente máxima limitada no processo de formação ou I_{cc} (*corrente de compliance*) para ambos os modos de comutação [27].

O modelo filamentar e amplamente discutido e utilizado para explicar o efeito de comutação em diversos materiais [48]. Técnicas como microscopia eletrônica de transmissão (MET) [43], microscopia eletrônica de varredura (MEV) [49], microscopia óptica e microscopia de força atômica (MFA) [48], demonstram a formação de filamentos condutores e vem sendo utilizada para reforçar esse modelo. Estudos realizados em células planares relatam a formação de uma estrutura semelhante a um filamento entre os eletrodos de Pt durante o processo de formação em uma estrutura formada por um filme de CuO policristalino (Fig. 14) [5].

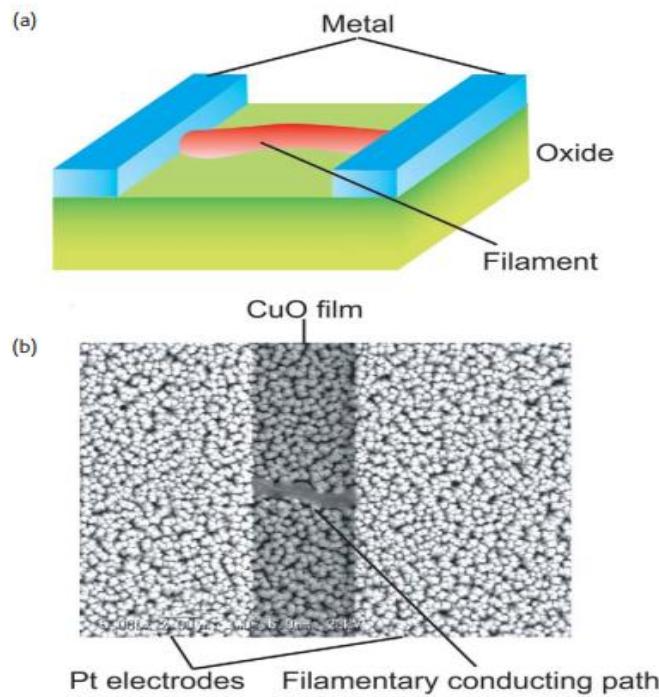


Figura 14: a) Ilustração de uma trajetória condutora filamentar em uma configuração lateral planar. b) Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de um caminho condutor filamentar em filme de CuO entre eletrodos de Pt,(Fujiwara et al. 2008).

Yang *et al.* 2012 [43], observaram a formação de filamentos condutores na estrutura do dispositivo Ag/SiO₂/Pt, através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) *in situ*, Figura 15 a. As imagens revelam a dinâmica de crescimento filamentar e os processos de *formação* (Figura 15 b) e ruptura dos filamentos condutores (Figura 15c). Além de avaliarem os processos de comutação, representadas pelas curvas de corrente em função do tempo (Figura 15 d, e, j, k), mostram a dinâmica de crescimento ramificado dos caminhos condutores formados de elementos metálicos de Ag. Os mecanismos responsáveis pelos processos de formação e destruição dos filamentos condutores na matriz isolante são associados ao modelo de *migração catiônica*.

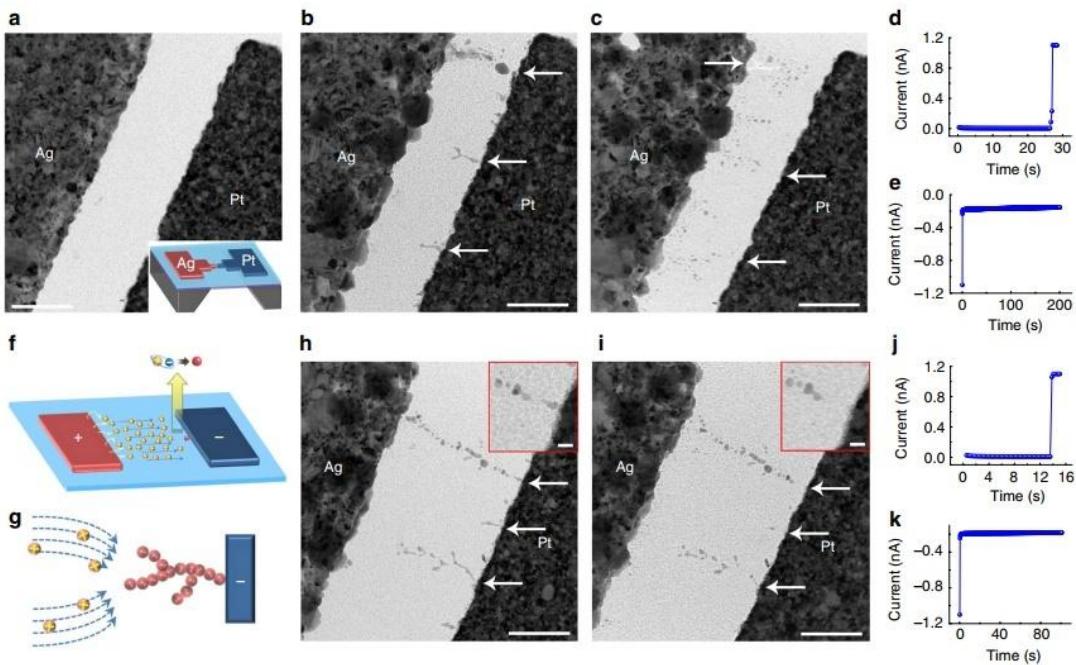


Figura 15: (a) Imagem de MET do dispositivo Ag/SiO₂/Pt construído em geometria planar; (b) Imagem MET do dispositivo após o processo de formação (setas indicam os inúmeros filamentos sendo formados). (c) Filamentos destruídos após a inversão da polaridade. (d) Curva $I \times t$ durante o processo de formação. (e) Curva $I \times t$ no processo de RESET. (f) Esquema do crescimento do filamento condutor mostrando a redução dos íons de Ag. (g) Esquema da formação filamentar. (h) Reconstrução dos filamentos, SET. (i) RESET com destruição novamente dos filamentos. (j) e (k) Curvas $I-t$ do SET e RESET. A barra de escala possui 20 nm (Yang *et al.* 2012).

2.6 MECANISMOS DE CONDUÇÃO

Para explicar como a condução da corrente ocorre no mecanismo da comutação resistiva, alguns ajustes são feitos a partir das curvas I x V características, tanto para o LRS quanto para o HRS. Esses ajustes são feitos nas curvas I x V em um gráfico log-log para determinar o mecanismo de condução: condução ôhmica, condução de corrente limitada por carga espacial (SCLC), condução por emissão Schottky ou condução por emissão Poole-Frenkel.

Quando o processo de injeção de cargas ocorre do metal para o semicondutor, em baixas tensões a corrente de deriva é descrita pela lei ôhmica: $J = qp\mu E$, onde o número de cargas p é constante, visto que em baixos campos, a densidade de portadores gerados é maior que a densidade de portadores armadilhados, assim o campo elétrico interno é uniforme e os portadores constantes. Por outro lado, em certo momento, forma-se um acúmulo de cargas distribuídas no volume do material, já que este tem baixa mobilidade. O eletrodo, por sua vez, continua fornecendo corrente, mas o semicondutor não

consegue transportar e a corrente passa a ser limitada por carga espacial. Nesse caso, a corrente aumenta com o quadrado da tensão aplicada, para correntes limitadas por carga espacial livre de armadilhas.

A SCLC (*corrente limitada por cargas espaciais*) é causada pela injeção das cargas em um semicondutor praticamente livre de defeitos intrínsecos. Os portadores injetados derivam entre dois eletrodos de acordo com o campo elétrico aplicado. Uma vez que ambas, a densidade de portadores de carga injetados e o campo elétrico, são proporcionais à tensão externa V , uma densidade de corrente $J = \frac{I}{A} \sim V^2$ é esperada. Além disso, uma vez que o número das cargas originalmente presentes pode ser negligenciado se comparada com as injetadas, medidas de densidade de carga adicionais não são necessárias para extrair a mobilidade μ do portador diretamente a partir da característica $I \times V$ descrita pela lei Mott-Gurney:

$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon \frac{V^2}{L^3}$$

Se a espessura do filme L , área de contato A e a permissividade do material ϵ , são conhecidos. Devido à simplicidade da medição, mobilidades SCLC (do inglês *Space-charge-limited current*) são atraentes para uma primeira análise de materiais naturais, especialmente para laboratórios de baixo orçamento. No entanto, a lei de Mott-Gurney é baseada em várias suposições que levam a deficiências conhecidas. Em primeiro lugar, o elétrodo de injeção tem que ser um contato ôhmico para lacunas ou para os elétrons [50].

No modelo de Schottky a corrente elétrica depende do processo de emissão térmica eletrônica que ocorre na interface metal-dielétrico. Neste caso a expressão da densidade de corrente elétrica é dada por:

$$J = BT^2 \exp\left(-\frac{\varphi_0 - \beta_s E^{1/2}}{kT}\right)$$

Onde $\beta_s = \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon\epsilon_0}\right)^{1/2}$ é o coeficiente de Schottky, φ_0 é a função trabalho efetiva (entre o nível de Fermi do metal do eletrodo e a banda de condução do dielétrico) e B é a constante de emissão (120 A/cm²K² no caso da emissão se dar para o vácuo).

No modelo Poole-Frenkel a corrente é atribuída a uma condutividade intrínseca do material, gerada pela dissociação de pares deadores-elétrons em centros distribuídos no volume do material. A condutividade elétrica obtida para este modelo é dada por:

$$\sigma = C \exp \left(-\frac{\varphi_F - \beta_F E^{1/2}}{2kT} \right)$$

onde $\beta_F = \left(\frac{e^3}{\pi \epsilon \epsilon_0} \right)^{1/2}$ é a constante de Poole-Frenkel, φ_F é a energia de ionização do doador (sem campo aplicado) e C uma constante [51].

A condução ôhmica trata-se da relação linear do ajuste da curva ($I \times V$), Figura 16. A condução SCLC é definida com o ajuste de uma região quadrática, definida como quadrado de child ($I \propto V^2$). A condução por emissão Schottky é determinada pela relação linear entre $\ln(I) \propto V^{1/2}$ para o estado de alta resistência. No modelo de condução por emissão Poole-Frenkel existe uma relação linear entre $\ln(I/V) \propto V^{1/2}$.

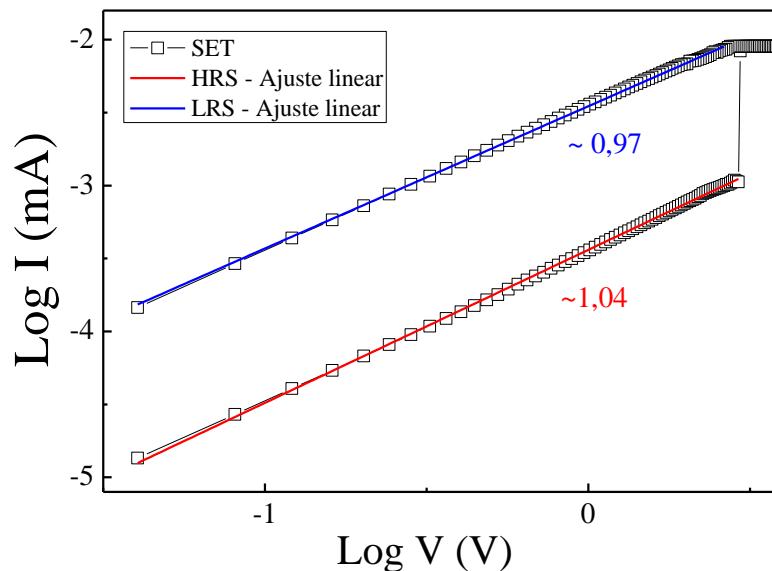


Figura 16: Ajuste linear em duplo log da relação $I \times V$.

2.7 COMUTAÇÃO RESISTIVA NA FERRITA DE ZINCO

As propriedades de comutação resistiva são observadas em muitos materiais, como óxidos de metais de transição, óxidos de terras raras, ferritas de espinélio, etc. As ferritas de espinélio ganharam muita atenção devido à sua dupla funcionalidade de armazenamento de dados usando campos elétricos e magnéticos [13]. O fenômeno de comutação resistiva em ferritas está sendo recentemente estudado devido a sua ampla aplicação. Visando a aplicação em memória de acesso resistivo aleatório (RRAM) não volátil, vários autores avaliaram as propriedades da comutação em diversos dispositivos, variando tanto o método de fabricação quanto os metais utilizado como

eletrodos, que de certo modo influenciam diretamente nos fenômenos e nos modo de comutação.

Ismail *et al.* [13] estudaram os dispositivos do tipo MIM, utilizando como material isolante filme de ZFO preparado pelo método sol-gel sobre substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si a uma rotação de 300 rpm por 3s levando a cozimento a 300°C por 5 min e posteriormente recozidos a 700°C por 2h. Como contatos metálicos foram utilizados os metais Ti como eletrodo ativo e o Au como eletrodo inerte, depositados por pulverização catódica (*sputtering*) utilizando máscara de sombra com pontos circulares (D = 200 μm). Os padrões de DRX (Fig.17. a) indicam que os filmes são monofásicos com picos relativamente fracos em intensidade, mas com largura estreita, indicando boa cristalinidade. Medidas de AFM (Microscopia de Força Atômica) (Fig. 17 b) mostram a morfologia superficial demonstrando nanopartículas esféricas de tamanhos quase similares uniformemente distribuídos.

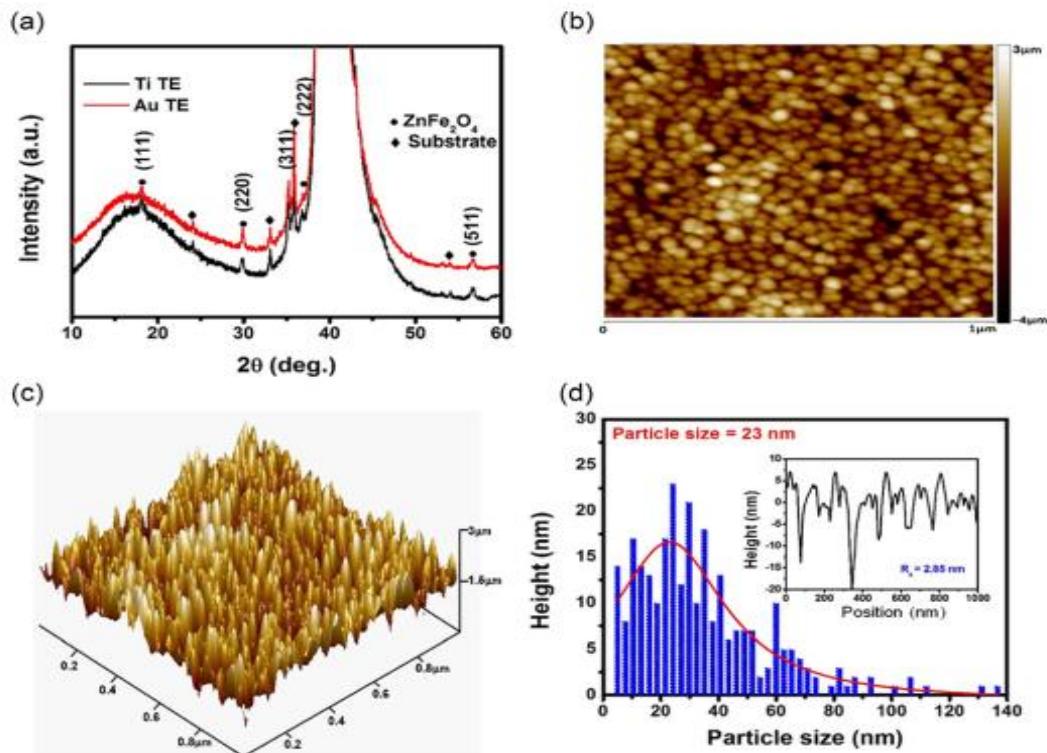


Figura 17: a) Padrões de DRX e (b) e (c) imagens AFM em 2-D e 3-D do filme ZnFe₂O₄, e histograma de tamanho de partícula do filme ZnFe₂O₄ e a inserção é a curva de altura de seção transversal para o filme ZnFe₂O₄, (Ismail *et al.* 2018).

Os resultados das medidas elétricas I x V demonstram que ambos os dispositivos apresentam o processo de formação em diferentes tensões (Fig. 18a). O dispositivo de Ti/ZFO/Pt apresentou um comportamento de comutação resistiva bipolar, enquanto o

dispositivo de Au/ZFO/Pt indica a coexistência de chaveamento bipolar e unipolar. Ambos os dispositivos foram submetidos a um processo de 100 ciclos para confirmar a repetibilidade das características não voláteis. No dispositivo de Ti, após 50 ciclos ocorreu uma ruptura forte no dispositivo, Figura 18b. Os autores atribuem essa ruptura a característica de oxidação do Ti, que atrai uma grande quantidade de íons de oxigênio do filme próximo a interface entre o Ti e a camada de óxido, que ajuda a criar filamentos condutores e, portanto leva a fenômenos de colapso duro [13].

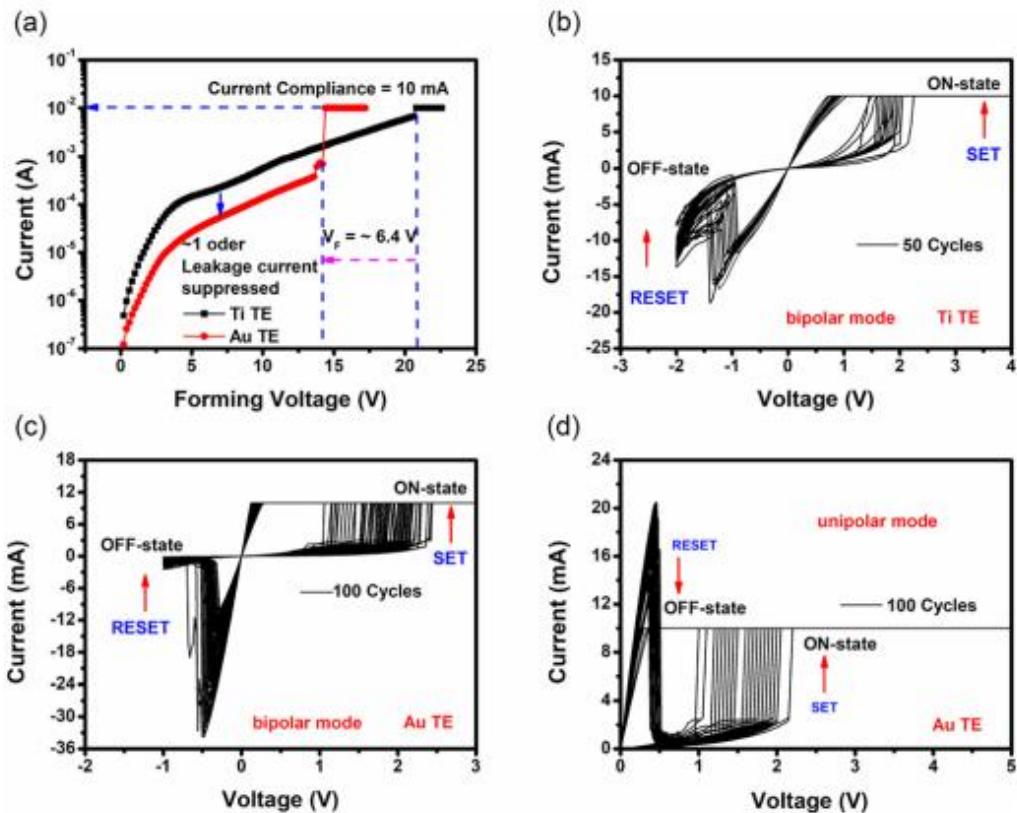


Figura 18: (a) Processo de formação de dispositivos Ti/ZnFe₂O₄/Pt e Au/ ZnFe₂O₄/Pt, (b) características típicas de tensão-corrente bipolar ($I \times V$) do dispositivo Ti/ZnFe₂O₄/Pt e (c) e (d) coexistência de curvas $I \times V$ bipolares e unipolares para o dispositivo Au/ZnFe₂O₄/Pt. As setas vermelhas indicam a direção dos processos SET e RESET, (Ismail *et al.* 2018).

Hu *et al.* [11] investigaram e relataram a coexistência de comportamentos de comutação resistiva bipolar e unipolar em dispositivos com estrutura Ag/ZFO/Pt, no qual, a camada de ZFO foi preparada por deposição de solução química e recozidos a 700°C por 1 h em ambiente de ar. Os eletrodos de Ag (pontos circulares $D = 300 \mu\text{m}$), utilizados para medidas elétricas foram depositados na superfície com uma máscara de sombra. Neste estudo, o processo de eletroformação foi realizado para investigar as características de comutação resistiva bipolar da célula de memória, como mostrado na

inserção da Figura 19 (a). A corrente de repente aumentou para a corrente de conformidade 1mA e a quebra suave ocorreu quando a tensão positiva atingiu a tensão de limiar $\sim 3V$. A Figura 19 (a) exibe as curvas de comutação resistiva bipolar I x V típicas após o processo de eletroformação. Uma tensão negativa inicial foi aplicada à célula de memória, a corrente diminuiu gradualmente da tensão de limiar em torno de $-0,7V$ e o processo de reposição, que a célula de memória foi trocada do estado de baixa resistência (LRS) para o estado de alta resistência (HRS). Desse modo, o processo de SET, definido como a mudança do estado resistência da célula de memória de HRS para LRS ocorreu na tensão limite de cerca de 2 V e quando a tensão negativa foi aplicada na célula de memória ocorreu a inversão dos estados de resistência, ou seja, o processo RESET onde ocorre a mudança do estado de baixa resistência para o estado de alta resistência. A célula de memória pode manter o estado de resistência sem tensão aplicada, indicando que os dispositivos de memória não são voláteis.

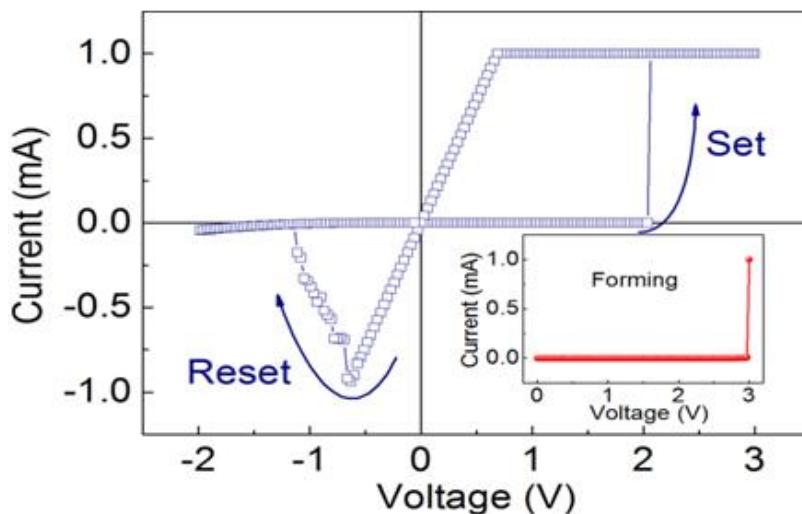


Figura 19: Característica típica de comutação resistiva bipolar da memória do dispositivo Ag/ZnFe₂O₄/Pt. A inserção da Fig. 15 (a) mostra a curva I x V durante o processo de formação (adaptado de Hu *et al.* 2012).

Para investigar a comutação resistiva unipolar uma corrente foi fixada ($I_c = 10$ mA) e uma tensão foi aplicada no sentido positivo ($\sim 3V$), no entanto, quando aplicada uma varredura de tensão negativa, o modo de comutação unipolar estável e reproduzível foi observado após a eletroformação. O lado direito da Figura 20 (a) indica que a característica de comutação unipolar é instável. Os autores atribuem essa instabilidade ao aumento da resistência do filamento, dificultando ser rompido ou dissolvido facilmente por efeito Joule. No entanto, para a varredura de tensão negativa eles

reportaram o surgimento de três estados resistivos estáveis, sendo descrito como um estado intermediário, que surge durante o processo RESET, desse modo o processo RESET é dividido em duas etapas. O RESET I ocorre quando a corrente diminuiu abruptamente na tensão de limiar -0,5 V, indicando que o dispositivo de memória foi comutado de LRS para o estado de resistência média (MRS). Já o RESET II ocorreu a medida que a tensão foi aumentada, completando o processo e revertendo o dispositivo do estado de resistência média para o estado de alta resistência. Para elucidar os mecanismos de condução do modo unipolar, as curvas I x V foram colocadas em um gráfico log-log, Figura 20 (b). O estado de baixa resistência apresentou uma dependência linear da tensão, seguindo o comportamento ôhmico e indicando a condução metálica. Enquanto, o estado de alta resistência foi ajustado seguindo o modelo de corrente limitada por carga espacial controlada por armadilha (SCLC).

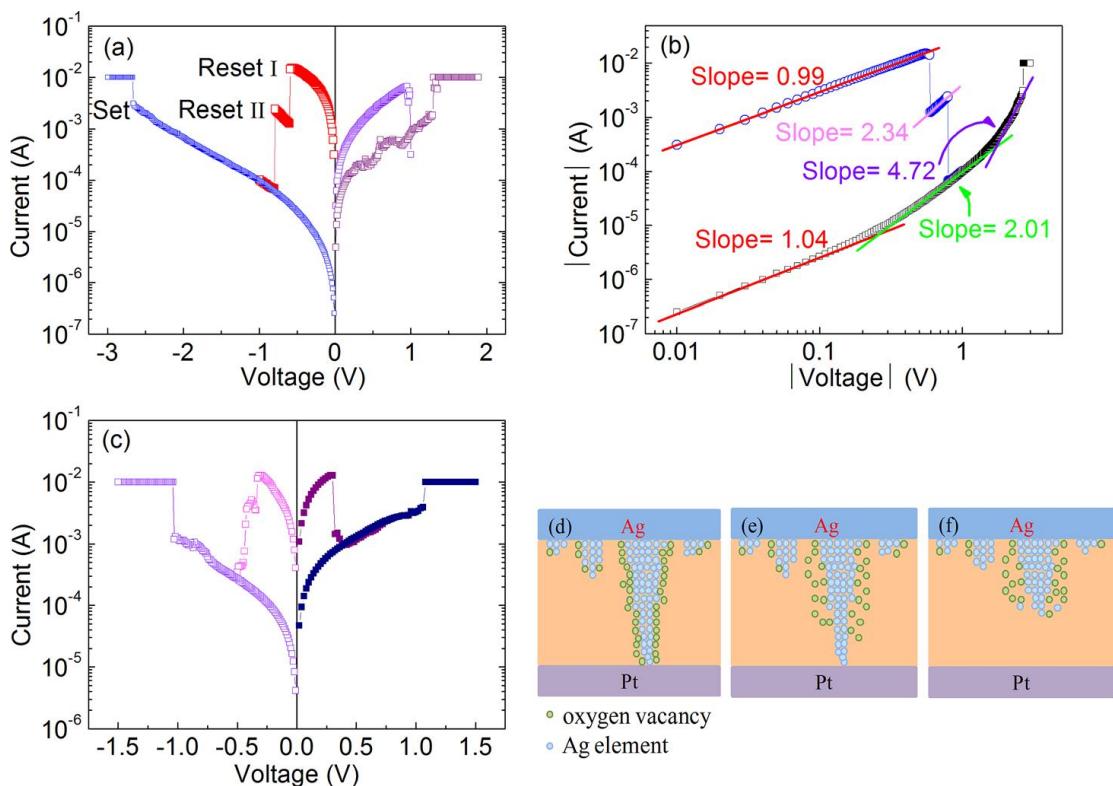


Figura 20: (a) Característica típica de comutação resistiva unipolar do dispositivo Ag/ZnFe₂O₄/Pt em escala semi-logarítmica, (b) curvas I x V replotada em escala de log duplo, (c) modo de comutação unipolar do dispositivo de memória Ag/ZnFe₂O₄/Pt transitado de modo de comutação bipolar. Diagramas esquemáticos de (d) LRS, (e) MRS, e (f) HRS, para a condução filamentar para a comutação resistiva unipolar, (Hu *et al.* 2012).

Os filamentos dos modos de comutação *unipolar* e *bipolar* são atribuídos a formação de vacâncias de oxigênio e migração de cátions. Nesse trabalho a característica de comutação *bipolar* pode ser bem explicada pela formação e dissolução do filamento condutor baseado no elemento Ag, enquanto que o modo *unipolar* resulta tanto de vacâncias de oxigênio quanto de filamentos de metal elementar Ag. Utilizado como base a teoria do modelo filamentar e o efeito de metalização eletroquímica para explicar o comportamento de comutação resistiva *bipolar*, enquanto que o comportamento unipolar é atribuído ao efeito de metalização eletroquímica e efeito termoquímico [11].

Sun *et al.* [12] preparam dispositivos de ZFO puro e dopado CZFO por pulverização catódica (*Magnetron sputtering RF*) a temperatura ambiente, para avaliar a influência dos íons Cu nas propriedades de comutação resistiva. Os filmes de ZFO e CZFO foram depositados a potência fixada em 80 W na fonte RF, pressão de trabalho de 7,5 mTorr com uma taxa de deposição de 0,001 nm/s, resultando em uma espessura de aproximadamente 150 nm. Em primeiro lugar foi depositada uma camada de Au de ~120 nm em substrato de Si, como eletrodo inferior. Após deposição dos filmes, eletrodos superiores de Ag foram depositados por pulverização de corrente contínua (fonte DC), com área circular de 1 mm².

Para verificar o desempenho de memória de comutação resistiva dos filmes, os autores investigaram a típica relação tensão-corrente (I x V) dos dispositivos Ag/ZFO/Au e Ag/CZFO/Au. É observado o comportamento de comutação resistiva bipolar, Figura 21 (a) e (b), com conversão rápida e de boa repetibilidade. Podemos observar também uma redução nos valores absolutos de tensão de SET e RESET para os dispositivos dopados com Cu, Figura 21 (c). Na curva de resistência x número de ciclos para uma tensão de polarização positiva de 1 V, que investiga a aplicação prática da comutação resistiva, Figura 21 (d) mostra que com a adição do dopante Cu reduz os valores de resistência.

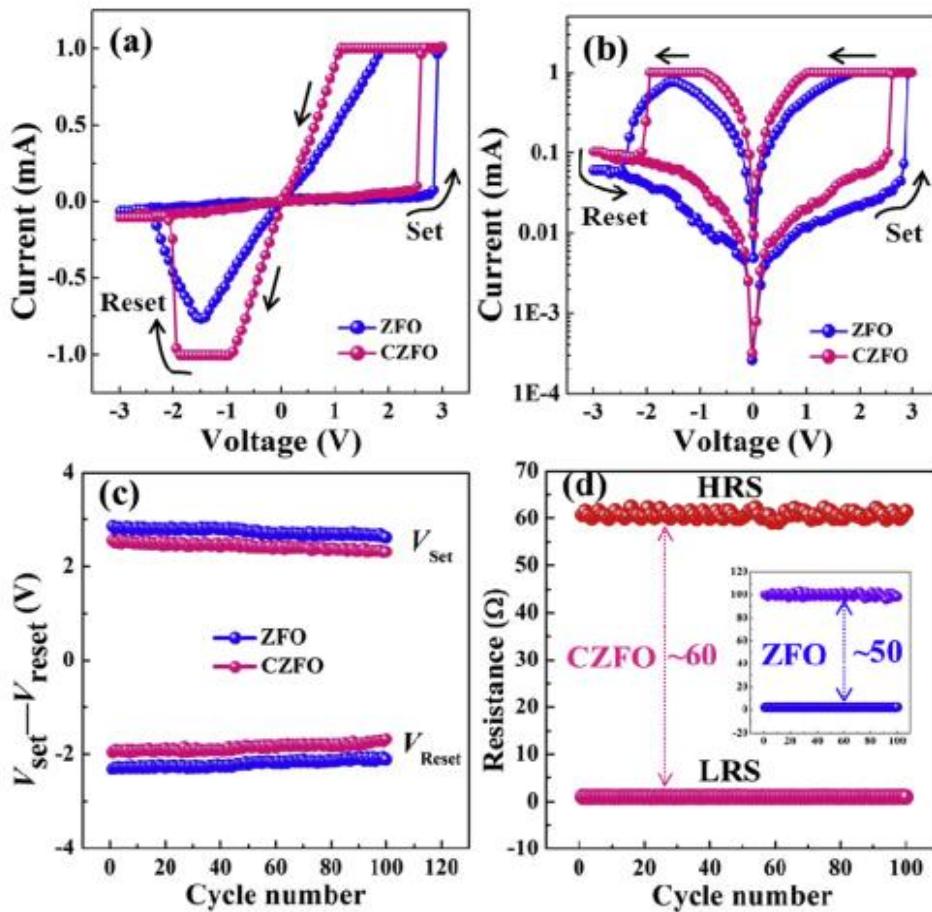


Figura 21: (a) Curva típica de corrente-tensão ($I \times V$) das estruturas Ag/ZFO/Au e Ag/CZFO/Au. (b) As curvas $I \times V$ correspondentes em uma escala logarítmica. (c) A evolução das tensões de comutação incluindo V_{Set} e V_{Reset} durante 100 ciclos de comutação resistiva para dispositivos Ag / ZFO / Au e Ag / CZFO / Au respectivamente. (d) Curva do número de ciclo x resistência com 100 ciclos sob uma tensão de polarização positiva de 1,0 V para dispositivos Ag / ZFO / Au e Ag / CZFO / Au, respectivamente, (Sun *et al.* 2017).

Para avaliar o mecanismo de condução as curvas $I \times V$ foram colocadas em um gráfico log-log, Figura 22. Os dois dispositivos em seu estado de baixa resistência demonstram claramente uma condução ôhmica, Figura 22 (a) e (b). Já no estado de alta resistência (HRS) a curva é ajustada em duas regiões para o dispositivo Ag/CZFO/Au. Na região de baixa voltagem a condução é descrita como ôhmica. Os autores atribuem esse resultado a relação entre a densidade de portadores de carga injetada e a densidade de portadores gerados termicamente. Na região de alta voltagem o ajuste linear demonstra o comportamento de condução SCLC, sendo explicada pelo filamento condutivo assistido por íons de Cu, Figura 22 (b).

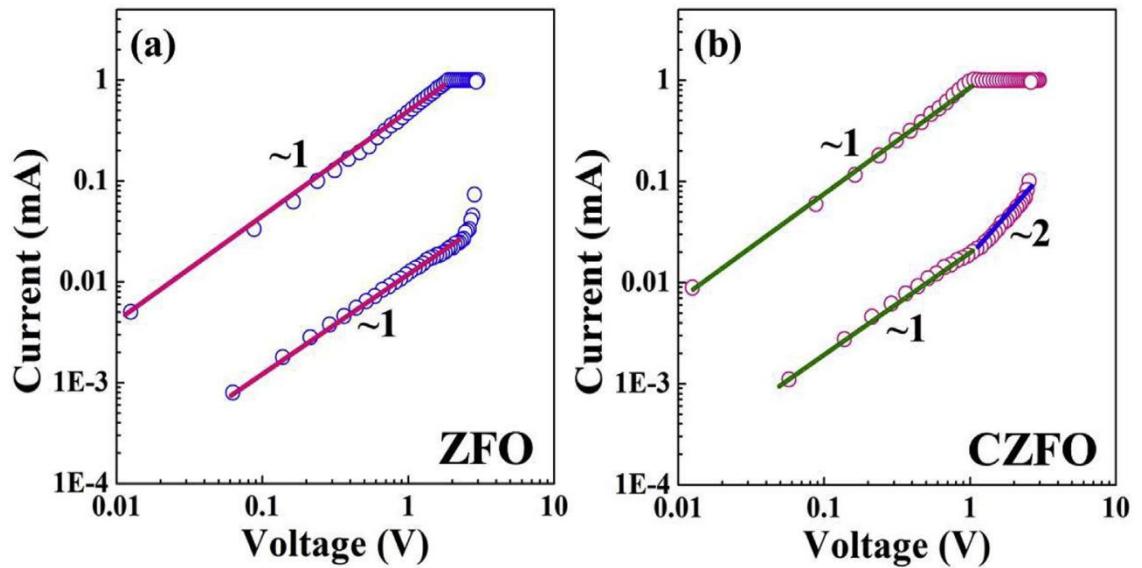


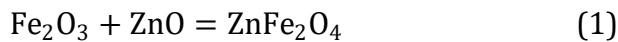
Figura 22: (a) e (b) curvas I x V em uma escala log - log para as estruturas Ag/ ZFO/Au/ Si e Ag/CZFO/Au/Si, respectivamente. Os scatters são dados experimentais e as retas são as curvas de ajuste dos modelos teóricos, (Sun *et al.* 2017).

Neste trabalho os autores utilizam o modelo de comutação filamentar para explicar o mecanismo de formação e ruptura dos filamentos associando a difusão dos íons de Ag e Cu [12].

3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS EM PÓ

O pó do composto do *ZFO* utilizado na preparação dos alvos cerâmicos utilizados no *sputtering* foi obtido pelo processo de reação dos estados sólidos. Esse método consiste na mistura de óxidos como material de base para o composto. Nesse caso utilizamos a proporção 1:1 de óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido zinco (ZnO), como está esquematizado na reação 1.



Após a mistura o composto foi macerado e adicionado em $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (acetona) e levado para estufa a 100°C por 12h.

3.2 PREPARAÇÃO DOS ALVOS PARA O SPUTTERING

Os alvos utilizados para crescimento dos filmes finos de ZFO foram produzidos a partir do pó, obtido pelo processo de reação de estado sólido (Figura 23). O pó foi prensando utilizando uma presa hidráulica e um pastilhador de aço (molde) com “2” de diâmetro (50 mm), aplicando uma pressão de (20 toneladas) e levado a tratamento térmico a $800^\circ\text{C}/6\text{h}$ com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.



Figura 23: Alvos cerâmicos de ZnFe_2O_4 após a sinterização $800^\circ\text{C}/6\text{h}$.

3.3 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

Para montagem dos dispositivos foi utilizado como substrato o vidro no qual o mesmo passou por um processo de limpeza (Limpeza padrão RCA).

A limpeza das lâminas é fundamental no processo de microfabricação, é fundamental para a adesão e para garantir a qualidade e reproduzibilidade dos filmes produzidos. O processo de limpeza utilizado foi baseado nos seguintes passos:

1. Mergulharam-se as lâminas de vidro em uma solução (piranha) de H₂SO₄/H₂O₂, 4:1, para a remoção de gorduras presentes nas lâminas, agitando com o ultrassom por 10 minutos;
2. As lâminas foram retiradas da solução e enxaguadas com água corrente por 3 minutos;
3. Mergulharam-se as lâminas em um bêquer contendo apenas água por mais 3 minutos;
4. Retiraram-se as lâminas do bêquer e estas foram imersas em uma solução de NH₄OH/H₂O₂/H₂O, 1:1:5, para a remoção de metais presentes na superfície, por 10 minutos;
5. Repetiram-se as etapas 2 e 3.

Após o processo de limpeza, as lâminas foram imersas em um bêquer contendo álcool isopropílico até instantes antes de serem instaladas na câmara de deposição.

3.4 DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS E MONTAGEM DOS DISPOSITIVOS

3.4.1 Pulverização catódica ou Sputtering

Sputtering ou vaporização catódica consiste em acelerar íons em direção à superfície do material (alvo) que, por transferência de momento arrancam átomos e/ou aglomerados de átomos do alvo espalhando-os em várias direções. Quando as energias transferidas pelos íons aos átomos da superfície do alvo, durante a colisão, forem suficientes para quebrar as ligações químicas destes átomos com a superfície do alvo, os átomos são ejetados da superfície do alvo, e são denominados de átomos *sputtered*. A primeira observação do fenômeno de *sputtering* foi feita em 1852 por Grove, que observou que o material do cátodo de uma descarga gasosa 'DC' estava sendo depositado sobre as paredes internas de uma bomba de vácuo, este fenômeno foi atribuído à ejeção (*sputtering*) de átomos do alvo provocada pelo choque de íons acelerados pela descarga contra a sua superfície [52].

Basicamente, o sistema *sputtering* consiste de um equipamento contendo uma bomba de vácuo, uma câmara evacuada, alvos para a pulverização, dois eletrodos e os substratos sobre os quais serão crescidos os filmes, Figura 24. A bomba de vácuo é uma parte essencial do sistema de *sputtering*, mantendo a câmara sob baixas pressões (10⁻⁶ – 10⁻⁸ Torr), responsável por reduzir as impurezas do ambiente de deposição. A pressão alcançada antes da introdução do gás é chamada pressão de base e a pressão alcançada após a introdução do gás, que será utilizado para bombardear a superfície do alvo é a

pressão de trabalho. Para que o processo se inicie é necessário primeiro ionizar um gás, normalmente o argônio (Ar) pelo baixo custo e peso atômico moderado, aplicando uma diferença de potencial entre os eletrodos, fazendo com que os átomos do gás colidam com elétrons livres, podendo resultar em uma nova ionização [52].

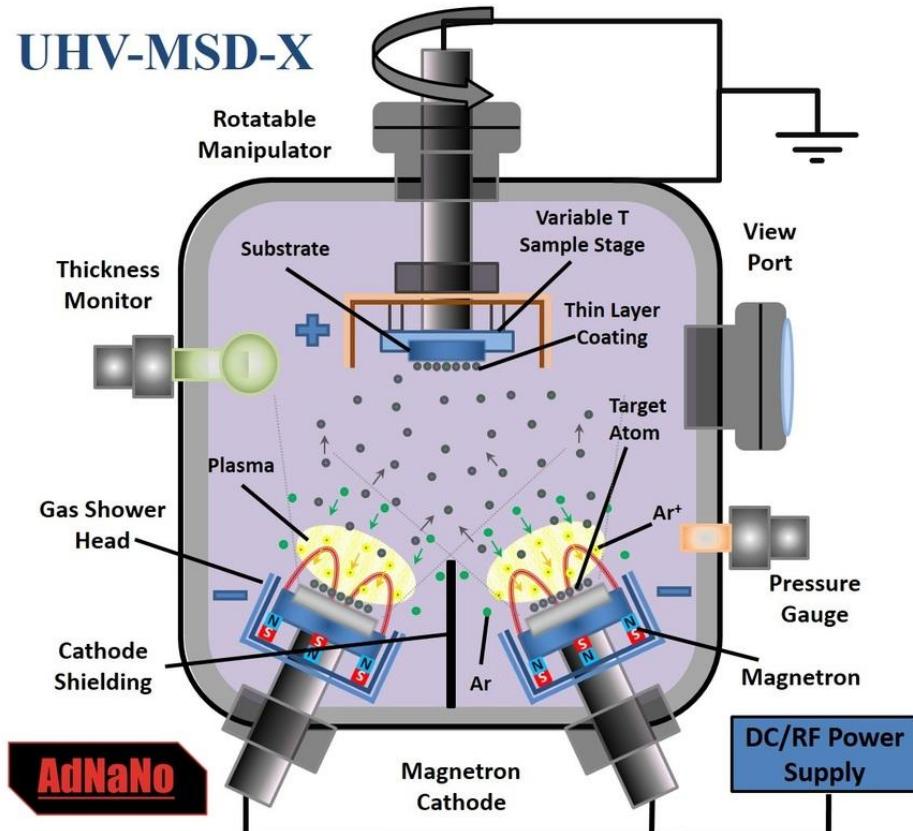
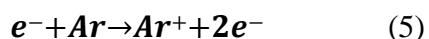


Figura 24: Esquema Magnetron Sputtering. (<https://www.adnano-tek.com/magnetron-sputtering-deposition-msd.html>).

O processo de ionização é descrito pela equação:



Neste ponto, os íons de Ar^+ positivamente carregados são acelerados e colidem com o ânodo (onde o alvo a ser pulverizado está localizado) arrancando átomos da superfície do alvo. Após a colisão, os átomos são ejetados e depositam-se sob a superfície do substrato formando um filme do material pulverizado. A colisão de um elétron livre com o Ar^+ pode levá-lo a um estado eletronicamente excitado Ar^* e, devido à conservação da energia, este novo estado decai rapidamente emitindo um fóton, dando origem à característica mais marcante, um plasma, que é conhecido como *glow discharge* (descarga luminosa) [52].

3.4.2 Montagem dos dispositivos

A montagem do dispositivo do tipo capacitor, com geometria planar (MIM) foi subdividido em quatro etapas; 1º etapa deposição da camada de Cr, 2º etapa deposição do contato inferior (Metal - Ag), 3º etapa deposição dos filmes (Isolante - ZFO); 4º etapa deposição dos contatos superiores (Metal – Al, Ag, e Cr). Deste modo foram montados três dispositivos; simétrico (Ag/ZFO/Ag) e assimétrico (Ag/ZFO/Al e Ag/ZFO/Cr), Figura 25. Todo o processo de montagem está descrito na subseção seguinte.

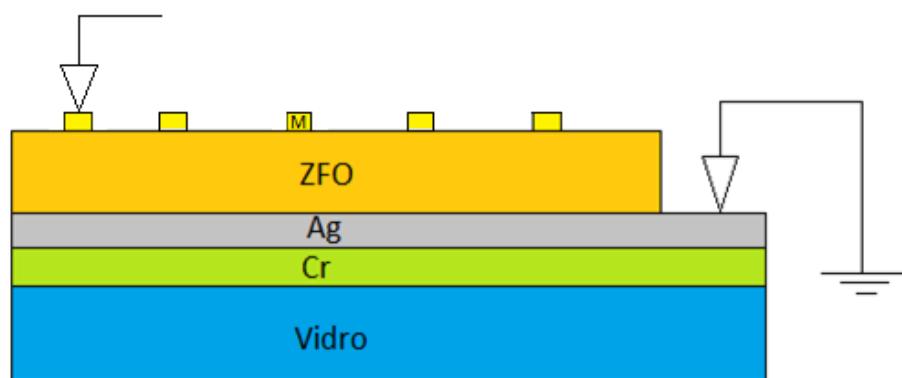


Figura 25: Esquema de montagem dos dispositivos, onde M = Ag, Al e Cr.

1º Etapa – Deposição do Cromo

O filme de Cr, utilizado como camada de fixação do contato inferior (Ag), foi preparada pelo método *sputtering* (Sputtering AJA Orion), depositados a uma pressão de trabalho fixada em 3 mTorr com uma taxa de fluxo de Ar de 10 sccm e potência de 150 w na fonte DC por 11,23 min à temperatura ambiente.

2º Etapa – Deposição do contato inferior

A camada de Ag utilizada como contato inferior foi depositada por *Sputter coater*, (Cressington 108 manual SEM 230V/50Hz), Figura 26, fixando a corrente em 25mA por 200s.



Figura 26: Imagem ilustrativa do sistema de deposição *Sputter coater*.

3º Etapa - Deposição dos filmes de ZFO

Os filmes foram preparados pelo método *sputtering* (Sputtering AJA Orion). A pressão de trabalho foi fixada em 3 mTorr com uma taxa de fluxo de Ar de 10 sccm. Neste trabalho foram utilizadas potências de 100 W na fonte RF, variando o tempo de deposição de 1 a 4h e a temperatura variando de 200 até 400°C.

4º Etapa - Contatos Metálicos Superiores

Para a deposição dos contatos superiores foram confeccionadas máscaras de sombra com dimensões de 26 mm x 26 mm, contendo 72 orifícios circulares com uma área de 0,785 mm² (Figura 27) . Estas máscaras foram utilizadas para cobrir parte do filme e depositar pontuais circulares sobre a superfície do filme, como demonstrado na Figura 28. Os eletrodos metálicos de Al, Cr foram preparados por *sputtering* com pressão de trabalho de 3 mTorr e fluxo de Ar de 10 sccm com potências de 100W na fonte RF e 150W na fonte DC.



Figura 27: Máscara de sombra preparada para deposição dos contatos metálicos superiores.

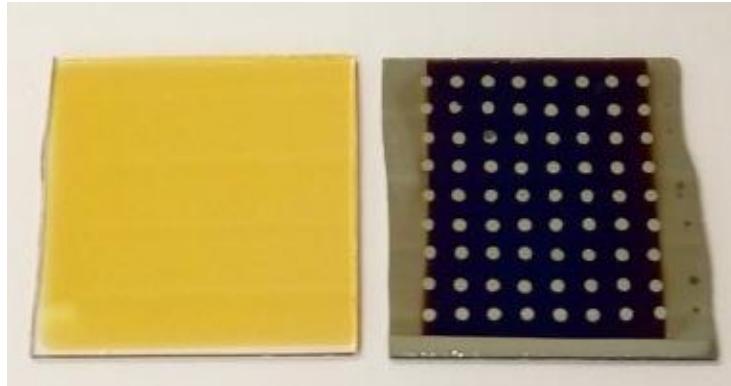


Figura 28: ZFO depositado sobre o vidro, dispositivo MIM demonstrando os pontos circulares depositados com a máscara de sombra.

3.5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

3.5.1 Difratometria de raios x

Os raios-X são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda compreendido na região de 0,1 - 10 Å, o que os torna propícios para sondar a estrutura do material ao nível de distâncias interatômicas. Deste modo, a técnica da difração de raios-X (XRD) é bastante poderosa quando aplicada como ferramenta de análise qualitativa da estrutura dos filmes crescidos em multicamadas.

A difratometria de raios-X é uma técnica particularmente adequada para o estudo dessas propriedades estruturais. Prova disso é o fato de ser não destrutiva, quase não necessitar de preparação das amostras com vista à medição, e a difração pode ser concretizada com o vetor de difração \mathbf{q} praticamente em qualquer direção, permitindo subsequentemente obter informações estruturais em várias direções da multicamada.

Uma maneira simples de interpretar a difração de raios X por um cristal é imaginar um feixe de raios X monocromático sendo refletido por um conjunto de planos paralelos separados por uma distância d (veja a Figura 29). Interferência construtiva ocorrerá quando a diferença de caminho percorrido pelos feixes refletidos por diferentes planos ($2dsen\theta$) for um múltiplo inteiro de comprimento de onda (λ). Isto é

$$2dsen\theta = n\lambda \quad (3)$$

Essa é a lei de Bragg, que só é válida para $\lambda < 2d$ [53].

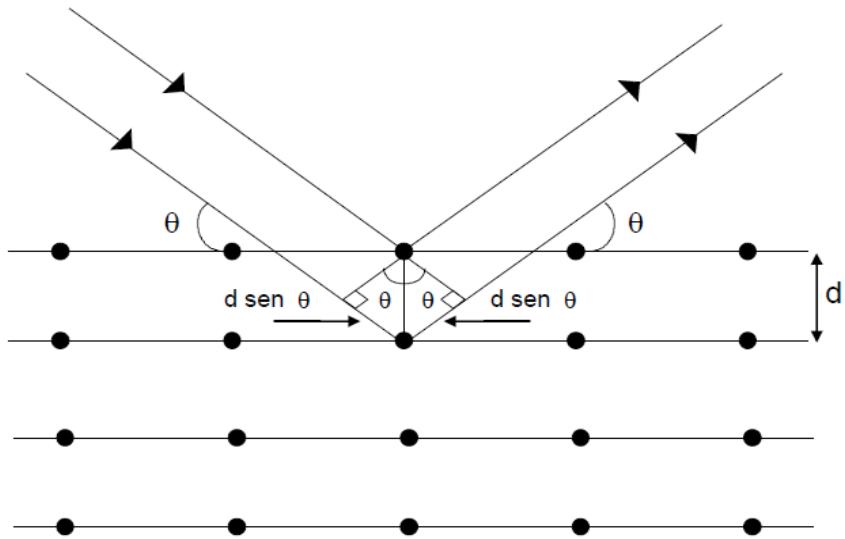


Figura 29: Difração de um feixe de raios X por planos paralelos (Tavares 1997) [54].

A partir do espectro de difração de raios X é possível estimar o valor do parâmetro de rede c e também o tamanho de cristalito, através da equação de Scherrer [55]:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

onde λ é o comprimento de onda incidente, β é o valor da largura de pico a meia altura (FWHM) e θ é o ângulo de Bragg. O fator 0,9 está associado ao formato esférico dos cristalitos.

Neste trabalho, o padrão de difração de raios X (DRX) dos filmes de ZFO foi determinado pelo difratômetro Bruker *D8-advanced* com detector linear (*linskeye*) de 192 canais com fenda de 0,6mm, operando com tensão de aceleração de 40kV e corrente de 40 mA. As medidas foram feitas no modo contínuo ($\theta - 2\theta$) com *steps* de 0,018 e tempo de contagem de 0,5s no intervalo de 20 a 80° .

3.6 MEDIDAS ELÉTRICAS

Para as medidas elétricas foi utilizado o *Software Quick IV Measurement* (Fig. 30 a), fonte e medidor de tensão e corrente modelo *Keysight B2901A* da *Agilent* (Fig. 30 b) e um suporte de pontas de prova (transladado), que foi desenvolvido para medidas de duas pontas, Figura 30 c.

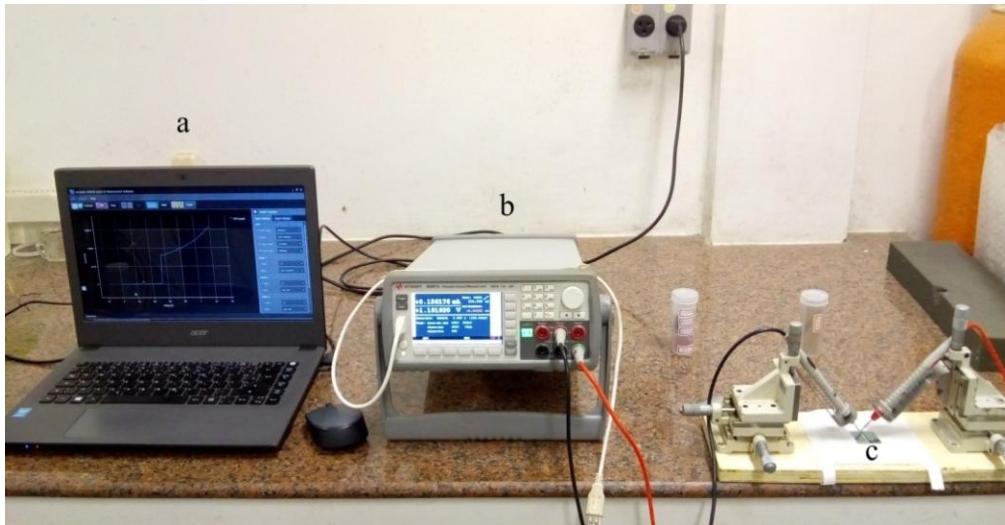


Figura 30: Esquema utilizado para medidas elétricas; a) *Software Quick IV Measurement*, b) Fonte de tensão, c) Transladado das pontas de prova.

3.6.1 Comutação resistiva

Para investigar o efeito de comutação resistiva foi preparado um dispositivo de geometria planar semelhante a um capacitor (Figura 28).

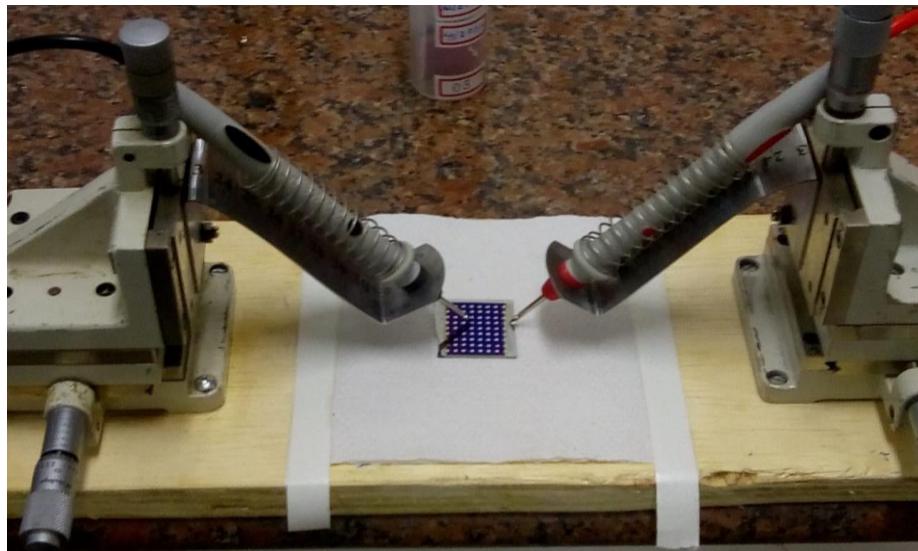


Figura 31: Esquema de montagem para medidas I x V.

O eletrodo inferior (Ag) foi aterrado para evitar descargas elétricas que possam danificar as amostras, Figura 31. Como eletrodos superiores foram utilizados os pontos metálicos de Ag, Al e Cr com diâmetro de 1 mm. Varreduras de tensão foram feitas limitando a corrente (corrente de *compliance*) a fim de evitar a queima das amostras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 AMOSTRAS EM PÓ

A Figura 32 mostra o difratograma de raios X obtido para o alvo cerâmico após sinterização à temperatura de 800°C por 2 horas, com a finalidade de adquirir rigidez mecânica. Como pode ser observado, a amostra pós sinterização apresenta estrutura semelhante à espinélio cúbica normal pertencente ao grupo espacial Fd3m (227), indexadas com o padrão ICSD (770011).

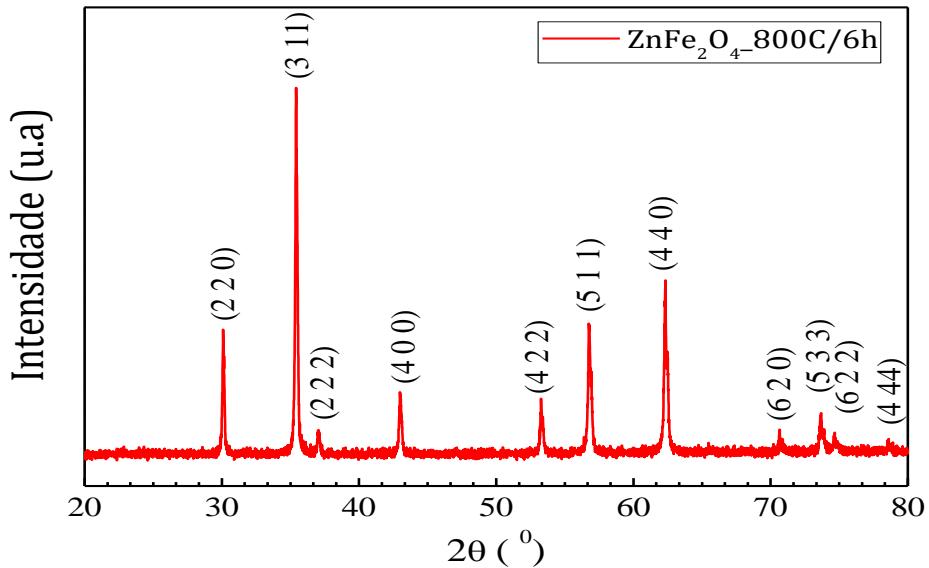


Figura 32: DRX do ZFO na forma bulk.

4.2 FILMES FINOS DE ZFO

A Figura 33 exibe os difratogramas de raios X obtidos para os filmes depositados por *sputtering* sobre substrato de vidro a 400°C. Os filmes depositados apresentam baixa cristalinidade. Observa-se que os filmes com tempo de deposição maior que 2 horas apresentam picos característicos da estrutura espinélio, sendo mais perceptivos nos filmes com 4 horas de deposição, que demonstra maior intensidade ao longo do plano 311. Este aumento da intensidade está relacionado com a maior espessura do filme, logo apresentam mais material que contribuem na intensidade de difração. O difratograma também apresenta fases de outros elementos, sendo eles, a Ag, que foi utilizada como eletrodo inferior e o Cr, que foi utilizado para fixação do eletrodo inferior (Ag).

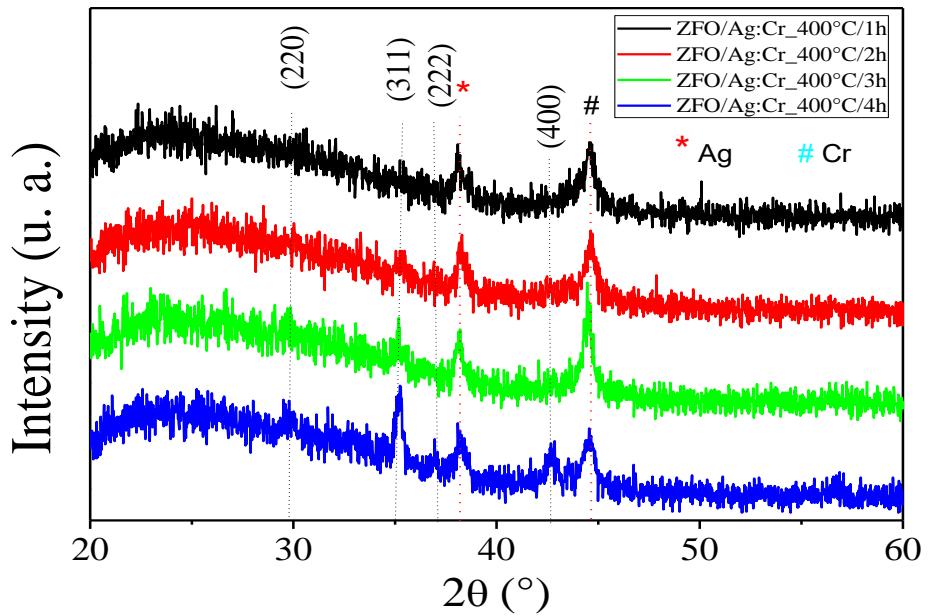


Figura 33: Padrões de DRX dos filmes de ZFO depositados sob o Ag/Cr/Vidro a 400°C variando o tempo de deposição.

4.3 COMUTAÇÃO RESISTIVA.

Para investigar a dinâmica de crescimentos filamentar nos processos de comutação resistiva da ferrita de zinco foram construídos dispositivos semelhantes a um capacitor, tendo como material dielétrico entre as placas metálicas (eletrodos metálicos) uma camada fina de ZFO, depositado por *sputtering*. A camada de Cr depositada sobre o vidro foi utilizada como camada de adesão, com o intuito de melhorar a aderência ao vidro e também melhorar a rugosidade interfacial entre a camada de Ag e Cr, a fim de obter um eletrodo uniforme. Nesse contexto, variamos a espessura (tempo de deposição) da camada de ZFO e os eletrodos superiores (Al, Cr e Ag), para avalia a influência dessas propriedades na dinâmica de crescimento filamentar nos processos de SET e RESET da comutação resistiva nestes dispositivos.

Durante as medidas foi aplicada tensão elétrica (voltagem) ao eletrodo superior de M(M= Al, Cr e Ag), enquanto que o eletrodo inferior de Ag foi aterrado a fim de evitar que o dispositivo seja danificado por corrente de fuga.

4.3.1 Influência da corrente de *compliance* e tempo de deposição na comutação resistiva no dispositivo Al/ZFO(2h)/Ag.

Dispositivo de Al/ZFO(2h)/Ag

Na curva característica I x V da Figura 34a é mostrada a primeira varredura de tensão para a amostra virgem, nesta medida a tensão inicia em 0V e segue até a observação do fenômeno de comutação, neste caso, até -2V. Nesta medida é possível observar flutuações na corrente que podem ser atribuídas à dinâmica do crescimento de filamentos. Neste processo, os filamentos crescem de forma ramificada e a flutuação da corrente pode ser atribuída aos efeitos de reorganização dos filamentos, quando a tensão chega em -1,6 V observamos uma mudança abrupta da resistência de $2,4\text{ M}\Omega$ para $140\text{ }\Omega$ saindo, portanto, do estado de alta resistência (HRS) para o estado de baixa resistência (LRS). A primeira mudança de estado resistivo é denominada de processo de *formação* filamentar e usualmente acontece em valores de tensões maiores que os utilizados no processo SET e RESET, porém nesta amostra ocorre em baixo valor de tensão.

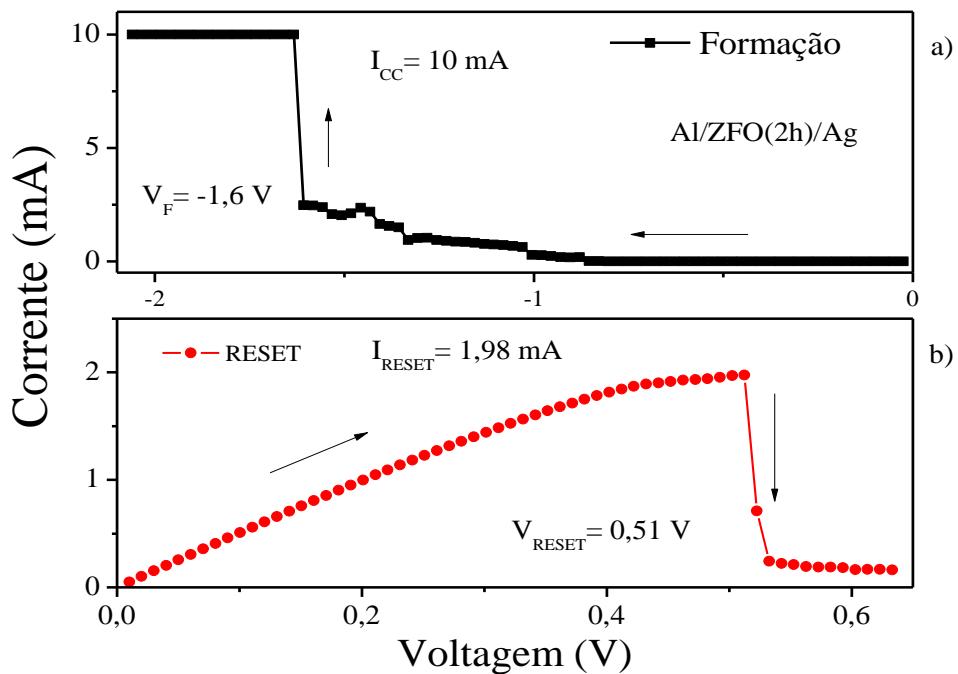


Figura 34: a) Processo de *formação* no dispositivo Al/ZFO(2h)/Ag fixando a corrente de *compliance* em 10mA; b) RESET após a formação do filamento condutor.

Nesse processo de *formação*, quando uma tensão negativa é aplicada ao eletrodo superior (Al), os íons de oxigênio se movem na direção do eletrodo inferior (Ag). Desse modo, levando não apenas a um aumento do número de vacâncias de oxigênio, mas também reduzindo o estado de valência de Zn^{2+} para o estado metálico de Zn, que são

conectados formando um caminho condutor. Além da influência do campo elétrico, defeitos na estrutura como as vacâncias de oxigênio, que são carregados positivamente também podem auxiliar na captura dos elétrons dos átomos de oxigênio. Quando as vacâncias de oxigênio e átomos metálicos de Zn são conectados entre os eletrodos, formando um caminho condutor.

Para essa primeira varredura de tensão foi fixado o valor máximo que a corrente máxima podia atingir, que foi de 10 mA, este valor limite é denominado de I_{cc} (do inglês-*current of compliance*) ou corrente de formação. O I_{cc} é fundamental para evitar que a amostra seja danificada.

Após o processo de *formação* o dispositivo foi submetido a uma inversão na tensão de varredura, ou seja, foi aplicada uma varredura de tensão positiva de 0→1V, com o intuito de reverter o estado de baixa resistência (LRS). Podemos observar que o dispositivo foi revertido do estado LRS para o HRS, variando sua resistência de $\sim 200\ \Omega$ para $\sim 3,9\ k\Omega$, como mostrado na Figura 34b, atingindo uma corrente de reset de 1,98 mA a uma tensão de 0,51 V. O baixo valor de corrente obtido neste primeiro ciclo pode ser relacionado com a fragilidade dos filamentos condutores. Isso fica demonstrado quando avaliamos o estado de baixa resistência alcançada durante o processo de formação, que foi de apenas $200\ \Omega$. O gráfico da Figura 30b exibe um comportamento linear da curva característica $I \times V$, onde a corrente cresce linearmente com a tensão aplicada, demonstrando a existência de um filamento condutor ôhmico em nosso material.

O mecanismo de RESET na comutação filamentar é atribuído à ruptura dos filamentos, como descrito pelo modelo filamentar. Nesse processo, quando é aplicada uma voltagem ao eletrodo de Al, os íons de oxigênio retornam para a matriz, ou seja, os íons que migram durante o primeiro processo SET para a interface do eletrodo superior (Ag) podem ser empurrados em direção a matriz isolante. Deste modo, os caminhos condutores próximos ao eletrodo metálico são facilmente oxidados decompondo-se em Zn^{2+} e O^{2-} e assim os filamentos condutores se rompem e dispositivo retorna para HRS, como mostrado pelo processo de RESET da Figura 34b. O metal reativo atua como um reservatório de oxigênio ou fornecedor de oxigênio, que pode trocar oxigênio próximo à interface eletrodo / óxido com mais eficiência.

Na Figura 35a podemos observar a dependência de I_{RESET} em função de I_{cc} , demonstrando um crescimento linear. O crescimento da corrente no processo de RESET

está associado a formação de filamento mas fortes, ou seja, a medida que a corrente de *compliance* estabelecida aumenta, um único filamento dominante cresce [11].

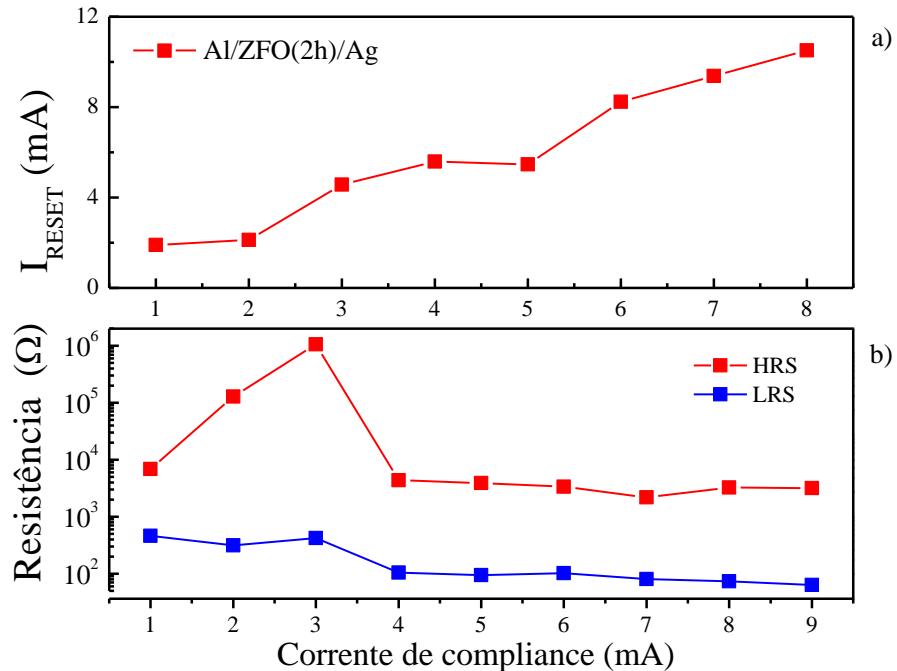


Figura 35: a) Dependência da corrente de reposição com a corrente de *compliance*, b) Representação dos estados de LRS e HRS para cada variação da corrente de *compliance*.

Já na Figura 35b, são exibidos os valores dos estados resistivos dos ciclos SET/RESET para cada processo realizado no dispositivo Al/ZFO(2)/Ag. Em ambos os processos nota-se uma grande flutuação dos estados resistivos durante os três ciclos iniciais, no entanto, os ciclos subsequentes tendem a se tornar estáveis em função do aumento da corrente de *compliance*.

Na Figura 36 está mostrado o ciclo dos processos SET/RESET (em escala semi log) para a amostra de Al/ZFO(2h)/Ag. Essas medidas demonstram boa estabilidade, baixas tensões de operações de -1,06V para o acionamento do LRS e 0,78 V para o HRS, repetibilidade dos ciclos de comutação com mais de 28 ciclos.

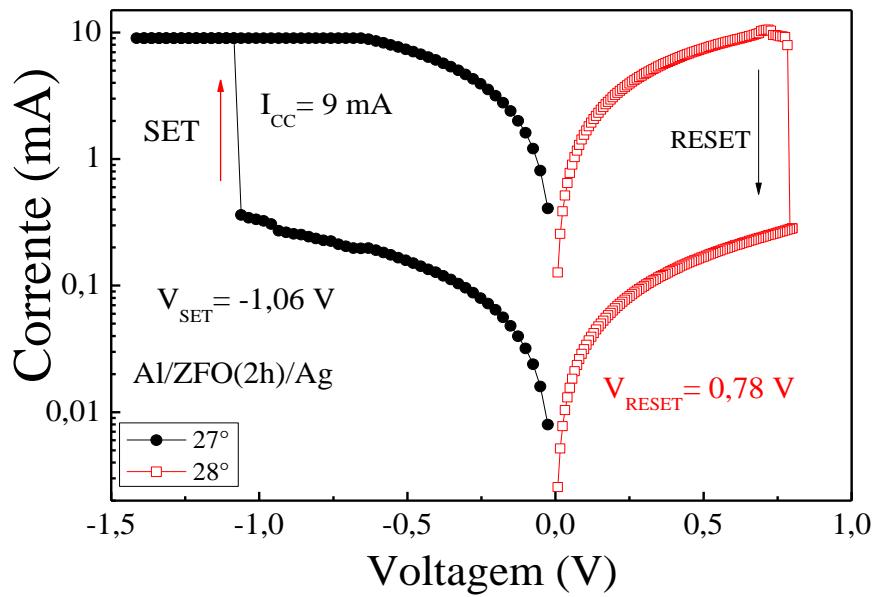


Figura 36: Curva característica $I \times V$ de comutação bipolar mostrando o ciclo SET/RESET.

O mecanismo de condução foi determinado através do ajuste da relação linear $I \times V$, em duplo log. Desse ajuste podemos determinar o mecanismo de condução através do coeficiente angular e a resistência de cada estado resistivo, LRS e HRS, tomando o coeficiente linear.

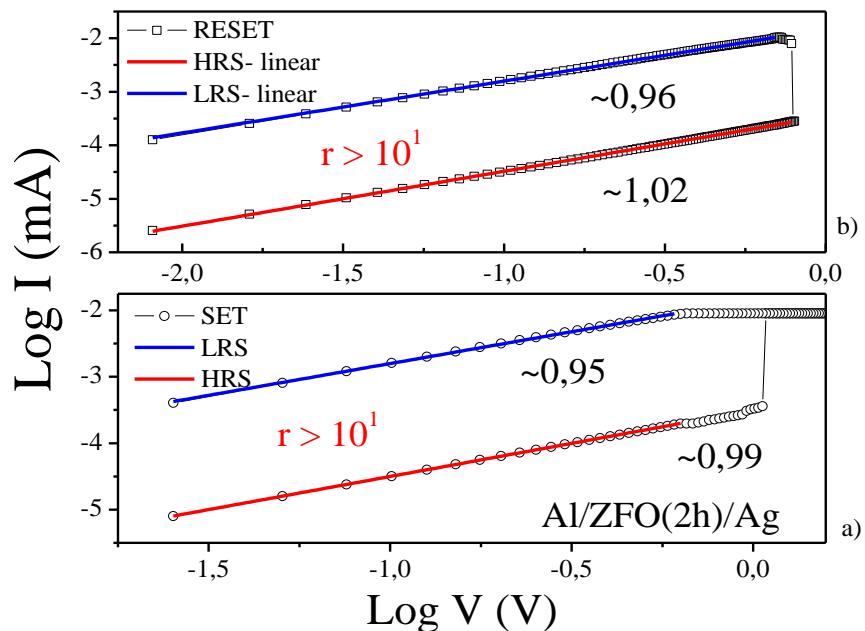


Figura 37: Ajuste linear da curva característica $I \times V$ em duplo log, no processo SET/RESET demonstrando o mecanismo de condução ôhmica do dispositivo Al/ZFO(2h)/Ag.

Desse modo, dos ajustes dos processos SET (Fig. 37a) e RESET (Fig. 37b) observamos que em ambos os estados de resistência os valores dos coeficientes angulares são próximos de 1, satisfazendo a lei de Ohm, comprovando o mecanismo de condução ôhmica para ambos os processos de comutação. Além do mecanismo de condução, podemos também avaliar a razão entre os estados resistivos ($r = \frac{R_{OFF}}{R_{ON}} = \frac{HRS}{LRS}$), que para os dois processos de comutação apresentam $r > 10^1$.

Dispositivo de Al/ZFO(3h)/Ag

O processo de *formação* para o dispositivo Al/ZFO(3h)/Ag pode ser observado na Figura 38a, onde é possível notar uma mudança abrupta na corrente elétrica a uma tensão de aproximadamente - 0,85V. Para essa primeira varredura o limite máximo de corrente fixado foi de 1 mA. Observa-se uma grande variação dos estados resistivos comutando do HRS de $406\text{ k}\Omega$ para LRS de $36,73\text{ }\Omega$.

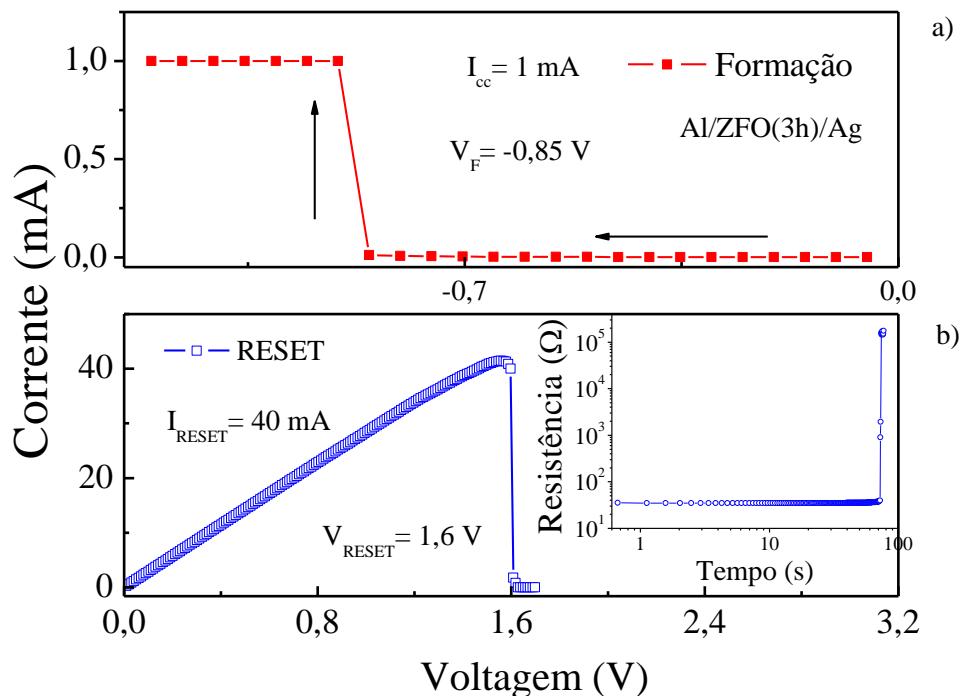


Figura 38: a) Processo de *formação*; b) RESET com varredura de tensão positiva (0→1,7V).

No processo de RESET podemos observar uma queda abrupta na corrente a uma tensão de 1,6 V demonstrando que o dispositivo foi revertido para seu estado de alta resistência, de $\sim 36\text{ }\Omega$ (LRS) para $\sim 174,5\text{ k}\Omega$ (HRS), atingindo uma alta corrente de RESET ($I_{RESET} = 40\text{ mA}$), Figura 38b. Essa alta corrente alcançada demonstra a formação de filamentos condutores bem robustos, suportando um alto fluxo de corrente. Na

inserção da Figura 38b, podemos observar o comportamento da resistência em função do tempo de aplicação de tensão durante o processo de RESET.

Os resultados da análise da formação dos filamentos condutores para esse dispositivo estão mostrados na Figura 39a. Essas medidas demonstram um crescimento não linear de I_{RESET} x I_{CC} , no entanto, mostra que há um aumento na robustez dos filamentos em função do aumento de I_{CC} , comprovado na Figura 39 b, que mostra a redução do estado de baixa resistência com o aumento de I_{CC} . Do mesmo modo, nota-se que também há uma diminuição e estabilização no estado de alta resistência (HRS).

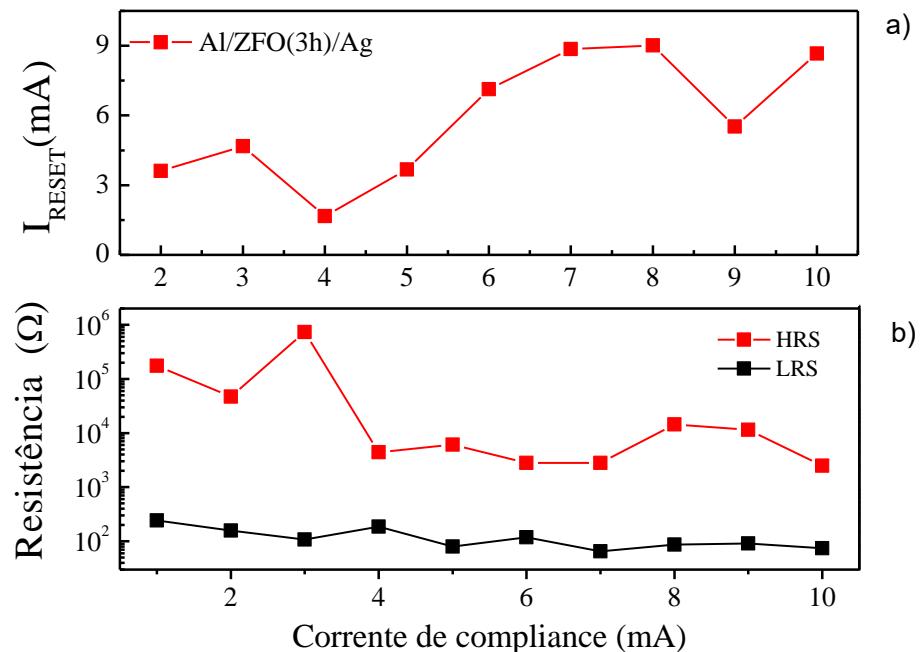


Figura 39: a) Dependência da corrente de reposição com a corrente máxima limitada no processo SET, b) Representação dos estados de LRS e HRS para cada variação da corrente de limitada no SET.

A Figura 40 mostra a boa estabilidade e repetibilidade nos processos de comutação resistiva com baixas tensões de operação, com -2,24V para o acionamento do LRS e 0,78 V para o HRS e mais de 18 ciclos de repetições.

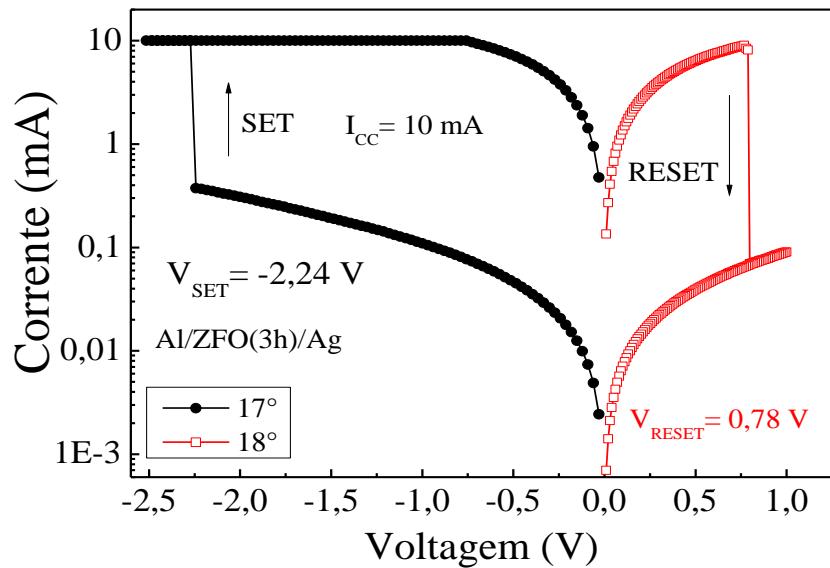


Figura 40: Ciclo completo SET/RESET para o dispositivo Al/ZFO(3h)/Ag, comportamento de comutação bipolar.

A Figura 41 exibe os ajustes lineares dos estados de resistência para o dispositivo Al/ZFO(3h)/Ag, que também descreve o mecanismo de condução ôhmico com valores de coeficientes angulares próximo a 1. A razão entre os estados de resistências apresentam valores da ordem de 10^2 para ambos os processos de comutação.

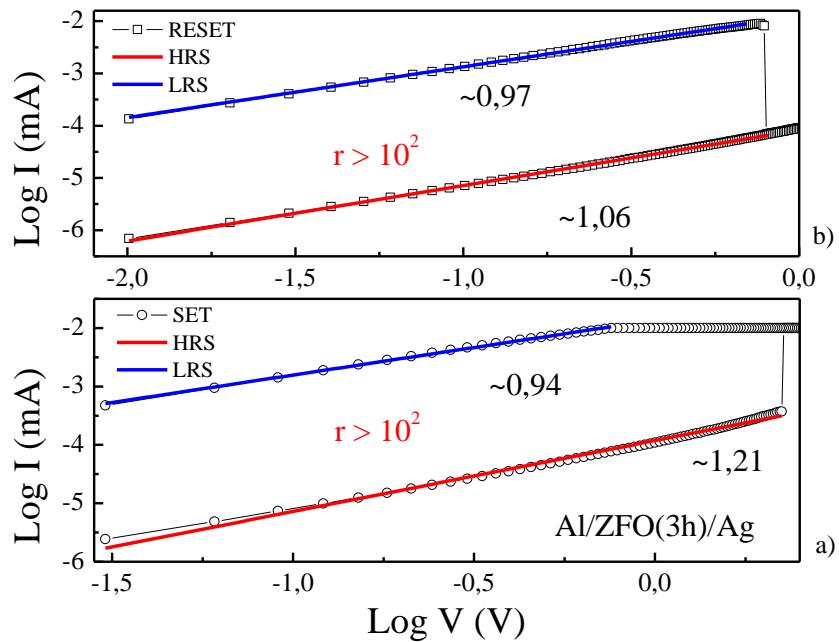


Figura 41: Ajuste da curva característica $I \times V$ em duplo log nos processos, mostrando o mecanismo de condução ôhmico: a) RESET, b) SET.

Dispositivo de Al/ZFO(4h)/Ag

O processo de *formação* para o dispositivo Al/ZFO(4h)/Ag pode ser observado na Figura 42a, onde é possível observar uma mudança abrupta na corrente elétrica e na resistência (42b) passando do HRS de $\sim 10^6 \Omega$ para LRS de $\sim 10^1 \Omega$ a uma tensão de aproximadamente -5,2 V, demonstrando que o dispositivo foi comutado para o LRS. Nessa primeira medida o limite máximo de corrente foi fixado em 2 mA.

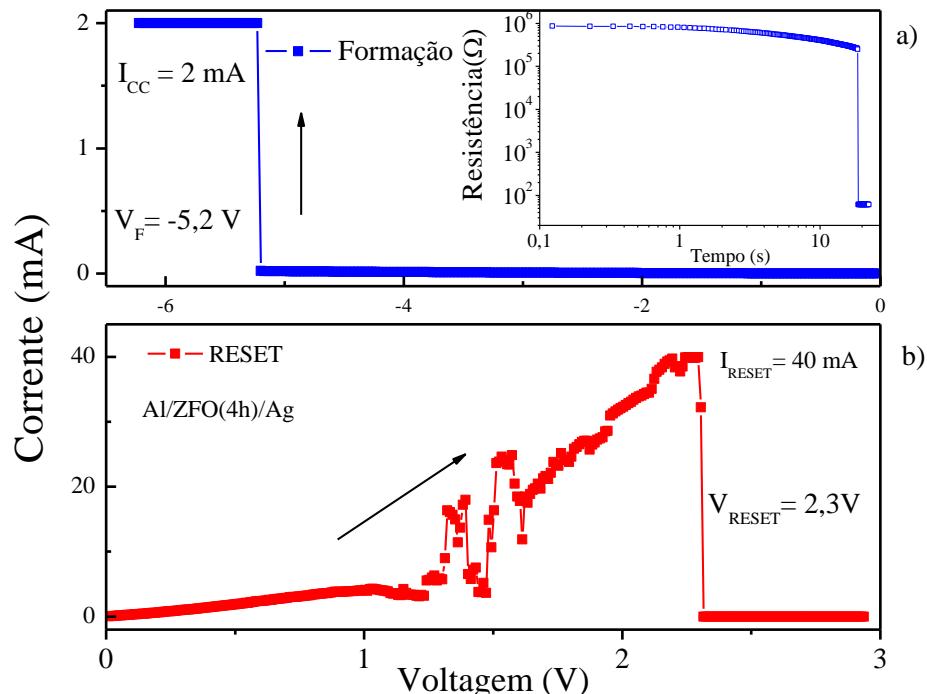


Figura 42: Curva característica I x V: a) Processo de *formação*, na inserção da Figura a) resistência em função do tempo no processo de *formação*; c) Processo RESET.

O processo de RESET (Figura 42b) apresenta uma alta corrente de RESET ($I_{RESET} = 40 \text{ mA}$) a uma tensão de 2,3 V, comprovando mais uma vez a formação de um filamento robusto. No início do processo a curva I x V demonstra um crescimento linear, característica do mecanismo de condução ôhmico, logo em seguida ocorre flutuação da corrente, que pode estar associado ao aquecimento do filamento por efeito Joule e a recombinação de íons na matriz isolante, desestabilizando a região filamentar.

Os resultados das medidas de variação de I_{CC} para o dispositivo Al/ZFO(4h)/Ag pode ser observado na Figura 43a, onde, apresenta um crescimento linear de $I_{RESET} \times I_{SET}$, comprovando mais uma vez que há um aumento na estrutura filamentar. Na Figura 45b, nota-se a diminuição nos valores dos estados de baixa resistência (LRS) com o aumento da corrente de conformidade, alcançando mínimo de resistência em 4 mA . Já o HRS apresenta pequenas oscilações, demonstrando estabilidade.

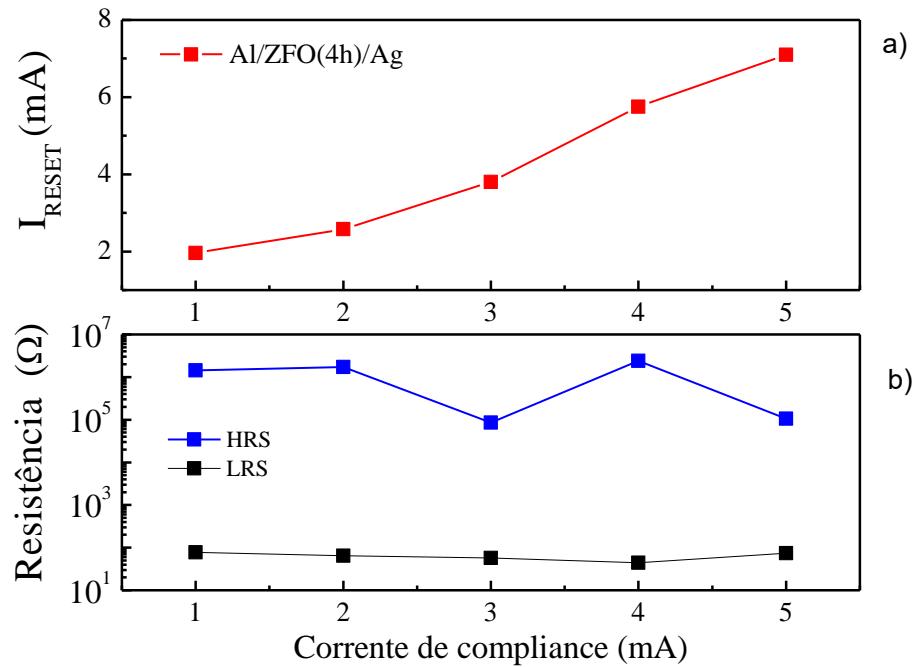


Figura 43: a) Dependência da corrente de RESET em função da corrente de *compliance*, b) Representação dos estados de LRS e HRS para cada variação da corrente de *compliance*.

Na figura 44 está representado o ciclo SET/RESET para o dispositivo Al/ZFO(4h)/Ag, onde podemos observar boa estabilidade, baixas tensões de orações de -0,95V para o acionamento do LRS e 0,27 V para o HRS e repetibilidade dos ciclos de comutação com mais de 16 ciclos de repetição.

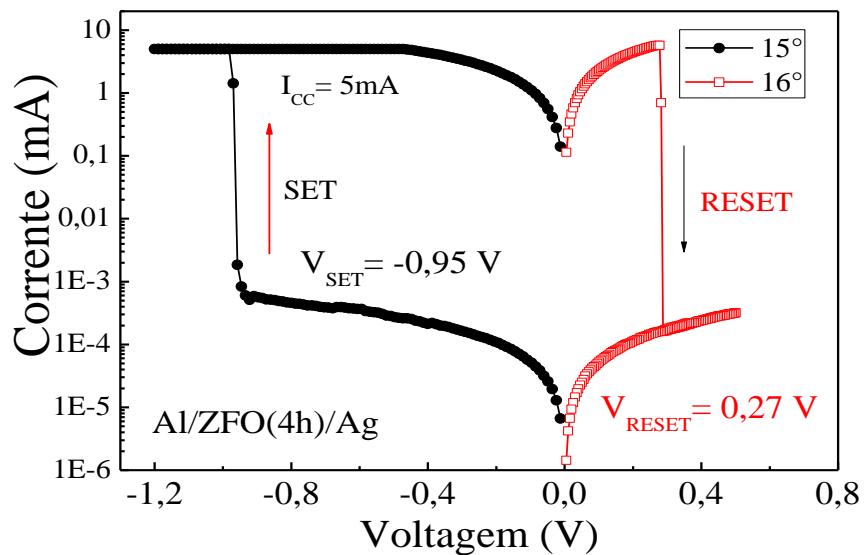


Figura 44: Ciclo completo SET/RESET para o dispositivo Al/ZFO(4h)/Ag, comportamento de comutação bipolar.

A Figura 45 exibe os resultados dos ajustes lineares para o dispositivo Al/ZFO(4h)/Ag, que, também obedece ao mecanismo de condução ôhmico. Os ajustes dos estados LRS e HRS do processo SET (Figura 45 a), obtivemos os valores dos coeficientes angulares de 0,98 e 1,03 seguindo o comportamento ôhmico. Já o ajuste dos estados LRS e HRS no processo RESET (Figura 45b), observou-se os respectivos valores de coeficiente angular, 0,97 e 1,11 com uma relação dos estados resistivos para ambos os processos de $r > 10^4$.

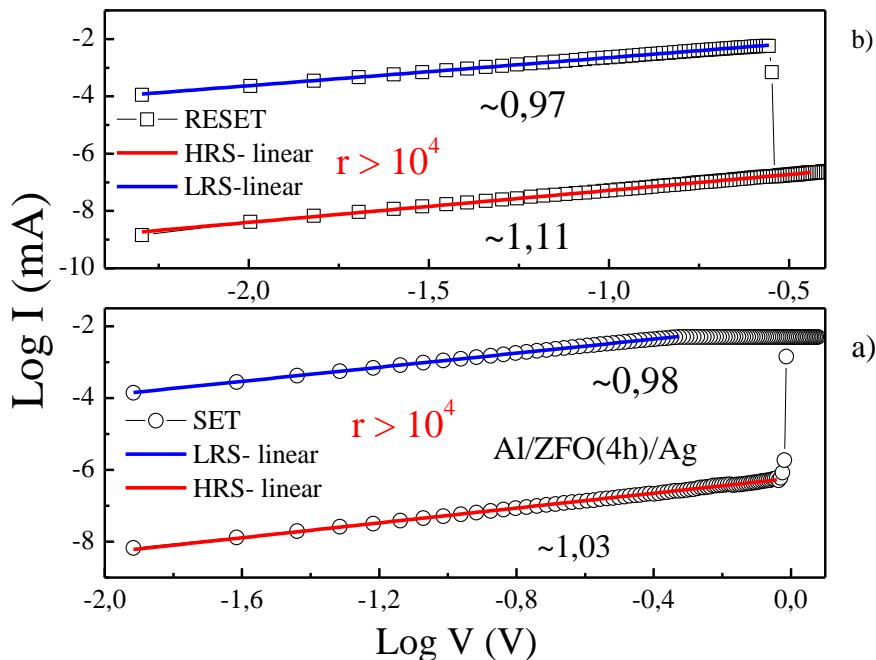


Figura 45: Ajuste da curva característica I x V em duplo log nos processos, mostrando o mecanismo de condução ôhmico: a) RESET, b) SET.

Para avaliarmos a influência do aumento da espessura (tempo de deposição) na formação dos filamentos condutores, plotamos o gráfico da corrente de RESET em função da corrente de *compliance*, Figura 46. Onde podemos observar o crescimento linear da corrente de RESET em função da corrente limitada no processo de formação dos filamentos e que sofre instabilidades, sendo melhoradas com o aumento do tempo de deposição.

Durante esses processos de operação, SET e RESET, podemos levar em consideração as energias gastas e partindo do pressuposto que a energia gasta no processo de SET deve ser menor que a energia do processo de RESET, ou seja, $P_{SET} \leq P_{RESET}$, onde $P_{SET} = I_{CC}^2 \cdot R_{LRS}$ e $P_{RESET} = I_{RESET}^2 \cdot R_{LRS}$. Essa desigualdade de potência impõe que $I_{RESET} \geq I_{cc}$ [47].

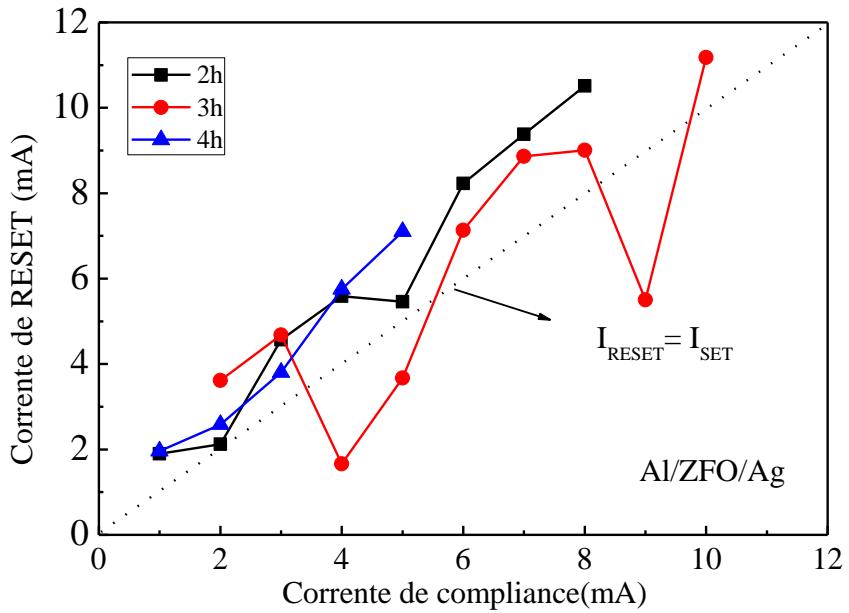


Figura 46: Medidas do máximo da corrente limitada em função da corrente alcançada durante os processos SET e RESET.

Nesse contexto, à medida que aumentamos a corrente de *compliance*, são formados filamentos condutores mais forte dentro do filme de *ZFO*. Desse modo, quanto mais forte o filamento, maior é o gasto energético necessário no processo de ruptura dos filamentos, tanto por aquecimento (efeito Joule) quanto na reação de oxidação. Energias que são geradas pela corrente de reposição. Desse modo, os resultados obtidos para esse dispositivo estão de acordo com os reportados na literatura [11].

O gráfico da Figura 47 apresenta o comportamento das tensões de operações em função do aumento da espessura (tempo de deposição) para os dispositivos de (colocar composto) Al/ZFO/Ag. As medidas mostram a forte dependência da tensão de SET em função do aumento do tempo de deposição, no entanto, este resultado diverge com outros reportados na literatura [56,57,58]. Nestes, são reportados que a tensão de SET não sofre influência do aumento da espessura da camada isolante, permanecendo quase que constante. A não variação da tensão de SET está associada às regiões onde ocorrem os processos de comutação resistiva, ou seja, os processos de SET e RESET ocorrem próximos a interface eletrodo/dielétrico. Desse modo, os processos de SET e RESET são considerados efeitos locais na estrutura.

Durante o processo RESET são considerados que apenas parte dos filamentos condutores são rompidos, ocorrendo uma dissolução incompleta dos filamentos. Desse

modo, o processo SET subsequente precisa apenas conectar esta área local em vez de reconstruir todo o caminho condutor.

No entanto, em nosso estudo, a tensão SET mostrou uma dependência clara com a espessura do filme (ver Figura 47). Esse aumento pode estar associado ao efeito de comutação resistiva global, e não local na estrutura, como mencionado anteriormente. Nesse caso, considera-se a dissolução completa dos filamentos condutores durante o processo RESET, como descrito por D. Ito *et. al.* (2015) [59]. Desse modo, a reconstrução do filamento ocorrerá durante o processo de SET, ou seja, a tensão de SET sofrerá influência da espessura, pois, de acordo com a equação $V = E.d$, a diferença de potencial (V) entre os dois eletrodos é diretamente proporcional à distância de aplicação de tensão (d). Entretanto, a tensão de RESET sofre pouca influência do aumento da espessura do material.

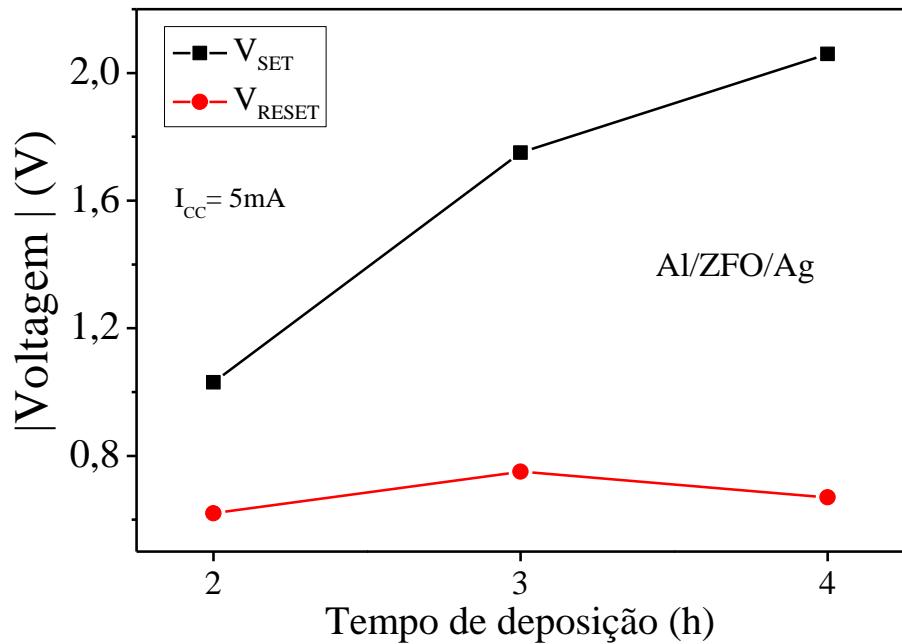


Figura 47: Tensões de operação em função do tempo de deposição dos dispositivos Al/ZFO/Ag

4.3.2 Influência da corrente de *compliance* e tempo de deposição na comutação resistiva no dispositivo Cr/ZFO/Ag

Dispositivo de Cr/ZFO(1h)/Ag:

A Figura 48a exibe o processo de *formação* para o dispositivo Cr/ZFO(1h)/Ag, onde é possível observar uma mudança abrupta na corrente elétrica e da resistência, passando do HRS de mais $10^6 \Omega$ para LRS para menos de $10^2 \Omega$, como demonstrado na inserção da Figura 49a, a uma tensão de aproximadamente -6,63 V. Nessa primeira varredura foi fixado corrente em 5 mA. Já na Figura 48b podemos observar o processo de RESET, mostrando que o dispositivo foi revertido para o estado de baixa resistência.

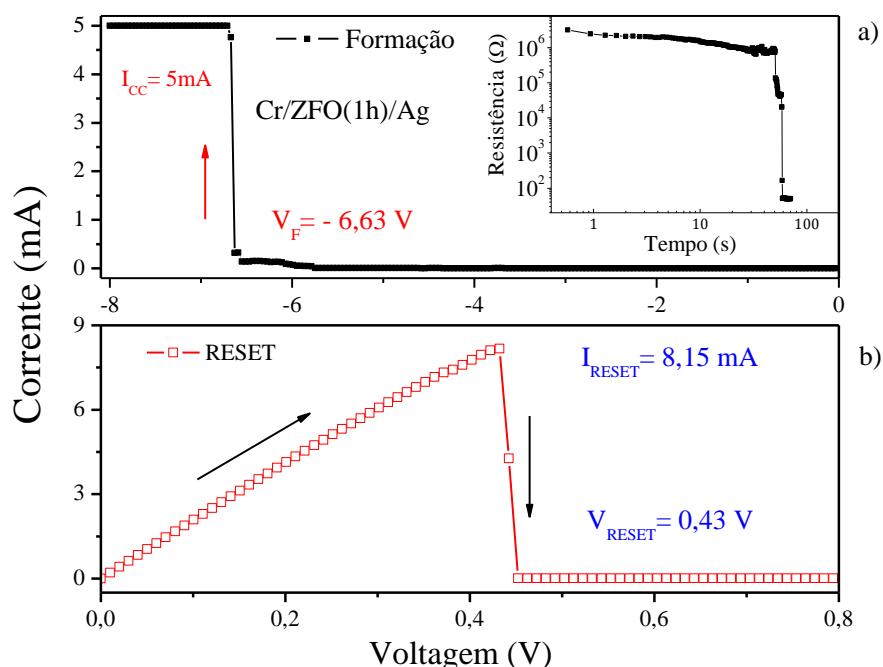


Figura 48: a) Processo de *formação* dos filamentos condutores para o dispositivo Cr/ZFO(1h)/Ag; b) RESET, processo de ruptura dos filamentos.

No gráfico da Figura 49a, observamos o crescimento não linear da corrente de RESET (I_{RESET}) em função da corrente de *compliance*, apresenta uma não linearidade na formação dos filamentos, sendo comprovado na Figura 49b o aumento da resistência do estado LRS.

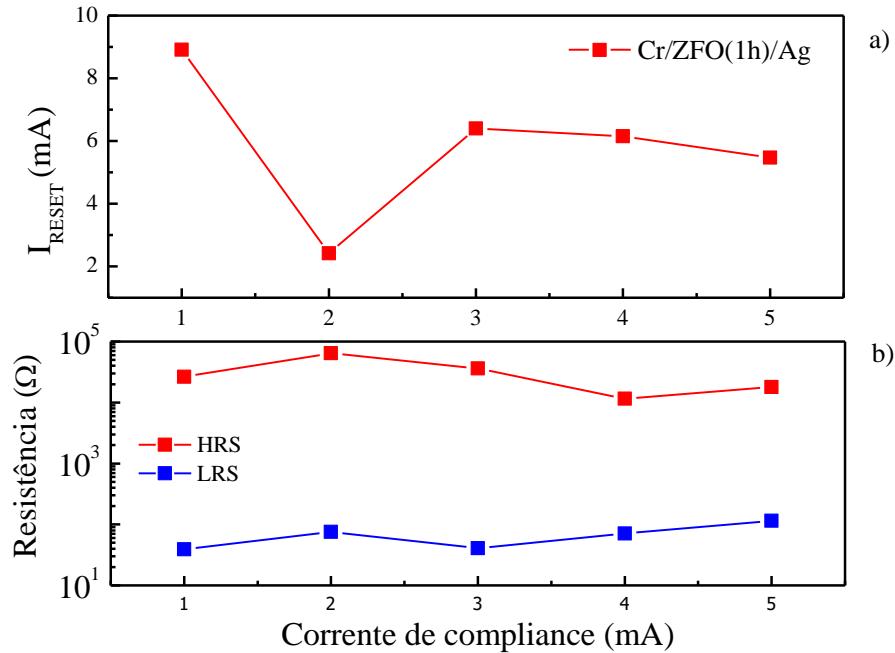


Figura 49: a) Dependência da corrente de reposição na corrente de *compliance*, b) Representação dos estados de LRS e HRS para cada variação da corrente de *compliance*.

O dispositivo Cr/ZFO(1h)/Ag também apresentou boa estabilidade, com baixas tensões de operação de -1,78V para o acionamento do LRS e 0,49 V para o HRS e repetibilidade dos processos de comutação com mais de 22 ciclos de repetição, Figura 50.

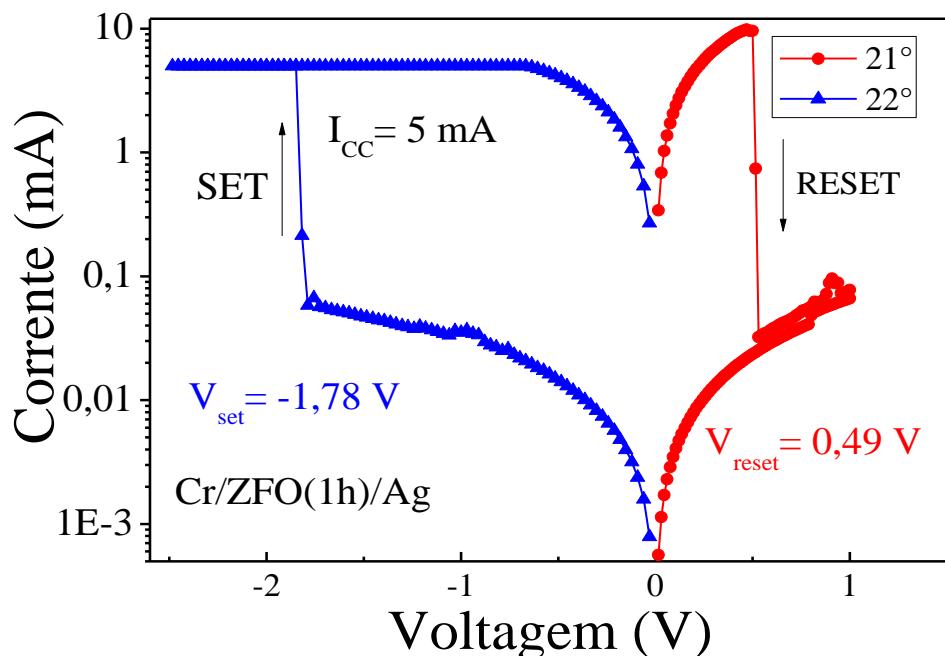


Figura 50: Ciclo completo SET/RESET para o dispositivo Cr/ZFO(1h)/Ag, comportamento de comutação bipolar.

A Figura 51a exibe os ajustes dos estados LRS e HRS para o processo SET também apresentando o mecanismo de condução ôhmica, tendo como valores de inclinação 0,96 e 1,08. Já os ajustes dos estados LRS e HRS para o processo RESET pode ser observado na Figura 51b, também apresentando o mecanismo de condução ôhmica com os respectivos valores de coeficiente angular, 0,97 e 1,10 com uma relação dos estados resistivos para ambos os processos de $r > 10^2$.

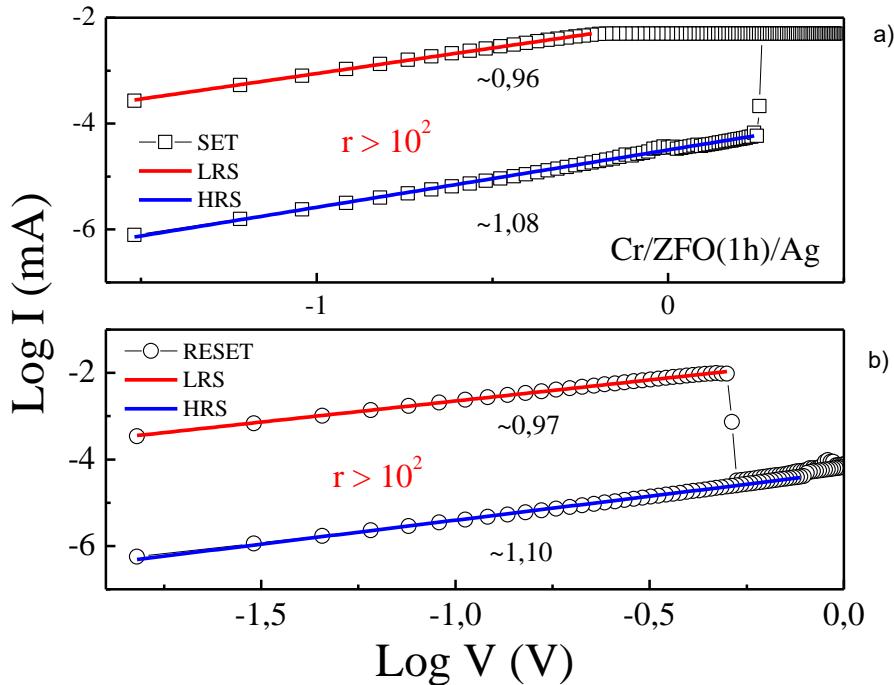


Figura 51: Ajuste da curva característica I x V em duplo log nos processos, mostrando o mecanismo de condução ôhmico: a) RESET, b) SET, para o dispositivo $\text{Cr}/\text{ZFO}(1\text{h})/\text{Ag}$.

Dispositivo Cr/ZFO(2h)/Ag

A Figura 52a exibe os processos de *formação* para o dispositivo $\text{Cr}/\text{ZFO}(2\text{h})/\text{Ag}$. Na primeira medida de *formação* limitamos a corrente de formação em $100 \mu\text{A}$, onde é possível observar uma pequena mudança na corrente elétrica a uma tensão de aproximadamente -3,96 V. Mesmo com essa limitação pequena da corrente de *compliance* é observada uma grande mudança dos estados resistivos do HRS de $10^7 \Omega$, para o MRS (estado de média resistência) de $10^4 \Omega$, sendo necessária uma segunda medida aumentando o limite da corrente para 1 mA para diminuir esse estado de média resistência. Nessa segunda medida podemos observar uma mudança abrupta na corrente a uma tensão de aproximadamente -3,79 V, completando o processo de *formação*.

Para esse processo de *formação* observamos uma grande variação dos estados resistivos passando do HRS de $98,3\text{ k}\Omega$ para LRS de $27,8\text{ }\Omega$. O processo de RESET para esse dispositivo pode ser observado na Figura 52b, onde verificamos uma que abrupta na corrente a uma tensão de $0,44\text{ V}$. Na inserção da Figura 52b podemos verificar a comutação do estado de baixa resistência ($27,8\text{ }\Omega$) para o estado de alta resistência ($92,6\text{ k}\Omega$).

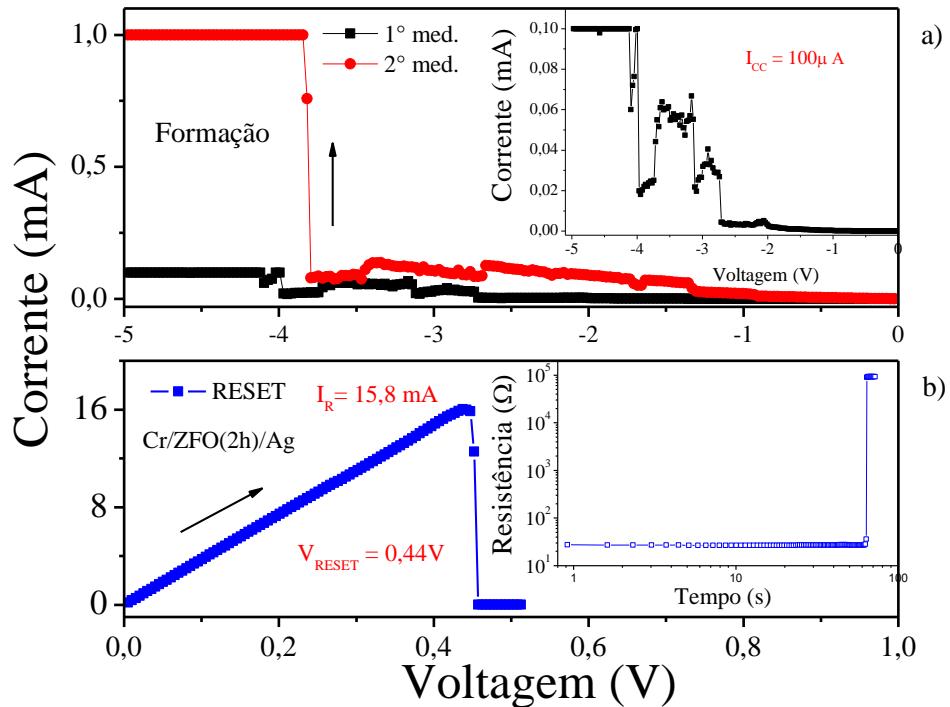


Figura 52: a) Formação, primeiras varreduras de tensão para o dispositivo Cr/ZFO(2h)/Ag para formar os filamentos condutores; b) RESET.

Na Figura 53a podemos verificar o efeito da corrente limitada no processo de formação dos filamentos. Dessas medidas podemos observar o aumento da corrente de RESET em função da corrente de *compliance*.

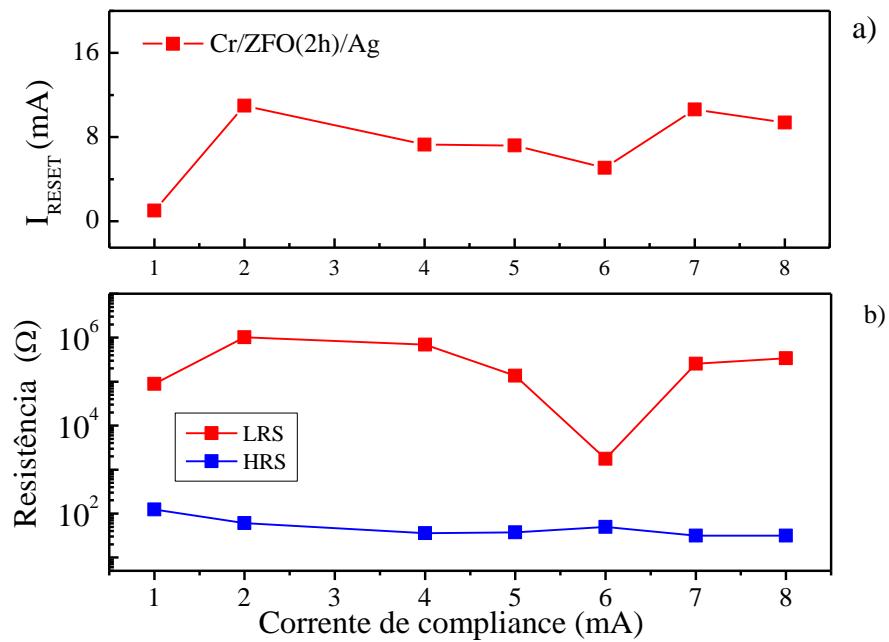


Figura 53: a) Dependência da corrente de RESET em função da corrente de *compliance*, b) Representação dos estados de LRS e HRS para cada variação da corrente de *compliance*.

O crescimento da corrente de RESET, corrente máxima alcançada durante o processo RESET, demonstra o aumento do crescimento filamentar. O resultado para esse dispositivo apresenta algumas flutuações, tanto na corrente máxima alcançada quanto o estado HRS, no entanto, o estado LRS apresenta redução na resistência.

Na Figura 54 podemos observar o ciclo completo dos processos SET/RESET para o dispositivo Cr/ZFO(2h)/Ag, demonstrando também, uma boa estabilidade, baixas tensões de operações e repetibilidade dos ciclos de comutação com mais de 19 ciclos de repetições.

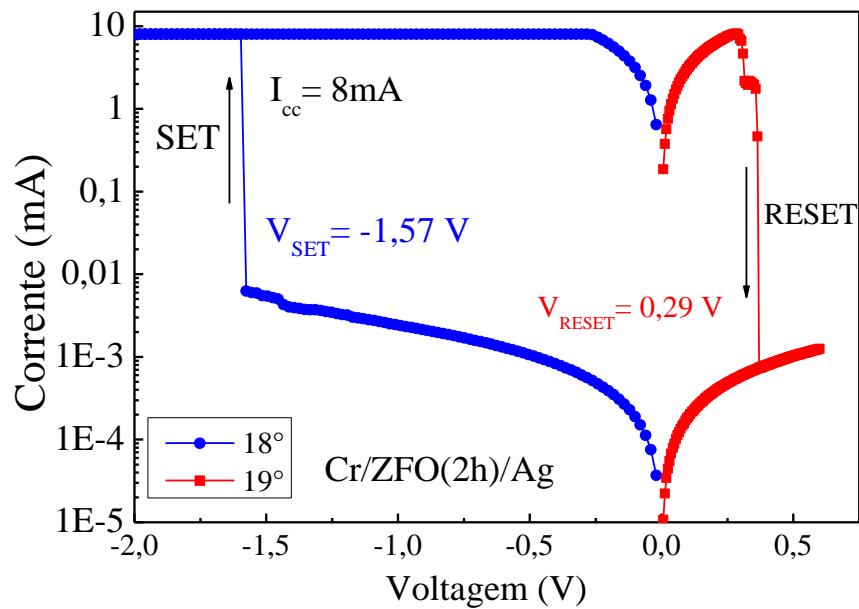


Figura 54: Característica bipolar do ciclo de comutação SET/RESET para o dispositivo Cr/ZFO(2h)/Ag.

Os resultados da avaliação do mecanismo para esse dispositivo pode ser observado na Figura 55. Os ajustes das medidas mostram que esse dispositivo também segue o mecanismo de condução ôhmica, com valores de coeficiente angular para os estados de LRS de 0,97 (Fig. 55a) e 0,98 (Fig. 55b) e para o HRS de 1,16 e 1,03, mostrando uma boa relação dos estados resistivos para ambos os processos de $r > 10^4$.

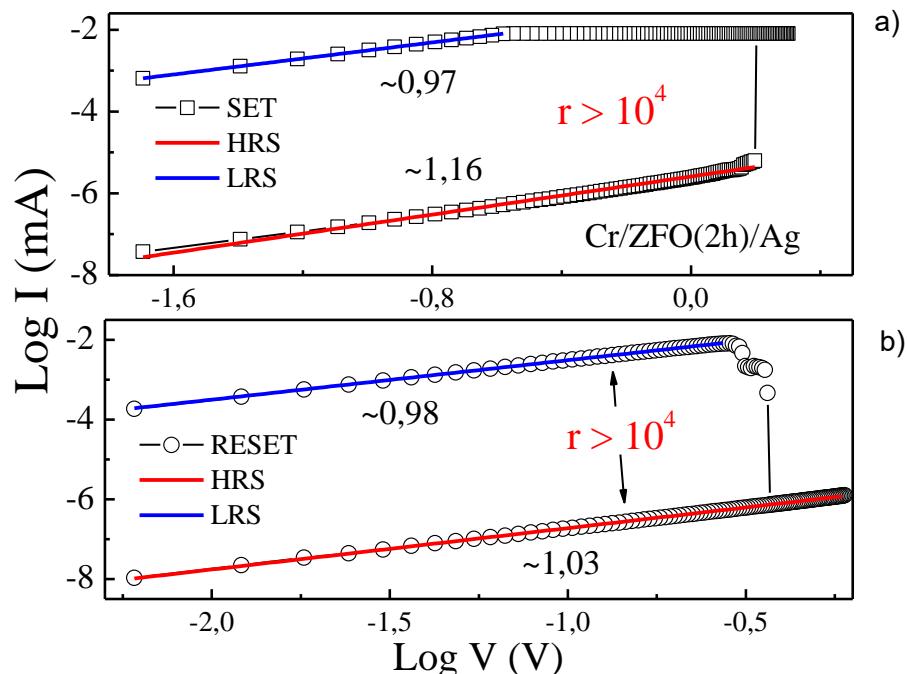


Figura 55: Ajuste da curva característica $I \times V$ em duplo log nos processos, mostrando o mecanismo de condução ôhmico: a) RESET, b) SET, para o dispositivo Cr/ZFO(2h)/Ag.

Dispositivo Cr/ZFO(3h)/Ag

A Figura 56a exibe o processo de *formação* para o dispositivo Cr/ZFO(3h)/Ag, onde é possível observar uma mudança abrupta na corrente elétrica a uma tensão de aproximadamente -1,65 V. Na inserção da Figura 56a podemos observar uma grande variação dos estados resistivos passando de $\sim 10^6 \Omega$ para $\sim 10^2 \Omega$. Já na Figura 56b observamos o processo de RESET, onde pode ser observada a queda abrupta da corrente em uma tensão de aproximadamente 0,55 V, alcançando uma corrente máxima de 3,5 mA. Na inserção da Figura 56b podemos observar o comportamento da resistência em função do tempo de aplicação de tensão.

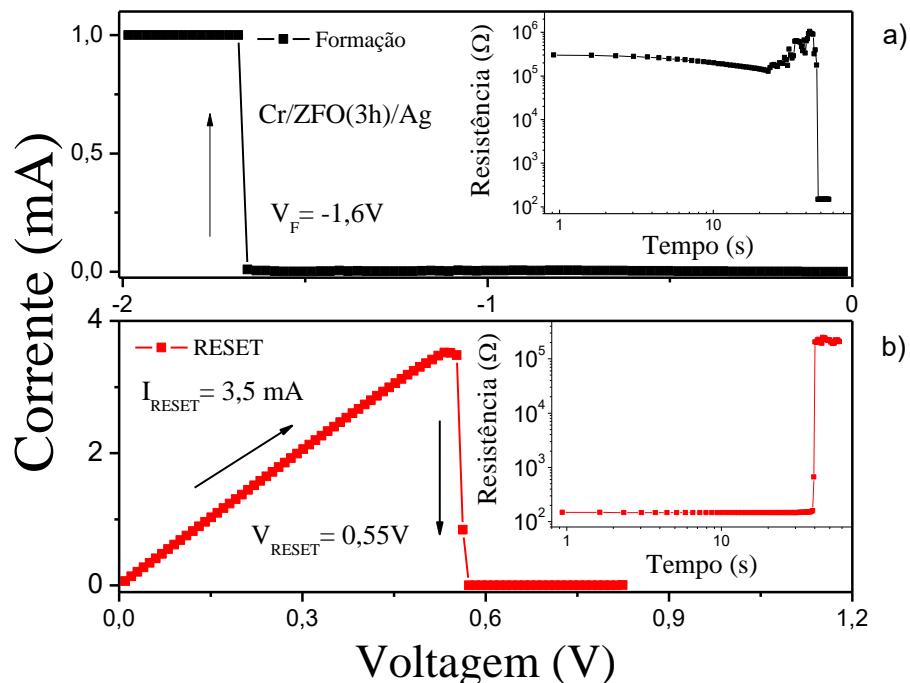


Figura 56: a) Processo de *formação* dos filamentos condutores para o dispositivo Cr/ZFO(3h)/Ag; b) RESET, processo de ruptura dos filamentos.

Na Figura 57a podemos observar a dependência da corrente de RESET em função da corrente de *compliance* para o dispositivo Cr/ZFO(3h)/Ag. Os resultados para esse dispositivo demonstram um crescimento linear da corrente máxima alcançada durante o processo de RESET.

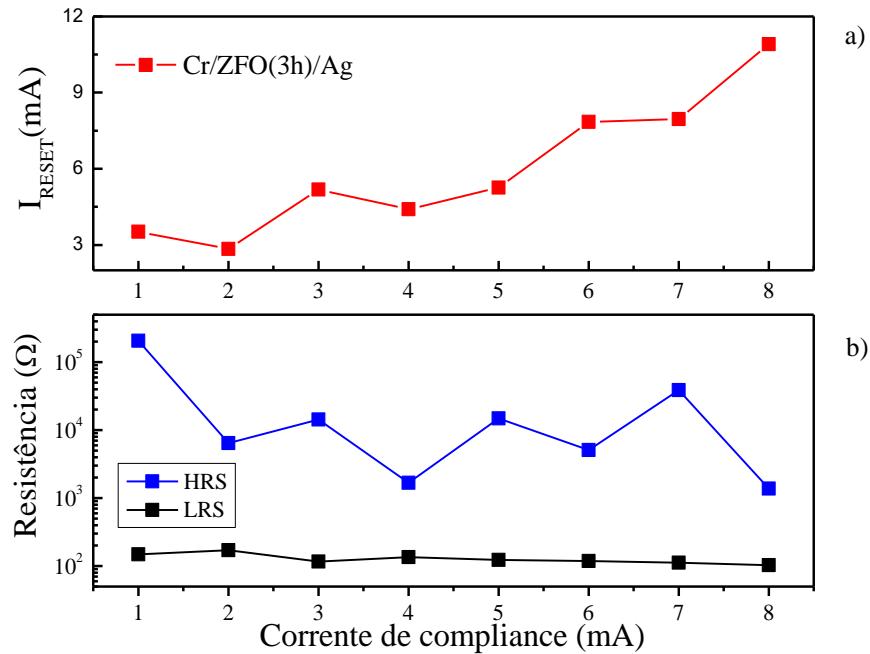


Figura 57: a) Dependência da corrente de RESET em função da corrente de *compliance*, b) Representação dos estados de LRS e HRS para cada variação da corrente de *compliance*.

Na Figura 57b, onde observamos a redução do LRS com o aumento da corrente de formação. Já o estado HRS apresenta grandes oscilações, mostrando que o estado de alta resistência também sofre influência da corrente limitada durante o processo de SET.

Na Figura 58 podemos observar o ciclo completo dos processos SET/RESET para o dispositivo Cr/ZFO(3h)/Ag, demonstrando também boa estabilidade, baixas tensões de operações de -0,97V para o acionamento do LRS e 0,65 V para o HRS, repetibilidade dos ciclos de comutação com mais de 20 ciclos de repetições.

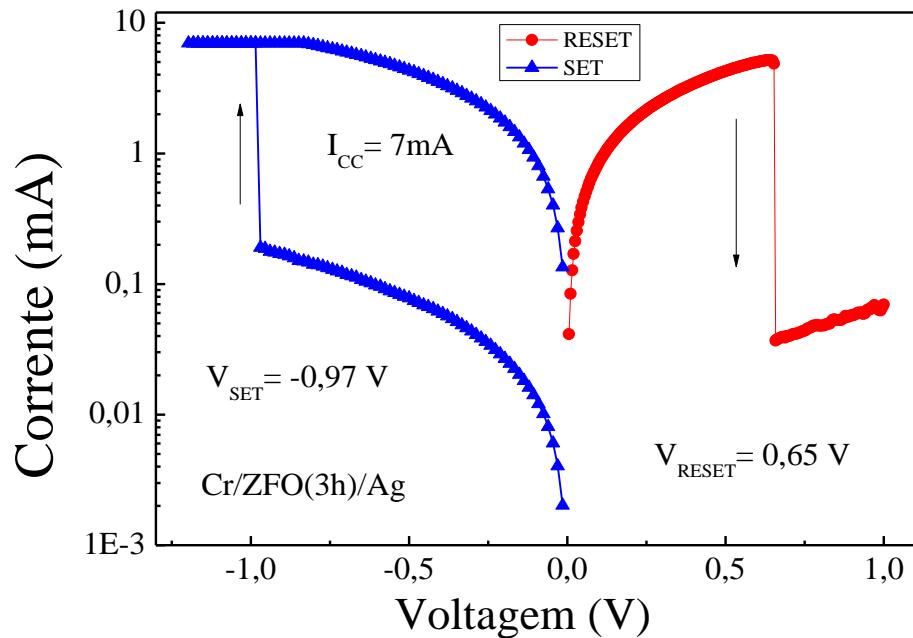


Figura 58: Ciclo completo SET/RESET para o dispositivo $\text{Cr}/\text{ZFO}(3\text{h})/\text{Ag}$, comportamento de comutação bipolar.

A Figura 59 exibe os ajustes dos estados resistivos para o dispositivo $\text{Cr}/\text{ZFO}(3\text{h})/\text{Ag}$, mostrando que esse dispositivo também segue o mecanismo de condução ôhmica, tendo como valores de coeficientes angulares no processo SET de 1,11 para o HRS e 0,98 para o LRS. Já no processo RESET temos 1,00 para o LRS e 1,45 para o HRS, com uma relação dos estados resistivos de $r > 10^2$ e $r > 10^1$ para o SET.

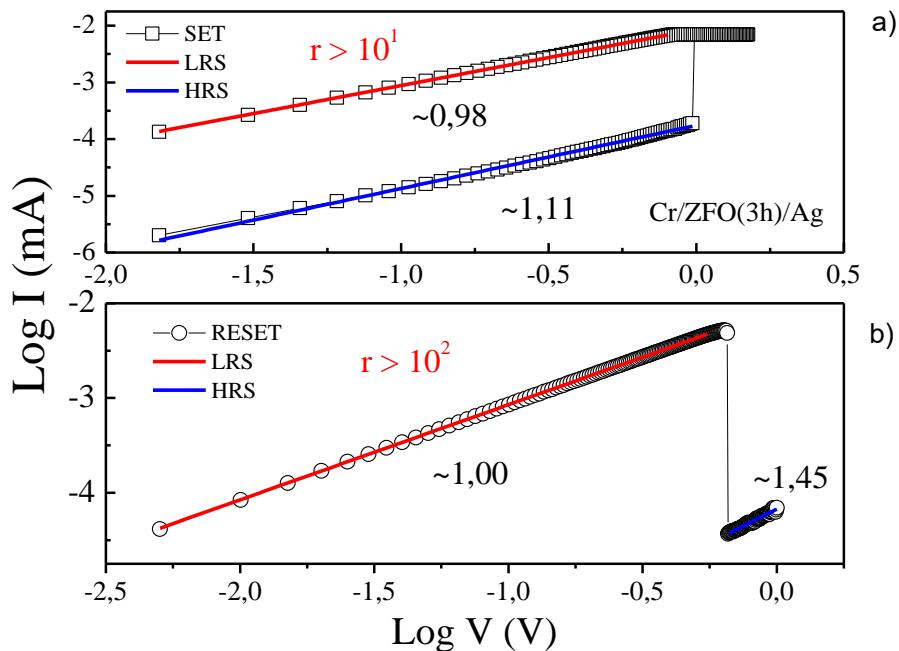


Figura 59: Ajuste da curva característica I x V em duplo log nos processos, mostrando o mecanismo de condução ôhmica: a) RESET, b) SET, para o dispositivo Cr/ZFO(3h)/Ag.

A influência do tempo no controle da comutação resistiva para o dispositivo Cr/ZFO/Ag pode ser observada na Figura 60. Neste podemos observar grandes flutuações da corrente de RESET em função da corrente de *compliance*. Os resultados também demonstram que essas flutuações podem ser melhoradas com o aumento da espessura do filme.

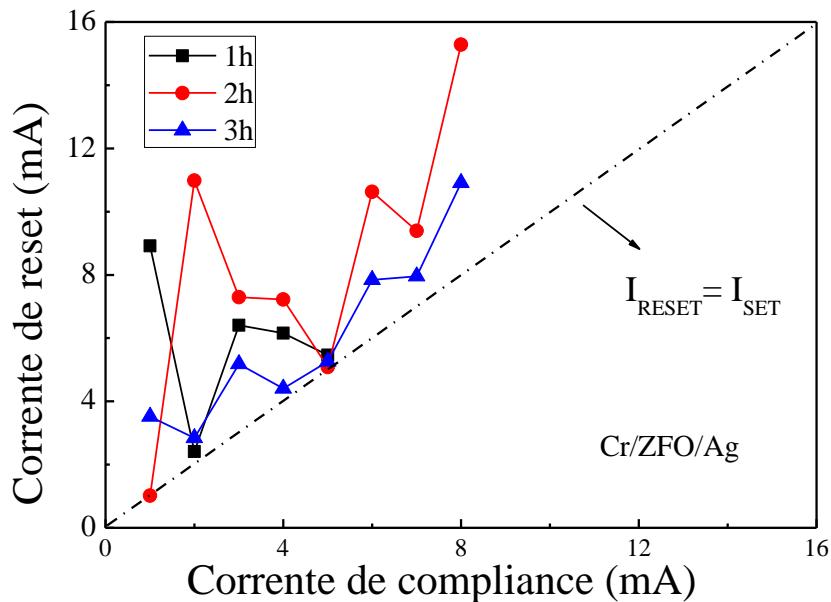


Figura 60: Medidas do máximo da corrente limitada em função da corrente alcançada durante os processos SET e RESET.

A Figura 61 apresenta o comportamento das tensões de operações em função do aumento da espessura (tempo de deposição) para os dispositivos de Cr/ZFO/Ag. As medidas mostram uma redução da tensão de SET em função do aumento do tempo de deposição, resultados que divergem com os reportados na literatura [56,60]. No entanto, para esse dispositivo os processos de comutação resistiva podem ser considerados como efeitos locais próximos a interface do eletrodo/dielétrico, onde a ruptura do filamento durante o processo RESET ocorre de forma parcial. Desse modo, a reconstrução da parte parcialmente rompida, que ocorre durante o processo SET, não sofre influência com o aumento da espessura, onde a tensão de SET permanece praticamente constante.

Desta maneira, a redução da tensão de SET pode estar associada com uma possível formação de uma camada de óxido de Cr próximo a interface da junção Cr/ZFO, que funciona como um reservatório de íons de oxigênio, ou seja, melhorando os processos de comutação resistiva, como já reportado na literatura por W. Chang *et al.* 2012 [32]. Assim, podemos associar que o aumento da espessura tem influencia na formação da camada de óxido, que por sua vez reduz a tensão de SET. Já a tensão de RESET, não sofre influência significativa com o aumento da espessura do material.

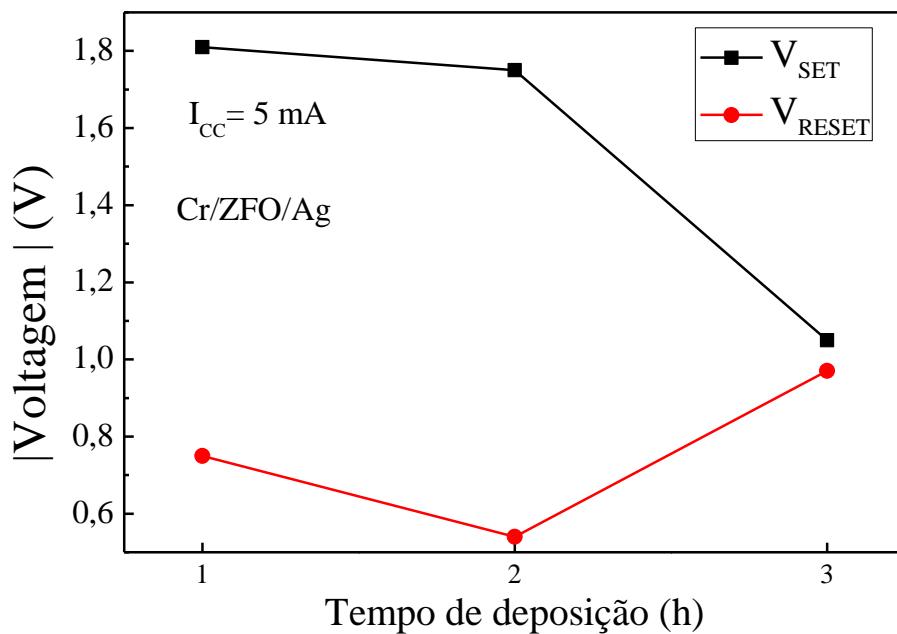


Figura 61: Tensões de operação em função do tempo de deposição dos dispositivos Cr/ZFO/Ag

4.3.3 Modo de comutação *threshold* no dispositivo Cr/ZFO (4h)/Ag

Para melhor compreensão da dinâmica de crescimento filamentar avaliamos o acionamento do dispositivo Cr/ZFO(4h)/Ag com baixas correntes de *compliance*. Os resultados obtidos comprovam a dependência da corrente de *compliance* na dinâmica de crescimento filamentar. Para esse ponto da amostra limitamos a corrente de *compliance* em 1 mA, no entanto, foram necessárias mais de uma medida para a formação dos filamentos condutores estáveis, Figura 62a. Após a *formação*, o dispositivo foi submetido a uma inversão na polarização de tensão aplicada, ou seja, o processo RESET, Figura 62b. O dispositivo foi revertido do LRS para HRS a uma tensão de 0,34 V atingindo uma corrente de RESET de 3,05 mA, superior a corrente de *formação*, comprovando a formação do filamento.

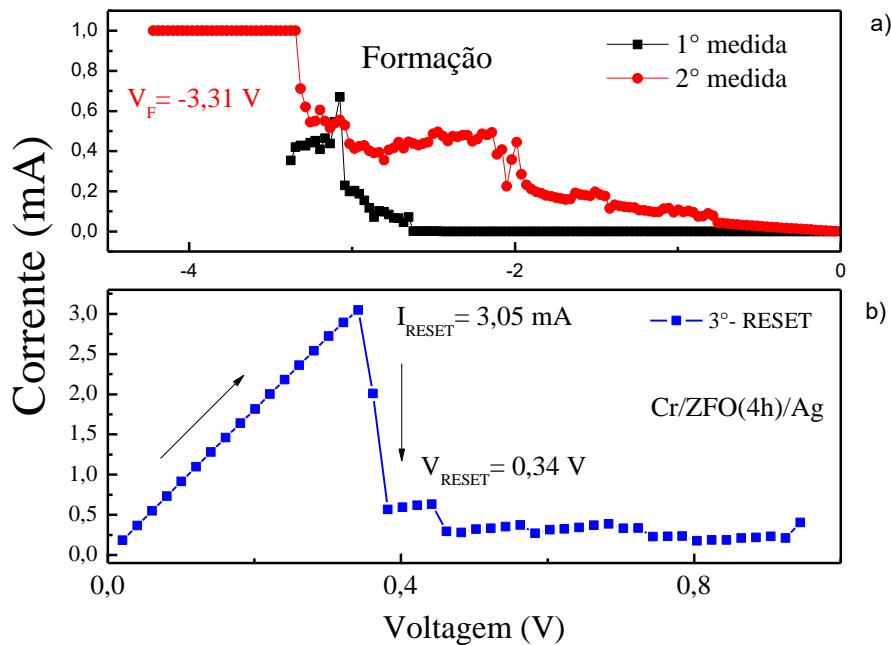


Figura 62: a) Processo de *formação* dos filamentos condutores para o dispositivo Cr/ZFO(4h)/Ag; b) RESET, processo de ruptura dos filamentos.

Nos processos seguintes reduzimos ainda mais o limite da corrente de formação dos filamentos para 10 μA , Figura 63. Nesses processos de *formação* podemos observar a instabilidade dos filamentos formados. Essa instabilidade é devido à baixa corrente limitada, desse modo, são formados filamentos fracos que são facilmente destruídos quando finalizar o processo de aplicação de tensão, ou seja, o dispositivo retorna ao seu estado de alta resistência (HRS) sem influência externa, dando a esse dispositivo a característica volátil. Essa característica pode ser comprovada avaliando os ciclos

subsequentes a 7° medida, que foram realizadas com uma corrente de *compliance* de 10 μ A. Medidas que mostra apenas os processos de *formação*, ou seja, sem a necessidade do processo RESET, mostrando que o dispositivo foi revertido automaticamente no final do processo SET.

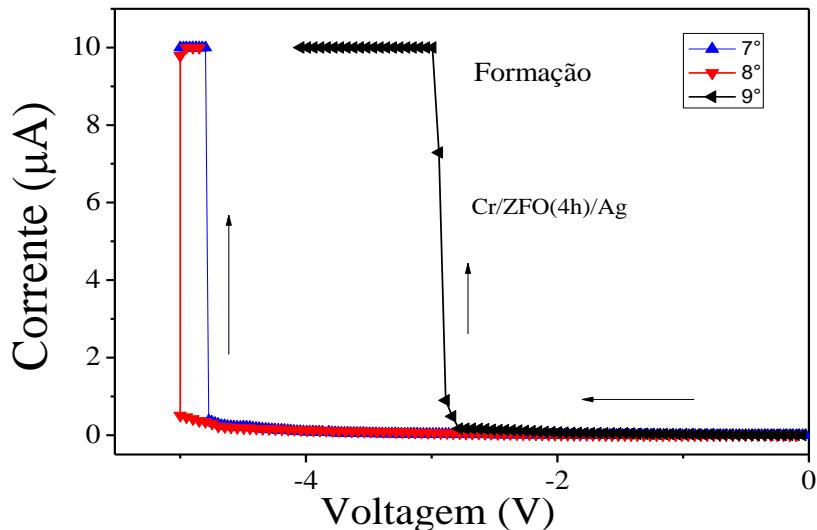


Figura 63: Medidas subsequentes de *formação* com baixas correntes de *compliance*.

Nos processos seguintes aumentamos o limite da corrente de *compliance* para 20 μ A, Figura 64a. Nessa medida podemos observar a formação de filamentos estáveis, sendo formado a uma tensão de -4,74 V, mantendo o estado de baixa resistência (LRS), quando o dispositivo não está submetido à aplicação de tensão. O processo de RESET para essa medida pode ser observado na Figura 64b, onde o dispositivo tem seu estado de baixa resistência revertida a uma tensão de 0,78 V, alcançando uma corrente de RESET de 0,35 mA, muito superior a corrente de *compliance*, demonstrando a formação de um filamento bem estável.

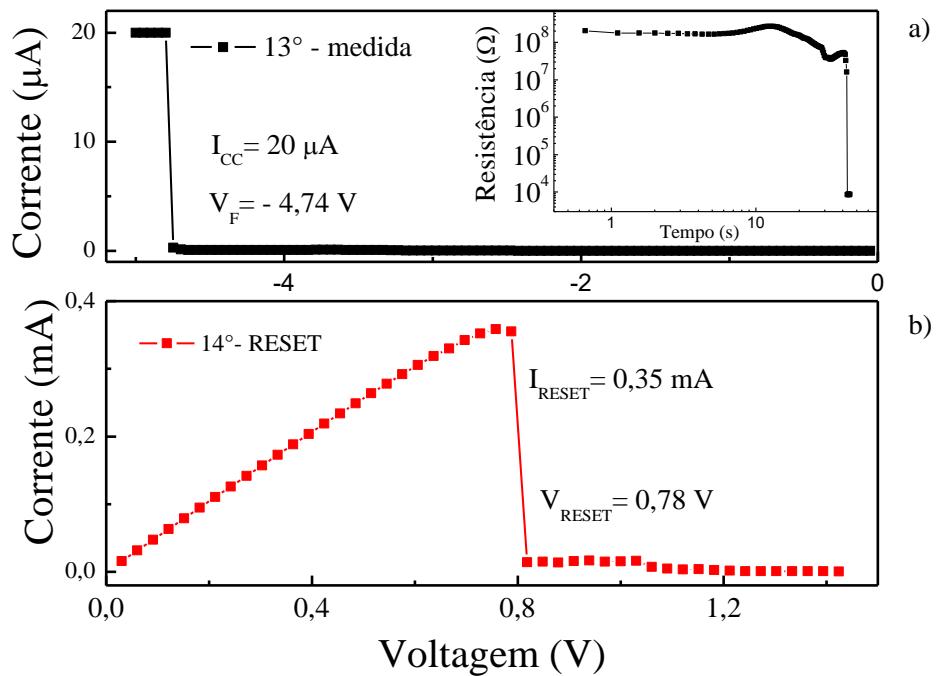


Figura 64: a) Processo de *formação* dos filamentos condutores para o dispositivo Cr/ZFO(4h)/Ag; b) RESET, processo de ruptura dos filamentos.

Apos o RESET o dispositivo foi submetido a novos processos de SET variando o limite de corrente de formação de 100, 50 e 40 μA respectivamente. Os resultados demonstram que novamente a característica de comutação resistiva volátil, ou seja, mesmo aumentando a corrente acima do limite de formação da 13° medida o dispositivo não conseguiu manter seu estado de baixa resistência, como pode ser visualizado na Figura 65.

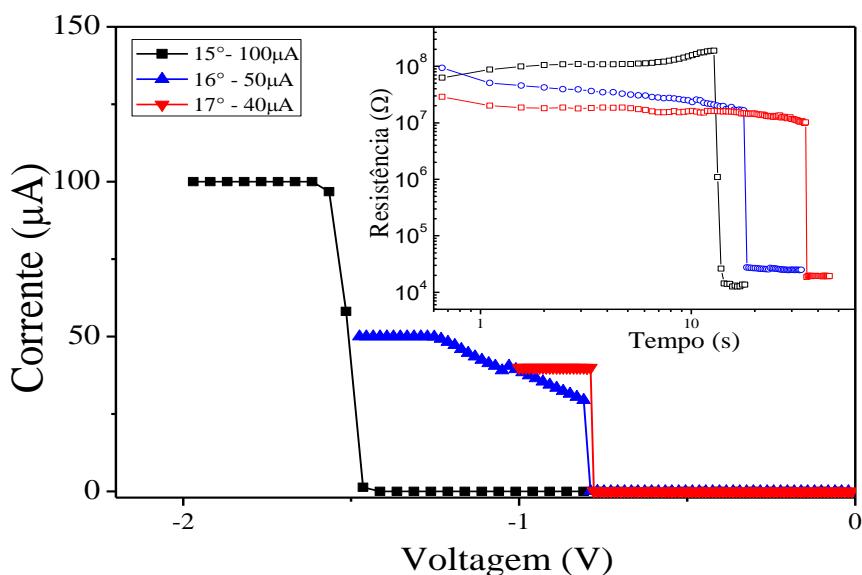


Figura 65: Processos SET para baixas correntes de *compliance*, comportamento da resistência em função do tempo de aplicação de tensão.

No processo seguinte foi realizado o teste de repetibilidade dessa característica de comutação, onde foi possível determinar o modo de comutação que descreve essa característica de volatilidade, denominada de comutação *threshold*. Os resultados demonstram boa repetibilidade dessa característica de comutação, sendo mostrada na Figura 66a, medida realizada para 10 repetições consecutivas. Na inserção da Figura 66 podemos observar o comportamento da resistência em função do tempo, sendo comprovado que de fato o dispositivo passa pelo processo de comutação variando seu estado resistivo de $\sim 10^7$ ohms para $\sim 10^4$ ohms.

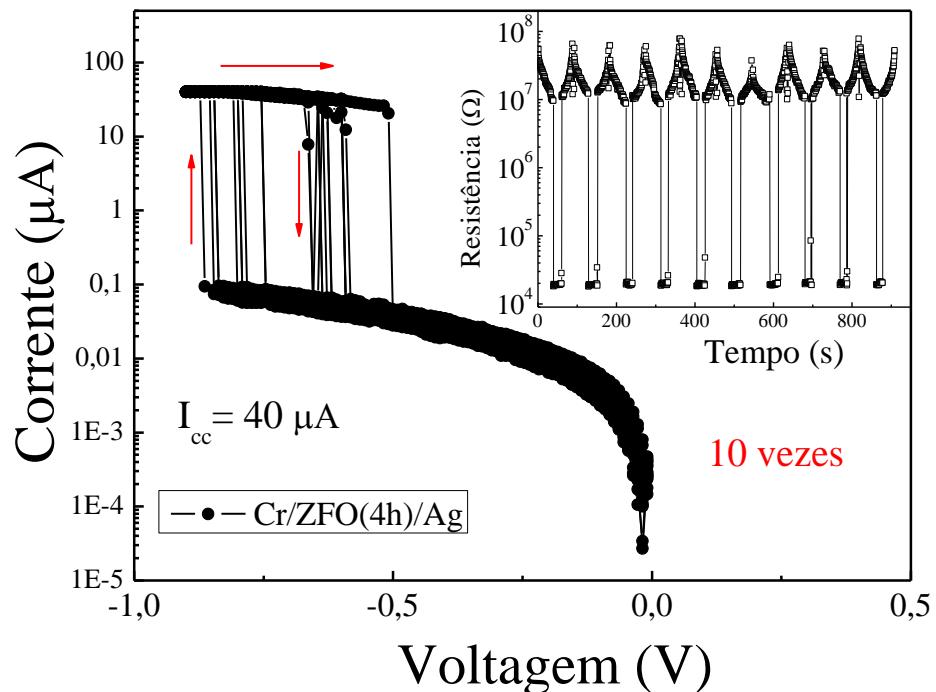


Figura 66: Característica de comutação *threshold* direcional, comportamento da resistência em função do tempo de aplicação de tensão, 10 repetições.

Alem da característica de repetibilidade avaliamos a polaridade de acionamento desse modo de comutação, Figura 67. Nessa medida podemos observar que esse modo de comutação é independe da direção do campo elétrico externo aplicado, dando a essa medida a característica unipolar, ou seja, não depende da direção do campo aplicado, apenas da amplitude. No entanto, pode ser observado que o processo de SET apresenta mais estabilidade quando formado com aplicação tensão negativa.

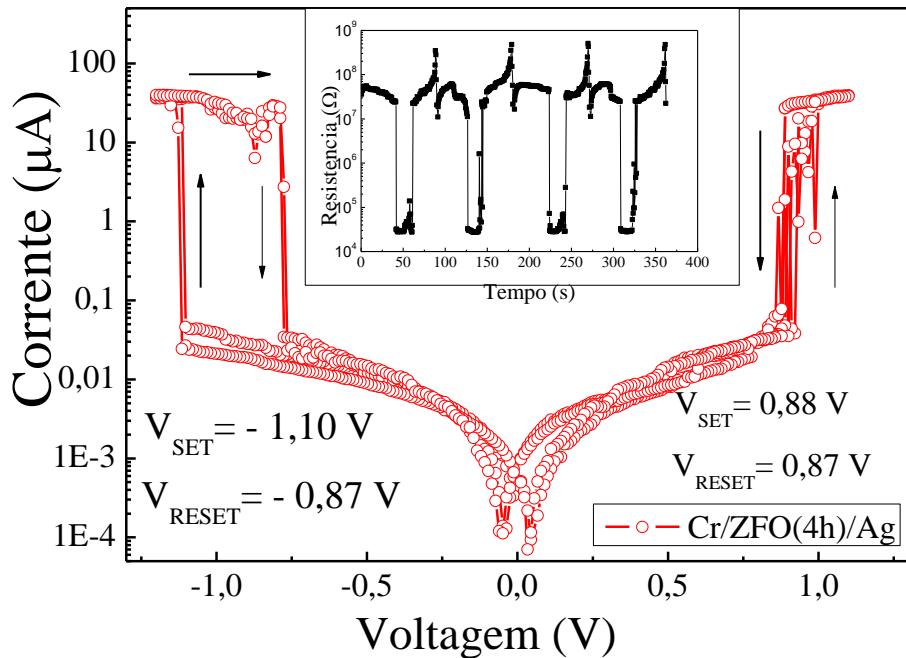


Figura 67: Característica de comutação *threshold* bidirecional, duas repetições.

A Figura 68a exibe o processo de *formação* para o dispositivo Cr/ZFO(4h)/Ag, onde é possível observar uma mudança abrupta na corrente elétrica a uma tensão de aproximadamente -5,0 V. Nessa primeira medida a corrente de *compliance* foi limitada em 1 mA. Observa-se uma grande variação dos estados resistivos passando HRS de 229,7 k Ω para LRS de 520,90 Ω . Na Figura 68b pode ser observado o RESET, passando do estado de baixa resistência de 499,14 ohms para 195 k Ω .

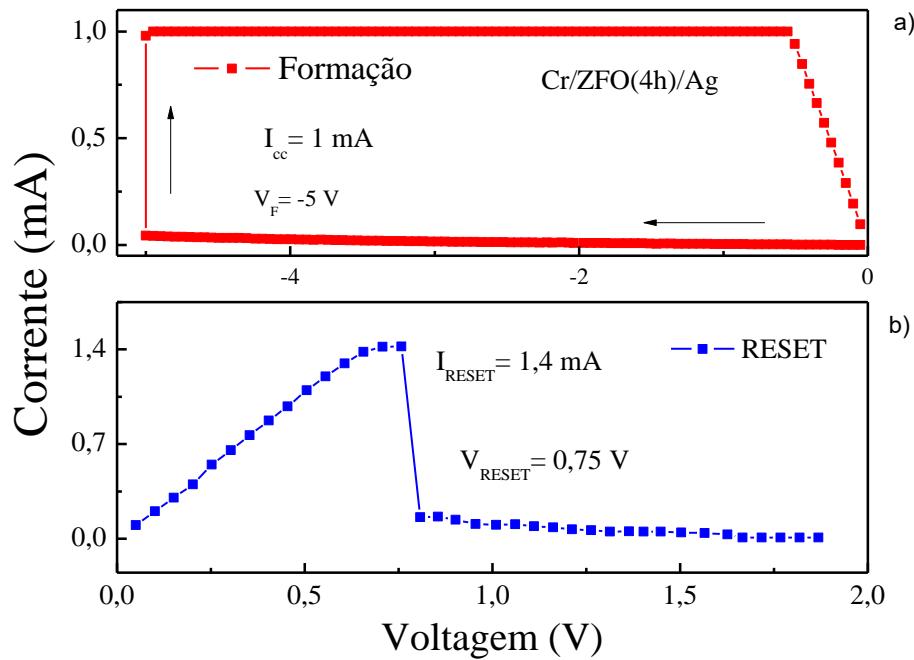


Figura 68: a) *Formação*, processo de formação dos filamentos condutores para o dispositivo Cr/ZFO(4h)/Ag; b) *RESET*, processo de ruptura dos filamentos.

Na figura 69 está mostrado o ciclo dos processos SET/RESET para a amostra de Cr/ZFO(4h)/Ag.

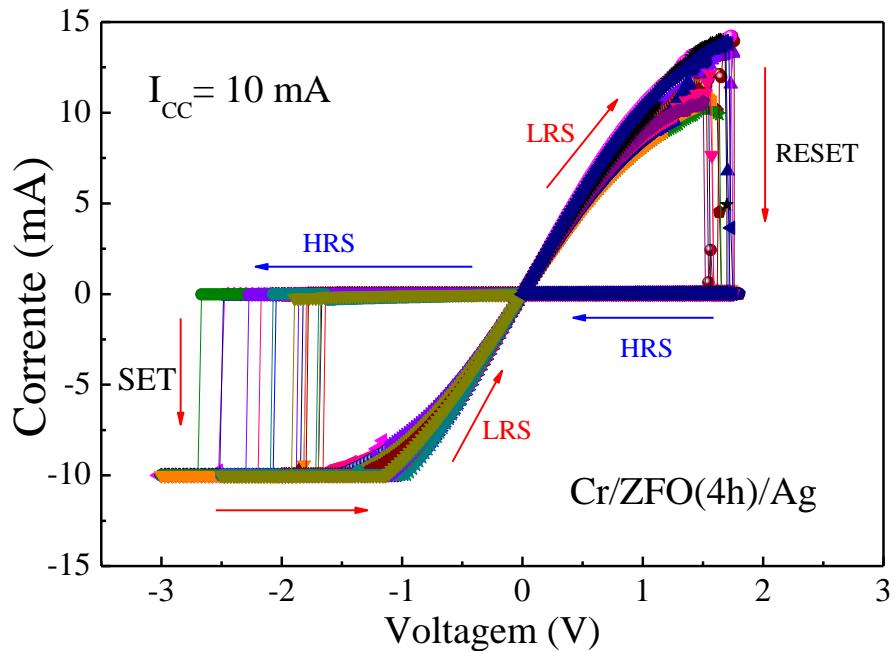


Figura 69: Ciclo completo SET/RESET para o dispositivo Cr/ZFO(4h)/Ag, comportamento de comutação *bipolar*.

Esses resultados mostram boa estabilidade, baixas tensões de operações variando de $-1,63$ a $-2,66\text{V}$ para o acionamento do LRS e de $1,50$ a $1,75\text{V}$ para o HRS.

Essas medidas também apresentam boa repetibilidade do modo de comutação *bipolar*, com mais de 60 ciclos de repetições.

A Figura 70 exibe os ajustes para os dois processos de comutação. Os ajustes nos estados LRS/HRS dos processos, mostra o mecanismo de condução ôhmica com valores de coeficiente de inclinação de 1,36 para o HRS e 0,92 para o LRS. Já o ajuste dos estados LRS/HRS no processo RESET (Fig. 70b), também descreve o mecanismo de condução ôhmica com os respectivos valores de coeficiente angular, 0,90 para o LRS e 1,35 para o HRS, com uma relação dos estados resistivos para ambos os processos de $r > 10^3$.

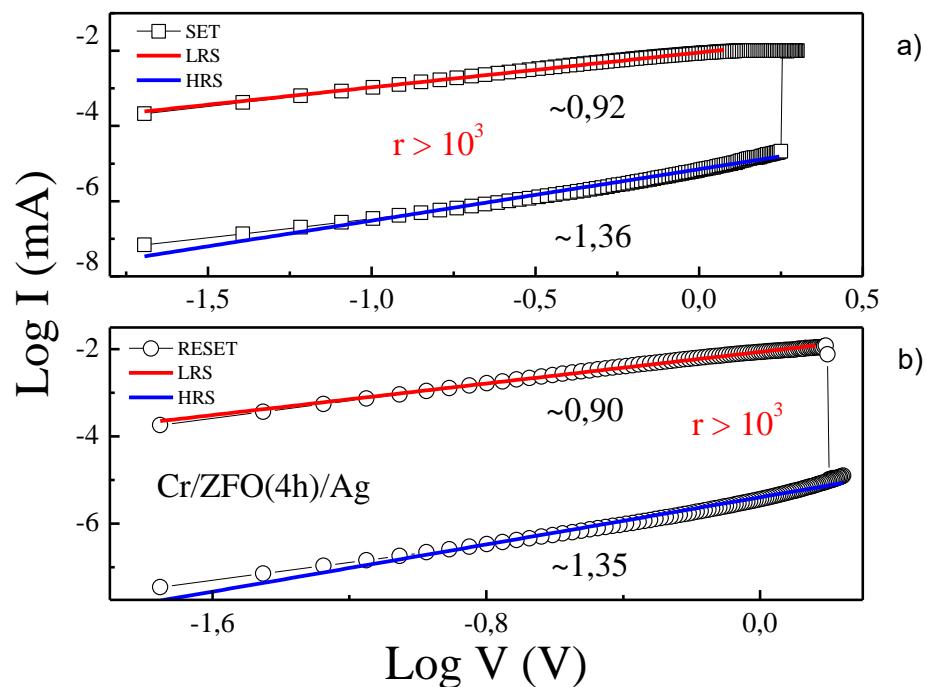


Figura 70: Ajuste da curva característica I x V em duplo log nos processos, mostrando o mecanismo de condução ôhmica: a) RESET, b) SET, para o dispositivo Cr/ZFO(4h)/Ag.

4.3.4 Influência dos eletrodos na comutação resistiva

Para avaliarmos a influência dos eletrodos não simétricos nas tensões de operação dos dispositivos Al/ZFO/Ag e Cr/ZFO/Ag fixamos a corrente de *compliance* durante o processo de SET em 5mA e calculamos a variação das tensões de operação durante todo o processo de SET e RESET, Figura 71. Essa variação pode nos informar a energia necessária para realização de todo o processo SET/RESET. O dispositivo Cr/ZFO/Ag apresenta melhora significativa da energia necessária para a realização dos processos SET e RESET.

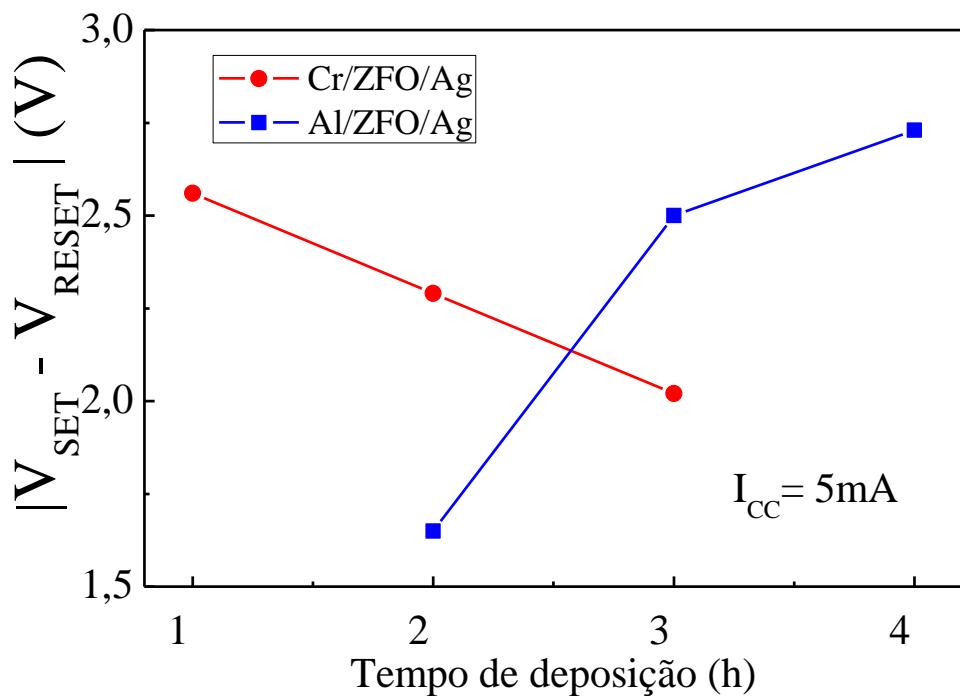


Figura 71: Variação das tensões de operação para as estruturas Al/ZFO/Ag e Cr/ZFO/Ag.

Essa redução de energia pode estar associada a formação de uma camada parcial de óxido de cromo (CrO_x) na interface Cr/ZFO. Desse modo, a camada atua como reservatório de oxigênio ou fornecedor de oxigênio e melhora a eficiência da troca iônica de oxigênio próxima a interface eletrodo / óxido, como já reportado na literatura [32].

5 CONCLUSÕES

Este estudo investigou a influência da corrente de *compliance*, espessura e contatos metálicos na dinâmica de crescimento filamentar e o comportamento de comutação resistiva da RRAM baseada em ZnFe₂O₄.

As medidas de DRX para o material obtido por reação de estado sólido utilizado na preparação do alvo cerâmico apresentam a fase da estrutura espinélio sem fases secundárias. Para os filmes finos a fase da estrutura espinélio só pode ser observada nas amostras com tempo de deposição superior a 2h, apresentando baixa cristalinidade e maior intensidade ao longo do plano 311.

As medidas elétricas mostram que os dispositivos Cr/ZFO/Ag, Al/ZFO/Ag apresentaram comportamento de comutação *bipolar* semelhante: a tensão negativa induziu a formação do LRS no processo SET e a polarização positiva reinicializou o HRS, ou seja, a ruptura do filamento no processo RESET. O dispositivo Cr/ZFO(4h)/Ag exibiu o modo de comutação *threshold* quando submetido a baixas correntes de *compliance* durante a formação, demonstrando a dependência da corrente de *compliance* na formação filamentar, ficando demonstrado que as formações de filamentos fracos apresentam a característica de comutação volátil.

Os resultados do estudo da influência de corrente de *compliance* na formação do SET mostraram a forte dependência da corrente limitada no processo de formação dos filamentos, exibindo um comportamento linear da formação dos filamentos em função do aumento da corrente de *compliance*. Já no processo RESET, também ficou demonstrado à dependência com a corrente de *compliance* na formação dos filamentos, para ambos os dispositivos, tornando-se mais estáveis com aumento da espessura.

A investigação da formação dos filamentos com baixa corrente de *compliance* demonstrou o modo de comutação *threshold* com característica unipolar, com baixa tensão de SET $\sim \pm 1$ V e boa repetibilidade do modo de comutação.

Os resultados para os contatos assimétricos também demonstram melhorias significativas nas energias de operação do dispositivo Cr/ZFO/Ag com o aumento da espessura. Já o dispositivo Al/ZFO/Ag apresenta um aumento de energia necessária para a realização dos processos em função do aumento da espessura.

A junção formada pelos eletrodos metálicos demonstra a característica de contato ôhmico, sendo comprovado pelo ajuste em duplo log da relação linear I x V, para todos

os dispositivos com valores de coeficientes angulares de aproximadamente 1, obedecendo a lei da condutividade de Ohm.

Os dispositivos apresentam repetibilidade e estabilidade nos parâmetros de comutação resistiva, tais como tensões de operação (SET/RESET) e estados de resistências (LRS/HRS), sendo influenciada pela variação da corrente de *compliance*, espessura e dos contatos.

A possibilidade de oxidação da interface formada entre a camada do eletrodo Cr/ZFO pode ser associada a melhora significativa nos processos de comutação resistiva, como relatado na literatura. Essa camada parcialmente oxidada pode atuar como um reservatório de oxigênio, fornecendo íons de oxigênio suficientes para neutralizar as vacâncias de oxigênio para o processo de reinicialização e estabilizando a propriedade de comutação.

6 Perspectivas

Como sugestão para complementar esse trabalho, a fim de permitir um melhor entendimento dos mecanismos de comutação no material, destaca-se:

- 1 – Avaliar os dispositivos preparados com eletrodos simétricos (Ag/ZFO/Ag);
- 2 – Realizar medidas de Reflectometria de Raio-X para determinar as espessuras da camada de ZFO, bem como, determinar a rugosidade.
- 3 – Realizar medidas de retenção para todos os dispositivos, com o intuito de avaliar a estabilidade dos estados de resistências, bem como, o tempo de permanecia destes;
- 4 - Realizar medidas de comutação na presença de campo magnético, a fim de comparação de ambas as funcionalidades de acionamento desse material;
- 5 – Realizar medidas para diferentes temperaturas, com o intuito de analisar a influência das mesmas nas propriedades de comutação.

7 Bibliografia

1. CHUA, L. O. Memristor-The Missing Circuit Element. **IEEE Transactions on Circuit Theory**, v. CT-18, p. 507-519, 1971.
2. MAAN, A. K.; JAYADEVE, D. A.; JAMES, A. P. A Survey of Memristive Threshold Logic Circuits. **IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems**, v. 28, p. 1734-1745, 2017.
3. WASER, R. et al. Redox-Basead Resistive Switching Memories-Nanoionic Mechanisms, Prospects and Challenges. **Advanced Materials**, v. 21, p. 2632-2663, 2009.
4. WASER, R.; AONO, M. Nanoionics-based resistive switching memories. **Nature Materials**, v. 6, p. 833-840, 2007.
5. SAWA, A. Resistive switching in transition metal oxides. **Materials Today**, v. 11, p. 28-36, 2008.
6. CMOS Compatible Nanoscale Nonvolatile Resistance Switching Memory. **Nano Letters**, v. 8, p. 392-397, 2008.
7. BAO, D. H. Transition metal oxide thin films for nonvolatile resistive random access memory applications. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 117, p. 929-934, 2009.
8. LI, G. et al. Annealing Effects in Semitransparent and Ferromagnetic ZnFe2O4 Nanostructured Films by Sol-Gel. **Journal of the Americam Ceramic Society**, v. 94, p. 2872-2877, 2011.
9. XIE, T. et al. Magnetic composite ZnFe2O4/SrFe12O19: Preparation characterization, and photocatalytic activity under visible light. **Applied Surface Science**, v. 273, p. 684-691, 2013.
10. ZHOU, X. et al. Highly sensitive acetone gas sensor based on porous ZnFe2O4 nanospheres. **Sensors and Actuators B**, v. 206, p. 577-583, 2015.
11. HU, W. et al. Bipolar and tri-state unipolar resistive switching behaviors in Ag/ZnFe2O4/Pt memory devices. **Applied Physics Letters**, China, v. 101, n. 063501, p. 1-4, 2012.
12. SUN, B. et al. Effect of Cu ions assisted conductive filament on resistive switching memory behaviors in ZnFe2O4-based devices. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 694, p. 464-470, 2017.
13. ISMAIL, M. et al. Coexistence of unipolar and bipolar switching in nanocrystalline spinel ferrite ZnFe2O4 thin films synthesized by sol-gem method. **Applied Physics Letters**, v. 113, 2018.
14. ISMAIL, M. et al. Reversible transctions among four modes of nonpolar resistive switching characteristics in nano-crystalline zinc ferrite magnetic thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 753, p. 100-110, 2018.
15. BRAGG, W. H. The structure of the spinel group of crystals. **Philosophical Magazine Series 6**, v. 30, p. 305-315, 1915.
16. ROBERTS, A. F. F. F.; WELCH, A. J. E. Ferrites. **Reports on Progress in Physics**, v. 15, p. 142-173, 1952.
17. NISHIKAWA, S. Stucture of Some Crystals of Spinel Group. **Proc. Math. Phys. Soc.**

- Tokyo**, v. 8, p. 199-209, 1915.
18. NAKAGOMI, F. **Efeitos da distribuição de cátions nas propriedades estruturais de nanoparticulas quaternárias de ZnMgFe2O4 e ZnCoFe2O4**. Universidade de Brasília. Brasília. 2013.
 19. SILVA, T. Q. M. D. O. D. **Nanoestruturas Multicomponentes de CoFe2O4/Ag Visando aplicações Biológicas**. Universidade de Brasília. [S.l.]. 2015.
 20. LIU, H. et al. Syntheses and properties of ZnFe2O4 replica with biological hierarchical structure. **Materials Science and Engineering B**, v. 178, p. 1057-1061, 2013.
 21. NAN, C. et al. Template-assisted route to porous zinc ferrite film with enhanced visible-light induced photocatalytic performance. **Materials Letters**, v. 106, p. 5-7, 2013.
 22. SAHU, B. N.; N. VENKATARAMANI, S. P.; KRISHNAN, R. Effect of thickness on magnetic and microwave properties of RF-sputtering Zn-ferrite thin films. **AIP ADVANCES**, v. 7, p. 056102-056107, 2017.
 23. GUO, D. et al. Thermal annealing effect on structural and magnetic properties of ZnFe2O4 thinfilms deposited by magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 307, p. 576-578, 2014.
 24. SULTAN, M.; SINGH, R. Structural and optical properties of RF-sputtered ZnFe2O4 thin films. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 42, p. 115306, 2009.
 25. HICKMOTT, T. W. Low-Frequency Negative Resistance in Thin Anodic Oxide Films. **Journal of Applied Physics**, v. 33, p. 2669, 1962.
 26. GIBBONS, J. F.; BEADLE, W. E. Switching Properties of Thin NiO Films. **Solid-State Electronics**, v. 7, p. 785-797, 1964.
 27. WONG, H.-S. P. et al. Metal-Oxide RRAM. **Invited Paper**, v. 100, p. 1951-1970, 2012.
 28. MARTINS, A.; RESTON, M.; RAMOS, R. Brainstorm de TI. **Brainstorm de TI**. Disponível em: <<https://brainstormdeti.wordpress.com/2010/09/15/reram-%E2%80%93-a-proxima-geracao-de-memorias-e-cpu%E2%80%99s/>>. Acesso em: 07 ago. 2019.
 29. JUNG, Y. C. et al. Effects of Hydrogen annealing temperature on the resistive switching characteristics of HfO_x thin films. **Materials Science In Semiconductor Processing**, v. 88, p. 207-213, 2018.
 30. SUN, C. et al. The Resistive Switching Characteristics of TiN/HfO₂/Ag RRAM Devices With Bidirectional Current Compliance. **Journal of Electronic Materials**, v. 48, 2019.
 31. HU, C. et al. The effect of oxygen vacancy on switching mechanism of ZnO resistive switching memory. **Applied Physics Letters**, v. 110, p. 073501, 2017.
 32. CHANG, W.-Y. et al. High uniformity of Resistive Switching Characteristics in a Cr/ZnO/Pt Device. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 159, p. 29-32, 2012.
 33. HAO, A. et al. Improved unipolar resistive switching characteristics of Au-doped nickel ferrite magnetic thin films for nonvolatile memory applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 732, p. 573-584, 2018.
 34. MUNJAL, S.; KHARE, N. Valence Change Bipolar Resistive Switching Accompanied With Magnetization Switching in CoFe2O4 Thin Film. **Scientific Reports**, v. 7, p. 12427, 2017.
 35. MUNJAL, S.; KHARE, N. Multilevel resistive and magnetization switching in

- Cu/CoFe2O4/Pt device: Coexistence of ionic and metallic conducting filaments. **Applied Physics Letters**, v. 113, p. 243501, 2018.
36. YUPEI, Z. et al. Coexistence of Bipolar and Unipolar Resistive Switching Behavior in Ag/ZnMn2O4/P+-Si Device. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater:Sci. Ed**, v. 33, p. 1433-1436, 2018.
37. WU, L. et al. Annealing effect on the bipolar resistive switching memory of NiZn ferrite films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 779, p. 794-799, 2019.
38. LUO, J. et al. Effect of doping concentration and annealing temperature on threshold voltages of bipolar resistive switching in Mn-doped BiFeO₃ films. **J. Sol-Gel Sci Technol**, v. 78, p. 166-170, 2016.
39. WU, L.; CHEN, P. Resistive switching effect enhanced by light irradiation in C/BaTiO₃/C memory structure. **World Scientific**, 2018.
40. RODRIGUES, A. D. N. **Estudo de comutação resistiva em filmes finos de Al2O3 e ZnO para aplicação em dispositivos de "memória resistiva de acesso aleatório" (RRAM) e interruptores eletrônico (IE)**. Universidade Federal de Sergipe. São Cristovão. 2018.
41. SZOT, K.; SPEIER, W.; BIHLMAYER, G. Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO₃. **Nature Materials**, v. 5, p. 313-320, 2006.
42. XU, N. et al. Characteristics and mechanism of conduction/set process in TiN/ZnO/Pt resistance switching random-access memories. **Applied Physics Letters**, v. 92, p. 232112, 2008.
43. YANG, Y. et al. Observation of conducting filament growth in nanoscale resistive memories. **Nature Communications**, v. 3, 2012.
44. GUO, X. et al. Understanding the switching-off mechanism in Ag⁺ migration based resistively switching model systems. **Appplied Physics Letters**, v. 91, p. 133513, 2007.
45. MELO, A. H. N. **Comutação resistiva por filamentos verticais em filmes finos de ZnO**. Universidade Federal de Sergipe. São Cristovão. 2016.
46. LEE, J. S.; LEE, S.; NOH, T. W. Resistive Switching Phenomena: A review of statistical physics approaches. **Applied Physics Reviews**, v. 2, p. 031303, 2015.
47. CHEN, A. Switching control of resistive switching devices. **Applied Physics Letters**, v. 97, p. 263505, 2010.
48. LIU, Q. et al. Real-Time Observation on Dynamic Growth/Dissolution of Conductive Filaments in Oxido-Electrolyte-Based ReRAM. **Advanced Materials**, v. 24, p. 1844-1849, 2012.
49. FUJIWARA, K. et al. Resistance Switching and Formation of a Conductive Bridge in Metal/Binary Oxide/Metal Structure for Memory Devices. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 47, p. 6266-6271, 2008.
50. PEREIRA, V. S. **Injeção de cargas no polímero P3HT em condições ambientais como controle de processos degradativas em materiais verdes**. Universidade de Brasília. Brasília/DF. 2016.
51. ZANIN, M.; GEACOMETTE, J. A. Caracterização elétrica e física de compósitos de copolímero EPDM vulcanizado e trihidróxido de alumínio. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 1997.
52. GONÇALVES, R. S. **Efeitos de interface e da dopagem nas propriedades**

- estruturais, óticas e elétricas de filmes finos de ZnO.** Universidade Federal de Sergipe. São Cristovão. 2016.
53. S, L. J. V. **Produção e Caracterização de filmes de ZnO.** Universidade de Santa Maria. Santa Mariia. 2010.
54. CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction.** 2^a Edição. ed. [S.l.]: Addison - Wesley, 1978.
55. CHAVES, M. **Efeito da pressão em filmes de ZnO:Al ppr magnetron sputtering reativo.** Univesidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. Sorocaba. 2014.
56. MAO, Q.; JI, Z.; XI, J. Realization of forming-free ZnO based resistive switching memory by controlling film thickness. **Journal of physics D: Applied Physics**, v. 43, 2010.
57. ZHANG, Y.-P. et al. Effect of ZnMn2O4 thickness on its resistive switching characteristics. **Indian Journal of Engineering e Materials Sciences**, v. 21, p. 563-566, 2014.
58. LEE, S. et al. Impact of Device Area and Film Thickness on Performance of Sol-Gel Processed ZrO₂ RRAM. **IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS**, v. 39, 2018.
59. ITO, D. et al. Oxide thickness dependence of resistive switching characteristics for Ni/HfO_x/Pt resistive random access memory. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 54, 2015.
60. CHEN, X. et al. Colossal resistance switching effect in Pt/spinel-MgZnO/Pt devices. **Applied Physics Letters**, v. 94, 2009.
61. LEE, S. et al. Coexistence of unipolar and bipolar resistive switching characteristics in ZnO thin films. **Journal of Applied Physic**, v. 108, 2010.

8 Apêndice

8.1 Medidas dos processos de SET e RESET

Dispositivo Al/ZFO(2h)/Ag

Na Figura 72 estão representadas as medidas subsequentes aos processos de formação e ruptura dos filamentos para o dispositivo Al/ZFO(2h)/Ag. Nesse processo avaliamos a influência da corrente de *compliance* na criação dos filamentos condutores. As curvas característica I x V demonstram uma variação da tensão de SET à medida que aumentamos I_{CC} . Essa variação da tensão de SET também está associada aos HRS alcançados durante o processo de RESET de cada ciclo SET/RESET, visto que são ciclos subsequentes, desse modo, a tensão de SET está diretamente ligada ao estado de resistência decorrente do ciclo anterior (RESET).

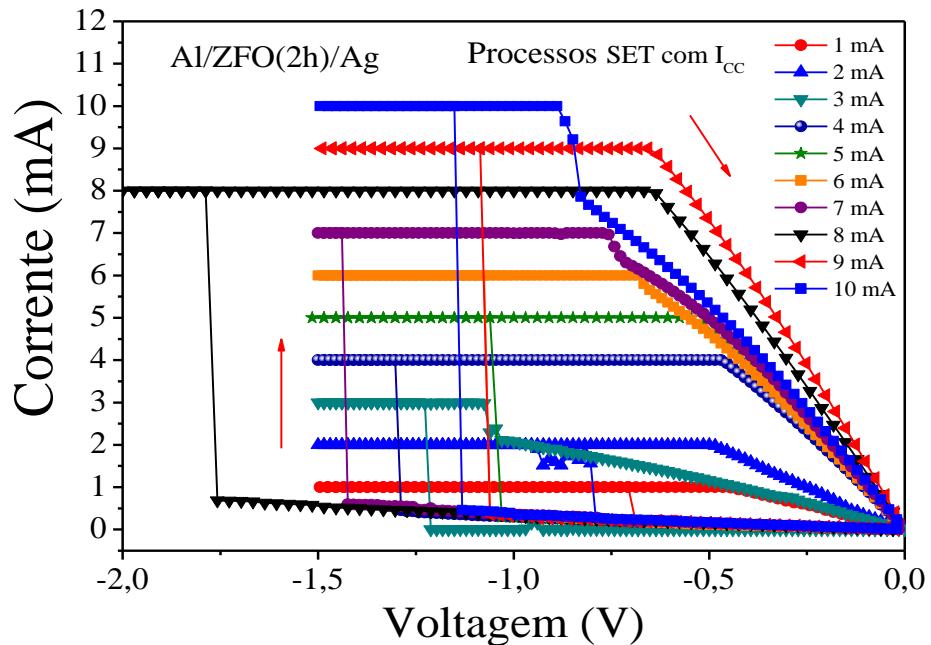


Figura 72: Curvas I x V dos processos de SET da amostra Al/ZFO (2h)/Ag variando a corrente de *compliance*.

Os processos de RESET decorrentes de cada SET podem ser observados na Figura 73. Nestas curvas podemos observar flutuações, tanto na tensão de RESET (V_{RESET}) quanto na corrente de RESET (I_{RESET}). Esta oscilação está associada à formação dos filamentos condutores de cada processo SET, quando são formados filamentos menos robustos (fracos) a corrente de reposição (I_{RESET}) no RESET é baixa, sendo necessária uma tensão maior no processo. No entanto quando os filamentos são mais robustos (fortes) a corrente alcançada é alta, mostrando que o filamento suporta um alto fluxo de

corrente, desse modo, necessitam de menor tensão aplicada, tendo a contribuição do efeito Joule nesse processo.

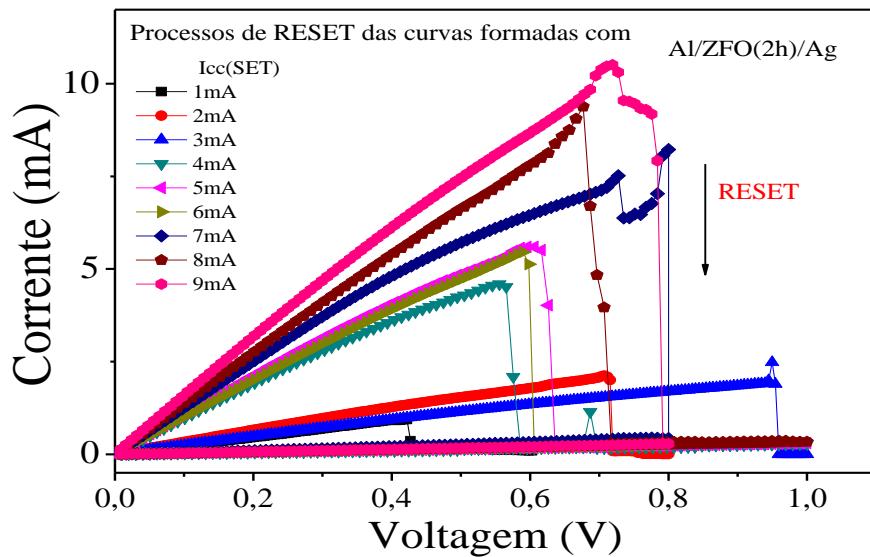


Figura 73: Processos de RESET para cada ciclo de formação (SET) variando a corrente de compliance.

Dispositivo Al/ZFO(3h)/Ag

Os processos de SET para o dispositivo Al/ZFO(3h)/Ag estão representados na Figura 74, onde também podemos observar flutuações, como já descrito anteriormente.

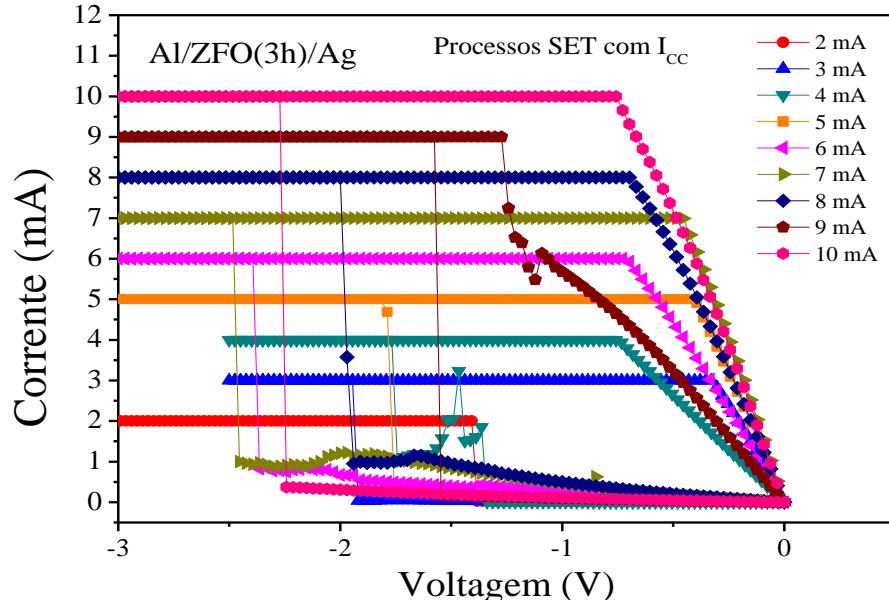


Figura 74: Curva característica $I \times V$ do processo de SET variando a corrente de compliance (I_{cc}).

Os processos de RESET para esse dispositivo pode ser observado na Figura 75. Nessas medidas podemos observar variações tanto na corrente de reposição quanto na

tensão de RESET. Durante esses processos, para algumas curvas, observa-se uma queda não abrupta da corrente. Essa flutuação na queda da corrente pode estar associada ao aquecimento do filamento (efeito Joule), fazendo com que boa parte dos íons retorne a matriz, no processo de oxidação dos elementos metálico que formam o filamento, rompendo uma pequena parte. Desse modo, o dispositivo é mantido em uma resistência intermediaria e com o aumento da tensão aplicada, o restante dos íons retorna a matriz, sobre influência do campo, finalizando a ruptura do filamento, deixando o dispositivo em seu estado de alta resistência.

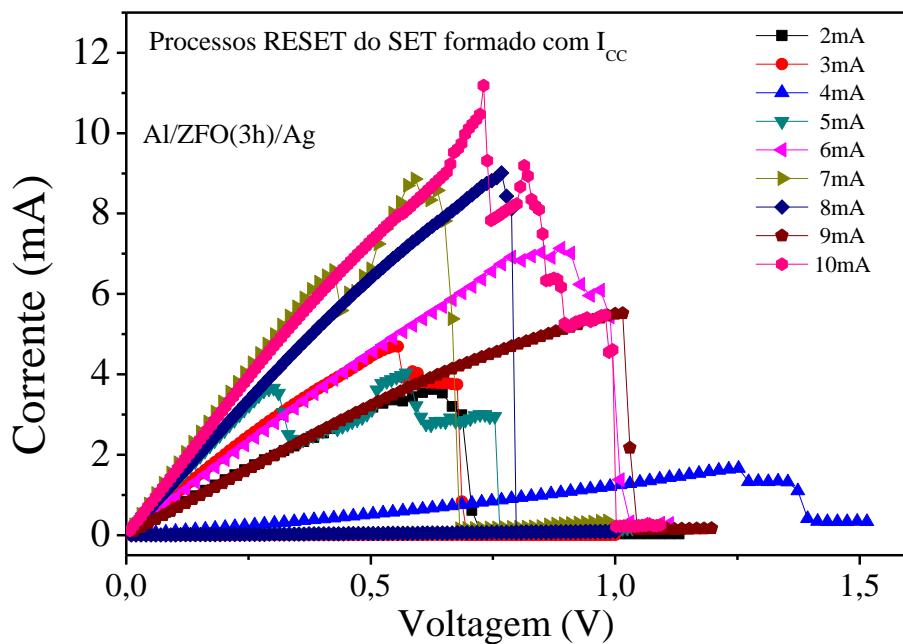


Figura 75: Curvas I x V dos processos de RESET para o dispositivo Al/ZFO(3h)/Al, correspondente a cada ciclo de SET variando a corrente de conformidade, com aplicação de tensão positiva.

Dispositivo Al/ZFO(4h)/Ag

Os processos de SET para o dispositivo Al/ZFO(4h)/Ag podem ser observados na Figura 76. Para esse dispositivo a máxima corrente de I_{cc} alcançada foi de 6 mA, ocorrendo queima do dispositivo quando ultrapassamos esse limite. A flutuação da tensão de SET para o ciclo com corrente de 4 mA está associado ao estado de média resistência do processo RESET anterior, ou seja como o processo de RESET(processo de reset para o set formado com $I_{cc} = 3$ mA) não comutou para um estado de alta resistência, desse modo, o processo seguinte necessitou apenas de pouca tensão para nova formação do filamento (o processo SET).

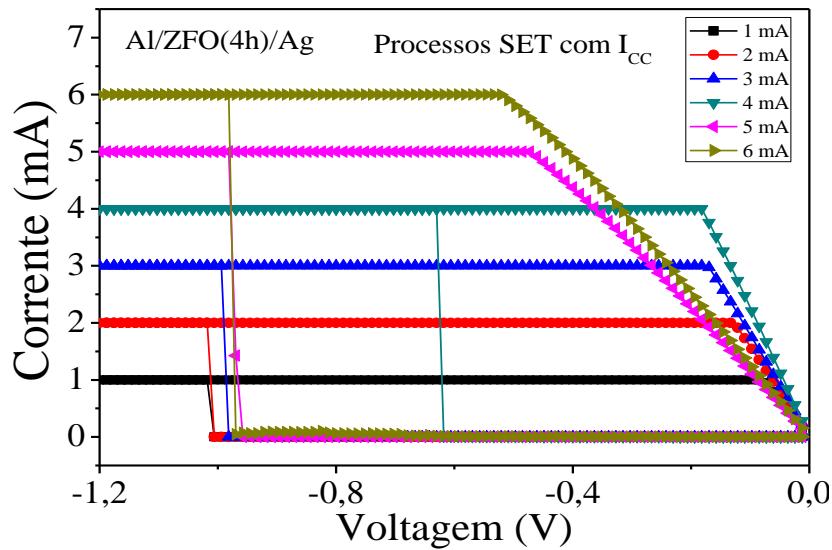


Figura 76: Processo de SET variando a corrente de conformidade para o dispositivo Al/ZFO(4h)/Ag.

Na Figura 77 observamos os processos de RESET para o dispositivo Al/ZFO(4h)/Ag, onde, verifica-se o aumento linear da corrente de RESET em função do aumento de I_{CC} . Durante esses processos observam-se quedas abruptas da corrente, demonstrando mais uma vez que o dispositivo foi comutado para o estado de alta resistência (HRS).

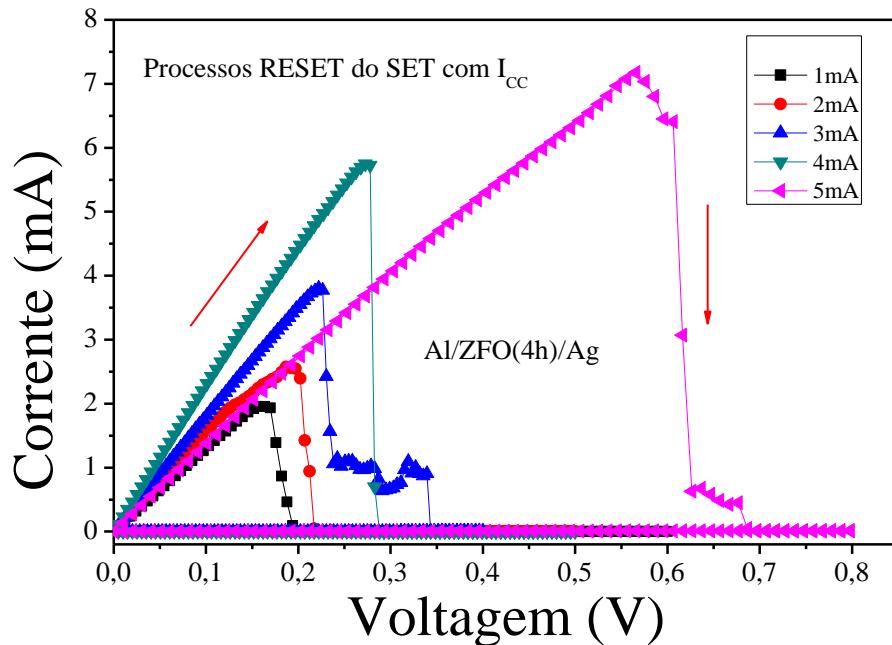


Figura 77: Curvas I x V dos processos de RESET para o dispositivo Al/ZFO(4h)/Ag, correspondente a cada ciclo de SET variando a corrente de *compliance*, com aplicação de tensão positiva.

Dispositivo Cr/ZFO(1h)/Ag

Os processos de SET da etapa seguinte ao processo de *formação* para o dispositivo Cr/ZFO(1h)/Ag, estão demonstrados na Figura 78, onde, podemos observar uma grande flutuação das tensões de SET entre -1,4 V e -2,6 V. As flutuações das tensões de SET, como já destacadas nas seções anteriores, estão diretamente associadas ao estado de alta resistência (HRS) de cada processo RESET. Para o ciclo de formação com corrente limitada em 6 mA ocorreu a queima do dispositivo, sendo representada pelo RESET na mesma polaridade. Esse comportamento está relacionado ao aquecimento do filamento devido ao alto fluxo de corrente.

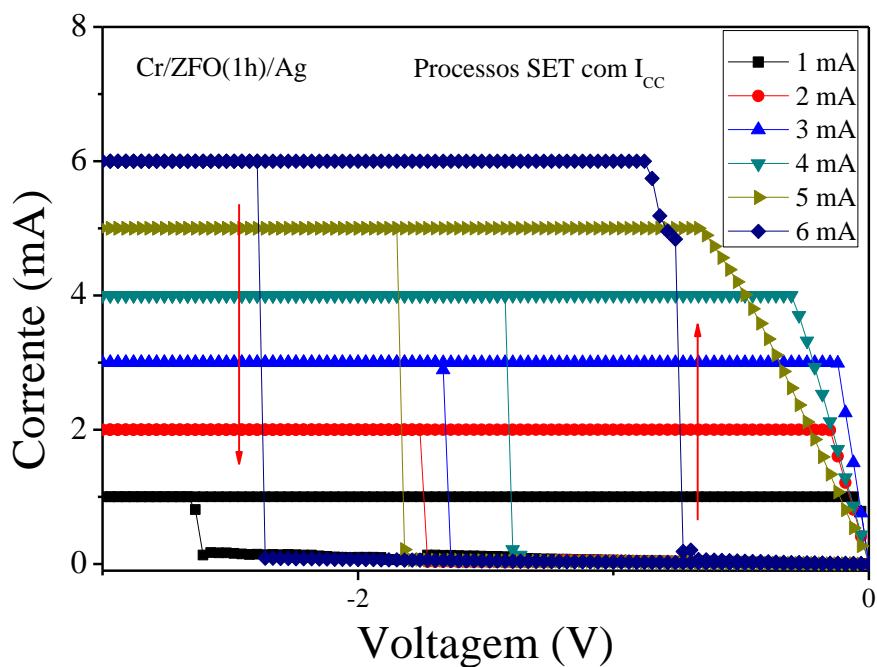


Figura 78: Curvas características I x V dos processos SET (comutação do estado HRS para LRS) variando a corrente de *compliance*.

A Figura 79 exibe os processos de RESET para o dispositivo Cr/ZFO(1h)/Ag. Durante esses processos observa-se a queda abrupta da corrente no primeiro ciclo de RESET, que está associada à influência do campo elétrico externo aplicado e ao aquecimento do filamento (efeito Joule), comutando o dispositivo para o estado de alta resistência (HRS). Para os demais ciclos o processo RESET ocorre em duas etapas, mostrando que esse dispositivo apresenta a característica de três estados resistivo, como já mencionado na literatura [11].

A primeira queda nos processos RESET pode ser associada ao aquecimento do filamento fazendo com que parte do filamento se rompa, passando o dispositivo para um

estado de média resistência (MRS). A segunda queda está associada à influência do campo externo aplicado.

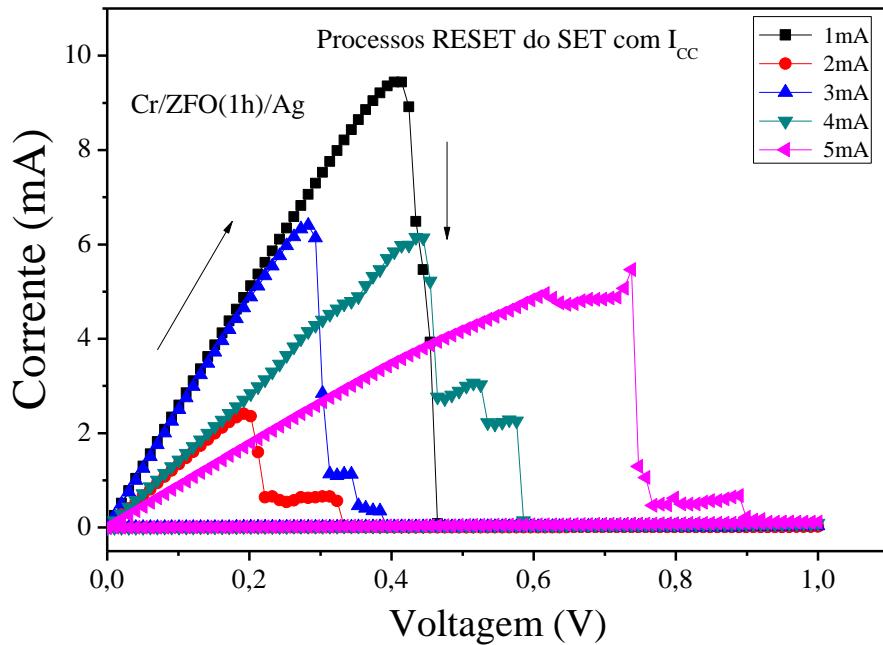


Figura 79: Curvas característica I x V dos processos RESET (comutação do estado LRS para LRS).

Dispositivo Cr/ZFO(2h)/Ag

Na Figura 80 observamos os processos de formação do SET para o dispositivo Cr/ZFO(2h)/Ag, onde podemos observar flutuações nas tensões de SET entre -0,84 V e -1,72 V. Para o ciclo de formação com corrente limitada em 9 mA ocorreu a queima do dispositivo.

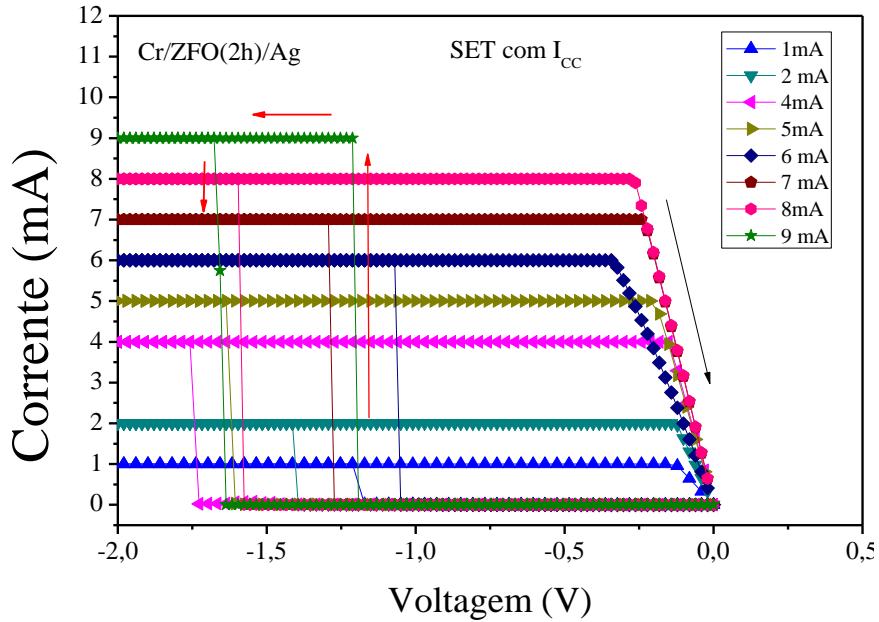


Figura 80: Curvas características I x V dos processos SET (comutação do estado HRS para LRS) variando a corrente de conformidade para o dispositivo Cr/ZFO(2h)/Ag.

Os processos de RESET para o dispositivo para esse dispositivo pode ser observado na Figura 81. Durante essas medidas observa-se uma queda não abrupta da corrente em alguns ciclos, ou seja, o processo de RESET se dá por duas etapas, como já descrito anteriormente. Todos os resultados demonstram que o dispositivo foi comutado para o LRS.

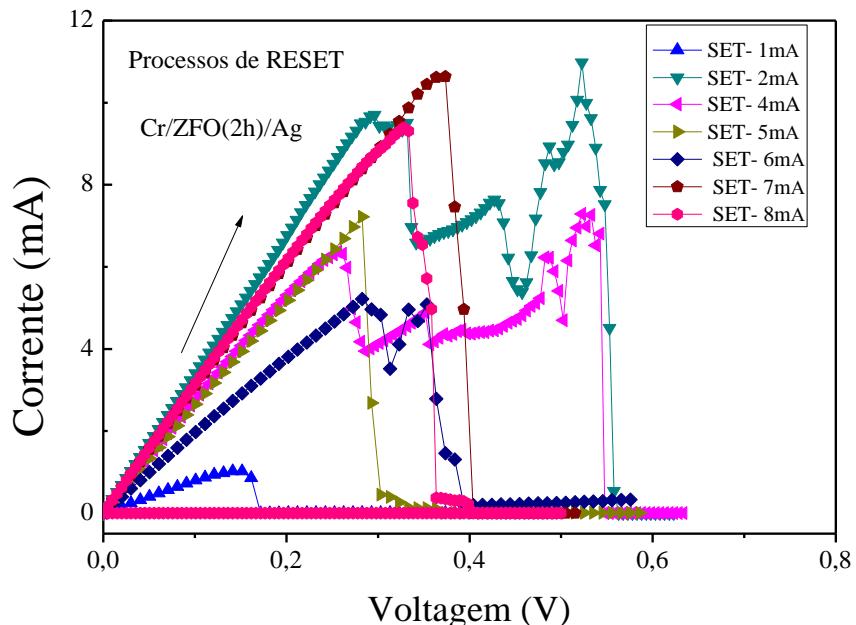


Figura 81: Curvas I x V dos processos de RESET para o dispositivo Cr/ZFO(2h)/Ag, correspondente a cada ciclo de SET variando a corrente de conformidade, com aplicação de tensão positiva.

Dispositivo Cr/ZFO(3h)/Ag

Os processos de SET em função do aumento da corrente de *compliance* para o dispositivo Cr/ZFO(3h)/Ag podem ser observados na Figura 82. Os resultados para essas medidas apresentam grandes flutuações nas tensões de SET entre -0,96 V e -1,65 V. Essas grandes flutuações, como já descritas anteriormente, estão associadas à forte dependência dos parâmetros de comutação com a corrente de *compliance*.

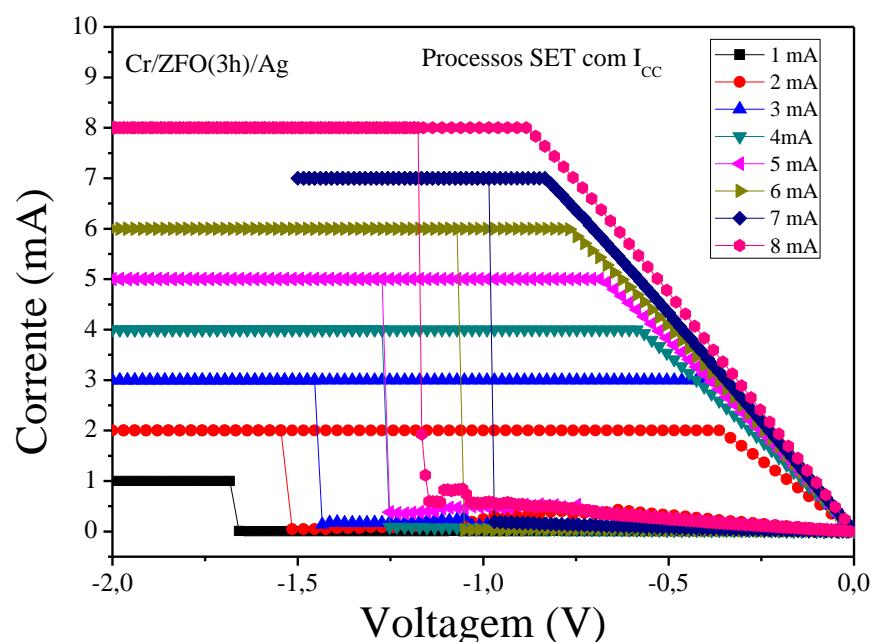


Figura 82: Curvas características I x V dos processos SET (comutação do estado HRS para LRS) variando a corrente de conformidade para o dispositivo Cr/ZFO(3h)/Ag.

Os processos de RESET para o dispositivo Cr/ZFO(3h)/Ag estão apresentados na Figura 83.

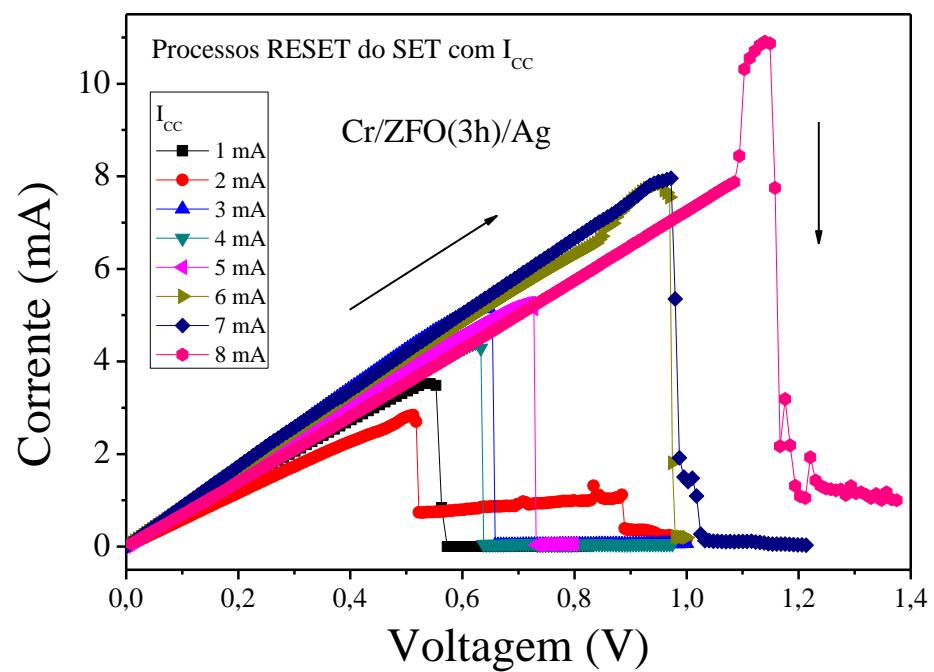


Figura 83: Curvas I x V dos processos de RESET para o dispositivo Cr/ZFO(3h)/Ag, correspondente a cada ciclo de SET variando a corrente de conformidade, com aplicação de tensão positiva.