

**Estudo de sistemas de chaveamento resistivo baseados em  
TiO<sub>2</sub> : SnO<sub>2</sub> e MoS<sub>2</sub>**

---

Alejandro Cristians Rios Cuadros

---

# Universidade Federal de Minas Gerais

---

## Departamento de Física



### Tese de Doutorado

# **Estudo de sistemas de chaveamento resistivo baseados em $\text{TiO}_2 : \text{SnO}_2$ e $\text{MoS}_2$**

---

Alejandro Cristians Rios Cuadros

Tese submetida ao Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, sob orientação do professor Angelo Malachias de Souza e co orientação do professor Luciano Andrey Montoro (Departamento de Química –UFMG), como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

BELO HORIZONTE – M.G.

-2017-

## AGRADECIMENTOS

Em primer lugar gostaria agradecer a Deus pela oportunidade de terminar minha tese de Doutorado. Desde o primeiro dia desta viagem para seguir minha vida pelo mundo acadêmico tem sido um trabalho difícil, mas sempre teve a sensação de ter ele perto de mim, ajudando e colocando em meu caminho sempre as pessoas certas para que esta jornada acadêmica fosse frutífera. *“Muchas Gracias Señor”*

Também quero agradecer aos meus avos que sempre estiveram presentes na minha vida, pelo apoio que recebi deles sem pedir nada em troca. Agradeço-os também por sempre me mostrar qual é o caminho certo.

Gostaria dedicar minha a tese a meus dois maiores amores deste mundo, minha esposa Ada Gabriela e meu filho Santiago Rios, eles têm me mostrado que a vida é muito mais que trabalhar e estudar. Esposa minha: és super-linda, dedicada, carinhosa, bondadosa e com um coração maravilhoso, te agradeço por todo teu esforço desde o primer dia que deixei Peru para converter-me em Doutor.

Gostaria agradecer a meus orientadores, Prof. Dr. Angelo Malachias , Prof. Dr. Luciano Andrey Montoro. Por todos seus esforços em ensinar-me como ser um orientador e pesquisador, por confiarem em mim este trabalho. Ao longo destes 4 anos de puro trabalho, de conselhos, de lanches no restaurantes e sobre todo de ir a comer pasteis (que não eran pasteis mas sim tortas), foi um prazer trabalhar com vocês. Gostaria também de agradecer ao Prof. Dr. Rogério Paniago, pela oportunidade de participar no projeto envolvendo STM.

Gostaria de agradecer a banca de qualificação deste trabalho: Prof Dr. André Santarosa Ferlauto, Prof Dr Daniel Cunha Elias, Prof Dr José Marcos Andrade Figueiredo, pelas boas questões, por uma defesa rígida mas justa, e pelas sugestões para este trabalho.

Gostaria agradecer a todos os companheiros que fiz na minha estadia em M.G. Colegas de Sala (Fabio Lacerda, Thiago Graziano, Leandra Resende) de Laboratorio (Alisson R. Cadore, Leonel Muniz, Vinícius Ornelas da Silva, Andreij Gadelha, Edrian Mania) do grupo (Thaís Chagas, Lorena Rodrigues, Ingrid Barcelos, Lucas Marçal, Muriel de Pauli) e por ultimo e não menos importante os companheiros de doutorado (Arturo Abelenda García, Rafael Almeida, Henrique Limborço, Pacho Camacho, Rodolfo Maximiano, Joilson Spt, Paula Magda Roma, Hakob Avetisyan, Thales Fernandes, Edith Cárdenas, Gláucia Murta, Monica Bolivar, Yuri Rodrigues Batista)

Gostaria de agradecer também aos professores responsáveis por manter a Sala Limpa, e principalmente ao Pádua, por toda sua ajuda nesse projeto e pleo treinamento em litografia Ótica em ambiente de sala limpa.

Por fim, gostaria de agradecer ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Nesta tese investigamos o fenômeno de chaveamento resistivo em dois sistemas distintos. O primeiro é o óxido de Ti ( $\text{TiO}_2$ ), um composto padrão usado em memórias resistivas, com propriedades bem conhecidas. Em busca de novas possibilidades, nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  foram inseridas na base do filme fino de  $\text{TiO}_2$ , modificando o processo de formação do canal condutivo. Este canal pode ser descrito como uma trilha de óxido não-estequiométrico, no qual a condutividade elétrica é favorecida em relação às outras regiões deste tipo de dispositivos. Canais condutivos são parcialmente reversíveis, alternando estado de alta e baixa resistência dependendo da polaridade e intensidade do campo elétrico aplicado. Mostramos de maneira não-ambígua neste trabalho que nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  podem guiar a formação de canais condutivos, sendo compatíveis com as tecnologias já desenvolvidas em dispositivos de  $\text{TiO}_2$ . Um fenômeno semelhante é investigado em multicamadas de  $\text{MoS}_2$ . Para este composto o chaveamento resistivo foi previamente observado em monocamadas. Nosso trabalho mostrou que é possível observar chaveamento resistivo unipolar aplicando-se um campo elétrico através das camadas (ao longo da direção de empilhamento). Medidas de microscopia de varredura por tunelamento mostram que as impurezas não têm um papel central na formação do canal condutivo, que não é estabelecido a baixas temperaturas (abaixo de 90k)

## ABSTRACT

In this thesis we investigate resistive switching processes in two distinct systems: the first is TiO<sub>2</sub>, a standard compound used for resistive memories, with well known properties. In order to search for new possibilities SnO<sub>2</sub> nanoparticles were inserted at the bottom of a TiO<sub>2</sub> thin film, modifying the process of formation of a conductive channel. Such channel consists of a non-stoichiometric oxide trail, where electronic conduction is favored over other areas of these devices. Conductive channels are partially reversible, switching from high-resistance to low resistance states depending on the polarity and intensity of the applied electric field. We show here unambiguously that SnO<sub>2</sub> nanoparticles can guide the formation of such channels, being compatible with the existing TiO<sub>2</sub> technology. A similar phenomenon is also investigated in MoS<sub>2</sub> multilayers. For such compound resistive switching was previously observed in single layers. In our work it was possible to find a unipolar switching for the application of electric field across the layers (in the stacking direction). Scanning tunneling microscopy measurements show that impurities do not take a major role in the conductive channel formation, which do not form at low temperatures (below 90K)

# ÍNDICE

<b>Capítulo 1 – Introdução</b> .....	8
1.1 Memórias Semicondutoras .....	9
1.2 Chaveamento Resistivo em RRAMs e sua classificação.....	11
1.3 Filamento Condutivo e mecanismos de chaveamento.....	13
1.4 Referências – Capítulo 1 .....	15
<b>Capítulo 2 – Materiais e propriedades</b> .....	17
2.1 Dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) .....	18
2.2 Propriedades de filmes finos de dióxido de titânio.....	19
2.3 O dissulfeto de molibdênio - MoS <sub>2</sub> .....	20
2.4 Memristores e nanopartículas.....	22
2.5 Referências – Capítulo 2.....	29
<b>Capítulo 3 – Métodos experimentais</b> .....	34
3.1 Deposição por camadas atômicas (ALD – Atomic Layer Deposition).....	35
3.2 Litografia ótica.....	37
3.3 Medidas elétricas .....	40
3.4 Microscopia de força atômica (AFM) .....	40
3.5 Microscopia de força atômica em modo condutivo (AFM-C) .....	42
3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) .....	43
3.7 Fonte de elétrons .....	45
3.8 Difração de elétrons (ED) .....	46
3.9 Difração cinemática.....	47
3.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução.....	49
3.11 Microscopia de varredura por tunelamento .....	50
3.12 Referências – Capítulo 3.....	54
<b>Capítulo 4 – Alterando o chaveamento resistivo de dispositivos de óxido de Titânio com nanopartículas de SnO<sub>2</sub></b> .....	55
4.1 Processo de fabricação da amostra Ti/ NPs-SnO <sub>2</sub> +TiO <sub>2</sub> /Au.....	56
4.2 Deposição de óxido de Titânio (TiO <sub>2</sub> ) por ALD.....	56
4.3 Síntese das Nanopartículas de SnO <sub>2</sub> - via úmida .....	57
4.4 Fotolitografia.....	58

4.5 Deposição das Nanopartículas de SnO <sub>2</sub> .....	59
4.6 Dispositivos de chaveamento resistivo de óxido de titânio com NP.....	61
4.7 Caracterizações elétricas.....	61
4.7.1 Resistências Iniciais dos dispositivos.....	61
4.7.2 Resposta elétrica durante a formação do filamento condutivo e efeitos da densidade de nanopartículas .....	63
4.7.3 Controle dos estados resistivos nos dispositivos de (RS) com e sem NPs-nO <sub>2</sub> .....	69
4.8 Localização, morfologia e caracterizações físico-químicos do filamento condutivo (CF). .....	72
4.8.1 Probe station. ....	72
4.8.2 Focused Ion Beam (FIB) .....	73
4.8.3 Corte por Focused Ion Beam (FIB) .....	76
4.8.4 Estudo microestrutural do chaveamento resistivo por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução HRTEM.....	78
4.9 Referências – Capítulo 4.....	80
<b>Capítulo 5 – Estudo da estabilidade térmica e chaveamento resistivo em multicamadas de MoS<sub>2</sub>. ....</b>	<b>82</b>
5.1 Chaveamento resistivo em camadas isoladas de MoS <sub>2</sub> .....	83
5.2 Chaveamento resistivo em multicamadas de MoS <sub>2</sub> .....	85
5.2.1 Estrutura local das multicamadas de MoS <sub>2</sub> via STM .....	86
5.3 Referências – Capítulo 5.....	91
<b>Conclusões .....</b>	<b>92</b>
<b>APÉNDICE A – Artigo Publicado “Tailoring resistive switching properties of TiO<sub>2</sub> with controlled incorporation of oxide nanoparticles” .....</b>	<b>93</b>

# Capitulo 1

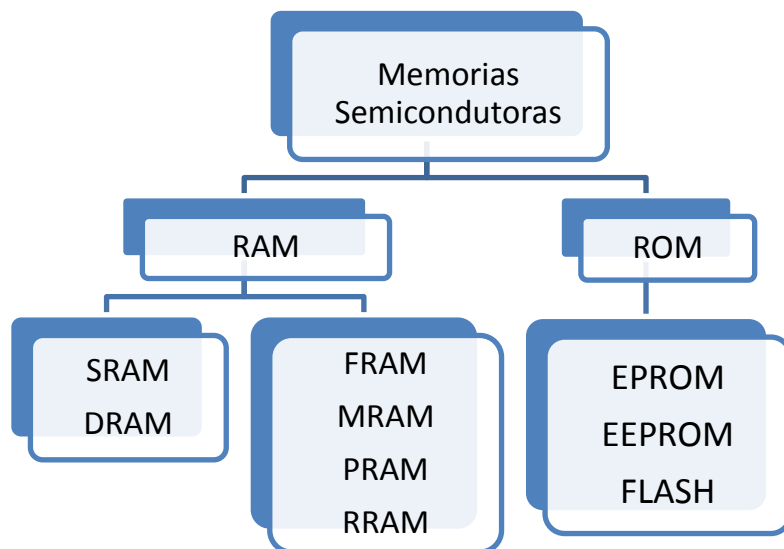
## Introdução

---

## 1.1 Memórias semicondutoras

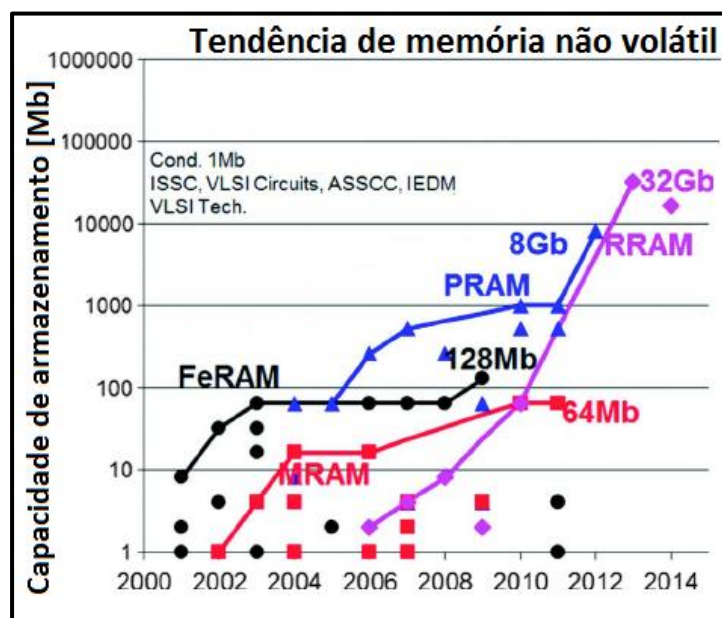
As memórias semicondutoras desempenham um papel crucial nos dispositivos eletrônicos de hoje. Muitos deles, especialmente os dispositivos móveis, requerem de uma alta velocidade para leitura e acesso, alta densidade de elementos por volume e baixo consumo de eletricidade (potência). Todos estes requisitos são necessários, para atingir um maior desempenho, confiabilidade e durabilidade. A *Figura 1.1* mostra a classificação das memórias semicondutoras. É possível observar dois grupos principais, *Random-Access Memory* (RAM) e a *Read –Only Memory* (ROM). Uma memória RAM (*Random-Access Memory*) é, historicamente, vista como uma memória em que o processador pode ler e escrever com certa agilidade, mas que perde seu conteúdo se não é alimentado. Pelo contrário a uma memória ROM (*read-only memory*) cujo procesador apenas lê, e guarda informação sem estar ligada a uma fonte de energia [1]. Os dados armazenados na ROM não podem ser modificados, ou pelo menos não facilmente ou rapidamente. Nas gerações mais recentes como EPROM ou Flash EEPROM (memórias flash) pode ser apagada e reescrita várias vezes, embora ainda seja descrita como "somente leitura". A principal razão para manter a nomenclatura é porque o processo de reprogramação (apagar e escrever) geralmente é relativamente lento [2]. Com tudo isto, as memórias RAM são memórias que pode ser lidas e escritas com facilidade. Escrever numa RAM envolve um custo parecido com o de uma leitura, em contraste com o que ocorre com as ROM programáveis, nas quais a escrita é bem mais custosa que a leitura.

Por exemplo, nos computadores usam as memória de acesso aleatório ou RAM para armazenar dados temporariamente para que a CPU possa acessar rapidamente quando necessário. As duas principais categorias de RAM são estáticas (SRAM) e dinâmicas (DRAM). Cada um dos dois tipos tem vantagens e desvantagens que os tornam mais adequados para algumas aplicações do que para outros. Por outro lado, as DRAM têm duas vantagens sobre a SRAM que o torna necessário. Uma vez que a DRAM requer apenas um transistor por bit de dados, os chips podem ser muito mais densos, permitindo que mais dados sejam armazenados do que um módulo SRAM de tamanho similar. Isso mantém seu tamanho pequeno e também os tornam mais baratos de produzir. Com o decorrer dos anos têm surgido memórias RAM que são não voláteis chamadas de memórias emergentes, cujas propriedades e utilização ainda são temas de pesquisa atual [3]. Algumas memórias emergentes são mencionadas na *Figura 1.1*, como por exemplo: memórias ferroelétricas (FeRAM - Ferroelectric Random Access memory) [4], memórias magneto-resistivo (MRAM - Magneto-resistive Random Access Memory) [5], memórias mudança de fase (PRAM - Phase-change Random Access Memory) [6] e por último, as memórias de interesse neste trabalho a memória resistiva de acesso aleatório (RRAM - Resistive Random Access Memory) [7].



**Figura 1.1:** Categorias de memórias semicondutoras e memórias emergentes, e.g FRAM, MRAM, PRAM e RRAM. Figura modificada da ref. [8]

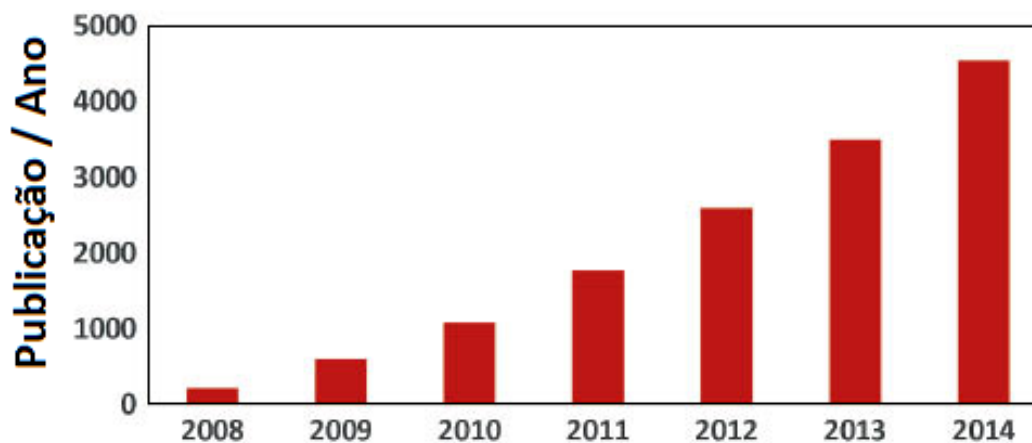
Entre todos os diferentes tipos de memória não volátil mencionados, a memória de chaveamento resistivo RRAM, tem sido considerada como uma das mais promissoras. Isto se deve à sua estrutura simples, alta velocidade operacional para leitura/gravação e baixo consumo energético. Estas características ajudam no processo de fabricação bem como na redução de custos. A Figura 1.2, mostra claramente o aumento da capacidade de armazenagem para cada memória emergente sendo a RRAM a de maior capacidade até o ano 2014.



**Figura 1.2:** Evolução no tempo das capacidades de armazenagem das memórias emergentes. [9]

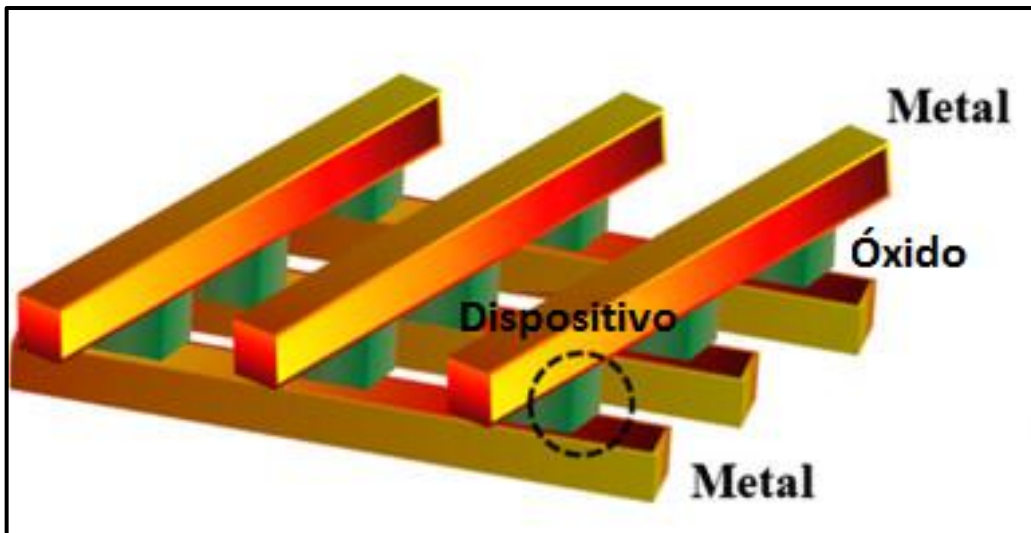
## 1.2 Chaveamento resistivo em RRAMs e sua classificação

O fenômeno de chaveamento resistivo foi reportado pela primeira vez por Hickmott in 1962, no artigo foi observado a ruptura dielétrica de óxidos nano-estruturados, produzindo uma mudança na condutividade de filmes finos de diversos compostos, entre eles  $\text{SiO}_x$  (estequiometria variável),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  [10]. Desde então, estudos do comportamento do chaveamento resistivo em função da aplicação de um campo elétrico foram publicados por diversos grupos de pesquisa. Com o desenvolvimento da microeletrônica, os pesquisadores reconheceram a capacidade de controlar comportamento do chaveamento resistivo como uma ferramenta fundamental na busca por futuras memórias semicondutoras [11]. Por tal motivo, o interesse referente às memórias de acesso aleatório resistivo (RRAM), foi aumentando com o tempo. A Figura 1.3, mostra o aumento das publicações relacionadas ao chaveamento resistivo.



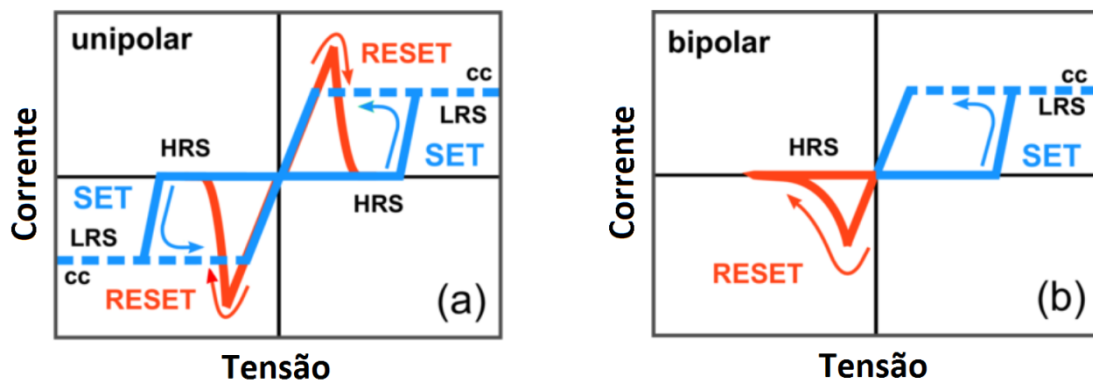
**Figura 1.3:** Publicações por ano das memórias que apresentavam chaveamento resistivo, de acordo com a ref. [12]

Muitas células ou dispositivos eletrônicos baseados em RRAM tem uma estrutura igual á de um capacitor. Dois eletrodos metálicos, não necessariamente do mesmo material, englobam uma camada de óxido metálico nanoestrutado (Isolante). Este tipo de estrutura é conhecido como (MIM – Metal-Insulator-Metal). Devido á estrutura simples, foi proposta uma arquitetura interessante, chamada crossbar que ofereceu a possibilidade de obter uma alta densidade de células de memória (Dispositivos) , como visto na Figura. 1.4.



**Figura 1.4:** Configuração da estrutura crossbar em memórias semicondutoras RRAM. Extraído da ref. [13].

A característica básica dos RRAM é possuir dois estados resistivos diferentes, um estado de alta resistência (HRS ou 0 ou OFF) e outro estado de baixa resistência (LRS ou 1 ou ON). A troca de estados (chaveamento) é feita por um estímulo elétrico. Neste processo uma corrente limitante chamada “*compliance*” é usada para não danar o dispositivo. Em geral, a operação no qual faz que o estado resistivo passa de HRS para LRS, é chamada de processo “SET” e caso contrário processo “RESET”. Qualquer um dos estados escolhidos, HRS ou LRS, permanece estável após o desligamento da fonte neste tipo de memória (não-volátil). Eles podem ser lidos com pequenas tensões sem danificar ou alterar o estado do dispositivo [14]. De acordo com a polarização dos processos entre SET e RESET, o comportamento do chaveamento resistivo pode se dividir em dois tipos: Unipolar ou Bipolar, tendo as diferenças vistas nas curvas I x V da Figura 1.5.



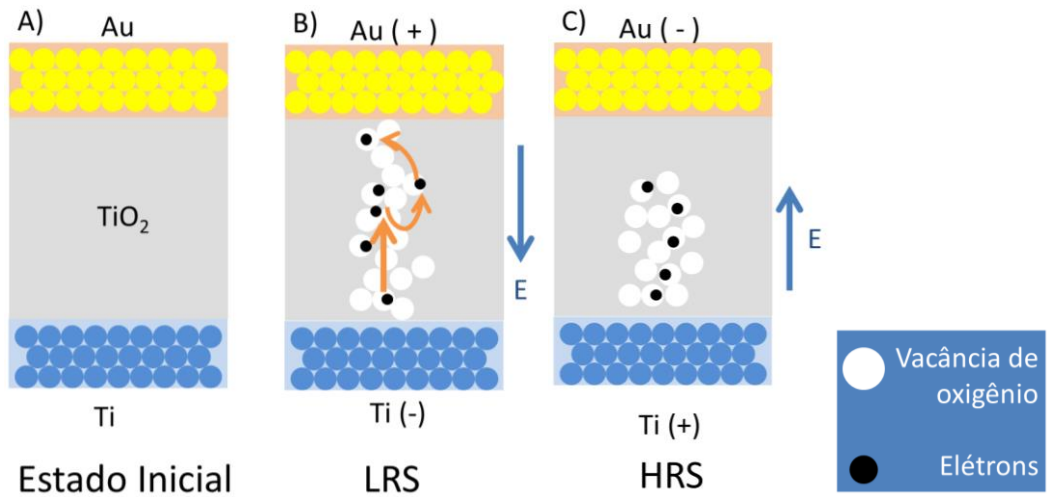
**Figura 1.5:** Esquematisam as curvas I x V de dispositivos com óxidos metálicos, mostrando os dois tipos de operação (a) Unipolar (b) Bipolar, cc: Compliance [15].

Em um dispositivo RRAM unipolar, o chaveamento pode acontecer com tensões positivas ou negativas, ou seja, é independente da polaridade da tensão Figura

1.5 (a). Para um RRAM bipolar o chaveamento acontece numa certa polaridade e o RESET na polaridade contrária, como visto na Figura 1.5 (b). Outra característica importante da representação da Figura 1.5 é o valor da tensão na qual o estado resistivo muda de HRS para LRS, chamada de  $V_{set}$ , e o valor da tensão que faz variar a resistência do dispositivo para um estado HRS, denominada  $V_{Reset}$ . Em todo processo SET é sempre usado uma corrente limitante (Compliance), como medida de segurança do dispositivo. Sem essa corrente limitante uma possível ruptura permanente do dispositivo pode acontecer [16].

### 1.3 Filamento condutivo e mecanismo de chaveamento

Como já se menciona, o chaveamento resistivo é um fenômeno particularmente interessante no qual um filme dielétrico isolante se faz mudar de estados de resistência alta (HRS) e baixa (LRS), isto devido à aplicação de ciclos de tensões, com diferentes polaridades. Onde vários autores acreditam que é originado pela criação de defeitos atômicos produzidos no filme pelo incremento do campo elétrico aplicado ao dispositivo [17]. Istos defeitos atômicos gerados produzem a formação de um filamento condutivo com escala nanométrica dentro do material isolante que a sua vez seria a responsável das variações resistivas correlacionadas aos estados de HRS/ LRS, este processo acreditasse que acontece pela formação / ruptura do filamento condutivo numa região nano. Por outro lado, o filamento condutivo teria a ver também com as flutuações dos parâmetros de chaveamento resistiva, além dos problemas de confiabilidade (números de ciclos). Por outro lado, a formação do CF pode também ser explicada, pela migração dos íons de oxigênio através do isolante, podendo causar um tipo de dopagem conhecido como vacâncias de oxigênio, tendo como resultado a diminuição da resistência. Tais vacâncias de oxigênio podem ser criadas quando os íons  $O^{2-}$  são retirados do óxido de titânio (que se torna localmente não estequiométrico) por campos elétricos externos ou efeitos térmicos. Como pode se observar na figura 1.6 (A) o dispositivo é inicialmente formado sem nenhum filamento condutivo, já ao colocar uma tensão o processo de formação do filamento inicia com a movimentação das vacâncias de oxigênio e ao mesmo tempo com um transporte eletrônico, uma vez que as vacâncias toquem o eletrodo superior o dispositivo passa para um estado de baixa resistividade (LRS) figura 1.6 (B). Assim mesmo ao mudar a direção do campo elétrico o filamento condutivo é destruído e o estado de resistividade aumenta para um HRS Figura 1.6 (C). De esta maneira os estados podem reverter ao mudar a direção dos campos elétricos do dispositivo.



**Figura 1.6:** Processo físico esquemático do processo de chaveamento resistivo, (A) Dispositivo Inicial, (B) Dispositivo com o filamento condutivo completo, se originando o estado LRS. (C) Mostrasse uma ruptura no filamento condutivo produzindo o estado HRS.

## 1.4 REFERÊNCIAS – CAPÍTULO 1

- [1] An Chen “A review of emerging non-volatile memory (NVM) technologies and applications”. Solid-State Electronics Volume 125, November 2016, Pages 25-38
- [2] R. Bez e A. Pirovano, “Non-volatile memory technologies: emerging concepts and new materials,” Materials Science in Semiconductor Processing 7, pp. 349-355, 2004.
- [3] Maksym Tatariants. Samy Yousef. Gintaras Denafas. Martynas Tichonovas. Regita Bendikiene, “Recovery of gold, other metallic and non-metallic components of full-size waste random access memory”. Journal of Cleaner Production Volume 172, 20 January 2018, Pages 2811-2823.
- [4] Y. Song, H. Joo, S. Kang, H. Kim, J. Park e Y.M .Kang, “Electrical properties of highly reliable 32Mb FRAM with advanced capacitor technology,” Microelectronics Reliability 45 , p. 1150–1153, (2005) .
- [5] J. M. Daughton, “Magnetoresistive memory technology,” Thin Solid Films, pp. 162-168, 1992.
- [6] L. Heon, H. S. Hoon, Y. K. Yeon e J. G. Young, “Fabrication of Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> based PRAM device at 60 nm scale by using UV nanoimprint lithography,” Microelectronic Engineering, vol. 84, p. 573–576, 2007.
- [7] V. Senthilkumar, A. Kathalingam, V. Kannan, K. Senthil e J. K. Rhee, “Reproducible resistive switching in hydrothermal processed TiO<sub>2</sub> nanorod film for non volatile memory applications,” Sensors and Actuators A Physical, vol. 194, pp. 135-139, 2013.
- [8] D. S. Jeong, R. Thomas, R. S. Katiyar, J. F. Scott, H. Kohlstedt, A. Petraru e C. S. Hwang, Rep Prog Phys, vol. 75, 2012.
- [9] Dirk Wouters, Rainer Waser, Matthias Wuttig. “Phase-Change and Redox-Based Resistive Switching Memories”. Proceedings of the IEEE. Vol 103. No 8, Aug 2015.
- [10] W. Hickmott, “Low-Frequency Negative Resistance in Thin Anodic Oxide Films,” Journal of Applied Physics, vol. 33, 1962.
- [11] A. Beck, J. Bednorz e C. Gerber, “Reproducible switching effect in thin oxide films for memory applications,” Appl Phys Lett, vol. 77, pp. 139-141, 2000.
- [12] Baker Mohammad, Maguy Abi Jaoude, Vikas Kumar, Dirar Mohammad Al Homouz, Heba Abu Nahla, Mahmoud Al-Qutayri, Nicolas Christoforou. “State of the art of metal

oxide memristor devices". *Nanotechnology Reviews*, Volume 5, Issue 3, Pages 311–329.

[13] Jagan Singh Meena, Simon M. Sze, Umesh Chand, Tseung-Yuen. "Overview of Emerging Non-volatile Memory Technologies". *Nanoscale Research Letters* 2014, 9:526

[14] H. Y. Chun, C. P. Yuan, H. K. Feng e C. T. Chi, "Using binary resistors to achieve multilevel resistive switching in multilayer NiO Pt nanowire arrays," *NPSG Asia Materials* Nature Publishing Group, vol. 6, n. e85, 2014.

[15] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot. Redox-Based Resistive Switching Memories – Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges. *Advanced Materials*, 21(25-26):2632–2663, 2009.

[16] R. Waser e M. Aono, "Nanoionics-based resistive switching memories," *nature materials*, vol. 6, 2007.

[17] Yu Li, Meiyun Zhang, Shibing Long, Jiao Teng, Qi Liu, Hangbing Lv, Enrique Miranda, Jordi Suñé & Ming Liu. "Investigation on the Conductive Filament Growth Dynamics in Resistive Switching Memory via a Universal Monte Carlo Simulator". *Scientific Reports* 7, Article number: 11204 (2017).

# Capitulo 2

## Materiais e propriedades

---

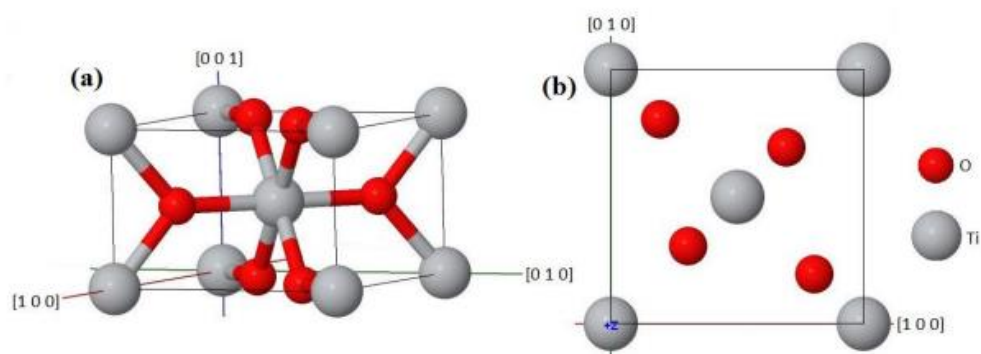
## 2.1 Dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)

A versatilidade do dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) pode ser apreciada pela simples constatação de seus usos na forma de pó. Este composto possui a capacidade de pigmentar quase tudo – desde bolas de borracha, papel, cosméticos, cerâmicas, vidro – até pinturas de carros de corrida [1,2]. Além disto, filmes de TiO<sub>2</sub> são usados como espelhos dielétricos para lasers, filtros de interferência e sensores óticos, entre outras aplicações [3,4]. A elevada constante dielétrica deste material ( $k \sim 100$ ) a temperatura ambiente e alto campo elétrico para quebrar o dielétrico ( $> 100kV/cm$ ) faz que o TiO<sub>2</sub> seja considerado como um potencial material dielétrico usado em aplicações para capacitores em circuitos integrados [5]. O TiO<sub>2</sub> cristaliza-se em três principais estruturas diferentes: rutilo, anatase ou brokita. No entanto podemos obter outras estruturas em diferentes condições, bem como, a cotunita (TiO<sub>2</sub> sintetizado a altas pressões), que é uns dos materiais policristalinos com maior dureza conhecidos [6]. Dentre as aplicações tecnológicas do TiO<sub>2</sub> grande parte é realizada com as fases anatase e rutilo. Por outro lado, as fases anatase e brokita podem sofrer uma transformação irreversível para a fase rutilo via aquecimento. Esta transformação não é instantânea e dependerá basicamente do tempo de aquecimento, devido ao efeito de reconstrução em fase sólida que o material sofre (quebra de ligações) [7]. A temperatura na qual esta transformação ocorre não é limitada a uma faixa estreita, podendo acontecer entre 400 e 1200 ° C [8-11]. Esta faixa ampla se deve, por exemplo, à microestrutura do pó, o teor de impurezas, variações de estequiometria, área superficial, tamanho de partícula, entre outras [12,13]. Uma das principais características da fase rutilo é a alta estabilidade termodinâmica a temperatura ambiente. A tabela 2.1 mostra os parâmetros de rede das três fases cristalinas do óxido de titânio, onde pode se observar que o rutilo e anatase possuem a mesma simetria.

**Tabela 2.1:** Propriedades cristalográficas do TiO<sub>2</sub> nas fases rutilo, anatase e brokita [14].

Estrutura Cristalográfica	Densidade (Kg/m <sup>3</sup> )	Simetria	Grupo espacial	Parâmetros da Célula Unitária		
				a	b	c
Rutilo	4240	Tetragonal	$D_{4h}^{14} - P4_2/mnm$	4.594 Å	4.594 Å	2.959 Å
Anatase	3830	Tetragonal	$D_{4a}^{19} - I4_1/amd$	3.782 Å	3.782 Å	9.514 Å
Brookite	4170	Romboédrica	$D_{2h}^{15} - Pbca$	9.166 Å	5.436 Å	5.134 Å

O rutilo (fase mais estável) pertence ao grupo espacial  $P4_2/mnm$  ( $D_{4h}^{14}$ ) com parâmetros de rede  $a = 4.5941 \text{ \AA}$  e  $c = 2.9593 \text{ \AA}$ . A célula unitária possui dois átomos de titânio e quatro de oxigênio. Cada átomo de titânio é rodeado por seis átomos de oxigênio formando um octaedro. A distância entre os átomos Ti-O no plano (1 1 0) da célula unitária é de aproximadamente  $1,98 \text{ \AA}$ , um pouco maior que as demais ligações Ti-O, que são de aproximadamente  $1,95 \text{ \AA}$  [14].

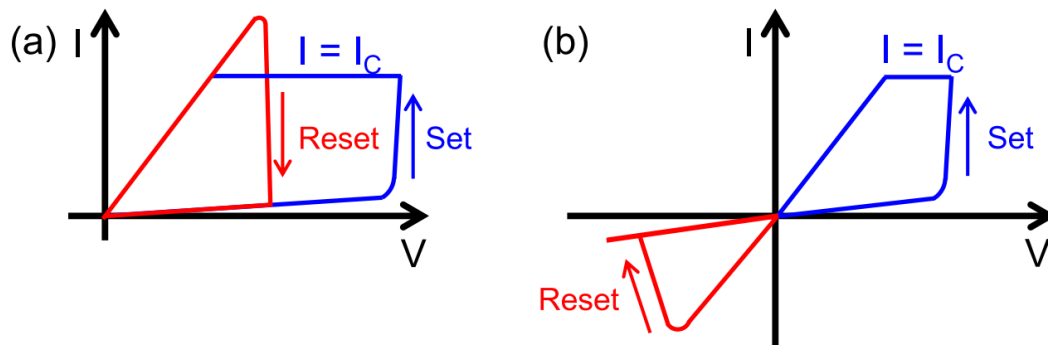


**Figura 2.1:** Estrutura cristalina do  $\text{TiO}_2$  na fase rutilo (a) em uma perspectiva tridimensional e sua (b) projeção no plano (0 0 1). A figura foi gerada através do arquivo CIF (ICSD 167955) utilizando o programa Jmol (Figura cedida pelo Autor) [15].

## 2.2 Propriedades de filmes finos de dióxido de titânio

Os filmes finos de dióxido de titânio têm sido estudados por suas propriedades fotocatalíticas, usados como sensores de gás, materiais biocompatíveis, antirefletivos, cremes protetores e com atividade antibactericida e filmes dielétricos para alguns tipos de transistores, entre outras aplicações. Apesar de seu uso disseminado na área de fotocatalise [16], há tentativas recentes de aumentar as propriedades fotocatalíticas de filmes de  $\text{TiO}_2$  ao adicionar-se nanopartículas de Pt e Ag, depositadas por sputtering [17]. Na área de sensores, os filmes de  $\text{TiO}_2$  são geralmente usados em dispositivos eletrônicos em que a mudança da resistência do filme fino após da absorção de moléculas do gás na superfície é responsável pela detecção de gases [18,19]. Além disto, pesquisas recentes têm modificado a área superficial pela criação de poros nos filmes finos de  $\text{TiO}_2$ , obtendo resultados otimizados destes sensores [20]. Outra área recentemente explorada é o uso destes filmes como revestimentos em produtos já usados em bioimplantes como o aço 316L, dando uma propriedade anticorrosiva aos fluidos fisiológicos [21,22]. Filmes de  $\text{TiO}_2$  também são usados em dispositivos de chaveamentos resistivos (RS), também conhecidos como memórias de acesso randômico resistivo (RRAMs). Uma das principais características destes dispositivos RS são sua velocidade de operação (inferior a nanosegundos), baixo consumo de energia ( $< 0,1$  pJ), excelente potencial miniaturização (espessura  $< 10\text{nm}$ ) e uma alta durabilidade (Vida Útil  $> 10^{12}$  ciclos de chaveamentos) [23,24]. Como foi mencionado no capítulo anterior estes dispositivos precisam de um filamento condutivo, no qual levarão a mudanças de estados resistivos.

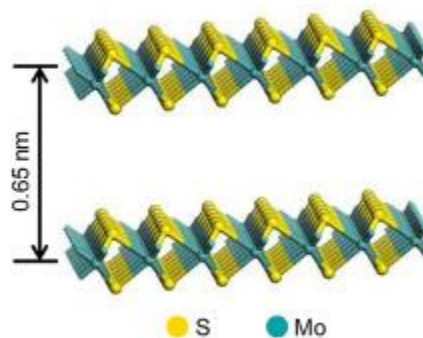
Estas transformações de resistividade podem acontecer no dispositivo para uma mesma polaridade ou em polaridades diferentes. Quando a transformação ocorre em uma mesma polaridade de tensão o processo é chamado de unipolar, figura 2.2 (a), caso contrário, ou seja, se a troca de resistividade ocorre em diferentes polaridades de tensão, o dispositivo é chamado de bipolar, figura 2.2(b).



**Figura 2.2:** Modos de chaveamento resistivo. (a) Modo de chaveamento unipolar, ambas as transições de SET e RESET ocorrem na mesma tensão. (b) Modo de chaveamento bipolar as transições de SET e RESET acontecem em diferentes polaridades de tensões. As duas figuras mostram uma corrente limitante, que serve para proteger ao dispositivo de picos de corrente.

### 2.3. O dissulfeto de molibdênio - MoS<sub>2</sub>

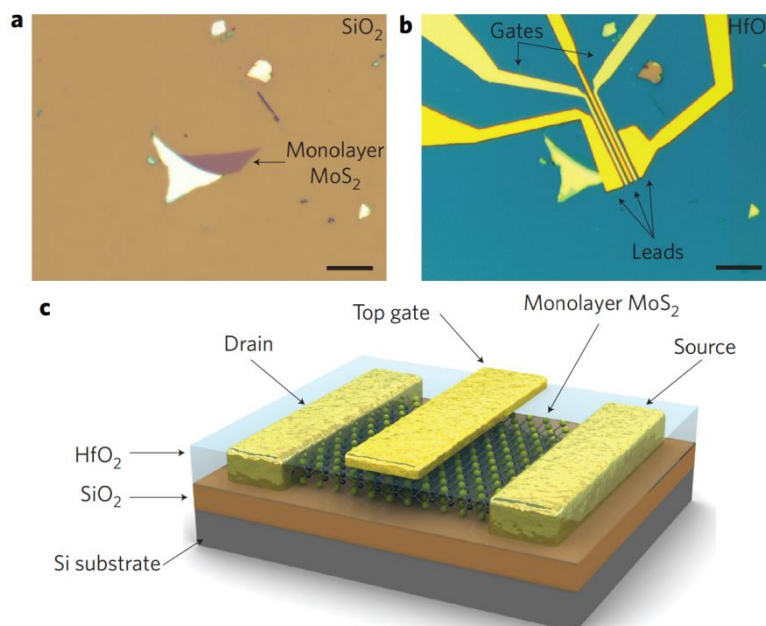
Os cristais volumétricos do MoS<sub>2</sub> são encontrados naturalmente e conhecidos como molibdenita, um mineral de aparência e toque semelhante à grafite. A forma hexagonal é caracterizada por camadas de MoS<sub>2</sub> em que os átomos de Mo possuem uma coordenação prismática trigonal de seis átomos de enxofre, com duas moléculas por unidade de célula. A estrutura cristalina consiste em "sandwiches" em que uma camada hexagonal planar de átomos de molibdênio é intercalada entre duas camadas de átomos de enxofre, Figura 2.3.



**Figura 2.3:** Estrutura cristalina do dissulfeto de molibdênio (MoS<sub>2</sub>), os átomos amarelos são de enxofre e os átomos turquesa são de Molibdenio, a distancia entre as camadas é de 0.65nm.[25]

Estas camadas são ligadas por forças fracas de van der Waals. Por outro lado, o MoS<sub>2</sub> é um semiconductor com gap direto  $\approx 1.8\text{eV}$ . Além de serem estáveis, eles podem ser facilmente esfoliados. Ao longo dos últimos anos, cristais de MoS<sub>2</sub> têm sido utilizados extensivamente em catálise, dispositivos óticos, sólidos lubrificantes, armazenamento de energia, geração de hidrogênio e desidrossulfurização [26-29].

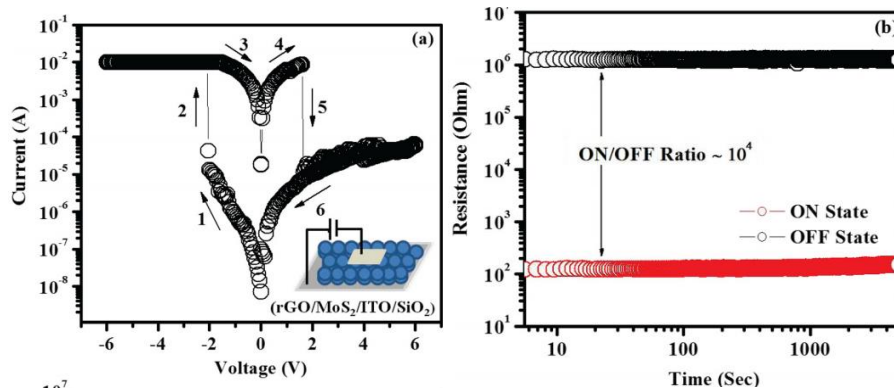
Outra área importante onde filmes finos de MoS<sub>2</sub> estão sendo usados é a nano eletrônica, inicialmente como nano dispositivos de chaveamento. Em 2011, o grupo de B. Radisavljevic [30] propôs um transistor de uma monocamada de MoS<sub>2</sub> dentro de uma camada de óxido de háfnio, que tem a função de gate. Nesta pesquisa a mobilidade do MoS<sub>2</sub> alcançou um valor de 200 cm<sup>2</sup> / (V. s), similar a nanofitas de grafeno, além de possuir uma ultrabaixa dissipação de potência. Na figura 2.4 (a) mostra-se uma imagem ótica da monocamada de MoS<sub>2</sub> com uma espessura de 6,5 angstrom, depositado em um substrato de Si tendo um óxido de silício com espessura de 270nm. Em 2.4 (b) vemos uma imagem ótica do dispositivo usando o floco da figura 2.4 (a). A imagem (c) mostra uma figura representativa do transistor em 3D [30]. Em geral, transistores baseados em MoS<sub>2</sub> exibem um comportamento do tipo n. Mais tarde em 2012, o grupo de Zongyou Yin [31] relatou a fabricação de um foto-transistor baseado em uma monocamada de MoS<sub>2</sub> (obtida por esfoliação mecânica) pela primeira vez. As características de chaveamento deste dispositivo são excelentes, com geração de foto-correntes e aniquilação em apenas 50 ms, mostrando boa estabilidade [31].



**Figura 2.4 :** (a) Imagem de microscopia ótica de uma monocamada de MoS<sub>2</sub>. (b) Dispositivo litografado sobre o floco mostrado em (a). (c) Representação das camadas que formam o transistor de MoS<sub>2</sub>. Imagem retirada de [30].

Em particular, o foto-transistor de monocamada de MoS<sub>2</sub> apresentou uma melhor foto-resposta, se comparada a dispositivos baseados em grafeno. Com o controle da luz incidente, a foto-sensibilidade pode atingir 7,5 mA/W com uma tensão de gate de ~50 V, muito superior à dos dispositivos baseados em grafeno (~ 1 mA/W com uma tensão de gate de 60 V) [31]. No ano seguinte o mesmo grupo de Zongyou Yin relatou ter encontrado um dispositivo de memória não volátil, usando uma monocamada de MoS<sub>2</sub> com nano-folhas de óxido de grafeno, obtendo uma tensão de

chaveamento a 1,5V e com razão ON / OFF de corrente de aproximadamente  $10^2$  [32]. Já em 2014 foi produzida uma memória de chaveamento resistivo com nanoesferas de  $\text{MoS}_2$  com uma baixa tensão de SET/RESET (aproximadamente 2 V) e uma razão de resistência ON/OFF aproximadamente  $10^4$ , como se pode se observar na figura 2.5 [33]. Esta vantagem do  $\text{MoS}_2$  torna-o um potencial candidato para aplicações futuras em muitos campos, incluindo transistores, fotodetectores e dispositivos de memória, onde sua performance é por vezes superior à do grafeno, sem abrir mão do uso em sistemas compostos de materiais flexíveis (associação com polímeros e filmes plásticos).

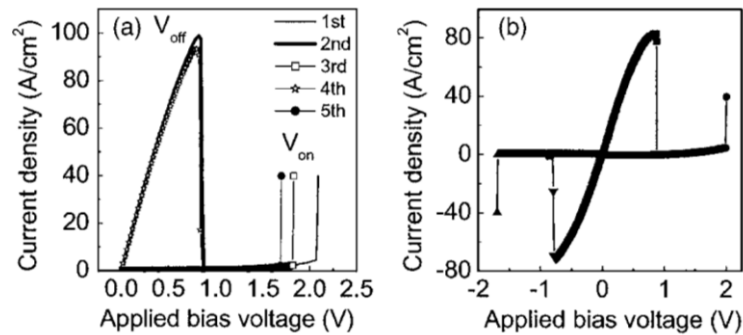


**Figura 2.5:** Resultados de um ciclo de operação (a) e do contraste de resistências nos estados ON e OFF (b) para um dispositivo de chaveamento resistivo baseado em monocamada de  $\text{MoS}_2$ . Resultados extraídos da referência [33].

## 2.4 Memristores e nanopartículas.

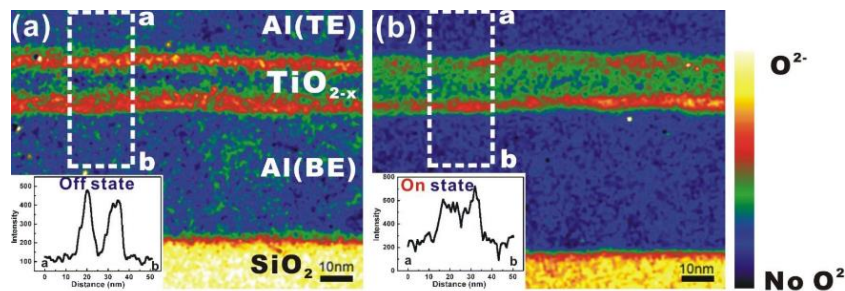
Nos últimos 15 anos novas tecnologias tem despontado como possíveis substitutas para as limitações das memórias flash e outras memórias baseadas em silício, como memórias de acesso dinâmico aleatório (DRAM) e memória estática de acesso aleatório (SRAM). Os dispositivos de memória de chaveamento resistivo (RRAM) fazem parte de uma proposta atualmente em desenvolvimento para superar estas deficiências, possuindo certas vantagens relativas à área de fabricação, velocidade e escalabilidade. As RRAMs são memórias resistivas. Isto significa que a resistência elétrica do dispositivo pode se alterar por pulsos elétricos de acordo com processos físicos. A parte ativa da memória consiste na alteração da resistência elétrica de um filamento condutivo (CF) que se encontra dentro de uma camada de óxido isolante [34]. Em 1968 o grupo de investigação liderado por Argall tinha observado esta mudança na resistência elétrica de um filme de  $\text{TiO}_2$  ao variar a temperatura [35]. No entanto, estas mudanças resistivas não eram facilmente explicadas. Uma das razões para este fato devia-se à baixa qualidade dos dispositivos em que se utilizavam filmes finos produzidos na aquela época. Chiu foi um dos primeiros pesquisadores que fabricou os dispositivos com deposição dos filmes de  $\text{TiO}_2$  pela técnica de deposição por camada atômica (ALD), conseguindo depositar filmes de boa qualidade e com uma faixa de espessuras que variava entre 20nm a 50nm. Na figura 2.6 vemos as características elétricas que possuíam os dispositivos fabricados por Choi, observando-

se que o processo SET acontecia aproximadamente entre 1.5V a 2 V e o processo RESET tinha uma certa estabilidade em torno da tensão de 1V [Fig. 2.6 (a)]. Por outro lado, ao variar as tensões com polaridades positivas e negativas, era possível observar uma característica unipolar, ou seja, o dispositivo possuía o processo SET e RESET numa mesma polaridade de tensão [36].



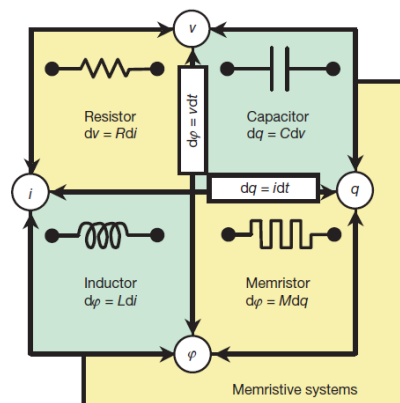
**Figura 2.6:** (a) Gráfico de densidade de corrente versus tensão aplicada para um dispositivo Pt – TiO<sub>2</sub> – Pt, (300nm – 50nm – 300 nm). (b) Curva de densidade de corrente para tensões positivas e negativas. [36]

Como mencionado na seção 2.2, os processos RESET e SET dos dispositivos eletrônicos começam logo após o processo de eletroformação. Este processo inicial leva à formação de um filamento condutivo dentro do filme de TiO<sub>2</sub> (ligando os dois contatos elétricos) ao aplicar-se no dispositivo uma tensão que aumenta gradualmente. Muitas pesquisas teóricas e experimentais relatam que durante o processo de eletroformação ocorre uma difusão de oxigênio [37, 38]. Por exemplo, Li relata que um campo elétrico aplicado ao dispositivo conduziria a uma migração de íons de oxigênio, levando à criação do filamento condutivo [39]. Por outro lado, Jeong realizou estudos por Espectroscopia eletrônica de perda de energia (EELS) onde foi possível observar a difusão de oxigênio durante o processo de eletroformação Figura 2.7 [40].



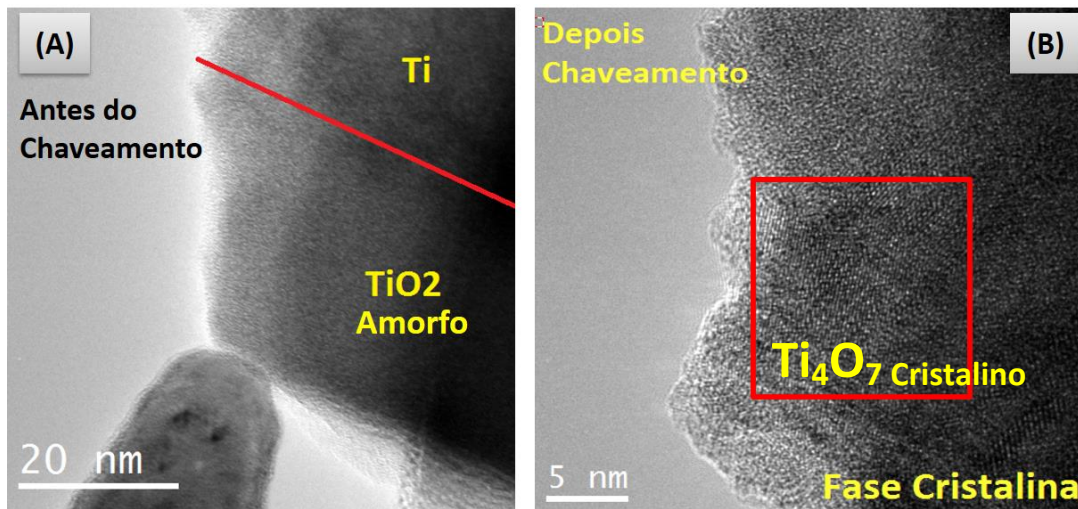
**Figura 2.7:** Mapas de duas amostras diferentes do oxigênio por espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) - o estado de resistência Off e On: (a) EELS baseado no mapa de oxigênio de estrutura Al / TiO<sub>2</sub> / Al, correspondente ao estado off. (b) Mapa elemental de oxigênio da amostra aplicando uma tensão negativa de (-3 V) no eléctrodo Top de Al, correspondendo ao estado On. As inserções à esquerda são os correspondentes perfis de intensidade média obtidos das áreas retangulares brancas [40].

Após uma disputa de pedidos para várias patentes, realizadas entre os anos 2006 – 2009, como por exemplo, “Non-volatile memory devices including variable resistance material” da Samsung e “ALD processing techniques for forming non-volatile resistive-switching memories”, da Hewlett-Packard, o grupo liderado por Stan Williams (HP Labs) realizou um comunicado seminal tendo como título “*O memristor perdido foi encontrado*” (tradução nossa). O termo memristor, que seria denominado pela união de duas palavras memória + resistor foi cunhado por Chua, utilizando raciocínios de simetria entre equações de eletromagnetismo (as quatro equações de Maxwell) e elementos de circuito existentes (resistor, capacitor e indutor) para argumentar que deveria existir um quarto elemento. A figura 2.8 mostra a simetria usada por Chua [41]. O comunicado feito por Williams tinha um modelo matemático e um resultado experimental baseado em dispositivos de memória feitos com filmes de  $\text{TiO}_2$  [42].

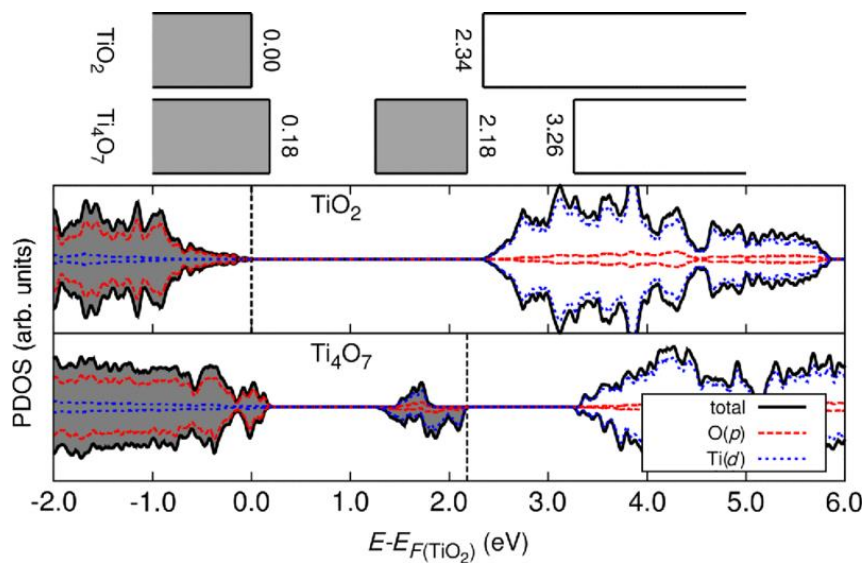


**Figura 2.8:** Representação esquemática mostrando os quatro elementos de circuito de dois terminais e as relações temporais entre a cada duas variáveis de circuito, formando as seis relações possíveis [41].

Enquanto isso foi possível ter evidências de mudanças estruturais dentro do processo de eletroformação por técnicas de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) como através das imagens vistas na figura 2.9 (resultados nossos, não publicados). Na figura 2.9 (a) pode se observar o filme fino de  $\text{TiO}_2$  amorfo tocada por uma ponta de platina. Esta amostra foi criada pela técnica de deposição por camada atômica (ALD) sobre um substrato de Ti. Com este desenho foi possível colocar uma fonte externa na qual a ponta de titânio teria uma polaridade negativa e a ponta de platina uma polaridade positiva, após de aumentar gradualmente a tensão o processo de eletroformação manifestaria-se ao observar mudança estrutural no  $\text{TiO}_2$  amorfo. Este fato foi possível corroborar in situ com ajuda do TEM de alta resolução como pode se observar na figura 2.9 (b). A estrutura cristalina formada seria de fase magnelli  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ . Por outro lado, outra prova que reforça o trabalho de indexação da estrutura cristalina, seria os dados teóricos mostrados na figura 2.10 onde pode se observar uma diferença de gaps entre o material de  $\text{TiO}_2$  e da fase magnelli, de 2.34eV a 0.18 eV, respectivamente [43].



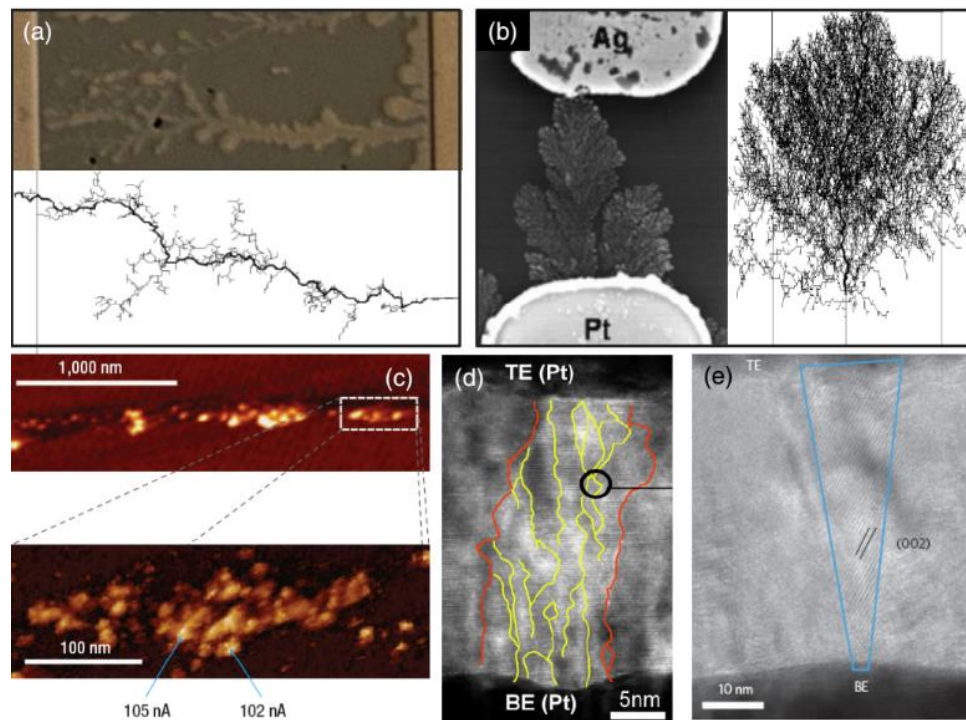
**Figura 2.9:** (a) Filme de  $\text{TiO}_2$  inicialmente amorfo é tocado com uma ponta metálica realizando a função de um contato. (b) Formação de uma estrutura cristalina, da fase magnelli  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ , observada após a eletroformação, no mesmo lugar onde a ponta metálica estava tocando a amostra, (encerrada pelo cuadro vermelho).



**Figura 2.10:** Mostra as densidades de estados de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ . As áreas sombreadas de cinza indicam os níveis ocupados (abaixo de  $E_F$ , que é destacado pelas linhas verticais pontilhadas) e os dois componentes de rotação são retratados por valores positivos e negativos ao longo do eixo vertical. O painel superior mostra o alinhamento da banda entre os dois materiais [43].

A fraca estabilidade de um dispositivo RRAM, que ainda precisa ser melhorada para obterem-se aplicações comerciais, pode ser atribuída à aleatoriedade posicional dos filamentos condutores. Em geral, os filamentos de condução aparecem na forma de estruturas semelhantes a árvores ou ramos [como vistos na Fig. 2.11], devido a uma decomposição aleatória, e se distribuem irregularmente no filme de óxido para

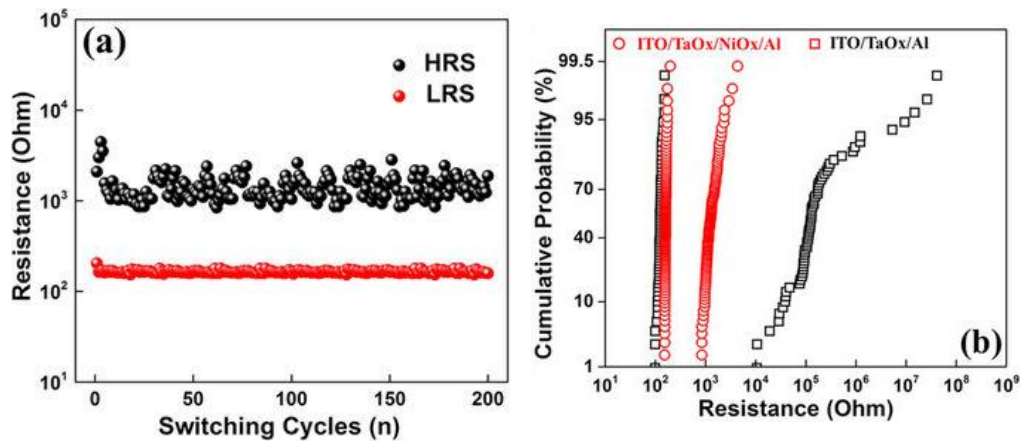
dispositivos RRAM típicos [44]. Podem ocorrer ainda reordenamentos destes percursos para ciclos repetidos de escrita / leitura, devido à migração iónica aleatória, o que piora alguns critérios técnicos referentes à reversibilidade e retenção dos dispositivos.



**Figura 2.10:** As observações de filamentos condutivos em vários materiais. (a) O painel superior mostra o filamento de Ag precipitado em estrutura Ag/Ge-Se/Ni [45]. (b) O painel esquerdo mostra o filamento de Ag precipitado em estrutura Ag/ H<sub>2</sub>O/Pt. [46]. Tanto o painel inferior de (a) como o painel direito de (b) são serpentinhas de filamento simuladas realizadas sob condições de fronteira diferentes reproduzidas a partir de [47]. Os resultados da simulação podem explicar os dados experimentais em materiais amorfos. (c) O CF no cristal único SrTiO<sub>3</sub> estava sob a forma de um defeito quase-unidimensional, tal como uma deslocação [48]. (d) O CF em NiO poli cristalino a partir de um dispositivo Pt/NiO/Pt [49]. (e) O CF em TiO<sub>2</sub> poli cristalino de um dispositivo Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt [50]. Imagem retirada de [44]

Esta aleatoriedade pode ser entendida pelos diferentes valores de resistências elétricas que manifestou o dispositivo de memória, ao realizar vários ciclos de corrente vs tensão. Por exemplo, o grupo de pesquisas de Zhou trabalho com dispositivos cujo formato foi o seguinte: ITO/TaOx/NiOx/Al. Na figura 2.11(a) pode se observar os dados obtidos por Zhou [51] onde claramente se ve varias resistencias diferentes no estado de alta resistência (HRS) comparada com o estado de baixa resistencia (LRS) sugirendo uma baixa estabilidade no estado HRS. Outra maneira de analisar a estabilidade do dispositivo de chaveamento é analisar os dados de corrente-tensao pelo método de probabilidades cumulativas. Neste método quando os dados de tensões, correntes ou resistencias obtidos pelos vários ciclos realizados são colocados neste método manifestaria uma boa estabilidade ao permanecer numa direccao vertical sem

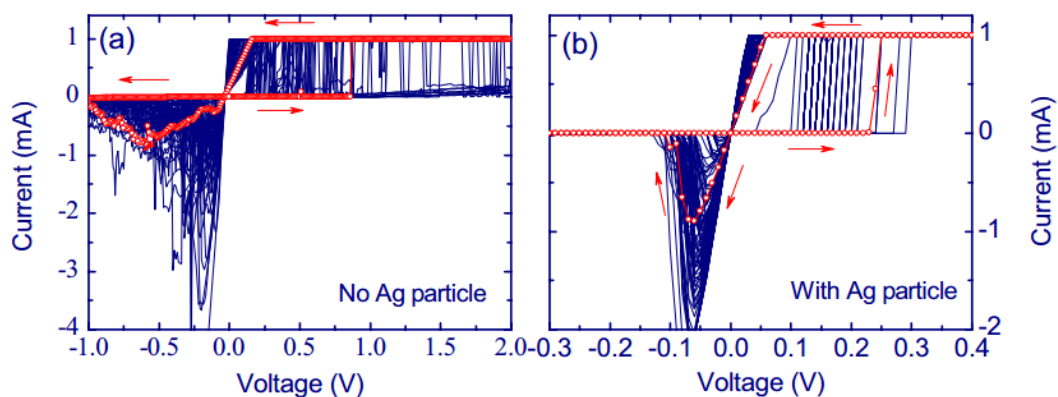
produzir inclinações, como é o caso do de ITO/ TaOx/NiOx/Al ao contrario do de ITO/ TaOx/Al, figura 2.11 (b).



**Figura 2.11:** (a) Estabilidade do dispositivo de chaveamento resistivo ITO/ TaOx/NiOx/Al. (b) Comparação de probabilidades cumulativas de resistências nos estados LRS e HRS entre de ITO/ TaOx/NiOx/Al e de ITO/ TaOx /Al. [51]

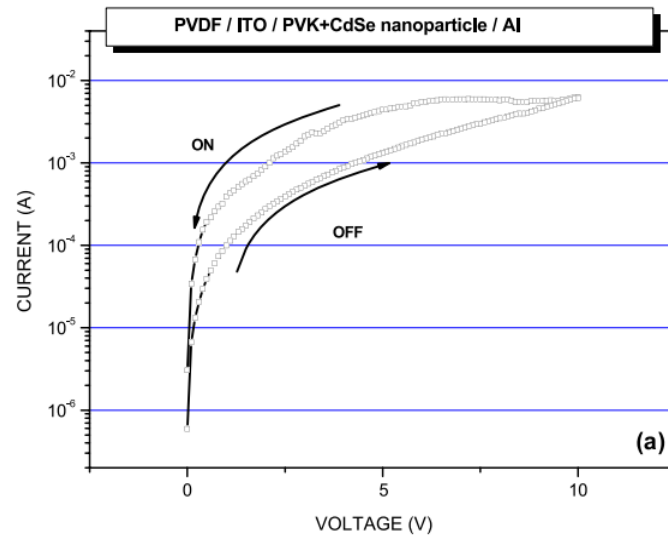
Com tudo isto, os mecanismos comumente propostos na literatura acerca do processo de chaveamento resistivo atribuem-no à redistribuição de cargas e defeitos em escala nanoscópica. Isto motivou vários grupos (além do nosso) a incorporar nano partículas metálicas nos dispositivos para observar alterações em suas propriedades e possíveis melhorias em seu funcionamento.

A boa estabilidade que sofre o dispositivo ao se colocar nanopartículas metálicas pode ser observada na pesquisa realizada pelo grupo de Shi. A densidade de nano partículas depositada foi de  $120\mu\text{m}^{-2}$  encima do eletrodo de Pt e realizada sem nenhuma distribuição preferencial, o diâmetro médio da nano partícula foi de 20nm e os dados elétricos podem ser observados na figura 2.12. Uma alta evidencia observável é a alta variação dos valores nas tensões de SET e RESET nos dispositivos sem nano partículas muito pelo contrário estas mudanças tornam se menor com a deposição das NP de Ag [52].



**Figura 2.12:** Características de corrente vs tensão de mostras sem (a) e com (b) nano partículas de Ag (Diâmetro =20nm). Dois típicos ciclos de I-V, seguindo as direções indicadas por setas, são sinalados por símbolos.

Propriedade de chaveamento resistivo é também observado ao usar nano partículas semicondutoras de 4 – 6nm na figura 2.13 pode se observar dois estados resistivos. Uma mudança de estados resistivos é observada quando pelo dispositivo atravessa 10V, manifestando-se uma transição da condutividade [53].



**Figura 2.13:** Curva de corrente vs tensão de Al/CdSe/ZnS nano partículas dentro de polímeros condutores PVK/ITO. O passo da tensão foi 0.01V [53].

## 2.5 REFERENCIAS – CAPITULO 2

- [1] Liu Yahui, Meng Fancheng, Fang Fuqiang, Wang Weijing, Chu Jinglong, Qi Tao "Preparation of rutile titanium dioxide pigment from low-grade titanium slag pretreated by the NaOH molten salt method". *Dyes and Pigments*, Volume 125, February 2016, Pages 384-391.
- [2] João R.C. Costa, Cátia Correia, Joana R. Góis, Sérgio M.C. Silva, Filipe E. Antunes, Jorge Moniz, Arménio C. Serra, Jorge F.J. Coelho. "Efficient dispersion of TiO<sub>2</sub> using tailor made poly(acrylic acid) – based block copolymers, and its incorporation in water based paint" *Progress in Organic Coatings*, Volume 104, March 2017.
- [3] Celso Manoel da Silva, "Desenvolvimento e caracterização do filtro ótico de interferência varável para detectores de alta resolução espectral e biossensores". Teses de doutorado pela Escola politécnica da universidade de são Paulo, 2016.
- [4] A.K. Pathak, V. Bhardwaj, R.K. Gangwar, M. De, V.K. Singh "Fabrication and characterization of TiO<sub>2</sub> coated cone shaped nano-fiber pH sensor", *Optics Communications*, Volume 386, 1 March 2017.
- [5] Sylvain Marinel, Doo Hyun Choi, Romain Heuguet, Dinesh Agrawal, Michael Lanagan. "Broadband dielectric characterization of TiO<sub>2</sub> ceramics sintered through microwave and conventional processes", *Ceramics International* 39 (2013) 299–306.
- [6] M A Caravaca, J C Miño, V J Pérez, R A Casali and C A Ponce. "Ab initio study of the elastic properties of single and polycrystal TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> in the cotunnite structure". *Journal of Physics: Condensed Matter*, Volume 21, Number 1.
- [7] Shannon RD, Pask JA (1965) *J Am Ceram Soc* 48:391.
- [8] Carp O, Huisman CL, Reller A (2004) *Prog Solid State Chem* 21:33.
- [9] Hirano M, Nakahara N, Ota K, Tanaike O, Inagaki N (2003) *J Solid State Chem* 170:39.
- [10] Kim J, Song KC, Foncillas S, Pratsinis S (2001) *J Eur Ceram Soc* 21:2863.
- [11] Zhang H, Banfield JF (2000) *J Mater Res* 15:437.
- [12] Penn RL, Banfield JF (1999) *Am Miner* 84:871.
- [13] Rothschild A, Levakov A, Shapira Y, Ashkenasy N, Komem Y (2003) *Surf Sci* 532:456.

- [14] Ulrike Diebold, "The surface science of titanium dioxide" Volume 48, Issues 5–8, January 2003, Pages 53–229.
- [15] Fabio Lacerda. "Estudo das propriedades vibracionanis de Titanatos lamelares". Tesis de Doutorado da Universidad Federal de Minas Gerais - UFMG- 2017
- [16]. L. Bedikyan, S. Zakhariev, M. Zakharieva, "Titanium dioxide thin films: Preparation and optical properties", Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 48, 6, 2013, 555-558.
- [17] Maicu M, Glöss D, Frach P, Hecker D, Gerlach G, Córdoba JM. "Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Films Modified with Ag and Pt Nanoparticles Deposited by Gas Flow Sputtering", J Nanosci Nanotechnol. 2015 Sep; 15(9):6478-86.
- [18] Jaya Bharathi J, N Pappayee, "Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) thin film based gas sensors", Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences ISSN: 0974-2115 JCHPS Special Issue 4: December 2014 pag 59.
- [19] S Boyadjiev, V Georgieva, L Vergov , Zs Baji , F Gáber and I M Szilágyi, "Gas sensing properties of very thin TiO<sub>2</sub> films prepared by atomic layer deposition (ALD)" Journal of Physics: Conference Series 559 (2014) 012013.
- [20] Jae Young Park, Ho-hyoung Kim, Dolly Rana, Deepika Jamwal and Akash Katoc, "Surface-area-controlled synthesis of porous TiO<sub>2</sub> thin films for gas-sensing applications" Nanotechnology, Volume 28, Number 9.
- [21] Andreza Menezes Lima, Solange Francisco Nascimento, José Carlos da Rocha, Antônio José Nascimento Dias, "Óxidos nano-estruturados de TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: desenvolvimento de revestimentos em substrato metálicos de aço 316L e estudo comparativo das propriedades anticorrosivas com relação ao número de camadas", AS&T acta Scientiae & technicae Capa v. 3, n. 2 (2015).
- [22] Géraldine L, M. Léonard, Simon Remy, Benoît Heinrichs "Overview of Superhydrophilic, Photocatalytic and Anticorrosive Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Films Doped with Multi-walled Carbon Nanotubes and Deposited on 316L Stainless Steel", Materials Today: Proceedings Volume 3, Issue 2, 2016, Pages 434-438.
- [23], Jiun-Jia Huang, Chih-Wei Kuo, Wei-Chen Chang, and Tuo-Hung Houa, "Transition of stable rectification to resistive-switching in Ti/TiO<sub>2</sub>/Pt oxide diode", Applied Physics Letters 96, 262901 – 2010.

- [24] E Hernandez-Rodriguez, A Marquez-Herrera, E Zaleta-Alejandre, M Melendez-Lira, W de la Cruz and M Zapata-Torres, "Effect of electrode type in the resistive switching behaviour of TiO<sub>2</sub> thin films" *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 045103 (6pp).
- [25] Xiao Li, Hongwei Zhu. "Two-dimensional MoS<sub>2</sub>: Properties, preparation, and applications". *Journal of Materiomics*, Volume 1, Issue 1, March 2015, Pages 33-44
- [26] R.R. Chianelli, M.H. Siadati, M.P. De la Rosa, G. Berhault, J.P. Wilcoxon, R. Bearden, B.L. Abrams Catalytic properties of single layers of transition metal sulfide catalytic materials *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, 48 (2006), pp. 1–41.
- [27] Rapoport, L, Fleischer, N, Tenne, R. "Applications of WS<sub>2</sub> (MoS<sub>2</sub>) inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles for solid lubrication and for structural nanocomposites", *Journal of Materials Chemistry* volume 15, Issue 18, 14 May 2005, Pages 1782-1788.
- [28] Xu Peng, Lele Peng, Changzheng Wu and Yi Xie, "Two dimensional nanomaterials for flexible supercapacitors", *Chem. Soc. Rev.*, 2014,43, 3303-3323.
- [29] S.Z. Butler, et al. "Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene", *ACS Nano*, 7 (4) (2013), p. 2898.
- [Yuan 2014] Xin-Cai Yuan, Jin-Long Tang, Hui-Zhong Zeng and Xian-Hua Wei, "Abnormal coexistence of unipolar, bipolar, and threshold resistive switching in an Al/NiO/ITO structure", *Nanoscale Research Letters* 2014, 9:268.
- [Splendiani 2010]. A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, F. Wang "Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS<sub>2</sub>" *Nano Lett.*, 10 (2010), pp. 1271–1275.
- [30] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A. Singlelayer MoS<sub>2</sub> transistors. *Nat Nanotechnol* 2011;6:147e50.
- [31] Zongyou Yin, Hai Li, Hong Li, Lin Jiang, Yumeng Shi, Yinghui Sun, Gang Lu, Qing Zhang, Xiaodong Chen, Hua Zhang. "Single-Layer MoS<sub>2</sub> Phototransistors", *ACS Nano*, 2012, 6 (1), pp 74–80.
- [32] Zongyou Yin, Zhiyuan Zeng, Juqing Liu, Qiyuan He, Peng Chen, Hua Zhang. "Memory Devices Using a Mixture of MoS<sub>2</sub> and Graphene Oxide as the Active Layer". *Nano-small-micro* Volume 9, Issue 5 March 11, 2013 Pages 727–731.

- [33] Xiao-Yong Xu, Zong-You Yin, Chun-Xiang Xu, Jun Dai, and Jing-Guo Hu “Resistive switching memories in MoS<sub>2</sub> nanosphere assemblies”. *Applied Physics Letters* 104, 033504 (2014).
- [34] Rainer Waser and Masakazu Aono, “Nanoionics-based resistive switching memories”, *nature materials*. Vol 6, November 2007.
- [35] F. Argall “Switching phenomena in titanium oxide thin films” *Solid-State Electronics*”, Volume 11, Issue 5, May 1968, Pages 535-541
- [36] B. J. Choi, D. S. Jeong, and S. K. Kim, “Resistive switching mechanism of TiO<sub>2</sub> thin films grown by atomic-layer deposition” *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 98, 033715 (2005).
- [37] Doo Seok Jeong, Herbert Schroeder, Uwe Breuer, and Rainer Waser, “Characteristic electroforming behavior in Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt resistive switching cells depending on atmosphere”, *Journal of Applied Physics* 104, 123716 (2008).
- [38] J Joshua Yang, Feng Miao, Matthew D Pickett, Douglas A A Ohlberg, Duncan R Stewart, Chun Ning Lau and R Stanley Williams. “The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches”. *IOP Nanotechnology*, Volume 20, Number 21.
- [39] Burt W. Fowler, Yao-Feng Chang, Fei Zhou, Yanzhen Wang, Pai-Yu Chen, Fei Xue, Yen-Ting Chen, Brad Bringham, Scott Pozder, and Jack C. Lee. “Electroforming and Resistive Switching in Silicon Dioxide Resistive Memory Devices”. *RSC Adv.*, 2015,5, 21215-21236.
- [40]. Hu Young Jeong, Jeong Yong Lee, Sung-Yool Choi, and Jeong Won Kim, “Microscopic origin of bipolar resistive switching of nanoscale titanium oxide thin films”, *Appl. Phys. Lett.* 95, 162108 (2009).
- [41], Leon O, Chua, “Memristor-The Missing Circuit Element”, *IEEE Transactions on circuit theory*, Vol. Ct-18, No. 5, September 1971.
- [42] Dmitri B. Strukov, Gregory S. Snider, Duncan R. Stewart, R. Stanley Williams, “The missing memristor found”, *nature letter* Vol 453 Mayo 2008
- [43] A. C. M. Padilha, A. R. Rocha, and G. M. Dalpian. “DFT + U Simulation of the T<sub>4</sub>O<sub>7</sub> – TiO<sub>2</sub> Interface”. “*Phys. Rev. Applied* 3, 024009 (2015).
- [44] Kyung Min Kim, Doo Seok Jeong and Cheol Seong Hwang. “Nanofilamentary resistive switching in binary oxide system; a review on the present status and outlook”. *Nanotechnology* 22 (2011) 254002 (17pp).

- [45] Michael N. Kozicki, Maria Mitkova. "Mass transport in chalcogenide electrolyte films - materials and applications". *Journal of Non-Crystalline Solids* Volume 352, Issues 6–7, 15 May 2006, Pages 567–577
- [46] Xin Guoa and Christina Schindler. "Understanding the switching-off mechanism in Ag<sup>+</sup> migration based resistively switching model systems". *Appl. Phys. Lett.* 91, 133513 (2007).
- [47] H.A. Fowler; J.E. Devaney; J.G. Hagedorn. "Growth model for filamentary streamers in an ambient field". *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* (Volume: 10, Issue: 1, Feb. 2003).
- [48] Krzysztof Szot, Wolfgang Speier, Gustav Bihlmayer & Rainer Waser. "Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO<sub>3</sub>". *Nature Materials* 5, 312 - 320 (2006).
- [49] In Kyeong Yoo; Bo Soo Kang; Seung Eon Ahn; Chang Bum Lee; Myoung Jae Lee; Gyeong-Su Park; Xiang-Shu Li "Fractal Dimension of Conducting Paths in Nickel Oxide (NiO) Thin Films During Resistance Switching". *IEEE Transactions on Nanotechnology* (Volume: 9, Issue: 2, March 2010).
- [50] Deok-Hwang Kwon, Kyung Min Kim, Jae Hyuck Jang, Jong Myeong Jeon, Min Hwan Lee, Gun Hwan Kim, Xiang-Shu Li, Gyeong-Su Park, Bora Lee, Seungwu Han, Miyoung Kim & Cheol Seong Hwang. "Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO<sub>2</sub> resistive switching memory". *Nature Nanotechnology* 5, 148 - 153 (2010).
- [51] Y. B. Zhu, K. Zheng, X. Wu & L. K. Ang. "Enhanced stability of filament-type resistive switching by interface engineering". *Scientific Reports* 7, Article number: 43664 (2017)
- [52] L Shi, D S Shang, Y S Chen, J Wang, J R Sun and B G Shen "Improved resistance switching in ZnO-based devices decorated with Ag nanoparticles". *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011) 455305 (5pp).
- [53] Dong-Ick Son, Ji-Hwan Kim, Dong-Hee Park, Won Kook Choi, Fushan Li, Jung Hun Ham and Tae Whan Kim. "Nonvolatile flexible organic bistable devices fabricated utilizing CdSe/ZnS nanoparticles embedded in a conducting poly N-vinylcarbazole polymer layer", *Nanotechnology* 19 (2008) 055204 (5pp).

# Capitulo 3

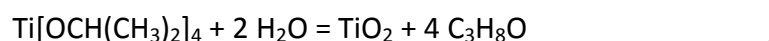
## Métodos experimentais

---

### 3.1 Deposição por camadas atômicas (ALD – Atomic Layer Deposition)

Para a formação dos filmes de TiO<sub>2</sub> estudados neste trabalho utilizamos o método de ALD. O crescimento de filmes por esta técnica pode ser descrito como uma deposição química por vapor (CVD – chemical vapor deposition) modificada, em que são necessários ciclos nos quais os gases precursores atuam em separado em uma câmara de deposição. As reações de deposição para cada precursor são baseadas em processos auto-limitantes de quimissorção e se processam somente na superfície, produzindo um recobrimento conforme e levando a uma baixa contaminação cruzada na câmara de crescimento, aonde a reação ocorre em ambiente de vácuo mecânico (10<sup>-3</sup> torr). Desta forma, há uma grande versatilidade nas classes de materiais que podem ser depositados por ALD, visto que combinações diferentes de precursores podem levar a compostos distintos.

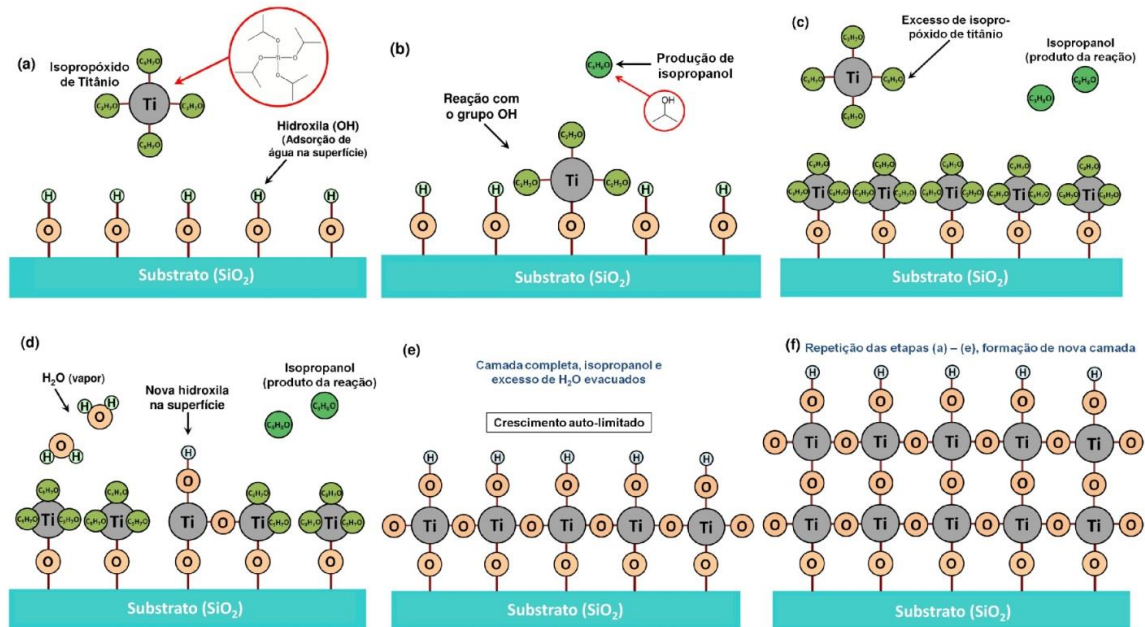
De maneira sucinta a deposição de camadas de TiO<sub>2</sub> por ALD pode ser resumida nas etapas ilustradas na Figura 3.1 (a-f). O processo de crescimento ocorre sobre uma superfície inicial em que a adsorção de água (vapor) dá origem a terminações hidroxila na superfície (ou, por exemplo, Si passivado por HF ou metais como Ti e Cr), conforme visto na Figura 3.1 (a). O substrato é inserido na câmara de crescimento do equipamento de ALD, onde é feito um vácuo primário de 10<sup>-3</sup> torr e uma purga com gás inerte (argônio). A primeira etapa da deposição, ilustrada na Figura 3.1 (a), consiste em introduzir isopropóxido de titânio (Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> – abreviado aqui como TTIP) a baixa pressão na câmara de crescimento, diluído em um gás de arraste (argônio analítico). Um dos radicais propil da molécula de TTIP reage com um grupo hidroxila adsorvido na superfície, liberando isopropanol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O) como produto da reação:



vista na Figura. 3.1(b).

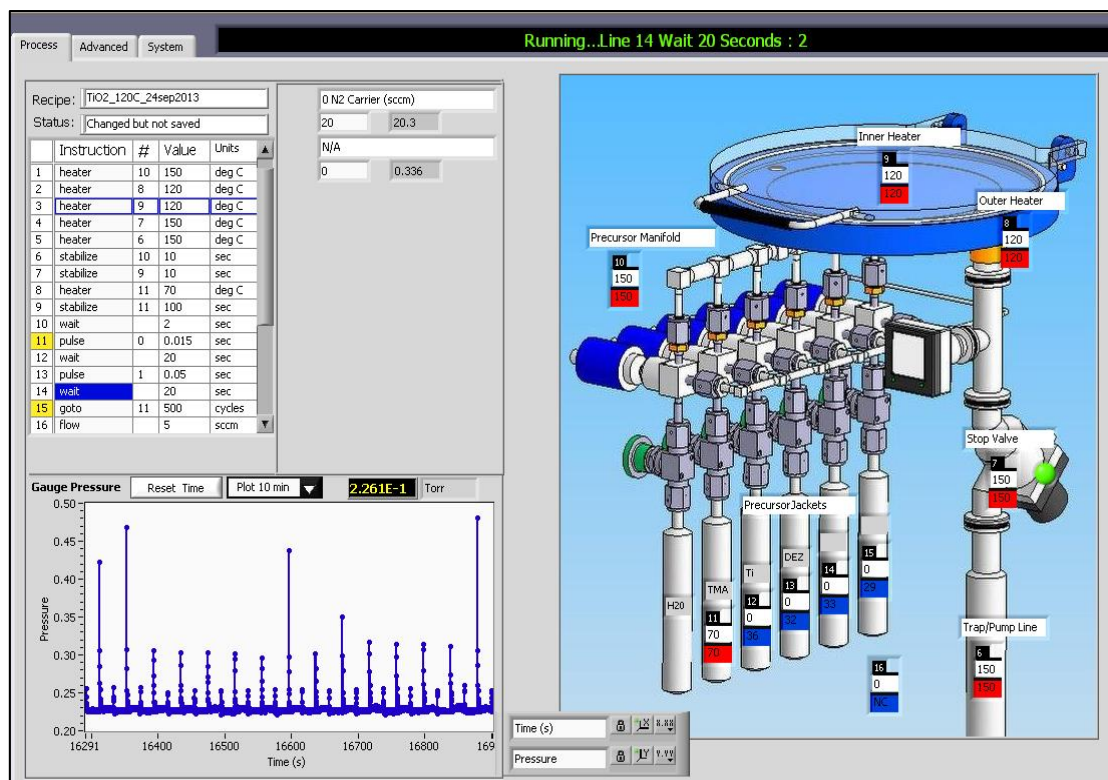
A reação acima acontece em todos os grupos hidroxila adsorvidos, até que a superfície seja completamente passivada. O excesso de TTIP não reage com as moléculas agregadas à superfície, limitando a deposição a uma única camada [Figura 3.1 (c)]. A válvula de controle do reservatório de TTIP é então fechada, permitindo a evacuação dos gases restantes (TTIP e C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O), com subsequente realização de uma purga com gás inerte (Ar) na câmara de crescimento. A etapa seguinte da deposição consiste em introduzir vapor de água na câmara (também diluído no gás de arraste), como ilustrado na Figura 3.1 (d). As moléculas de H<sub>2</sub>O reagem com os grupos propil da superfície, formando ligações Ti-O e liberando novas moléculas de isopropanol. Após a saturação completa da superfície com novas terminações OH, como visto na Figura 3.1 (e), o isopropanol e o excesso de H<sub>2</sub>O são evacuados e uma nova purga realizada. Completa-se assim um ciclo da deposição. Repetindo-se os ciclos de preenchimento da

câmara com TTIP e H<sub>2</sub>O alternadamente [Figura 3.1 (f)] obtém-se um filme com a espessura desejada. Para o nosso sistema a deposição foi realizada com o substrato aquecido a 220°C, resultando em uma taxa de crescimento de 0.012nm/ciclo.



**Figura 3.1** - Representação das etapas de deposição de TiO<sub>2</sub> em um substrato de Si por ALD. (a) Injeção de isopropóxido de titânio (TTIP) na câmara. (b-c) Reação do TTIP com a superfície. (d) Injeção de vapor de água, completando um ciclo de deposição como visto em (e). (f) Resultado da repetição de dois ciclos completos de deposição.

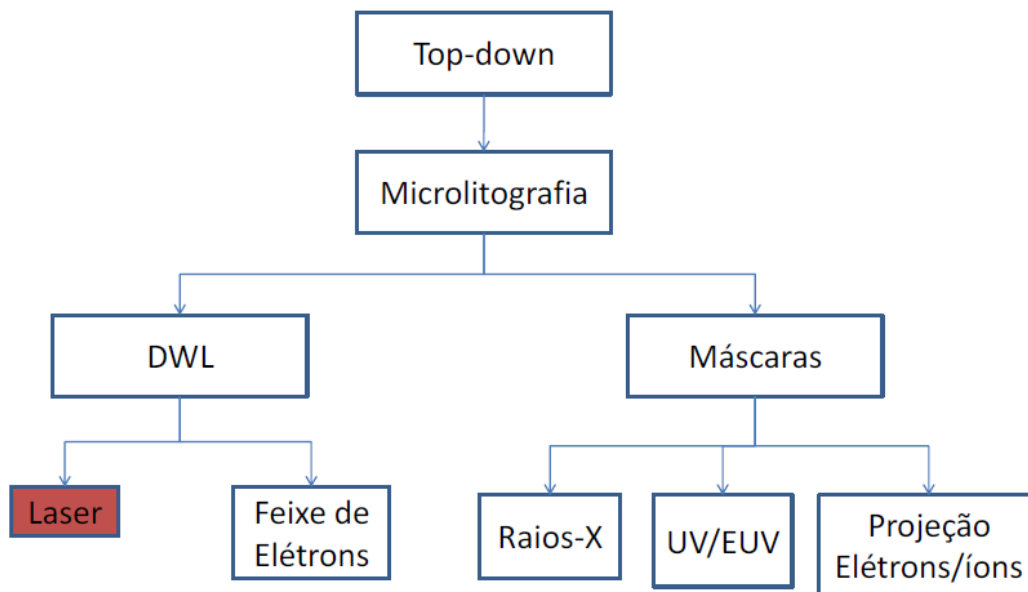
A Figura 3.2 mostra uma visão geral do painel de controle do software que comanda o reator de ALD do departamento de Física (Savannah – Cambridge Nanotech), atualmente instalado na sala limpa (laboratório de dispositivos). Pode-se ver a rotina de deposição à esquerda e as temperaturas das células, câmara de deposição e sistema de evacuação, representados à direita. Na parte inferior esquerda da tela vemos um gráfico que representa os pulsos de precursores que chegam à câmara (picos) com intervalos de purga entre eles. A duração de cada pulso e o intervalo entre os pulsos podem ser vistos na rotina de deposição (entre as linhas em amarelo).



**Figura 3.2:** Tela de controle do reator de ALD (Cambridge Nanotech) do departamento de física da UFMG. À esquerda vemos um quadro com uma rotina de deposição. À direita são representadas as partes do equipamento, com células contendo os precursores, câmara de crescimento e sistema de exaustão. O gráfico no canto inferior esquerdo mostra a sequência de pulsos de precursores, espaçados por intervalos de purga.

### 3.2 Litografia ótica

Os métodos pelos quais se obtém transferências de padrões por microlitografia ótica podem ser divididos em dois tipos: Litografia com o uso de Máscaras e a Litografia de Escrita Direta (*DWL – Direct Write Litography*). Enquanto o primeiro método utiliza uma placa de vidro com desenhos metálicos para definir regiões da amostra que serão expostas ou ocultas de uma fonte de radiação extensa, o segundo utiliza um feixe de laser ou elétrons e um sistema de movimentação mecânico para iluminar regiões pré-determinadas de uma amostra. Muitos laboratórios de pesquisas onde são fabricados dispositivos eletrônicos usualmente utilizam litografia por máscaras devido à rapidez deste processo em relação à Escrita Direta. Já este segundo tipo, apesar de mais lento, permite uma resolução maior (limitada apenas pelo comprimento de onda da luz incidente), e por isso é geralmente utilizado na produção das máscaras do primeiro método. Dentre as técnicas de Litografia com o uso de máscaras podemos citar a Litografia através de UV, de raios-X, por projeção de feixe íons e de elétrons. Já na Escrita Direta as mais conhecidas são as por Feixe de Elétrons e por Laser. A figura 3.3 abaixo apresenta um diagrama onde estão representadas as divisões e subtipos da técnica de Microlitografia:

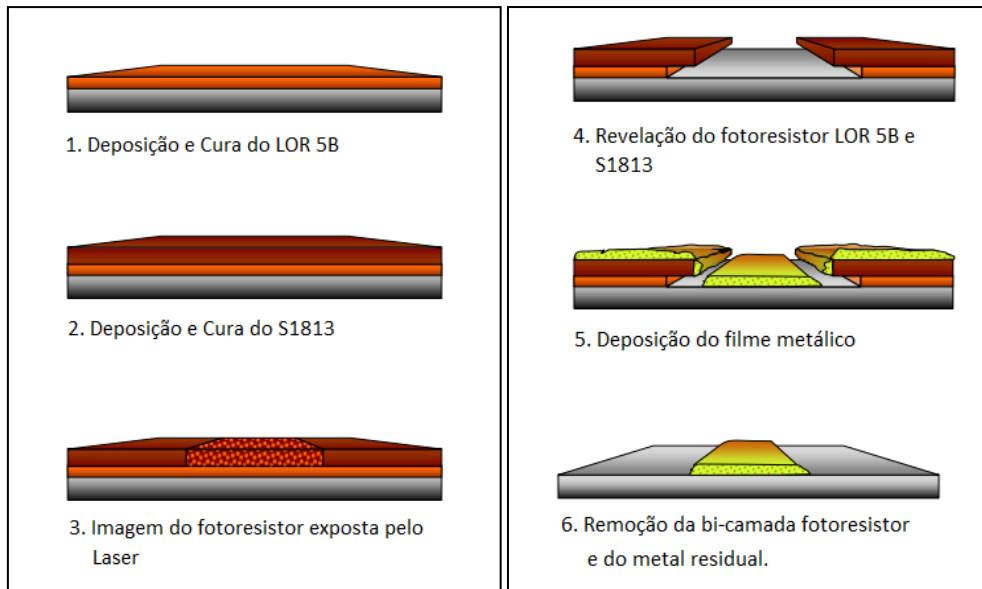


**Figura 3.3** Diagrama representativo das diferentes técnicas de litografia apresentando as diversas divisões referentes à técnica da litografia. A Escrita Direta por laser foi utilizada neste trabalho e está destacada na figura acima.

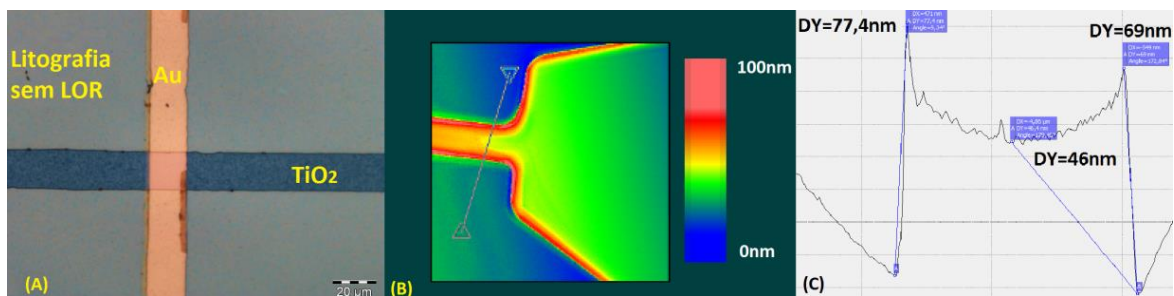
Neste trabalho, a escrita direta por laser foi utilizada e será vista com mais detalhes adiante. Antes, veremos brevemente o que distingue esses dois métodos. No capítulo seguinte iremos abordar com mais detalhe as particularidades do equipamento DWL66, através do qual foram fabricadas as amostras desse trabalho.

O processo de fotolitografia para deposição de materiais, utilizado neste trabalho, é representado na Figura 3.4. Para nossas amostras foi crucial o uso dois fotos-resistes diferentes: o LOR e o S1813. As primeiras deposições de trilhas metálicas realizadas para definir o eletrodo inferior (BOTTOM) foram realizadas utilizando apenas o resiste S1813 e aparentavam um bom aspecto sob uma inspeção óptica. No entanto, como visto na imagem de perfilometria óptica da Figura 3.5 (b), as bordas das trilhas têm uma altura muito superior à altura do centro das mesmas. Esta morfologia resulta geralmente em um dispositivo com muitos defeitos, no qual o chaveamento entre dois contatos pode acontecer preferencialmente nas bordas, reduzindo o controle sobre a espessura útil da camada de óxido Figura 3.5 (a). Após o teste de alguns dispositivos e de posse desta informação morfológica partimos em busca de uma solução para o problema. A alternativa encontrada de maior viabilidade foi a utilização de dois fotos-resiste. Introduzindo o uso do foto-resiste LOR para a deposição das trilhas que formam o eletrodo BOTTOM obtivemos bordas na mesma altura que o centro da trilha. Além disso, a foto-resiste reduziu o tempo do processo de lift-off que acontece após a deposição, permitindo selecionar lateralmente as regiões cobertas com o filme metálico. O processo introduzido pelo uso do LOR antes do S1813 é o aparecimento de uma área vazia por baixo deste último. O resultado é uma separação entre as camadas a serem removidas por lift-off e a camada metálica

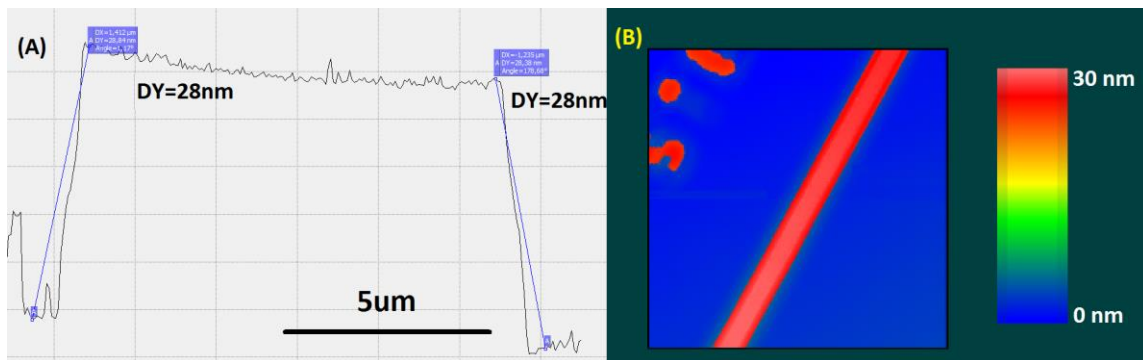
do dispositivo. A Figura 3.6 mostra uma medida de microscopia de força atômica (AFM), com um corte lateral, e uma medida de perfilometria de uma trilha metálica do dispositivo obtido usando o foto-resistor LOR para a deposição da primeira camada metálica.



**Figura 3.4:** Desenho esquemático do processo de fotolitografia e lift-off para obtenção de trilhas metálicas para o eletrodo inferior.



**Figura 3.5:** Imagem ótica do dispositivo final, permitindo observar problemas de bordas (A). Imagem de perfilometria ótica da trilha e do contato (PAD) do dispositivo observa se bordas altas comparadas com o centro da trilha (B). Perfil de AFM da trilha metálica inferior mostrando com alturas maiores nas bordas em relação ao centro da trilha(C).



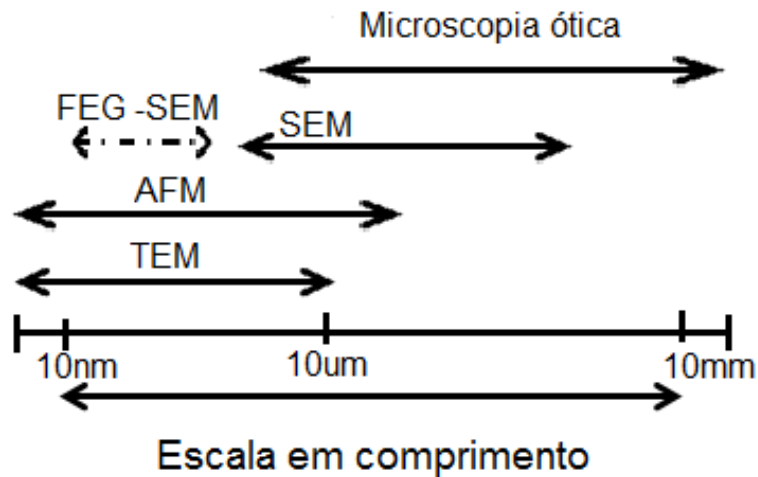
**Figura 3.6:** Imagem e perfil de AFM da trilha metálica inferior produzida utilizando o processo da figura 3.1, mostrando uniformidade de altura das bordas com o centro da trilha (A). Imagem de perfilometria ótica das trilhas e pads do dispositivo produzido utilizando o processo com 2 foto-resistes, mostrando bordas definidas sem alturas maiores que o centro da trilha (B).

### 3.3 Medidas elétricas

A avaliação do comportamento elétrico dos dispositivos semicondutores de  $\text{TiO}_2$  com e sem nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  foi realizada para o entendimento do processo de eletroformação e o controle dos estados resistivos ON e OFF, usados na tecnologia eletrônica para ler e armazenar informação. Medidas elétricas nos permitiram compreender os diferentes mecanismos de condução que acontecem antes e após da eletroformação em um dispositivo. Neste sentido poderemos explicar quais mecanismos de condução são mais relevantes durante a formação e operação do dispositivo, permitindo obter a propriedade de memória. As medidas de corrente em função da tensão foram realizadas à temperatura ambiente em uma *probe station*. As curvas  $I \times V$  obtidas são essenciais para classificar os regimes de condução dos diferentes mecanismos observados. Além disso, foram realizadas no final da tese medidas elétricas em amostras de  $\text{MoS}_2$ , que foram correlacionadas com dados por microscopia de varredura por tunelamento. Todas as medidas elétricas foram realizadas com um Keithley 2400, automatizadas pelo programa Labview (script próprio foi concebido) e realizadas no laboratório de nanomateriais da universidade federal de minas gerais (UFMG).

### 3.4 Microscopia de força atômica (AFM)

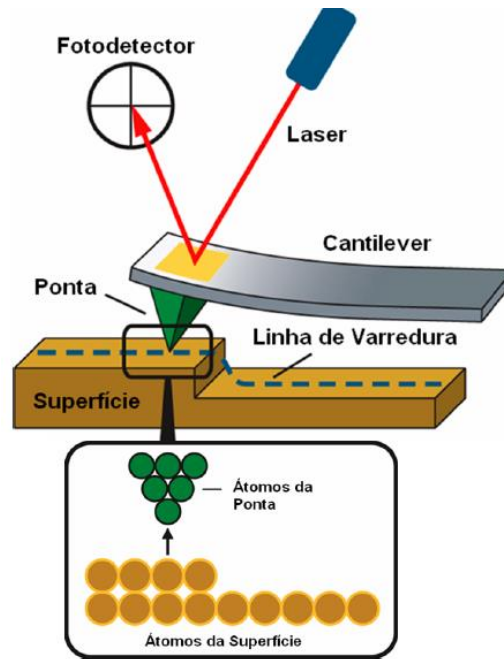
O microscópio de força atômica (AFM - *Atomic Force Microscopy*) é um equipamento com um poder de resolução determinado pelo raio de uma sonda mecânica (em geral 10 nm) que varre uma superfície. Uma comparação da escala de comprimento observável em diferentes tipos de microscópios é vista na figura 3.7, onde é possível observar uma característica limitante do AFM no qual não é prático realizar medidas em áreas maiores que  $100\mu\text{m}$ .



**Figura 3.7:** Comparação das escalas de comprimento de utilização de diferentes tipos de microscópios. Siglas: SEM (microscopia eletrônica de varredura); TEM (microscopia eletrônica de transmissão).

O microscópio óptico tem a capacidade de medir objetos maiores (alguns microns) e pode ser amplamente utilizado para observar dispositivos baseados em nanotecnologia. Por esta razão, é a primeira ferramenta utilizada para selecionar a área de trabalho. Em seguida, a superfície de interesse é levada para o AFM, para a investigação de detalhes que não são observados no microscópio ótico.

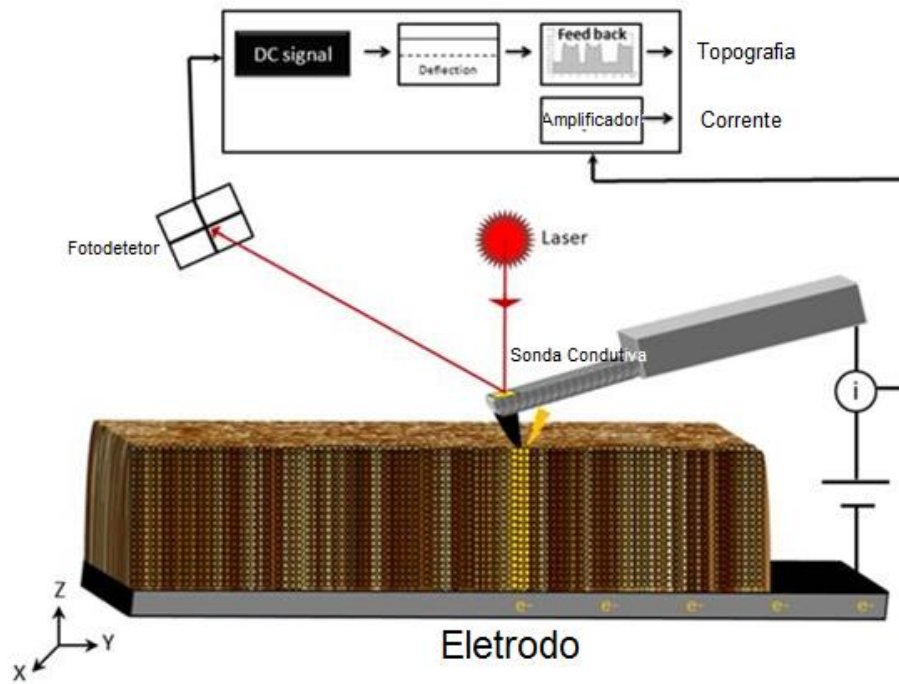
O microscópio de força atômica é um instrumento da operação simples. Um esquema do funcionamento do AFM é visto na Figura 3.8. A técnica consiste em medir a deflexão de uma haste (*cantilever*) ao varrer a superfície a ser analisada. Esta haste tem dimensões micrométricas e possui acoplada uma ponta produzida por litografia, com um raio efetivo do ápice da ordem de alguns nanômetros. Alterações na configuração da haste são causadas por forças de interação entre a ponta e a superfície. À medida que a ponta varre a superfície, sua haste (*cantilever*) sofre deflexões que impactam no desvio da posição de um feixe de laser que incide sobre a superfície refletora do *cantilever*. O feixe refletido é captado por um fotodiodo sensível a posição que por sua vez é convertido as deflexões da haste em um sinal elétrico que é enviado a um computador. O computador possui um programa específico (Inova, no caso do equipamento usado, NT-MDT Solver) que gera as imagens e permite a análise de marcas de topografia, como espessura e tamanhos de nanopartículas. O AFM possui três modos de trabalho, relacionados à distância e tipo de interação entre a ponta e a superfície: o modo contato, com grande proximidade sonda-amostra e interação repulsiva; o modo semi-contato, com distância sonda-amostra variável, onde o regime é hora atrativa, hora repulsiva; e o modo não contato, com maior distância sonda-amostra e interação atrativa. A escolha entre os três vai depender do tipo de amostra e o tipo de análise que se deseja fazer. [1]



**Figura 3.8:** Esquema básico de funcionamento de um AFM detalhando a interação entre ponta e superfície da amostra. [2]

### 3.5 Microscopia de força atômica em modo condutivo (AFM-C)

O AFM condutivo (AFM-C) é um modo de operação do AFM baseado no modo contato. Este modo mede a intensidade de corrente que passa entre uma sonda condutora (a ponta é recoberta com um filme metálico) e a amostra quando se aplica uma determinada diferença de potencial entre a sonda e a amostra. Para as medidas da amostra foi mantida com potencial negativo (e aterrada) e o potencial positivo foi aplicado à sonda. Neste modo o microscópio passa a capturar dois sinais ao mesmo tempo: a topografia da amostra em modo contato e um mapa de intensidades de corrente. Desta forma pode-se correlacionar diretamente a imagem topográfica e a resposta elétrica local da amostra. A faixa de correntes elétricas que pode se medir com o amplificador do NT-MDT encontra-se entre  $20 \text{ pA}$  e  $100 \text{ nA}$ . É possível também obter curvas de corrente em função da tensão aplicada num ponto determinado da amostra, quantificando-se propriedades elétricas locais. A figura 3.9 mostra esquematicamente o funcionamento do AFM no modo condutivo.



**Figura 3.9:** Representação do modo de trabalho de um AFM-C, mostrando o fechamento do circuito da ponta com a base da amostra.[3]

### 3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Nesta seção realizaremos uma introdução sobre microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e alguns métodos que foram usados nesta pesquisa relacionados com imagens de alta resolução (HRTEM) e difração de elétrons (EDX). Uma descrição detalhada da técnica pode ser encontrada nos trabalhos de William e Carter [4] e Reimer [5]. O estudo de propriedades de materiais usando microscopia eletrônica é baseado em informações geradas pela interação de elétrons com a matéria. Em microscopia eletrônica de varredura (SEM), o feixe de elétrons realiza uma varredura sobre uma amostra (que pode ser fina ou espessa), permitindo obter uma imagem da superfície da mesma. Esta imagem é construída pixel a pixel por medidas de corrente de elétrons secundários ou retroespalhados, sendo a resolução dada pelo tamanho do *spot* do feixe eletrônico. Por outro lado, em um microscópio eletrônico de transmissão (TEM), um feixe de elétrons atravessa uma amostra delgada (com alguns nanômetros de espessura), produzindo uma imagem devido à difração do feixe ou pelo contraste de massa atômica dos elementos que a constituem. Esta imagem é subsequentemente magnificada por um conjunto de lentes eletromagnéticas e, por fim, capturada por uma câmera CCD.

Em uma medida de TEM normalmente os elétrons analisados são aqueles que atravessam a amostra. Estes elétrons são inicialmente emitidos por uma fonte de elétrons situada na parte superior da coluna do microscópio e acelerados em direção da amostra usando um potencial elétrico positivo e recebendo o nome de elétrons

primários. No caminho até a amostra, o feixe é condensado por duas lentes eletromagnéticas. Ambas as lentes possuem aberturas de formato e tamanho conhecidos, usadas para bloquear os elétrons que se propagam através da coluna em ângulos superiores a um valor específico (portanto definindo a divergência máxima do feixe). As amostras são usualmente preparadas para ser fino o suficiente para que o feixe de elétrons possa atravessá-las sem perder intensidade e coerência (a espessura devida estar entre 0.3 e 0.7 vezes o valor do livre caminho médio dentro do material de um elétron com a energia média obtida para a tensão de aceleração utilizada). Nesta tese utilizamos amostras com espessuras de 40 nm. Depois da interação (elástica) elétron-amostra os elétrons que são transmitidos através são novamente focalizados por uma lente eletromagnética objetiva, formando assim as imagens de interesse. A abertura da objetiva pode ser usada para selecionar os elétrons diretos ou os espalhados com certo ângulo em relação ao feixe primário, podendo contribuir para a formação da imagem. Uma série de lentes são usadas abaixo da amostra para magnificar tanto o padrão de difração de elétrons (EDX) quanto as imagens produzidas. O limite físico de resolução  $d$  para um microscópio eletrônico é dado pela equação de Abbe's (equação 3.1), que considera para um sistema perfeito (duas fontes pontuais adjacentes). Na microscopia ótica ( $\lambda = 400nm$ ) este limite é de aproximadamente 200nm, para uma abertura numérica da objetiva dada por  $NA = n\sin\theta$ , onde  $n$  é o índice de refração do meio e  $\theta$  é o ângulo de aceitação da abertura. Portanto, matematicamente temos o critério

$$d = \frac{\lambda}{2NA} \quad (3.1)$$

Para um feixe eletrônico o comprimento de onda é dado pela equação de Louis de Broglie, corrigida para velocidades relativísticas (equação 3.2), onde  $h$  é a constante de Planck,  $m_0$  é a massa de repouso do elétron,  $e$  é a carga fundamental,  $c$  é a velocidade da luz e  $V$  é a tensão de aceleração do feixe de elétrons.

$$\lambda = \frac{h}{2m_0eV\left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)} \quad (3.2)$$

Para um feixe de elétrons de 200kV temos um comprimento de onda pequeno (aproximadamente 2.5pm), muito menor que o comprimento de onda da luz visível (400nm para a luz azul-violeta). Desta maneira, um feixe de elétrons pode atingir teoricamente comprimentos de ondas menores que os próprios átomos. Apesar do limite de resolução teórica ser obtido em picômetros alguns artefatos, como aberrações das lentes, tendem a gerar um limite prático de resolução da ordem de 1 a 0.05 nm, dependendo do microscópio utilizado.

### 3.7 Fonte de elétrons

Na microscopia eletrônica de transmissão, os elétrons podem ser gerados principalmente por dois métodos: canhão termiônico e emissão por efeito de campo [4]. O canhão termiônico baseia-se no aquecimento de um filamento metálico a uma temperatura alta. Isto oferece aos elétrons energia térmica suficiente para escapar do material (função trabalho). O funcionamento destas fontes termiônicas pode ser entendido por conceitos físicos. A lei de Richardson's (equação 3.3), explica como a densidade de corrente que passa pelo material pode ser influenciada pela temperatura e pela função trabalho. Para obter uma alta densidade de corrente, o filamento terá que ser aquecido. No entanto, um incremento na temperatura diminui a vida útil do mesmo e deve-se encontrar um compromisso entre corrente de emissão e tempo de uso. Filamentos são feitos principalmente de dois materiais, escolhidos devido ao alto ponto de fusão e pequena função trabalho: Tungstênio e hexaboreto de lantânio ( $LaB_6$ ). Filamentos de Tungstênio são econômicos e confiáveis, no entanto, inadequados para trabalhar com espectroscopia de perda de energia (EELS), devido à baixa resolução energética de um feixe gerado por estes. O  $LaB_6$ , por contrapartida oferece uma imagem com melhor brilho e elétrons com maior coerência, embora o filamento tenha que permanecer em um ambiente de vácuo melhorado (pressão mais baixa) e tenha custo maior.

$$J = AT^2 e^{-\frac{\phi}{kT}} \quad (3.3)$$

Uma fonte de emissão por efeito de campo (FEG) tem como principio básico de funcionamento a criação de campos elétricos intensos em um objeto emissor de forma pontiaguda. O campo elétrico nesta ponta é governado pela equação 3.4.

$$E = \frac{V}{r} \quad (3.4)$$

Os elétrons são emitidos a partir da ponta por uma tensão de extração e depois acelerados por um potencial escolhido por um segundo anodo. Os FEGs são melhores ao ter uma boa monocromaticidade (mesma energia), altos brilhos (densidade de corrente por unidade de ângulo solido) e boa coerência (mesma fase entre os elétrons). O canhão precisa trabalhar com um ultra alto vácuo (UHV), com pressões abaixo de ( $< 10^{-11} Pa$ ) para um melhor funcionamento. Os FEGs podem trabalhar em duas condições diferentes: frio e Schottky (ou *quen*ch). Uma fonte de emissão por efeito de campo frio usa uma ponta de tungstênio (monocristal) com uma extremidade afiada. Em comparação, um FEG quente possui uma ponta de tungstênio com um filme de ZrO de revestimento que aumenta a condutividade a altas temperaturas. Uma corrente é aplicada ao filamento FEG de Schottky para manter a ponta a uma temperatura de aproximadamente 1800 K enquanto que um FEG frio funciona à temperatura ambiente. O FEG frio proporciona um feixe mais brilhante com uma dispersão de menor energia, mas tem a desvantagem de se deformar devido à ionização dos gases residuais na coluna. Por conseguinte, uma FEG fria precisa de ser recozida inúmeras vezes, sofrendo rampas de temperatura na ponta para remover os

defeitos. Os FEG de Schottky são imunes a isto, uma vez que operam a uma temperatura elevada e os defeitos são eliminados ao longo do tempo, durante a operação.

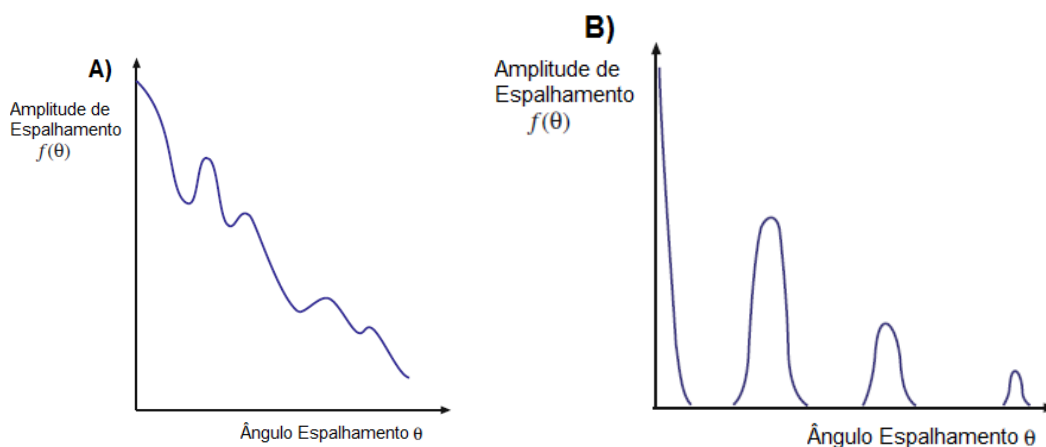
### 3.8 Difração de elétrons (ED)

A difração de elétrons é um fenômeno importante, que ocorre quando os elétrons sofrem o espalhamento da rede cristalina de uma amostra investigada por TEM. Antes de entrar em equações é importante dizer algumas diferenças entre difração de elétrons e de raios x:

1. Os elétrons são partículas com carga negativa ao contrario dos raios X que não possuem carga.
2. Os elétrons possuem um comprimento de onda muito menor que os raios x.
3. Os elétrons podem espalhar e difratar com maior eficiência que os raios x em amostras finas, devido às interações colombianas.
4. Devido às cargas, os elétrons podem ser direcionados e acelerados com velocidades (energias) variáveis até a amostra, aplicando-se uma determinada tensão.

Através da simetria e distanciamento dos *spots* de um padrão de difração é possível determinar o tamanho e a forma da célula unitária, bem como o espaçamento entre os planos cristalinos. Uma análise quantitativa de sua intensidade permite ainda calcular a distribuição, o número e o tipo dos átomos na amostra.

A figura 3.10 apresenta qualitativamente como o fator de espalhamento varia, em um arranjo de átomos, em função do ângulo de espalhamento para um material amorfo (A) e um cristalino (B). Na espécie cristalina, a intensidade do feixe difratado é máxima em alguns ângulos específicos devido ao espaçamento interplanar ser fixo e bem definido.



**Figura 3.10:** Variação de  $f(\theta)$  para uma amostra amorfa (A) e para uma amostra cristalina (B).

### 3.9 Difração cinemática

Em materiais cristalinos a interação entre elétrons incidentes e átomos ocorre em sítios atômicos específicos, devido à localização da nuvem eletrônica dos átomos. A probabilidade de espalhamento depende da estrutura cristalina e da distribuição espacial de elétrons no átomo [6]. Assim, quando os elétrons se propagam através de uma família de planos de rede, então eles são espalhados em algum ângulo (feixes dispersos / difratados) ou passam através da amostra ao longo de sua trajetória inicial (feixe direto). Entretanto, os elétrons que são difratados pela rede podem ser difratados novamente em outra direção. Se, durante o espalhamento, os elétrons não perdem sua energia, o processo é chamado espalhamento elástico, caso contrário ele é conhecido como espalhamento inelástico. O processo pode continuar de forma semelhante devido às fortes forças de Coulomb mesmo para amostras que têm apenas 10 nm de espessura. Este espalhamento múltiplo de feixes é conhecido como difração dinâmica enquanto um único evento de difração é denominado como difração cinemática. A condição de Bragg descreve a teoria da difração cinemática representada pela equação 3.5. Nesta seção apenas o espalhamento elástico é considerado. A lei de Bragg indica que a interferência construtiva entre os feixes espalhados ocorre quando a diferença de percurso entre duas ondas difratadas é um múltiplo integral do comprimento de onda, i.e.

$$2d\sin\theta_B = n\lambda \quad (3.5)$$

Onde  $d$  é o espaçamento interplanar de planos atômicos,  $\theta_B$  é o ângulo difratado,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos elétrons e  $n$  é um inteiro. Assim, a intensidade observada nos pontos brilhantes nos padrões de difração é o resultado da interferência construtiva dos feixes difratados que depende de das variáveis  $d$ ,  $\lambda$  e do ângulo de orientação do cristal em relação ao feixe de elétrons incidentes. Padrões de difração de elétrons em TEM podem ser entendidos e interpretados com o conceito de rede recíproca. A estrutura da rede recíproca está sempre relacionada com a rede real do material cristalino por uma transformada de Fourier. Para entender rapidamente a rede recíproca, poucos termos são discutidos aqui. Introduzimos a transferência de vetores de onda  $\mathbf{K}$ :

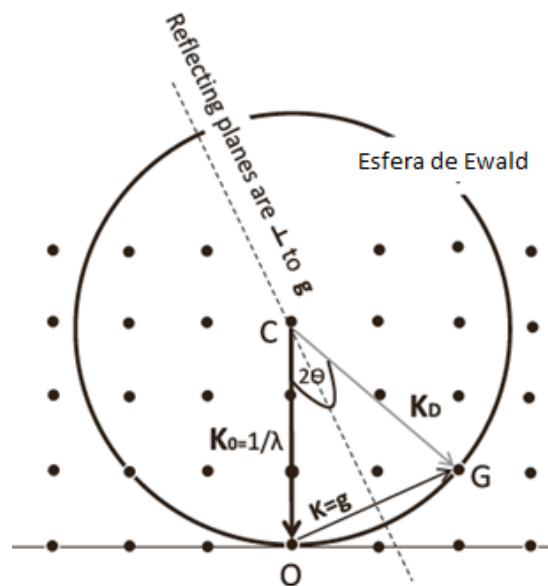
$$|\mathbf{K}| = \frac{2\sin\theta_B}{\lambda} \quad , \quad (3.6)$$

onde  $\mathbf{K}$  é a variação dos vetores de onda incidente e espalhado (ambos com módulo  $k$ ), por exemplo  $\mathbf{K}_D - \mathbf{K}_0$ , onde  $\mathbf{K}_0 = 1/\lambda$  é o vetor da onda incidente e  $\mathbf{K}_D$  é o vetor difratado; a direção é o mesmo da direção de propagação do respectivo feixe. Para um ângulo de difração  $\theta_B$  (*Ângulo de Bragg*) as ondas dos elétrons interferem construtivamente. Pode-se observar que o valor de  $\mathbf{K}$  pode tomar o valor  $1/d$  quando na lei de Bragg (equação 3.5) tomamos  $n = 1$  desta maneira a magnitude de  $\mathbf{K}$  teria o valor de  $K_B$ , por exemplo:

$$|\mathbf{K}_B| = \frac{1}{d} = g \quad (3.7)$$

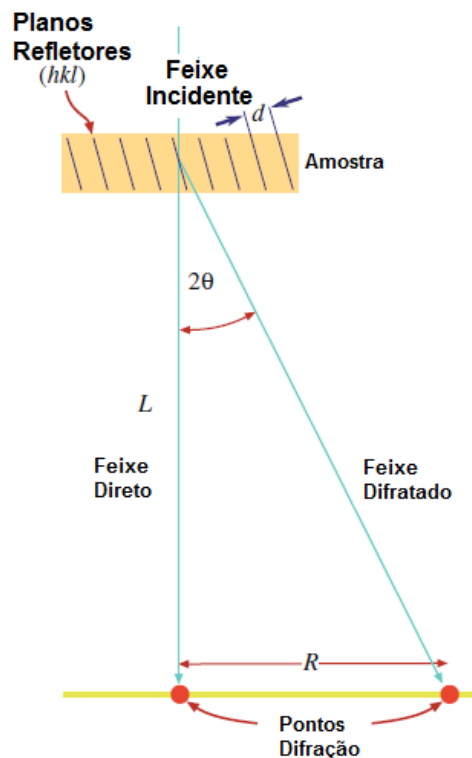
Onde  $g$  é o vetor da rede recíproca.

A lei de Bragg não é suficiente para relacionar o espaço real e recíproco, mas explica o processo de difração ao determinar em que condições os planos atômicos responsáveis pela difração possuem uma configuração especular em relação aos feixes de elétrons incidente e difratado. Portanto, os feixes difratados (pontos brilhantes observados nos padrões dos elétrons difratados) são muitas vezes chamados reflexões. O vetor  $g$  é chamado de vetor de rede recíproca ou vetor de difração, que é perpendicular aos planos da rede. Deve-se notar que, para amostras reais, cada ponto da rede recíproca está associado com uma linha de intensidade em espaço recíproco. Tais linhas ocorrem devido à espessura finita da amostra de TEM. A equação (3.7) pode ser usada para construir uma esfera com raio  $\frac{1}{\lambda}$  conhecida como a esfera de Ewald, empregada pela primeira vez por Ewald. A combinação do conceito de rede recíproca e a esfera de Ewald podem ser usadas para compreender a intensidade dos pontos de espalhamento construtivo, isto é, como varia com a inclinação da amostra e direção do feixe incidente de elétrons. Na Figura 3.11 pode se observar a esfera de Ewald com os vetores incidente e refletido.



**Figura 3.11:** A ilustração do padrão de espalhamento construtivo com o conceito de rede recíproca e esfera de Ewald. Os pontos de difração são originados quando a esfera de Ewald intercepta os pontos da rede recíproca na condição de Bragg;  $\mathbf{K}_D - \mathbf{K}_0 = \mathbf{g}$  onde vetor incidente,  $CO = \mathbf{K}_0$  e vetor difratado  $CG = \mathbf{K}_D$  terminam na esfera com comprimentos iguais ao raio da esfera,  $1/\lambda$ .  $O$  é a origem da rede recíproca e  $C$  o centro da esfera. Se o raio da esfera é da mesma grandeza que a distância entre os pontos recíprocos (como é o caso dos raios-X), então a esfera só pode cruzar alguns pontos específicos.

De acordo com a equação 3.5, o ângulo de espalhamento de Bragg está inversamente relacionado com a distância entre os planos de retículo. Isto significa que as reflexões de espaçamento interplanar com maior  $d$  parecem mais próximas do feixe direto e reflexões com menor  $d$  parecem mais longe, isto é, em ângulos maiores. A ampliação dos padrões de elétrons difratados é descrita por um termo chamado comprimento da câmera ( $L$ ). O  $d$  para cada reflexão de Bragg pode então ser encontrado pela relação simples,  $R \cdot d = L \cdot \lambda$ . Um esquema do caminho que toma o feixe incidente ao passar pela amostra cristalina é mostrado na figura 3.12. Aqui é possível observar os parâmetros  $R$  e  $L$ , onde  $R$  é a distância de reflexão a partir da mancha central,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de elétrons incidentes e  $L$  é o comprimento da câmera do microscópio.

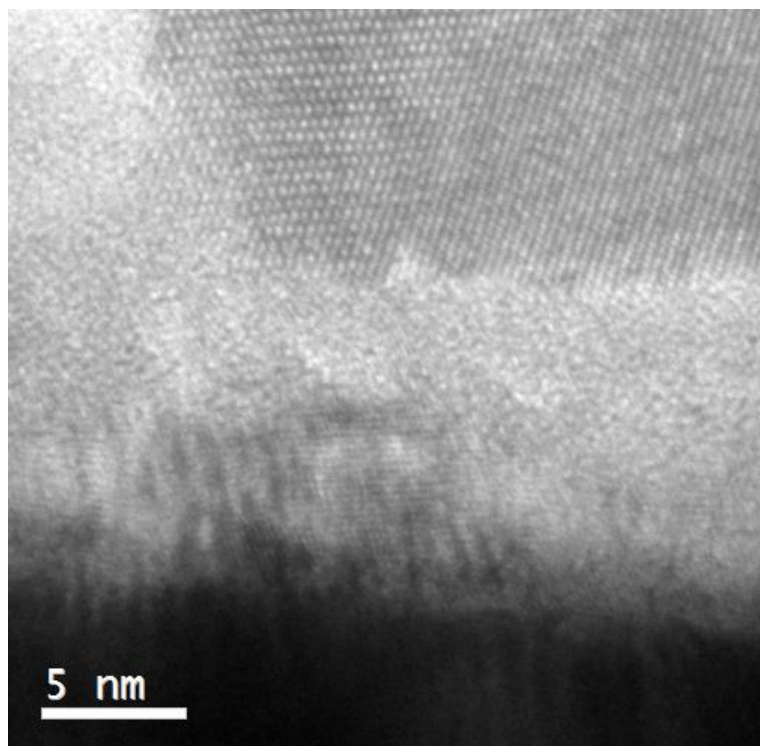


**Figura 3.12:** O esquema mostra o espaço  $R$  entre o feixe direto e o espalhamento máximo é relacionado com o comprimento da câmera  $L$ .

### 3.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) é uma designação para o TEM quando se requer a formação de imagens com resoluções espaciais da ordem de  $1 \text{ \AA}$ , podendo-se observar diretamente a rede cristalina do material. Estas imagens são formadas por fenômenos de interferência das funções de onda dos elétrons quando interagem com a rede cristalina do material. A Figura 3.13 mostra uma imagem de alta resolução de uma amostra usada neste trabalho. Nesta imagem, a estrutura cristalina do óxido de titânio do material é projetada em duas dimensões e reconhecida como o padrão de

interferência de máximos e mínimos, pontos claros e escuros, que representam cristalograficamente colunas atômicas e não átomos. Este tipo de imagem gera-se a partir de um contraste de fase da onda espalhada.



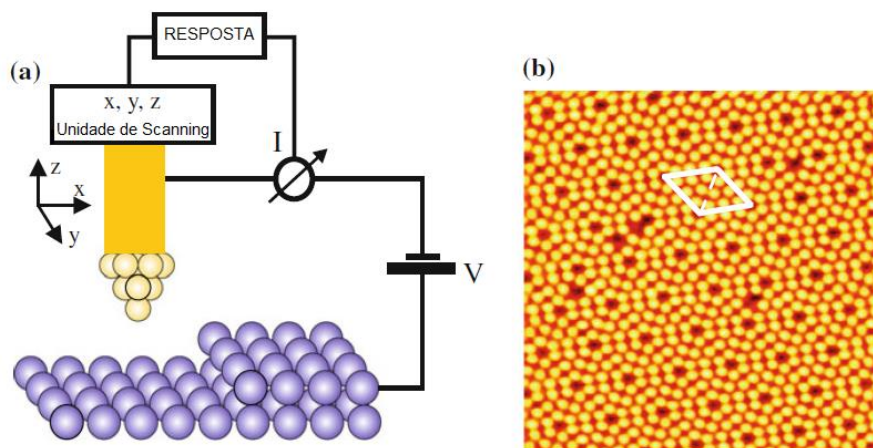
**Figura 3.13:** Imagem de alta resolução obtida no TEM-HR (Tecnai – G2-20) em um dispositivo de 40nm de óxido de titânio com uma camada de nanopartículas de óxido de estanho (eletroformado, ver discussão nos próximos capítulos).

O contraste de fase é o tipo de contraste observado em imagens de alta resolução; onde diferentes feixes difratados, com uma diferença de fase relativa entre eles, interferem de forma construtiva e destrutiva, formando um padrão de interferência, que seria propriamente a imagem de alta resolução.

### 3.11 Microscopia de varredura por tunelamento

O princípio da microscopia de varredura por tunelamento – Scanning Tunneling Microscopy, STM – é mover uma ponta metálica terminada em um átomo próximo a uma superfície de interesse. Nesta técnica é possível medir propriedades com uma resolução espacial na escala de nanômetros ou mesmo em escala atômica. O primeiro STM foi inventado em 1981/1982 por Binnig e Rohner, que receberam o prêmio nobel em física 1986 por esta invenção [7]. A característica mais notável deste tipo de microscópio é que ele fornece resolução em escala atômica no espaço real. A figura 3.16 (a) mostra esquematicamente um STM, com uma ponta fina de metal usada como sonda para interagir com a superfície. Uma tensão é aplicada entre a ponta e a amostra, que precisa ser condutora. A ponta é aproximada em direção á superfície da amostra ate que uma corrente elétrica da ordem de pA ou nA seja detectada. Esta

corrente de tunelamento pode ser detectada pouco antes que a ponta e a superfície estejam em contato físico, algo que acontece a uma distância da ordem de 0.5 a 1 nm. Como a corrente de tunelamento aumenta exponencialmente com a diminuição da distância ponta-amostra é possível controlar este parâmetro com um alto grau de precisão. Nestas condições uma alteração de 20% no valor pré-estabelecido da corrente de tunelamento equivale a mudanças de altura entre a ponta – amostra de somente 0,1 angstrom. Neste caso o atuador piezoelétricos associado à ponta atua na altura da mesma para manter a corrente no valor escolhido. Da mesma forma, ao longo de um mapeamento superficial nas direções x e y os mecanismos de realimentação ajustam constantemente a altura da ponta aproximando-a o distanciando-a da superfície para manter o valor da corrente de tunelamento constante. Se houver um degrau atômico na superfície, como aquele visto na Figura 3.14 (a), a corrente de tunelamento aumentara devido à menor distancia entre a ponta e a amostra e o circuito de realimentação retrainrá a ponta, gerando uma resposta topográfica a partir das condições do atuador piezoelétrico z. O sinal de realimentação (altura da ponta) em função da posição lateral resulta num mapa (ou imagem) que corresponde frequentemente à topografia da superfície da amostra para um material homogêneo (uma liga ou mistura de materiais com diferentes condutividades exibiria alturas com artefatos em uma imagem de STM).



**Figura 3.14:** (a) Esquematisa o funcionamento de um microscópio por força de tunelamento (STM) (b) Imagem de STM da superfície de uma amostra de Si (111). Átomos são mostrados como pontos amarelos e defeitos podem ser também observados.[8]

A figura 3.14 (b) mostra uma imagem atômica resolvida de uma superfície de Si (111). Os átomos de silício são observados como pontos amarelos. A junção eletrônica de tunelamento (ponta-gap-amostra) pode ser abordada em diferentes aproximações. Aqui consideraremos uma aproximação unidimensional simples para os elétrons que tunelam, permitindo entender a dependência exponencial da corrente de tunelamento com a distância ponta-amostra. Na mecânica quântica, os elétrons em um sólido são descritos por uma função de onda  $\psi(r)$ , expressa pela equação 3.8. Na aproximação de elétron livre a função de onda

com energia  $E$  é uma função oscilante. A equação de Schrödinger possui solução da função de onda na forma

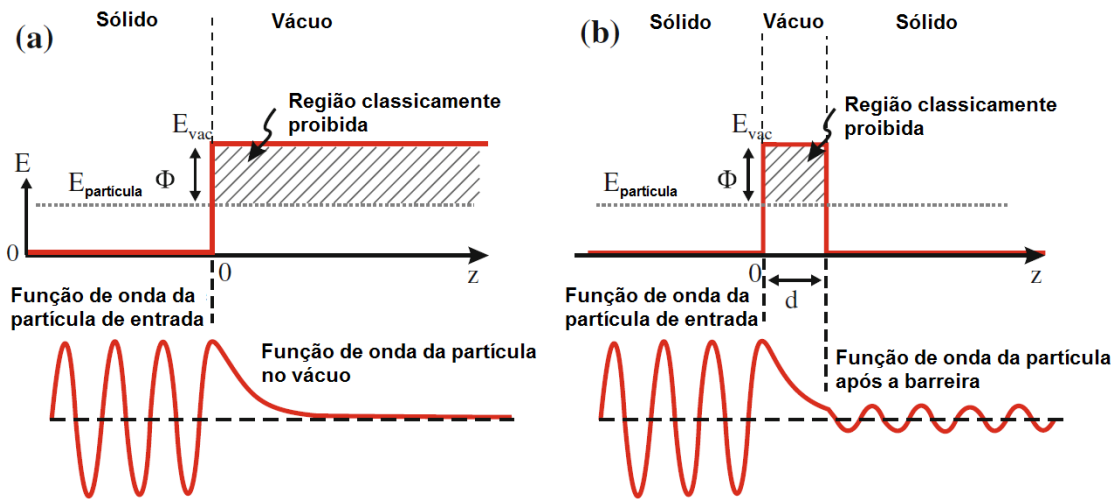
$$\psi(r) \propto e^{\pm ikz}, k = \sqrt{\frac{2m_e E}{\hbar^2}} \quad (3.8)$$

Visualizar uma função de onda em mecânica quântica é uma tarefa complexa. Por este motivo, recorreremos às representações apenas da parte real ou da parte imaginária como pode ser visto na figura 3.15. A aparência senoidal da parte real ou imaginária da função de onda não é motivo para esquecer que o valor absoluto  $|\psi(z)|^2$  da função de onda  $e^{ikz}$  possui um valor constante para um  $z$  fixo. Por outro lado, consideraremos os elétrons em um sólido com energia mais alta com relação ao nível de Fermi  $E_F$  e chamaremos a esta energia de energia da partícula  $E = E_{\text{partícula}}$ . A energia destes elétrons é menor do que a energia de elétrons livres (energia de vácuo). Esta diferença de energia é mais ou menos a energia dos elétrons dentro do sólido. Se a energia de Fermi fosse maior do que a energia de transição para o contínuo (vácuo ou ar), os elétrons vazariam do sólido para o meio externo. A energia mínima necessária para remover um elétron de um sólido é chamada função de trabalho  $\Phi$ , que é representada graficamente na figura 3.15. Assim, numa superfície há uma barreira (função de trabalho) impedindo os elétrons de sair do sólido para o nível de vácuo  $E_{\text{vac}}$ . Na mecânica clássica, as partículas não podem penetrar numa barreira que é mais alta do que sua energia. No entanto, na mecânica quântica as partículas podem penetrar em uma região com uma barreira superior à sua energia. A representação matemática destas partículas é uma solução da equação de Schrödinger em onde a função de onda possui um decaimento exponencial dentro da barreira (no vácuo)  $\psi(z) = \psi(0)e^{-\kappa z}$  (Fig.3.15 a). A probabilidade de uma partícula de estar numa posição  $z$  dentro da barreira é aproximadamente proporcional a  $|\psi(z)|^2$ .

$$|\psi(z)|^2 = |\psi(0)|^2 e^{-2\kappa z}, \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m_e \Phi}{\hbar^2}} \quad (3.9)$$

Se após de certa distância  $d$ , o vácuo for substituído por outro sólido, teremos uma configuração de um modelo unidimensional de uma junção de tunelamento (eletrodo – gap – eletrodo). Um diagrama de potencial de uma barreira de tunelamento é visto na Figura 3.15 (b). Pode-se observar também que a partícula possui uma probabilidade finita de passar a barreira de vácuo e ter uma solução do tipo função de onda oscilante. No modelo de barreira quadrada a altura da barreira  $\Phi = E_{\text{vac}} - E_F$  e comprimento  $d$  é considerado. No decurso da solução do problema de barreira de potencial, o coeficiente de transmissão para a função de onda pode ser calculado [7]. A probabilidade de um elétron ser observado no lado direito da barreira, é proporcional ao quadrado absoluto da função de onda no final da barreira  $|\psi(d)|^2$ . O coeficiente de transmissão  $T$  é então dado por:

$$T = \frac{|\psi(d)|^2}{|\psi(0)|^2} \approx e^{-2\kappa d} \quad . \quad (3.10)$$



**Figura 3.15** (a) O gráfico acima mostra o diagrama de potencial com uma barreira de altura  $\Phi$  e a energia de um elétron  $E_{particula} = E_F$ . A gráfica inferior mostra a parte real da função de onda de elétrons com um decaimento exponencial da função de onda na região do vácuo. (b) O gráfico superior mostra o potencial para uma configuração de sólido - vácuo - sólido. A gráfica inferior mostra a função de onda dos elétrons antes da barreira, decaindo exponencialmente dentro da barreira e novamente oscilante após a passagem pela barreira. [9]

As principais características deste coeficiente são: o decaimento exponencial do coeficiente de transmissão devido à distância  $d$  da ponta-amostra e também a diminuição exponencial da raiz quadrada da função trabalho. Podemos avaliar a equação 3.9 usando a massa de elétron livre  $m_e$  e um valor típico para a função trabalho ( $\phi = 4.5\text{eV}$ ), e  $2\kappa$  com valor da ordem de  $20\text{nm}^{-1}$ . Com estes valores uma variação na espessura da barreira de  $0.1\text{nm}$  resulta em diferença no fator de transmissão da ordem de  $\sim 10$ . Desta forma a corrente de tunelamento aumenta uma ordem de grandeza se a ponta se aproxima de  $1\text{angstrom}$  da amostra. Esta sensibilidade entre distancia da ponta-amostra é o que permite a resolução vertical extremadamente alta no STM, que comumente atinge o limiar de picômetros.

### 3.12 REFERÊNCIAS – CAPÍTULO 3

[1] Eaton P. West P. "Atomic Force Microscopy", Published in the United States by Oxford University Press Inc., New York.

[2] Keysing Technologies, "Acesso 24 Oct 2016"

<http://www.keysight.com/main/editorial.jspx?ckey=1774141&lc=eng&cc=US>,

[3] Concept Scientific Instruments (CSI) "ACESSO 24OCT 2016"

<http://www.csinstruments.eu/conductive-afm-mode/>.

[4] Williams D.B. and Carter C.B, The Transmission Electron Microscope: A textbook for materials Science. 2009, Springer.

[5] Reimer, L. and Kohl H, Transmission Electron Microscopy: Theory of electron Diffraction, Springer Berlin/Heidelberg. P. 270-325 (2008).

[6] Kittel, C., Reciprocal Lattice. Introduction to Solid State Physics. 1996, Johns Willey & Sons: Brisbane, Toronto, Singapore. p. 26.

[7] Neves B., Vilela J. and Andrade M., "Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução", Cerâmica vol.44 n.290 São Paulo Nov./Dec. 1998

[8] Bert Voigtländer "Scanning Probe Microscopy", ISSN 2197-7127 (electronic) NanoScience and Technology

[9] Simons Ben "Part II: Advanced Quantum Mechanics - course webpage"  
<http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~bds10/aqp.html> (Acesso Março 2017)

## Capitulo 4

# Alterando o chaveamento resistivo de dispositivos de óxido de Titânio com nanopartículas de SnO<sub>2</sub>

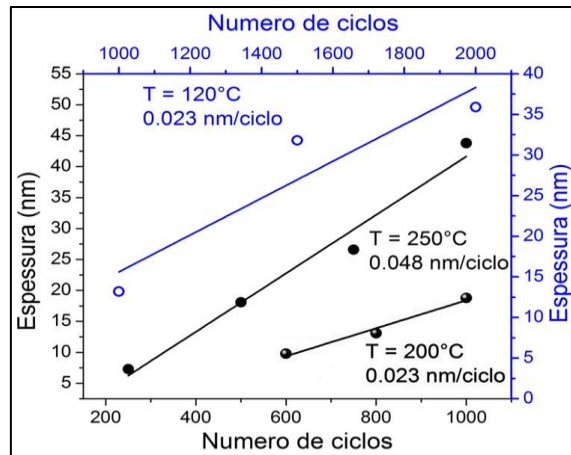
---

## 4.1 Processo de fabricação da amostra Ti/ NPs-SnO<sub>2</sub>+TiO<sub>2</sub> /Au

Neste capítulo explicaremos brevemente o processo de fabricação dos dispositivos de chaveamento resistivo de óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) com e sem nanopartículas (NPs) de óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>). Também serão discutidas algumas propriedades elétricas baseadas nos mecanismos de condução eletrônica que acontecem ao longo do processo de formação do filamento condutivo e posteriormente ao controle dos estados resistivos. Análises das alterações morfológicas por microscopia eletrônica de transmissão indicam que o dispositivo de chaveamento resistivo teve seu estado modificado, provendo informações esclarecedoras a respeito do processo de formação dos estados resistivos ON e OFF.

## 4.2 Deposição de óxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>) por ALD

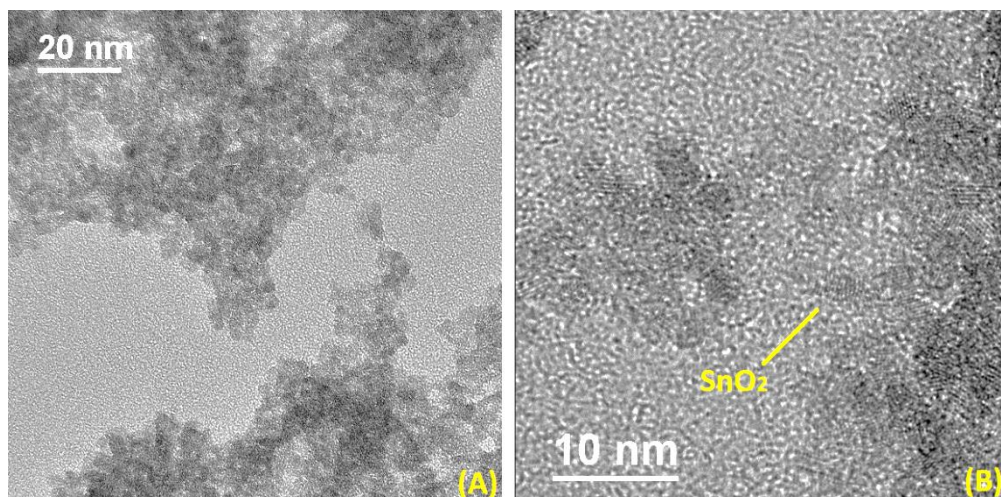
O óxido de titânio depositado nas amostras do nosso trabalho foi crescido pela técnica de ALD, descrita anteriormente no capítulo 3. O filme de óxido obtido por esta técnica (nas temperaturas de crescimento utilizadas) é amorfo, fato que gera bons contrastes de imagem de microscopia quando fases cristalinas com diferentes estados de oxidação são formadas. Na forma em que é obtido, o TiO<sub>2</sub> possui uma pré-disposição a doar e aceitar íons de oxigênio, assumindo configurações meta-estáveis úteis à condução eletrônica com estados distintos, de baixa e alta condutividade, nos quais estamos interessados. Para este trabalho os dispositivos estudados utilizaram filmes de 40nm de óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>). Na Figura 4.1 mostramos um gráfico da calibração do rendimento do processo de deposição ALD de TiO<sub>2</sub>. Para nossas amostras utilizamos 1200 ciclos de reação, efetuados a uma temperatura do reator de 220°C, com tempo de purga (entre pulsos) de 10 segundos e duração de 0.04 s para o pulso de TTIP (isopropóxido de Ti) e 0.015s para o pulso de H<sub>2</sub>O. O resultado deste procedimento é a produção de filmes amorfos de TiO<sub>2</sub> com 40nm de espessura (rendimento de 0,033 nm/ciclo). A deposição acontece para todo o substrato exposto, recobrando o primeiro eletrodo e as áreas expostas da superfície com a mesma espessura.



**Figura 4.1:** Calibração do rendimento de deposição de  $\text{TiO}_2$  para diversas temperaturas do reator. Os rendimentos, expressos em espessura/ciclo são vistos na figura. Utilizamos aqui a temperatura de  $220^\circ\text{C}$  ( $0,033 \text{ nm/ciclo}$ ), com rendimento intermediário entre as curvas de  $200^\circ\text{C}$  e  $250^\circ\text{C}$ . Temperaturas acima de  $220^\circ\text{C}$  levam à formação de um filme policristalino de  $\text{TiO}_2$  com dominância da fase Rutilo.

### 4.3 Síntese das Nanopartículas de $\text{SnO}_2$ - via úmida

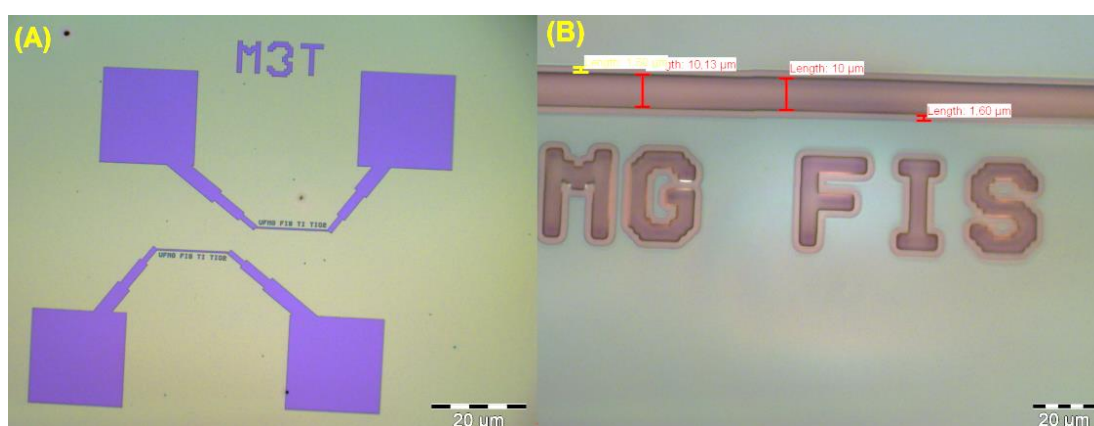
As NPs de  $\text{SnO}_2$  foram sintetizadas por rota química usando  $0,282\text{g}$  de Tin(II) chloride dihydrate 98% ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) em  $50\text{ml}$  de álcool etílico, acrescidos de  $1\text{ml}$  de  $\text{H}_2\text{O}$  e 3 gotas de Igepal (surfactante). A solução foi então deixada em agitação magnética por 24 horas e depois secada e lavada com água DI. O tamanho das NPs foi então medido pela técnica de microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) Figura 4.2.



**Figura 4.2:** Imagem TEM em alta resolução das NPs- $\text{SnO}_2$ . (A) Mostra aglomeração das nanopartículas, (B) Evidencia os tamanhos das nanopartículas entre 2-4nm.

## 4.4 Fotolitografia

Explicamos no capítulo 3 os processos pelos quais foi possível superar dificuldades técnicas relativas às trilhas metálicas para se obter um dispositivo de chaveamento resistivo. Nosso procedimento de maior sucesso para a formação de dispositivos funcionais, utilizados aqui, pode ser resumido nos seguintes passos. Inicialmente realizamos uma limpeza ao substrato de Si (com camada de 300nm de SiO<sub>2</sub> altamente resistivo na superfície e tamanho médio de 10 mm x 10 mm) pela imersão em três diferentes solventes, utilizados na sequência: (i) tricloroetileno por 10 minutos, seguido de secagem com N<sub>2</sub>; acetona por 10 minutos, com secagem por N<sub>2</sub>; e álcool isopropílico por 10 minutos, com secagem por N<sub>2</sub>. Após esta limpeza utilizamos os fotoresistes LOR 5B e S1813 (Micro Positive Photoresist, Rohm and Hass Electronic Materials®), para definir as trilhas dos contatos elétricos, eliminando bordas altas nas beiras do dispositivo (ver cap. 3). As velocidades para deposição dos fotoresiste foi de 1000 rpm por um tempo de 5 segundos (LOR 5B) e depois de 6000 rpm por um tempo de 45 segundos (S1813). Após a deposição do primeiro fotoresiste a amostra é aquecida a uma temperatura de 180°C por um tempo de 5min. Após a deposição do S1813 (segundo fotoresiste) a amostra é novamente aquecida a uma temperatura de 90°C por 1min. O passo seguinte é sensibilizar o polímero, iluminando-o com luz ultravioleta somente nas regiões onde se deseja removê-lo, para depois depositar o metal. Para esta etapa foi utilizada a *laser-writer* (capaz de escrever padrões diretamente em áreas menores), que usa um laser de ultravioleta que incide sobre o foto-resiste diretamente, realizando os padrões desejados (pré-desenhados em software próprio). O limite de resolução deste equipamento é de cerca de 1µm. Após a exposição ao laser a amostra é imersa em revelador MF321 por cerca de 50s a 60s (e não deve ser movimentada durante este tempo, para melhores resultados).



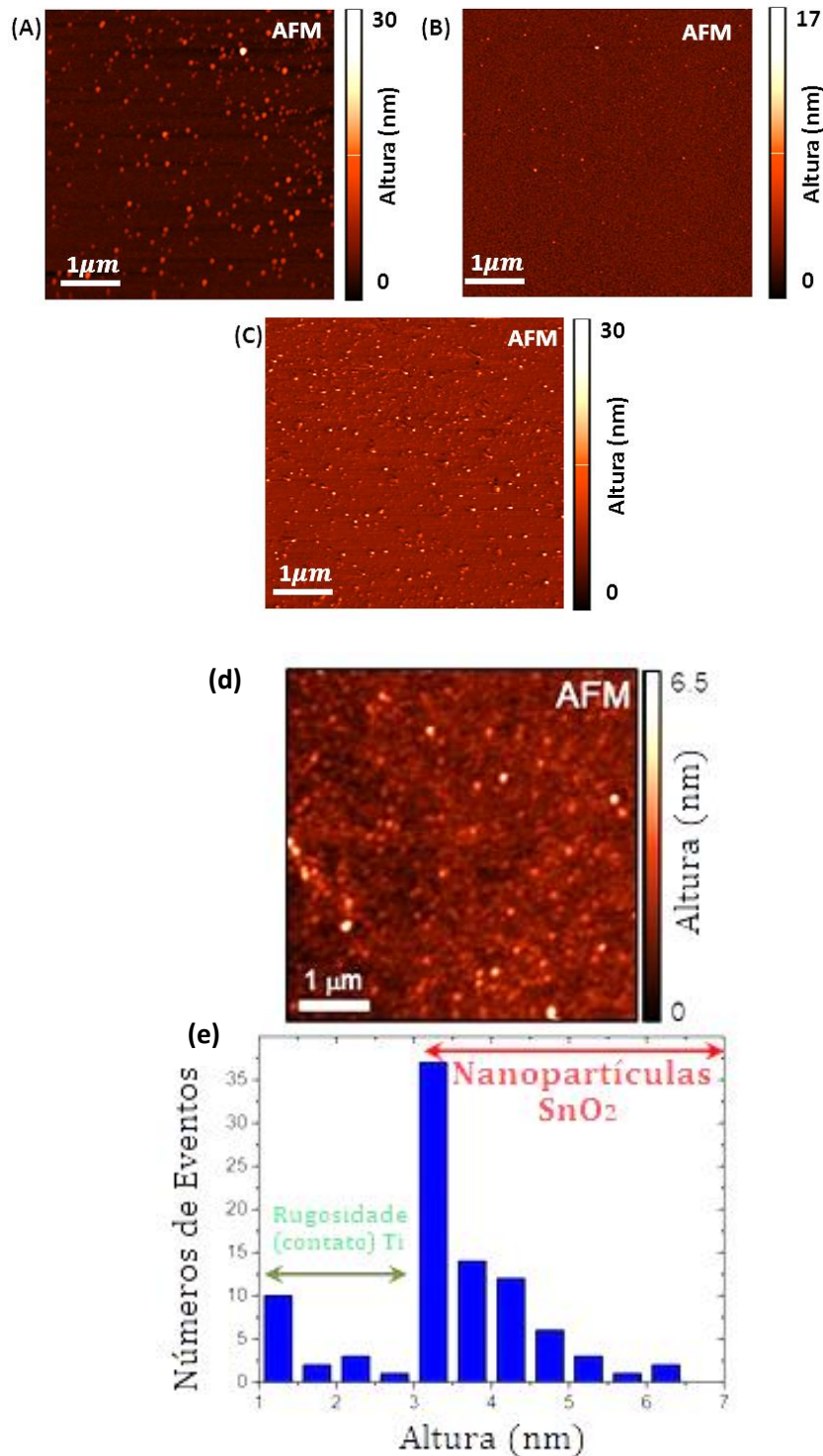
**Figura 4.3:** (A) primeira revelação do processo de fotolitografia, definindo contatos antes da deposição de TiO<sub>2</sub>. (B) uma magnificação da imagem anterior, onde é possível observar a diferença de contraste devido ao fotoresiste LOR.

Em seguida a amostra é lavada em água DI (para remover o revelador) e sua morfologia da superfície após esta etapa é vista na Figura 4.3(A). Pode-se visualizar os contatos com uma área de  $250\ \mu\text{m} \times 250\ \mu\text{m}$ . Por outro lado, a Figura 4.3(B), mostra uma imagem de microscopia ótica, onde é possível observar o contraste entre os dois polímeros. A largura visual destes contrastes tem de permanecer inferior a  $2\ \mu\text{m}$ , evitando deformações morfológicas que possam estragar o dispositivo.

Após a revelação, depositamos via evaporação térmica uma camada do primeiro eletrodo com uma espessura de 40nm Titânio (Ti). O próximo passo é a remoção do polímero (Lift-off), que protege a superfície do substrato onde não se deposita o metal. Para isso, a amostra é imersa por duas vezes durante 30min a  $80\ ^\circ\text{C}$  no solvente PG. Após retirar a amostra do removedor, ela é lavada em água DI.

## 4.5 Deposição das Nanopartículas de $\text{SnO}_2$

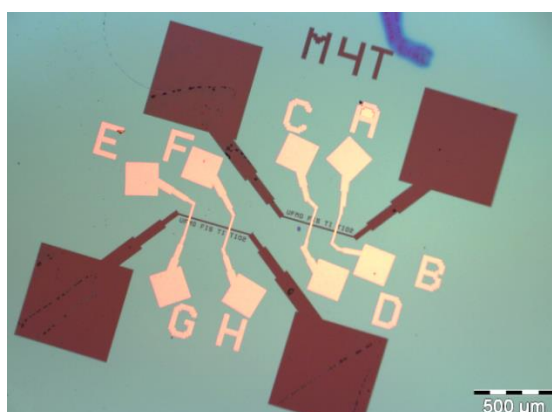
Para os dispositivos fabricados com nanopartículas o passo posterior à formação do contato inferior (“BOTTOM”) é a deposição de nanopartículas de óxido de estanho (NPs- $\text{SnO}_2$ ). Elas são depositadas através de um equipamento de *spin coating*. Inicialmente as nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  encontram-se suspensas em água deionizada (DI) com um alto grau de concentração. Desta solução oriunda da síntese retira-se 2ml, que são colocados em 50ml de água DI (para simples diluição). Duas maneiras distintas de deposição das NPs foram testadas, a partir da solução diluída: i) sem ultrassom e ii) com ultrassom. As figuras 4.4 (A) e (B) mostram imagens topográficas de AFM das NPs- $\text{SnO}_2$  depositadas sem realizar ultrassom e após de 5h e 24 h respectivamente, pode se observar que o tamanho e a densidade das NPs sofrem uma diminuição próxima a 50% após o uso do ultra-som. Entretanto, a figura 4.4 (A) possui uma partícula aproximadamente de 30nm, que tem dimensões que prejudicam nosso dispositivo (será coberta com 40nm de filme de  $\text{TiO}_2$ ). Melhores resultados foram obtidos realizando outra deposição das NPs, após ultra-sonificação de 10min e repouso da solução diluída por 5h e 24h antes da deposição na superfície do titânio. A figura 4.4 (c) mostra uma imagem topográfica (AFM) das NPs que foram ultra-sonificadas e deixadas por 5h em repouso. Nesta imagem pode-se observar uma melhor distribuição de tamanhos (mas ainda com tamanhos da ordem de dezenas de nm, podendo modificar consideravelmente as propriedades elétricas de nosso dispositivo padrão). A figura 4.4 (D) (24 hrs de repouso da solução) mostra tamanhos de partículas menores que 10 nm e uma melhoria adicional na distribuição de tamanhos, tendo sido utilizada para os dispositivos finais. Nestas condições não foi possível observar a formação de clusters de nanopartículas.



**Figura 4.4:** (a), (b) e (c) e (d) Medidas topográficas realizadas por microscopia por força atômica (AFM) na superfície do titânio após da deposição das nanopartículas de óxido de estanho (NPs $\text{SnO}_2$ ). Os pontos claros são NPs, obtidas após diferentes tempos de espera da solução diluída e após uma sonificação. (e) Histograma de altura normalizado da superfície de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  para uma amostra com densidade de 80 NP/ $\mu\text{m}^2$ . O lado esquerdo do histograma é relacionado à rugosidade do Ti, no entanto o lado direito mostra os tamanhos das NPs.

## 4.6 Dispositivo de chaveamento resistivo de óxido de titânio com NP

Após de definir os materiais e método para preparar o dispositivo podemos agora apresentar o processo de formação e resposta do dispositivo final. Após o primeiro passo, em que realizamos litografia para depositar o metal do contato inferior e depositamos as NPs-SnO<sub>2</sub>, avalia-se por microscopia de força atômica a densidade de NPs. Posteriormente realiza-se a segunda litografia para depositar 40nm de Au do contato superior, construindo o dispositivo final. A figura 4.5 mostra vários dispositivos terminados e prontos para realizar as caracterizações elétricas e morfológicas.

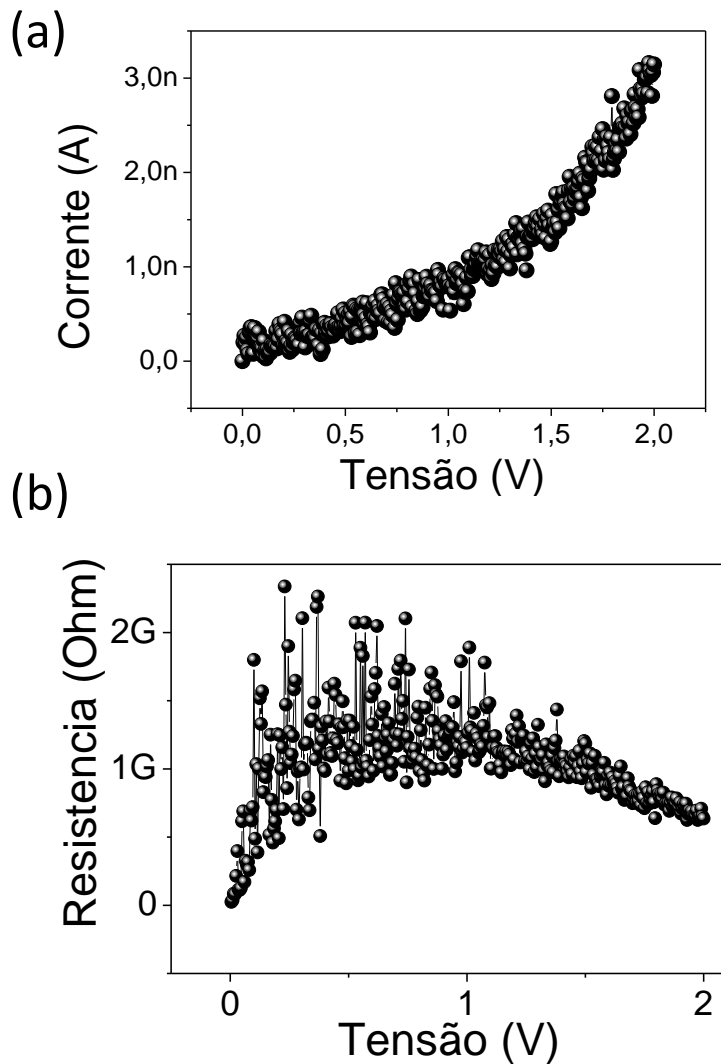


**Figura 4.5:** Imagem de microscopia óptica dos dispositivos fabricados na sala limpa da UFMG. O tamanho do PAD do Ti/TiO<sub>2</sub> (contato inferior) é de 500 x 500 μm<sup>2</sup>; o PAD de Au tem dimensões de 100 x 100 μm<sup>2</sup>.

## 4.7 Caracterizações elétricas

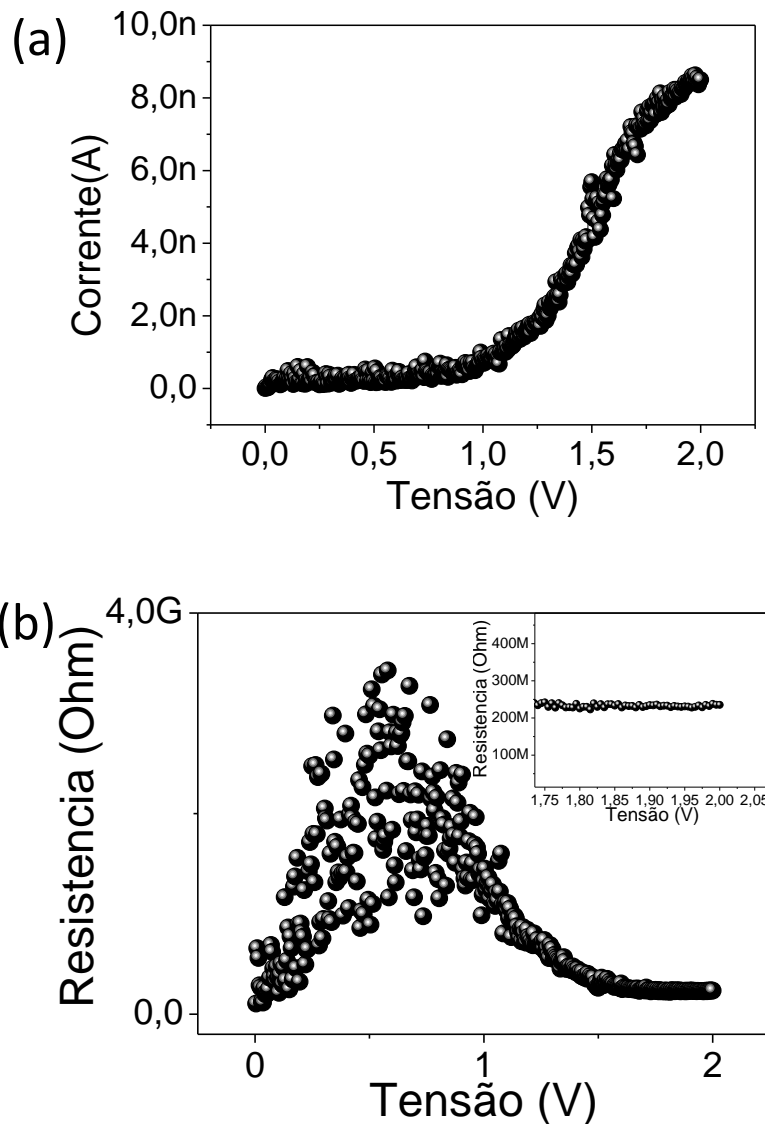
### 4.7.1 Resistências Iniciais dos dispositivos

Como foi dito no capítulo 2 o dispositivo de chaveamento resistivo precisa de uma inicialização prévia antes de realizar o controle/troca dos estados resistivos. Porém, antes da eletroformação dos dispositivos realizamos caracterizações elétricas para tensões mais baixas, com o intuito de observar as resistências iniciais destes dispositivos de chaveamentos resistivos com e sem NPsSnO<sub>2</sub>. A figura 4.6(a) mostra valores de corrente do dispositivo nas faixas dos nano-ampers nos primeiros 2V, isto significa que o dispositivo possui uma resistência de poucos GΩ. No entanto, o valor desta resistência seguirá em queda até que o processo de eletro-formação total seja realizado.



**Figura 4.6:** Observasse medidas elétricas do dispositivo de  $\text{TiO}_2$  sem NP (a) pode se ver que a corrente aumenta à medida que o voltagem aumenta gradualmente (b) pode se observar que o gráfico de resistência vs tensão possuem uma inclinação positiva até o primeiro 1V após disto a inclinação segue em negativo até formar o filamento condutivo.

Por outro lado, a figura 4.7(a) mostra medidas elétricas dos dispositivos de chaveamento resistivo com nanoparticulas onde se pode observar que a corrente atinge o valor de 8nA em 2V (uma diferença evidente em relação aos dispositivos sem NP). A figura 4.7(c), por sua vez, mostra valores de resistências maiores ao medidos nos dispositivos sem NP na faixa de 0V a 0,5V. No entanto observasse resistências menores aproximadamente aos 0,2G $\Omega$  em 2V, uma possível explicação para este fenômeno pode estar na quantidade de defeitos inseridos no sistema ao se utilizar NPs no dispositivo.



**Figura 4.7:** Medidas elétricas representativas dos dispositivos de  $\text{TiO}_2$  com  $\text{NPsSnO}_2$  são mostrados (a) Os dispositivos de  $\text{TiO}_2$  com NP manifestam uma razão de cambio maior aos vistos nos dispositivos sem NP, chegando a  $8\text{nA}$  em  $2\text{V}$  (b) mostrasse uma gráfica de resistência vs tensão possuindo uma mesma tendência que os dispositivos sem NPs no entanto, observasse picos máximos maiores e uma queda maior na resistência chegando aos  $0,2\text{ G}\Omega$ .

#### 4.7.2 Resposta elétrica durante a formação do filamento condutivo e efeitos da densidade de nanopartículas

Como foi explicado anteriormente o dispositivo de RS, precisa passar por um processo de eletroformação (crescimento do filamento condutivo) para que seja possível realizar o controle dos estados resistivos (ON e OFF). Com o intuito de estudar possíveis mecanismos de condução que poderiam estar acontecendo no processo RS foram realizadas várias eletroformações, alterando-se o passo da tensão, como visto

na tabela 4.2. Por outro lado, a tensão de formação é descrita como o instante na qual a intensidade de corrente elétrica sofre um aumento repentino, passando de  $\mu\text{A}$  a  $\text{mA}$  e podendo superar a corrente limitante imposta no script de aquisição de dados. As tensões de formação, apesar de não serem as mesmas, possuem a mesma ordem de grandeza para a mesma configuração do dispositivo RS, como pode ser observado na tabela 4.2. Por exemplo, com um passo de tensão de  $1\text{mV}$  observa-se uma tensão de formação menor do que para um passo de tensão de  $10\text{mV}$ . Algumas semelhanças mais pronunciadas são observadas nos valores de resistência final com a qual o dispositivo termina o processo de electroformação (alguns  $\text{K}\Omega$ ).

A figura 4.8 mostra a evolução do gráfico  $I \times V$  deste processo em escala logarítmica para dispositivos de RS com e sem NPs- $\text{SnO}_2$ . Os gráficos mostram, além das mudanças em baixa tensão, o aparecimento de um mecanismo de condução de Fowler Nordheim para o sistema com a presença de NPs- $\text{SnO}_2$ . Neste processo de electroformação os dispositivos foram submetidos a incrementos pequenos e graduais de tensão ( $\text{mV}$ ) para poder ter uma melhor exatidão do valor da tensão de formação. O programa inicial possui um valor inicial de  $0\text{V}$  e um valor final de  $20\text{V}$  com um passo de tensão de  $5\text{mV}$  e também pode ser imposto uma corrente limitante que ajudara a proteger o dispositivo caso alguma descarga elétrica inesperada possa modificar irreversivelmente o processo de RS.

**Tabela 4.1:** Valores de tensão de formação e resistência final para alguns dispositivos em função do passo de tensão utilizado.

Probe Station		
TiO <sub>2</sub> 40nm		
Passo	V <sub>formação</sub>	Resistência Final
1mV	4,62V	3,5K $\Omega$
1mV	5,1V	4,2K $\Omega$
5mV	6,18V	3,4K $\Omega$
5mV	6,18V	3,4K $\Omega$
10mV	6,96V	1,2K $\Omega$
10mV	6,52V	3K $\Omega$
10mV	6,56V	6,56K $\Omega$

As figuras 4.8 (a) e (b) referem-se aos dispositivos RS sem e com nanopartículas (Densidade foi de  $80\text{NPs } \mu\text{m}^{-2}$ ), respectivamente. Observa-se nos dois casos comportamentos compatíveis com diferentes leis de potência à medida que incrementamos a tensão. Os números (indicadores) dispostos ao longo do gráfico  $I \times V$

representam diferentes mecanismos de condução eletrônica que acontecem durante o processo de eletroformação. Estes mecanismos foram revistos pelos autores [1-3] e será discutida para facilitar o entendimento do transporte eletrônico que ocorre no dispositivo de RS. A figura 4.8 (c) mostra o intervalo de campo elétrico que manifestou o dispositivo ao entrar no regimen de Fowler- Nordheim (numeração 5), é possível observar que este intervalo vai em aumento a medida que é colocada uma densidade maior das NPSnO<sub>2</sub> dentro do dispositivo, esta correlação poderia sugerir 2 hipóteses :

1.- Ao aumentar a densidade das NPSnO<sub>2</sub> no dispositivo dificultaria a formação do filamento conductivo, isto poderia acontecer pelo aumento da barreira física no dispositivo

2.- As NPSnO<sub>2</sub> ao ser quimicamente mais estável termodinamicamente (Cristalinidad), a formação do filamento condutivo procurará percolar entre elas para atingir o eletrodo bottom e de esta maneira chavear o dispositivo.

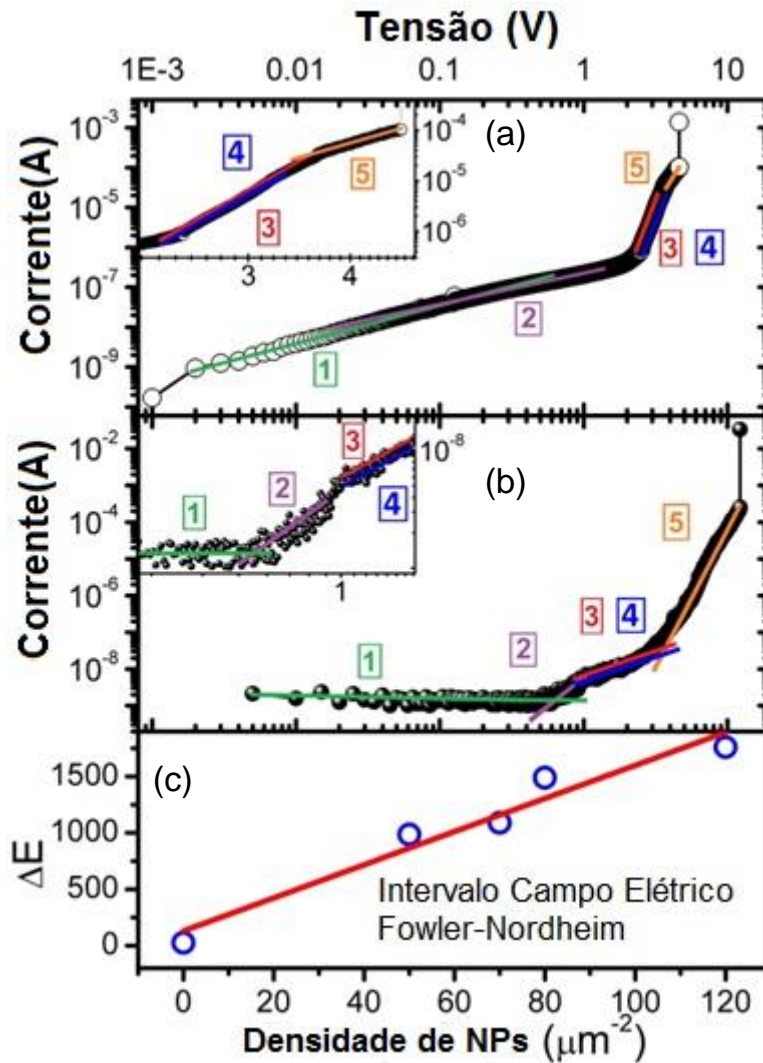
As figuras 4.9 (a) – (e) esboça as bandas de condução dos dispositivos RS e o principal mecanismo de condução eletrônica identificado em nossos resultados. O regime de baixa tensão será o primeiro a ser descrito no processo de eletroformação. Em dispositivos de TiO<sub>2</sub> sem nanopartículas um regime de condução ôhmica é dominante até os 0,3V, sendo este mesmo mecanismo de condução observado inicialmente no dispositivo de TiO<sub>2</sub> com NPs-SnO<sub>2</sub>. Neste intervalo de tensão representado pelo número (1) da figura 4.8 (a), (b) e representado na figura 4.9 (a) mostra como a intensidade de corrente é linearmente proporcionalmente à tensão aplicada. Aqui existe um número pequeno de elétrons móveis, que foram geradas devido a efeitos térmicos devido à temperatura ambiente [4]. Faixas de tensão assinaladas com o número (2) da figura 4.8 (a), (b) e representado na figura 4.9 (b) indicam regimes onde predomina o mecanismo de condução por *Hopping*, onde os elétrons estão tunelando entre armadilhas (defeitos) adjacentes presentes no óxido de titânio. Este regime limita-se ao intervalo de 0,3 V a 2,1 V para o dispositivo de TiO<sub>2</sub> puro e entre 0,3 V e 1,0 V para o dispositivo com NPs. Este resultado poderia ser influenciado pela distribuição dos tamanhos das NPs (ver dados de AFM e imagens de TEM) e pela diminuição da densidade de armadilhas no óxido de titânio. Esta suposição é sustentada pela análise da densidade de corrente (J), dada pela equação 4.1.

$$J = qanv \exp \left[ \frac{qaE}{kT} - \frac{U}{kT} \right] \quad (4.1)$$

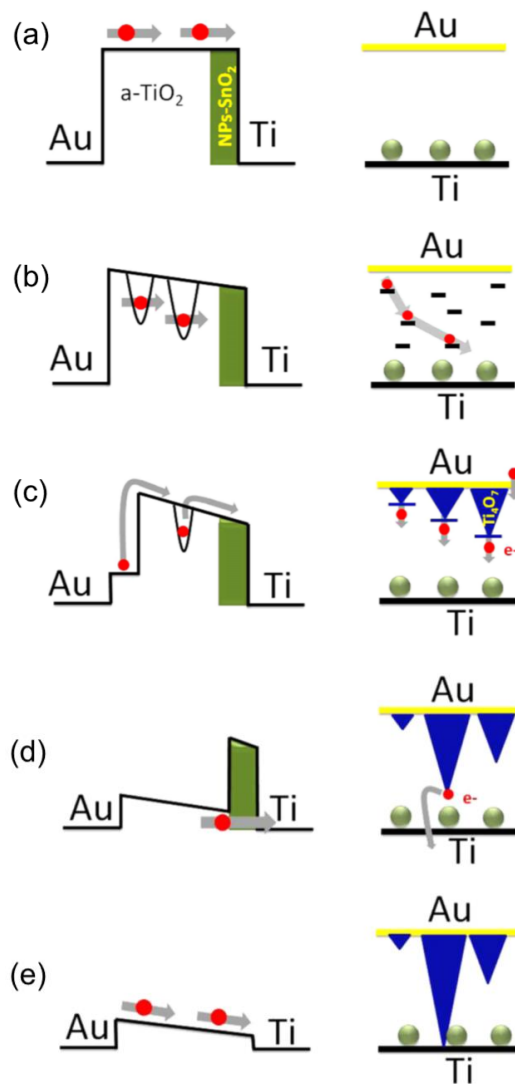
Nesta equação  $q$  é a carga do elétron,  $a$  é a distância de hopping (espaço entre as armadilhas),  $n$  é a concentração de elétrons na banda de condução,  $v$  é a frequência média de vibrações térmicas dos elétrons situados nas armadilhas,  $E$  é o campo elétrico aplicado,  $T$  é a temperatura absoluta,  $k$  é a constante de boltzmann's, e  $U$  é a energia de ativação para pular a barreira entre uma armadilha e outra. De acordo com a equação 4.1, o valor de  $\frac{qa}{kT}$  pode ser extraído pela inclinação da parte linear de  $\ln(J)$  versus  $E$  (idealmente para um conjunto de temperaturas). Desta maneira pode-

se estimar a distância  $a = 1 \pm 0.1 \text{ nm}$  para o caso do dispositivos de  $\text{TiO}_2$  sem NPs e  $a = 8 \pm 0.1 \text{ nm}$  para dispositivos com NPs- $\text{SnO}_2$  [5].

Outra lei de potência é encontrada no intervalo de tensão entre 1,0 V e 2,4 V, em dispositivos com NPs, e 2,2 V a 3,3 V em dispositivos sem NPs. Uma relação do tipo  $I \propto V^9$  é encontrada neste intervalo para dispositivos sem NPs, mas  $I \propto V^2$  é observado no dispositivo com NPs. Esta lei de potência com menor expoente, encontrada no caso em que NPs estão presentes, pode ser entendida devido ao aumento da barreira de potencial imposta com a inserção de NPs- $\text{SnO}_2$  logo acima do contato inferior. Neste regime o campo elétrico imposto sobre o dispositivo RS é de aproximadamente  $5 \times 10^5 \text{ MV/cm}$ , sendo capaz de induzir a formação de fases de Magneli na matriz de  $\text{TiO}_2$  [5]. Estas leis de potência de  $I \propto V^9$  e  $I \propto V^2$  são assinaladas pelos números 3 e 4 nas figuras 4.8 (a),(b) respectivamente e representado na figura 4.9 (c). É importante ressaltar que dois regimes de conduções estariam coexistindo nestes intervalos. O mecanismo de condução Schottky marcado pelo número 3 e o mecanismo de emissão de Frenkel-Poole assinalado pelo número 4. O regime de condução Schottky acontece quando os elétrons localizados na interface eletrodo/óxido são ativados termicamente para serem injetados sobre a barreira energética do óxido, sendo promovidos à banda de condução do  $\text{TiO}_2$ . Por outro lado, o mecanismo de emissão de Frenkel-Poole é resultante dos elétrons que se encontram nas armadilhas do  $\text{TiO}_2$  e são excitados termicamente para a banda de condução do. Em ambos os mecanismos de condução o campo elétrico aplicado sobre o dispositivo RS produz uma diminuição da barreira de potencial e desta maneira aumenta a probabilidade de que os elétrons sejam excitados termicamente e saiam das armadilhas [6].



**Figura 4.8:** As curvas de corrente-tensão mostram o processo de eletroformação de dispositivos RS são representadas em (a) para uma camada de óxido de  $\text{TiO}_2$  puro e (b) para uma camada de  $\text{TiO}_2$  contendo  $\text{NPsSnO}_2$ . Diferentes regimes de transporte de carga são identificados por números. 1 representa o regime de Ôhmico, 2 é um regime de hopping, 3 marca o regime de Schottky, 4 o regime de Frenkel-Poole e 5 o regime de Fowler-Nordheim (tunelamento). Na figura (c) mostramos a evolução do regime Fowler-Nordheim observado no Intervalo de campo elétrico em função da densidade de NPs.



**Figura 4.9:** Esboço dos mecanismos eletrônicos de condução observados em dispositivos RS de NPs  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  ao longo da eletroformação de Figuras 4.8 (a) (b). (A) regime ôhmico. (B) Hopping (C) Schottky (elétrons saltam a barreira potencial entre o metal e o óxido) (C) Canal Frenkel Poole (elétrons saltam pelas armadilhas para a banda de condução dielétrica) (D) Fowler-Nordheim (tunelamento). (E) Canal condutivo de fase Magnelli  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  (condução ôhmica em estado de baixa resistência).

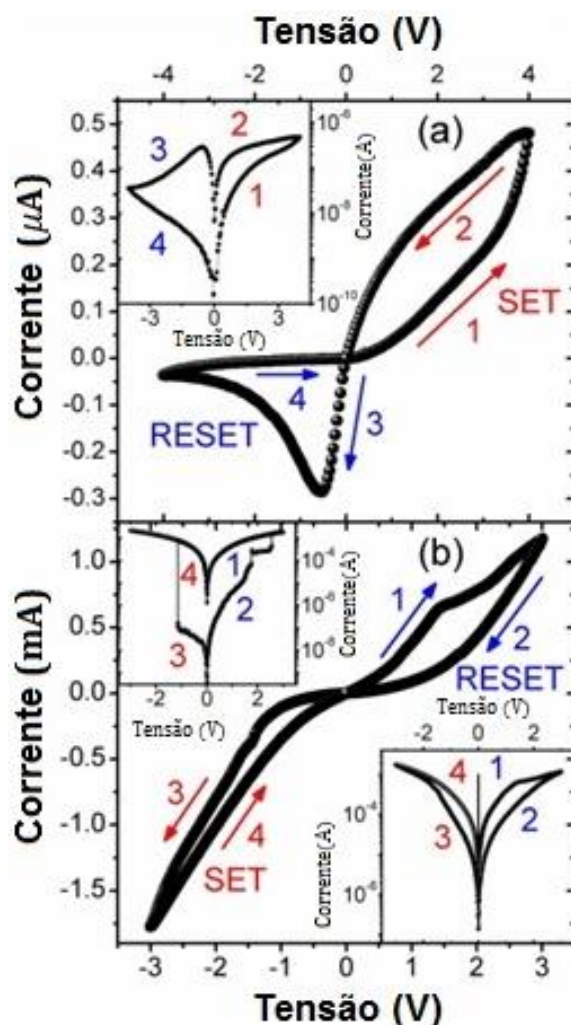
Neste estágio do processo de eletroformação o fluxo de elétrons aumentará e será o responsável pela geração de átomos sem alguns elétrons (íons localizados). A distribuição e a quantidade de íons estão sujeitas a uma gradiente dinâmica que se contrapõe à movimentação dos elétrons. Este fenômeno será o responsável da aparição das fases de Magnelli. É nesta nova fase criada no  $\text{TiO}_2$  que um (ou mais) filamento(s) condutivo(s) aparece(m), para logo após terminar com poucos nanômetros de raio perto do contato inferior do dispositivo. Fases de Magneli tem sido observadas experimentalmente em filmes de  $\text{TiO}_2$  por diversos grupos de pesquisas [7-9] durante e após da formação do filamento condutivo no dispositivo RS. Em geral a estequiometria da fase formada corresponde ao composto  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ .

Por fim, antes de terminar o processo de eletro-formação, o mecanismo de condução de tunelamento (Fowler Nordheim) indicado pelo número 5 nas figuras 4.8 (a) e (b) é observado, manifestando-se por uma lei de potência do tipo  $I \propto V^4$  para ambos dispositivos. Neste estágio as NPs-SnO<sub>2</sub> agem inicialmente como guias dos canais condutivos, induzindo uma faixa estendida do regime de tunelamento, representado na figura 4.9 (d). Além disto, as figuras 4.8 (a) e (b) mostram o intervalo de tensão no qual ocorre este mecanismo de tunelamento entre 3,5 V e 4,8 V para o dispositivo de TiO<sub>2</sub> sem NPs e entre 3,0 V e 12,2 V para o dispositivo modificado, com presença de NPs. Este mecanismo de tunelamento foi observado em diferentes intervalos de tensão para dispositivos com diferentes densidades de NPs, onde observa-se que o aumento da densidade de NPs leva ao incremento do intervalo do regime de tunelamento. A presença das NPs-SnO<sub>2</sub>, que inicialmente atuaram como guias para a formação de filamentos condutores, gera uma barreira física no ápice do filamento condutivo. Entretanto, as próprias NPs-SnO<sub>2</sub> não sofrem qualquer modificação estrutural, como será observado por TEM, mantendo o valor de seu gap de energia.

A hipótese descrita a partir dos dados de formação dos dispositivos sugere que os filamentos condutivos se estendem através do óxido de titânio no qual o fundo do filamento é formado com uma (ou mais) NP(s) depositadas no contato inferior. Os elétrons devem então atravessar esses objetos antes de alcançar o contato inferior. Isto é corroborado pelo resultado da figura 4.8 (c). Observamos que o intervalo de campo elétrico ( $\Delta E$ ) no regime de condução Fowler-Nordheim mostra uma dependência linear em relação à densidade de NPs-SnO<sub>2</sub>. Tal resultado pode ser considerado como uma evidencia indireta que os filamentos condutivos terminam nas NPs-SnO<sub>2</sub>. Se os filamentos condutivos fossem formados exclusivamente pelo TiO<sub>2</sub>, o intervalo do regime de condutividade Fowler-Norheim permaneceria inalterado. Como será mostrado nas secções posteriores, a ponta do filamento condutivo surge em torno das NPs, observando-se uma configuração final onde a fase de Magnelli do TiO<sub>2</sub> chega ao contato inferior. Esta configuração es representado na figura 4.9(e), onde o gap da banda é reduzida pela criação da fase Magnelli (Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) isto é, ao redor de 0.3eV.

### **4.7.3 Controle dos estados resistivos nos dispositivos de (RS) com e sem NPs-SnO<sub>2</sub>**

Como explicado na seção anterior, o processo de controle dos estados resistivos é chamado de chaveamento resistivo. Isto só pode acontecer após a eletroformação discutida anteriormente. Existem, no entanto, esforços para conseguir um dispositivo que realize o chaveamento resistivo RS sem necessidade do processo de eletroformação [10,11]. Uma rápida inspeção dos resultados obtidos revela uma típica resposta RS, onde diferentes estados resistivos são observados em um dispositivo de TiO<sub>2</sub> sem NP (figura 4.10 (a)) e também num dispositivo RS com NPs-SnO<sub>2</sub> (figura 4.10 (b)) para um passo de 0.04 V s<sup>-1</sup>.

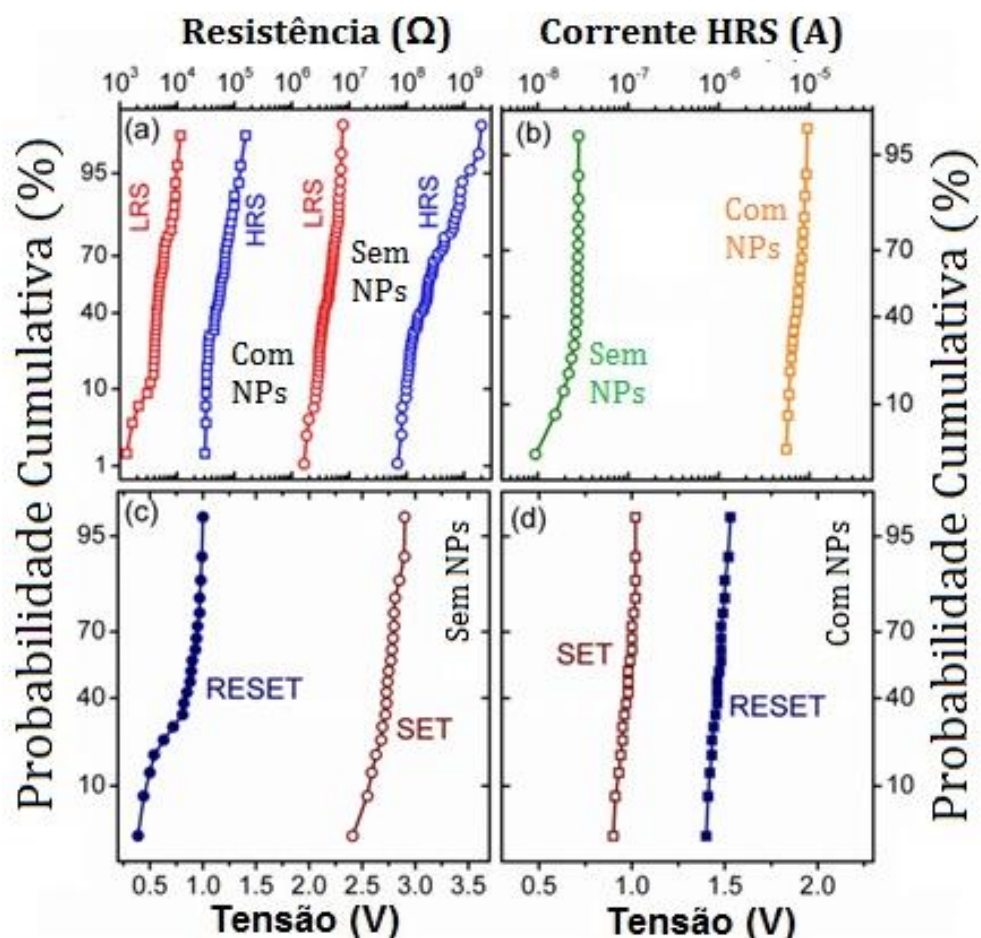


**Figura 4.10:** Ciclos de chaveamento obtidos por nossos dispositivos realizados com um aumento gradual da tensão de  $0.04\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  (a) ciclos I-V de chaveamento resistivos para  $\text{TiO}_2$  puro no decimo ciclo (inserção mostra a mesma curva em escala logarítmica). (b) ciclos I-V de chaveamento resistivos para o  $\text{TiO}_2$  com  $\text{NPsSnO}_2$  no decimo ciclo com  $80\text{NPs}\ \mu\text{m}^{-2}$ . As inserções superior e inferior mostram a resposta logarítmica da corrente para o primeiro ciclo e decimo ciclo, respectivamente. As direções de chaveamento são indicadas em todos os painéis por números e as setas.

Os dados vistos nesta figura podem ser representados em escala logarítmica do de corrente (sempre em módulo) afim de se observar detalhes para uma melhor análise. Foi possível obter em ambos os dispositivos ciclos bipolares. Para o dispositivo de  $\text{TiO}_2$  sem NP, o primeiro ciclo de chaveamento é semelhante ao decimo ciclo, figura 4.10 (a). Este dispositivo teve uma resposta de estabilização rápida, que permaneceu ao longo de 100 ciclos. Um parâmetro típico destes dispositivos de chaveamento resistivo é a razão entre  $R_{\text{ON}}/R_{\text{OFF}} \approx 100$ . Todos os dispositivos com inclusão das  $\text{NPs-SnO}_2$  mostraram também um comportamento bipolar. A figura 4.10(b) mostra o resultado de chaveamento resistivo de um dispositivo de densidade de  $80\text{NPs}\ \mu\text{m}^{-2}$ . No caso deste dispositivo o primeiro ciclo difere do décimo ciclo (inserts superior e inferior, respectivamente), ocorrendo uma estabilização após do décimo ciclo. A razão

$R_{ON}/R_{OFF}$ , inicialmente de 300, diminui para cerca de 20 e permanece neste valor ao longo de 100 ciclos adicionais.

Para uma visão completa da variação destes parâmetros ao longo dos ciclos, construímos gráficos de distribuição cumulativa, vistos nas figuras 4.11 (a)–(d). Conforme observamos, incluir NPs- $\text{SnO}_2$  reduz a resistência do dispositivo tanto para o estado de alta resistência (HRS) como para o estado de baixa resistência (LRS) em comparação com os dispositivos de  $\text{TiO}_2$  sem NPs (Figura 4.11 (a)). Isto impacta diretamente na corrente da medida de HRS no valor de 0.2V (Figura 4.11 (b)), que consequentemente é maior com a incorporação das NPs- $\text{SnO}_2$ . Por outro lado, as tensões mostradas na figura 4.11 (c) (sem NPs) e (d) (com NPs) mostram uma clara resposta de uniformidade com a incorporação das NPs. Cabe ressaltar que estas tensões limiares foram definidas pelo valor mínimo de tensão para o qual é observada uma resposta não linear tanto na condição SET como em RESET.

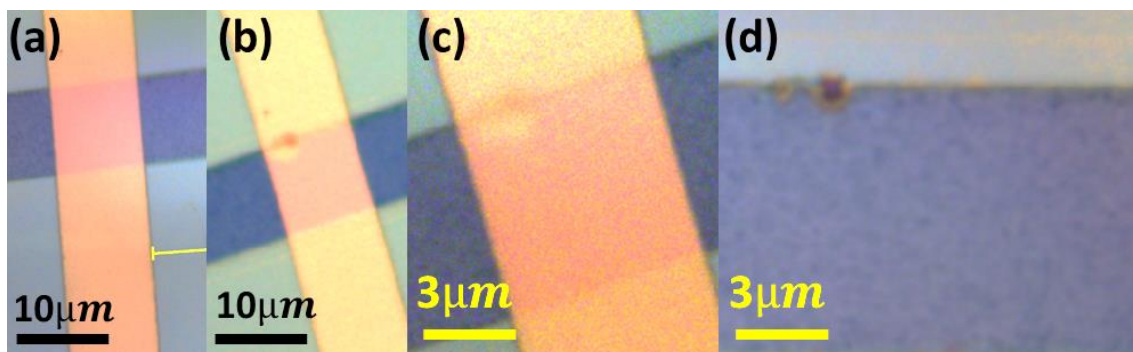


**Figura 4.11:** Gráfica distribuição cumulativa para parâmetros selecionados de dispositivos típicos com e sem NPs $\text{SnO}_2$ . (a) Estados de baixa resistência (LRS) e alta resistência (HRS). (b) Medidas de corrente para  $V=0.2V$ . (c) tensões de Set e Reset para típicos dispositivos com NPs $\text{SnO}_2$ .

## 4.8 Localização, morfologia e caracterizações físico-químicos do filamento condutivo (CF).

### 4.8.1 Probe station.

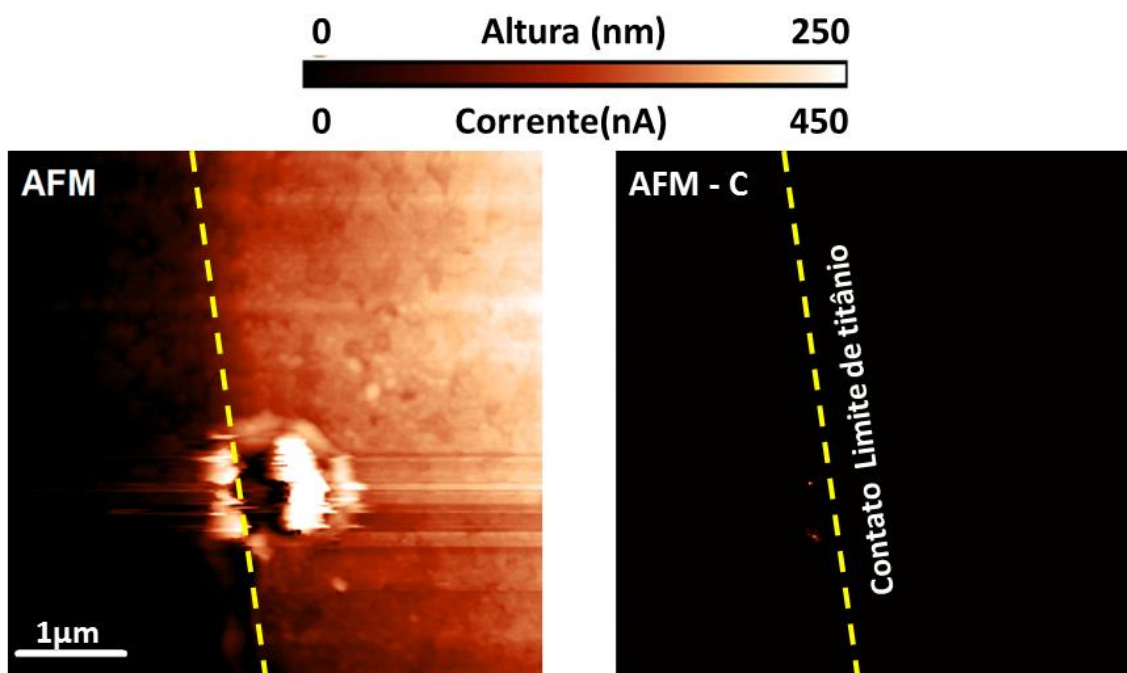
A localização do CF é um passo necessário para a compreensão dos mecanismos pelos quais o canal condutivo atinge o contato inferior do dispositivo RS na presença de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$ . Para tal, é necessário realizar um mapeamento da superfície por AFM condutivo (AFM-C). Sabe-se que o diâmetro de um CF em  $\text{TiO}_2$  é da ordem de centenas de nanômetros [9], permitindo que o mesmo seja encontrado por AFM-C. No entanto, o filme metálico de Au que está acima do óxido de titânio em um dispositivo completo impede a caracterização do mesmo (o metal é condutor). Para removê-lo, pode-se utilizar uma solução de 100g de KI, 25g de  $\text{I}_2$  e 100ml de  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada, deixando exposta a superfície do óxido de titânio. A Figura. 4.12 (a) mostra uma imagem de microscopia ótica do dispositivo de chaveamento resistivo virgem (antes da eletroformação). As Figuras 4.12 (b) e (c) mostram o mesmo dispositivo, depois do processo da formação do CF, em diferentes escalas, sendo possível observar mudanças morfológicas. A Figura 4.12 (d) mostra o dispositivo após a remoção do filme de Au com a solução preparada. Neste caso, a deformação morfológica na borda do dispositivo fica exposta por um contraste de cor com o óxido de titânio. Segundo pesquisadores da área a chance de formar o CF nas bordas é alta, pois este tipo de fenômeno está associado ao efeito de aquecimento Joule elétrico que acontece durante formação do CF e à presença de “pontas” (regiões metálicas mais proeminentes) na borda dos contatos [12].



**Figura. 4.12:** Imagens de microscopia ótica em aumentos diferentes mostrando um dispositivo virgem (A) e um dispositivo após a eletroformação de um CF, com um aumento de 100x e 150x (B) e (C). Em (D) vemos um dispositivo que sofreu eletroformação após a remoção química do eletrodo de Au (aumento de 300x).

Uma vez removido o contato de Au, o dispositivo de RS está preparado para ser caracterizado pela técnica de AFM-C. O mínimo valor de corrente que o equipamento utilizado (SOLVER, NT-MDT) pode medir é de dezenas de pA. Deste modo, pode-se saber se o filamento condutivo foi encontrado se ele possui um sinal da ordem de dezenas de nA. Entretanto, o atrito entre a sonda e a amostra pode danificar a superfície, caso ela seja macia, produzindo uma imagem distorcida. Em nosso caso, o

óxido de titânio é razoavelmente duro, mas a deformação obtida pela formação do CF poderia induzir um artefato na medida. Na Figura 4.13 temos uma imagem da topografia e um mapa condutivo do dispositivo. No entanto o mapa condutivo, Figura 4.13, localiza a posição do CF nas coordenadas  $x = 1,5\mu\text{m}$  e  $y = 1,1\mu\text{m}$ , e com uma área aproximada de  $200\text{nm}^2$ , estas coordenadas foram usadas para localizar o CF na imagem por AFM da Figura 4.13. Entretanto, tais coordenadas encontram-se fora da trilha de  $\text{TiO}_2$ , sugerindo que a precisão da localização é prejudicada devido à mudança morfológica abrupta (na escala de centenas de nanômetros) que ocorreu na borda da trilha. Por tal motivo, elaborou-se uma nova estratégia para gerar o CF sem modificações morfológicas, através do uso da ponta omniprobe do FIB, como será comentado a seguir.



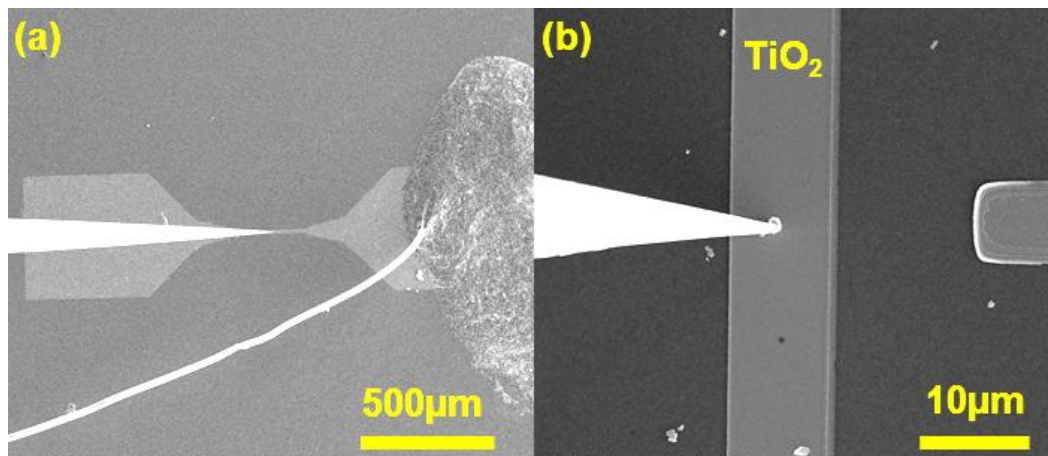
**Figura 4.13:** Imagem de AFM e AFM-C do dispositivo de chaveamento resistivo, após a eletroformação realizada na probe station. Mudanças topográficas na borda do dispositivo são vistas no painel da esquerda, devido ao efeito joule. O mapa de AFM-C mostra posições onde a corrente da sonda flui entre amostra e sonda (região de maior condutividade).

#### 4.8.2 Focused Ion Beam (FIB)

Como foi explicado na seção anterior, as alterações morfológicas que o dispositivo RS sofre durante o processo de eletroformação são prejudiciais para localizar o filamento condutivo [1]. Isto surge principalmente devido à criação de bolhas de  $\text{O}_2$  com o aumento da tensão (efeito Joule) realizado no processo de eletroformação [13]. Uma solução para fugir da quantidade de bolhas de  $\text{O}_2$  que

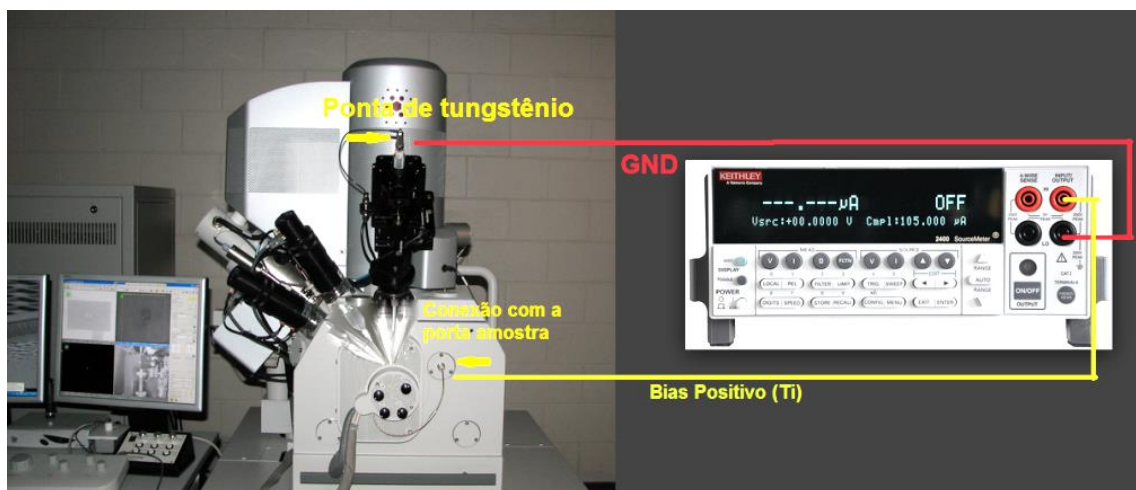
ocasionam estragos morfológicos é diminuir a área de contato do dispositivo RS. Com este propósito utilizamos o equipamento de Focused Ion Beam (FIB), onde existe a possibilidade de manipular uma ponta omniprobe de tungstênio com raio de  $0,5 \sim 1 \mu\text{m}$  no ambiente de vácuo do microscópio. Desta forma, consegue-se uma região de contato elétrico de aproximadamente  $1,7 \sim 3,1 \mu\text{m}^2$  de área, diminuindo em 97% a área do dispositivo original usado na probe station (pontas com dezenas de microns de diâmetro) [1]. O dispositivo RS usado neste sistema não possui a camada de eletrodo superior de ouro, mantendo no eletrodo inferior uma camada de 40nm de Ti, seguido de uma deposição de NPs-SnO<sub>2</sub> com densidade de 80 NPs  $\mu\text{m}^{-2}$  e filme de 40nm de TiO<sub>2</sub>.

Na Figura 4.14 (a) vemos uma imagem de microscopia eletrônica do substrato onde é possível observar um fio de Au, colado com tinta prata em um dos PADs da trilha metal/óxido. A amostra encontra-se colada em um disco de Al (com tinta prata), que é colocado no porta-amostra do microscópio eletrônico (aterrado). A Figura 4.14 (b) mostra como a ponta de tungstênio do FIB contacta a amostra, acima da trilha de Ti.



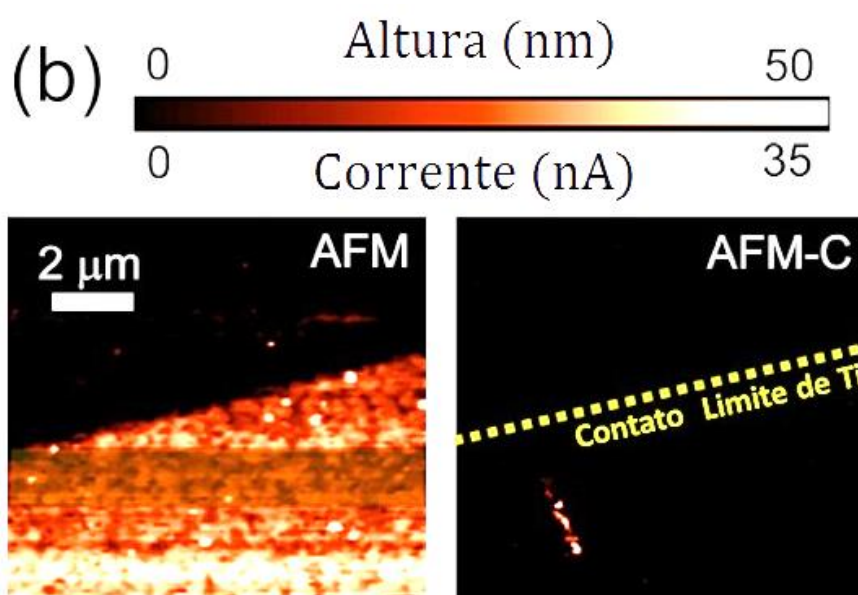
**Figura 4.14:** Imagens por microscopia eletrônica de varredura dos dispositivos usados para o eletroformação por FIB. (a) Imagem do substrato colado numa chapa de Al, cada dispositivo tem um PAD colado a um fio de Au com tinta prata. (b) Imagem de MEV da ponta de tungstênio em contato com a trilha de Ti/TiO<sub>2</sub>.

O mecanismo de tocar a ponta de tungstênio no óxido de titânio pode, em alguns casos, danificar a superfície ou até diminuir a espessura do óxido. Isto poderia mudar a resistência inicial do dispositivo, tendo como consequência um chaveamento resistivo em valores de tensões menores comparadas com as chaveadas na probe station. Por tal motivo a boa precisão de posicionamento do manipulador do FIB permitiu um contato suave com o filme de TiO<sub>2</sub>, monitorado em tempo real através das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A fim de obter a maior área do filamento condutivo na superfície superior, foi aplicada uma tensão positiva ao eletrodo de titânio que possui uma conexão externa ao equipamento FIB [Figura 4.15] enquanto a ponta de tungstênio é conectada ao aterramento do equipamento Keithley 2400.



**Figura 4.15:** Imagem da configuração do sistema usado para realizar as eletroformação das NPs-SO<sub>2</sub>

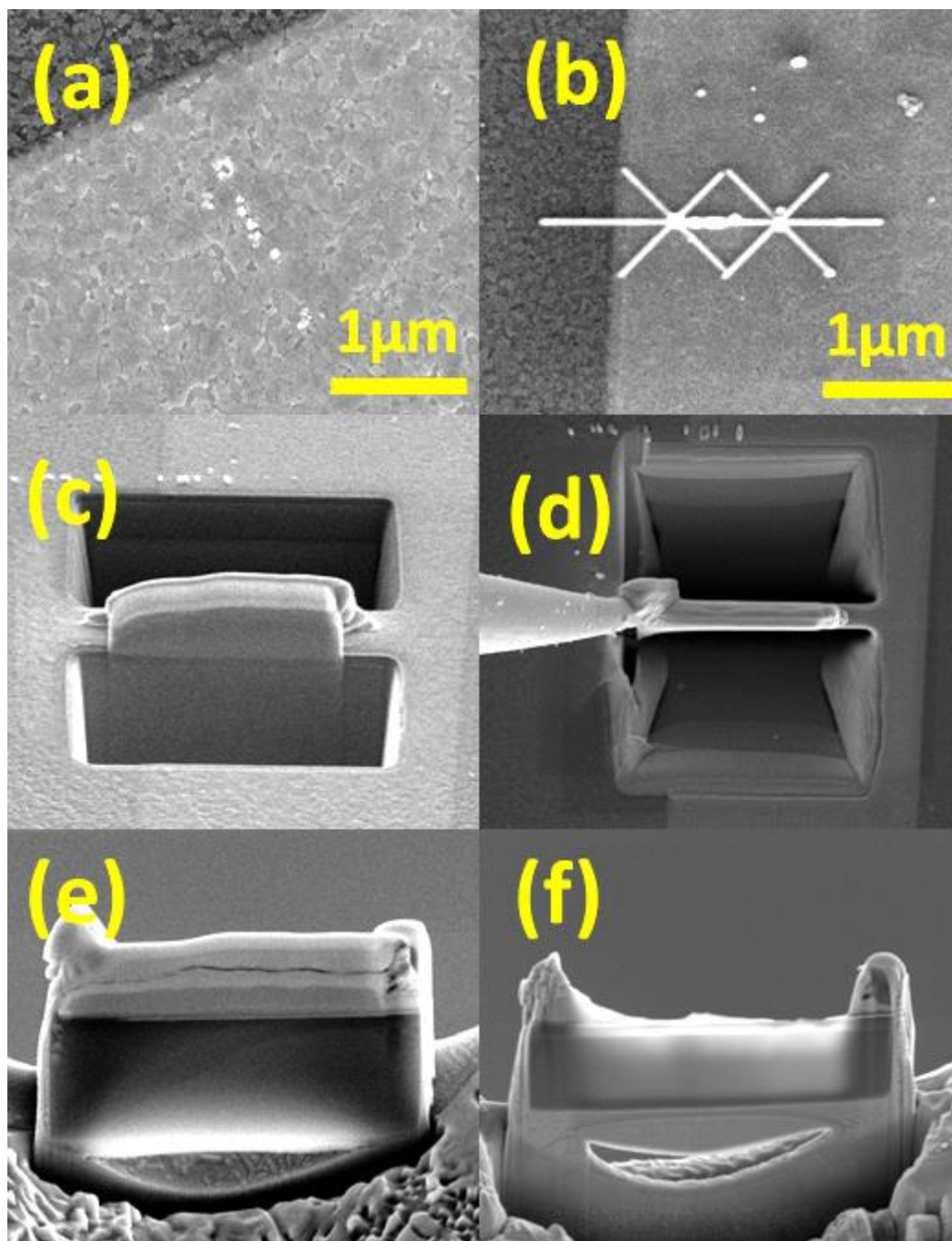
Após a eletroformação realizada com o equipamento do FIB procedemos à localização do CF na superfície utilizando o AFM-C. A Figura 4.16 mostra a imagem de AFM (topografia) do dispositivo com NPs-SnO<sub>2</sub>, onde é possível observar a borda da trilha, sendo que o eletrodo de Ti recoberto com o óxido de titânio está localizado na metade inferior da imagem. A imagem de AFM-C da mesma região do dispositivo mostra o canal condutivo, com um comprimento de 1,5 μm. O CF está localizado nas coordenadas entre 2 a 3 μm no eixo x e 1,8 a 3,2 μm no eixo y. O comprimento do CF produzido possui um valor ótimo para realizar o corte por FIB, já que em canais muito pequenos a probabilidade de obter uma amostra que permita observar toda a extensão vertical do CF é reduzida. O corte por FIB foi então levado para medidas no microscópio eletrônico de transmissão (HRTEM).



**Figura 4.16:** Imagem de AFM (topografia) da trilha Ti/TiO<sub>2</sub> com NPs-SnO<sub>2</sub> e de AFM-C (condutividade), mostrando o canal condutivo formado no FIB com a ponta de tungstênio.

### 4.8.3 Corte por Focused Ion Beam (FIB)

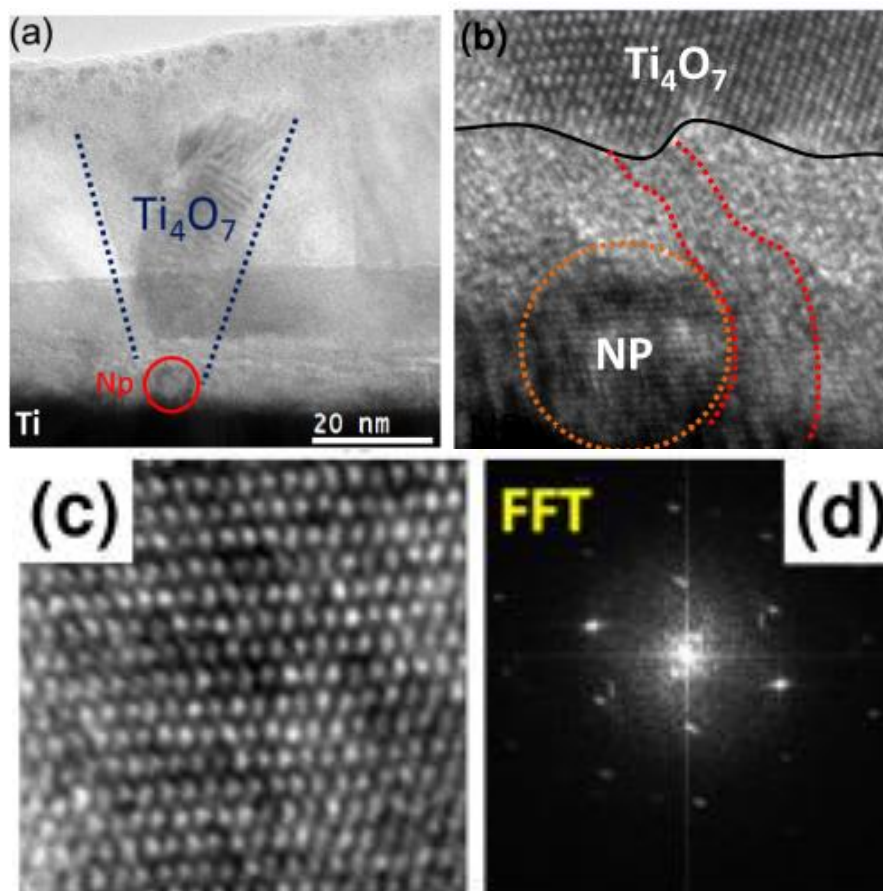
Neste ponto possuímos todas as informações necessárias para realizar o corte por FIB e gerar uma amostra para HRTEM. Após a localização do filamento condutivo pelo método de AFM-C levamos o dispositivo (RS) para o FIB. A figura 4.17 (a) mostra apenas pequenas deformações na superfície, se comparadas com o processo e eletroformação gerado na probe station. Uma vez localizado o CF por MEV, deposita-se linhas de Pt como guias para a realização do corte [figura 4.17(b)]. As figuras 4.17(c) e (d) mostram a deposição de uma camada de 40nm de Pt protegendo o filamento condutivo do bombardeamento de íons de Ga, usados para corroer os lados da trilha de Pt. Realiza-se em seguida um processo de lift-off no retira-se uma pequena porção da amostra do substrato, colando-a sobre a ponta de tungstênio do FIB. Posteriormente a amostra é colada numa grade para facilitar o processo de afinamento, como visto na figura 4.17 (e). Após o afinamento a amostra termina com aspecto transparente, sinal de que a espessura local é de poucos nanômetros de espessura [figura 4.17 (f)].



**Figura 4.17:** Imagens de SEM da região de eletroformação do filamento condutivo do dispositivo RS de  $\text{TiO}_2$   $\text{NPsSnO}_2$ , localizada por AFM-C, no processo de preparação da amostra realizado por Focused Ion Beam (FIB) para caracterizações estruturais no microscópio eletrônico de transmissão. (a) Região onde aconteceu o crescimento do filamento condutivo. (b) Deposição de 40nm de Pt evitando danos no filamento condutivo selecionada por AFM-C. (c) Corte realizado pelo bombardeio dos íons de gálio realizado por FIB. (d) Processo de lift off da amostra (Retirada do dispositivo RS de  $\text{TiO}_2$  com  $\text{NPsSnO}_2$ ). (e) Amostra colada na porta amostra. (f) Imagem SEM do desbaste superficial da amostra realizada feito por Focused ion Beam.

#### 4.8.4 Estudo microestrutural do chaveamento resistivo por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução HRTEM

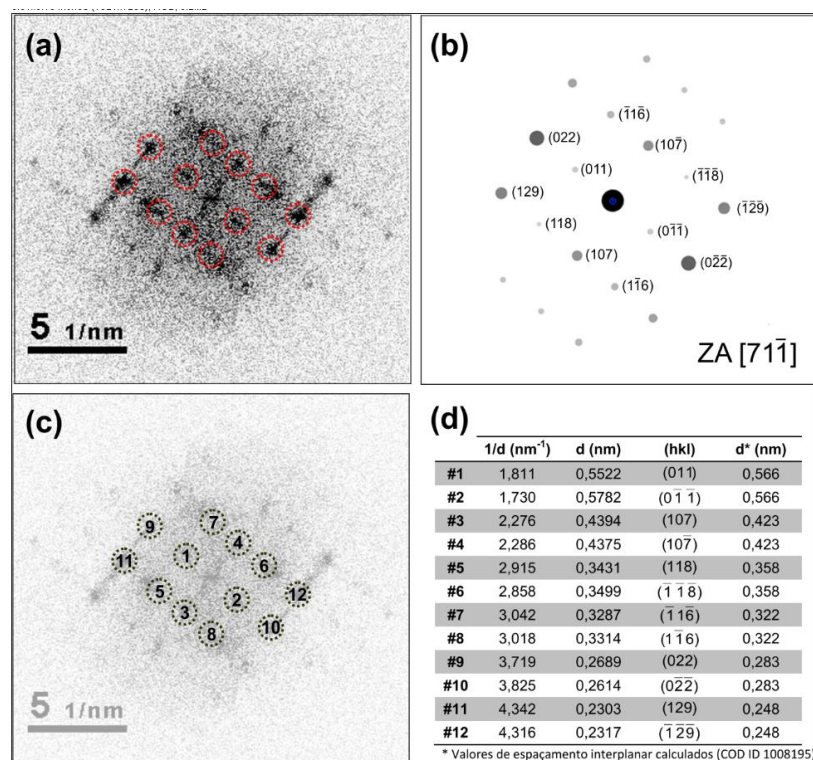
Uma imagem da seção transversal obtida por HRTEM na região do filamento condutivo é apresentada na figura 4.18(a). A amostra foi orientada espacialmente a fim de obter um padrão regular por HRTEM da região cristalina. O contato inferior de Titânio (Ti) aparece como um filme escuro, enquanto o filamento condutivo em forma de V e com estrutura cristalina (e não amorfa como o restante do filme de  $\text{TiO}_2$ ) é observado e marcado com linhas pontilhadas (servindo apenas como um guia para os olhos). Podemos ver também um filme de NPs- $\text{SnO}_2$ , depositadas acima do filme do titânio. Uma das NPs- $\text{SnO}_2$  é demarcada por um círculo. A figura 4.18 (b) mostra uma imagem de alta resolução e baixo contraste, ressaltando uma região amorfa entre o filamento condutivo e a NP, no entanto, um caminho cristalino estreito é formado entre o filamento condutivo e o eletrodo inferior. É possível que esta região seja modificada em sua natureza química ao modificar o dispositivo de SET a RESET. Figura 4.18(c) mostra uma imagem magnificada da parte inferior do filamento condutivo, onde pode se ver a periodicidade atômica e simetria do filamento condutivo.



**Figura 4.18:** (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do canal condutivo formado no dispositivo de  $\text{TiO}_2$  com  $\text{NPsSnO}_2$ . (b) Imagem com aumento maior da vecindad da  $\text{NPsSnO}_2/\text{Ti}_4\text{O}_7$ , mostrando regiões cristalinas do volume responsável do

comportamento de chaveamento resistivo do dispositivo. (c) imagem de alta resolução de TEM da rede atômica da região superior da ponta do canal condutivo. (d) Padrão de transformada de Fourier obtida de (c), indexada e correspondente á rede de  $Ti_4O_7$

A fase cristalina formada no CF foi analisada através da transformada de Fourier (FFT) da região cristalina na imagem de HRTEM. A FFT desta região é vista na *Figura 4.19(d)*. A FFT pode ser analisada por comparação a um padrão de difração de monocristal. É possível neste caso identificar a fase formada como  $Ti_4O_7$ , orientado no eixo de zona  $[7\ 1\ -1]$ . A *Figura 4.19(b)* mostra o padrão de difração de elétrons simulado para esta fase. A simulação foi feita no software JEMS (Java Eletron Microscopy Software), e valida perfeitamente a indexação realizada. A *Figura 4.19(c)* mostra as reflexões analisadas no padrão, e sua respectiva identificação. A tabela na *Figura 4.19(d)* mostra, para cada reflexão, os valores de  $1/d$  (distância no espaço recíproco), os valores do espaçamento interplanar para cada reflexão hkl e os valores teóricos esperados para esta fase identificada ( $Ti_4O_7$ , base de dados COD 1008195, sistema triclinico,  $a = 5.552$ ,  $b = 7.126$ ,  $c = 32.233$ ,  $\alpha = 66.94^\circ$ ,  $\beta = 57.08^\circ$  e  $\gamma = 108.51$ ).



**Figura 4.19:** (A) FFT da região cristalina [fig. 4.18(c)], formada após o chaveamento. (B) Padrão de difração de elétrons simulado para esta fase. (C) Reflexões analisadas no padrão, e sua respectiva identificação. (D) Tabela com os valores de  $1/d$  (distância no espaço recíproco), valores do espaçamento interplanar para cada reflexão hkl e os valores teóricos esperados, para cada reflexão.

## 4.9 REFERÊNCIAS – CAPITULO 4

- [1] J Joshua Yang, Feng Miao, Matthew D Pickett, Douglas A A Ohlberg, Duncan R Stewart, Chun Ning Lau and R Stanley Williams “The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches. *Nanotechnology* 20 (2009) 215201 (9pp)  
doi:10.1088/0957-4484/20/21/215201.
- [2] Sang-Joon Park, Jeong-Pyo Lee, Jong Shik Jang, Hyun Rhu, Hyunung Yu, Byung Youn You, Chang Soo Kim, Kyung Joong Kim, Yong Jai Cho, Sunggi Baik and Woo Lee. “In situ control of oxygen vacancies in TiO<sub>2</sub> by atomic layer deposition for resistive switching devices”. *Nanotechnology* 24 (2013) 295202 (11pp).
- [3] Chiu F 2014 *Hindawi Publishing Corporation Advances in Materials Science and Engineering* Vol 2014 ID 578168
- [4] Ee Wah Lim and Razali Ismail. “Conduction Mechanism of Valence Change Resistive Switching Memory: A Survey”, *Electronics* 2015, 4, 586-613;  
doi:10.3390/electronics4030586.
- [5] Fu-Chien Chiu. “Conduction Mechanisms in Resistance Switching Memory Devices Using Transparent Boron Doped Zinc Oxide Films”, *Materials* 2014, 7, 7339-7348;  
doi:10.3390/ma7117339.
- [6] Kyoocho Jung, Y. Kim and Hyunsik Im, Hyungsang Kim, Baeho Park. “Leakage Transport in the High-resistance State of a Resistive-switching NbO<sub>x</sub> Thin Film Prepared by Pulsed Laser Deposition”, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 59, No. 4, October 2011, pp. 2778\_2781.
- [7] Kim K, Jeong D. and Hwang C 2011 *Nanotechnology* 22, 254002
- [8] Song S, Seok J, Yoon J, Kim K, Kim G, Lee M 2013 and Hwang C. *Scientific Reports* 3: 3443
- [9] Deok-Hwang Kwon, Kyung Min Kim, Jae Hyuck Jang, Jong Myeong Jeon, Min Hwan Lee, Gun Hwan Kim, Xiang-Shu Li, Gyeong-Su Park, Bora Lee, Seungwu Han, Miyoung Kim & Cheol Seong Hwang. “Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO<sub>2</sub> resistive switching memory”, *Nature Nanotechnology* 5, 148 - 153 (2010).
- [10] John Paul Strcham, J Joshua Yang, L. A. Matoro, C. A. Ospina, A. J. Ramirez, A. L. D. kilcoyne, Gilberto Medeiros-Ribeiro and R. Stanley Williams “Characterization of electroforming-free titanium dioxide memristor” *J Nanotechnol.* 2013 , 4, 467 – 473

- [11] Shinbuhm Lee, Abhijeet Sangle, Ping Lu, Aiping Chen, Wenrui Zhang, Jae Sung Lee, Haiyan Wang, Quanxi Jia, Judith L. MacManus-Driscoll. "Novel Electroforming-Free Nanoscaffold Memristor with Very High Uniformity, Tunability, and Density". *Advanced Materials* Volume 26, Pages 6284–6289 Issue 36 September 24, 2014.
- [12] Markus Janousch, G. Ingmar Meijer, Urs Staub, Bernard Delley, Siegfried F. Karg, and Björn P. Andreasson "Role of Oxygen Vacancies in Cr-Doped SrTiO<sub>3</sub> for Resistance-Change Memory". *Adv. Mater.* 2007, 19, 2232–2235.
- [13] Yi Meng Lu, Mohammad Noman, Yoosuf N. Picard, James A. Bain, Paul A. Salvador, and Marek Skowronski "Impact of Joule heating on the microstructure of nanoscale TiO<sub>2</sub> resistive switching devices". *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 113, 163703 (2013)

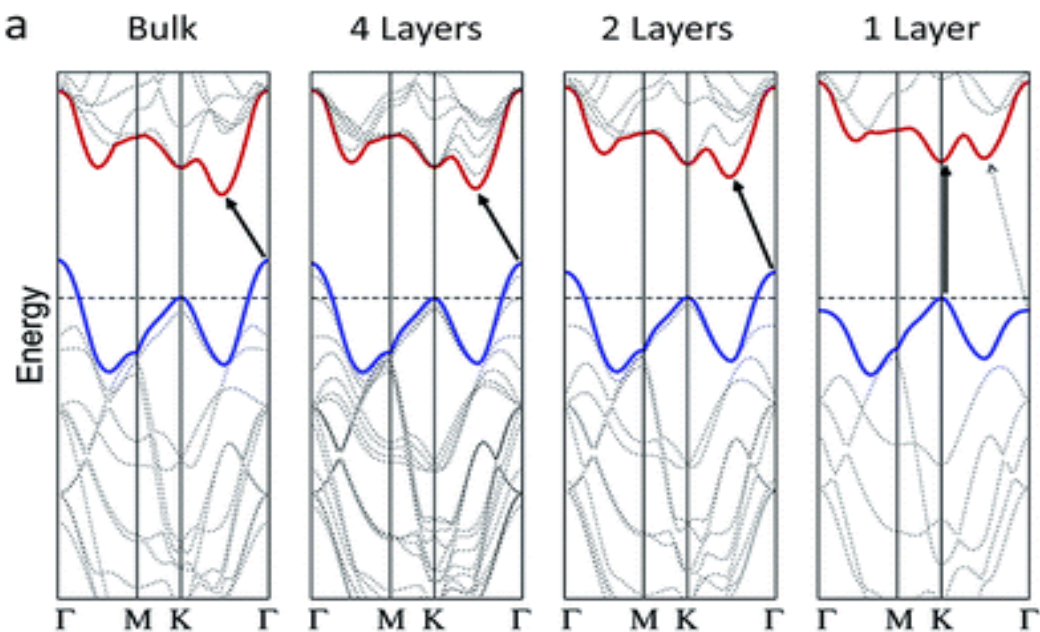
# Capitulo 5

## Estudo da estabilidade térmica e chaveamento resistivo em multicamadas de MoS<sub>2</sub>

---

## 5.1 Chaveamento resistivo em camadas isoladas de MoS<sub>2</sub>

O uso de MoS<sub>2</sub> em dispositivos tem se tornado uma alternativa cada vez mais interessante devido ao comportamento da sua banda proibida em função do número de camadas que o material possui. Uma camada única de MoS<sub>2</sub>, formada por dois planos atômicos de enxofre que intercalam um plano atômico de molibidênio, apresenta gap direto, enquanto empilhamentos mais espessos do mesmo material apresentam gap indireto, como visto na Fig. 5.1.

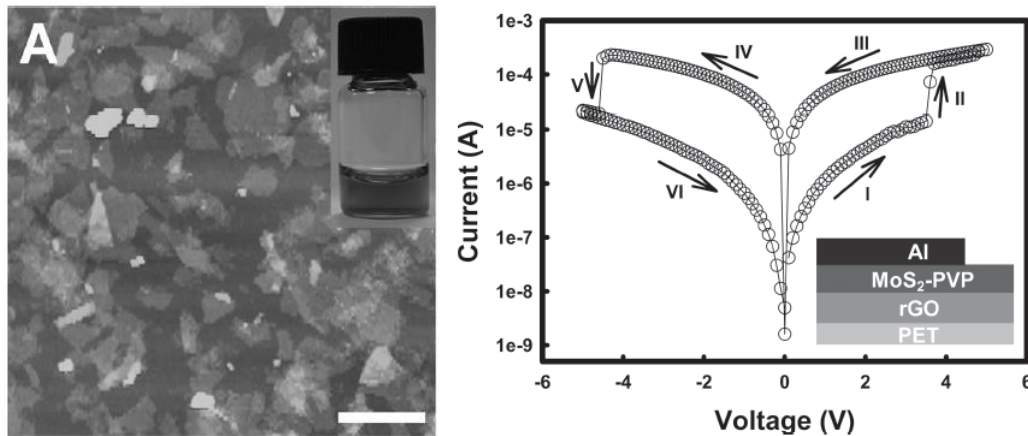


**Figura 5.1:** Estrutura de bandas do MoS<sub>2</sub> para diferentes quantidades de camadas empilhadas, mostrando a transição entre gap indireto (bulk ou múltiplas camadas) e gap direto (uma monocamada). Extraído da ref [1].

Em seu estado bulk o MoS<sub>2</sub> é um semiconductor com gap indireto de 1.23 eV, passando a um valor de 1.26 eV para duas camadas e atingindo um gap direto de 1.74 eV para a monocamada.

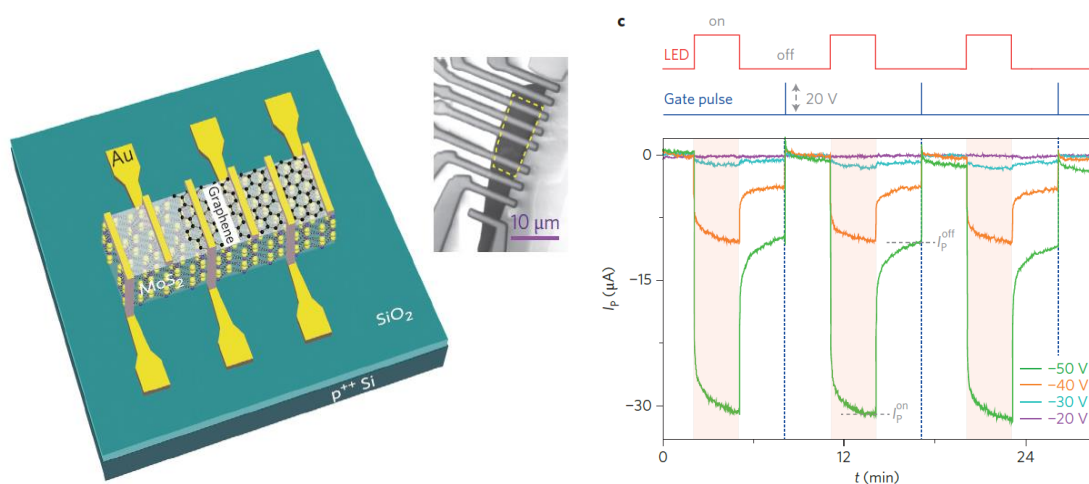
Embora o desenvolvimento de memórias resistivas em MoS<sub>2</sub> ainda não seja comercialmente viável devido à impossibilidade de depositar camadas por processos controlados em grandes áreas, o material tornou-se um modelo para o uso de materiais bidimensionais com este propósito. As primeiras observações de efeito de mudança de resistividade foram realizadas em 2012, em nano-flocos de MoS<sub>2</sub> sintetizados por processos químicos [2,3]. Os resultados, vistos na fig. 5.2, não possibilitam estender as características observadas a sistemas de grandes flocos de MoS<sub>2</sub>, visto que as camadas obtidas por síntese química se limitam a centenas de nanômetros de tamanho lateral (pode-se exfoliar MoS<sub>2</sub> com dezenas de microns de tamanho de domínio lamelar). Soma-se a isso o fato de MoS<sub>2</sub> mineral conter comumente algumas impurezas, normalmente metálicas. Neste caso o

comportamento de um dispositivo obtido através de MoS<sub>2</sub> natural pode depender do tipo de impureza nele contido.



**Figura 5.2:** Síntese química de flocos de MoS<sub>2</sub>. O painel à esquerda mostra uma imagem de AFM da solução vista no Inset depositada em Si (barra de tamanho lateral com 1 μm). O painel à direita mostra a resposta elétrica de um dispositivo obtido com camadas secas a partir da solução. Extraído das refs [2,3].

Camadas isoladas já foram utilizadas para a confecção de dispositivos de chaveamento resistivo planar, geralmente associadas a camadas de óxido de grafeno [4]. Os ciclos de alteração de resistividade foram neste caso atribuídos à formação de um canal planar de vacâncias de enxofre na monocamada de MoS<sub>2</sub>. Estas vacâncias se organizariam de forma a ligar eletrodos com tensão oposta no circuito, constituindo assim um filamento com características metálicas e composição meta-estável (que se enriquece parcialmente de enxofre ao trocar a polaridade da tensão aplicada). É, portanto, um processo reversível com mecanismos semelhantes aos das vacâncias de oxigênio em dispositivos de TiO<sub>2</sub> e outros óxidos metálicos.

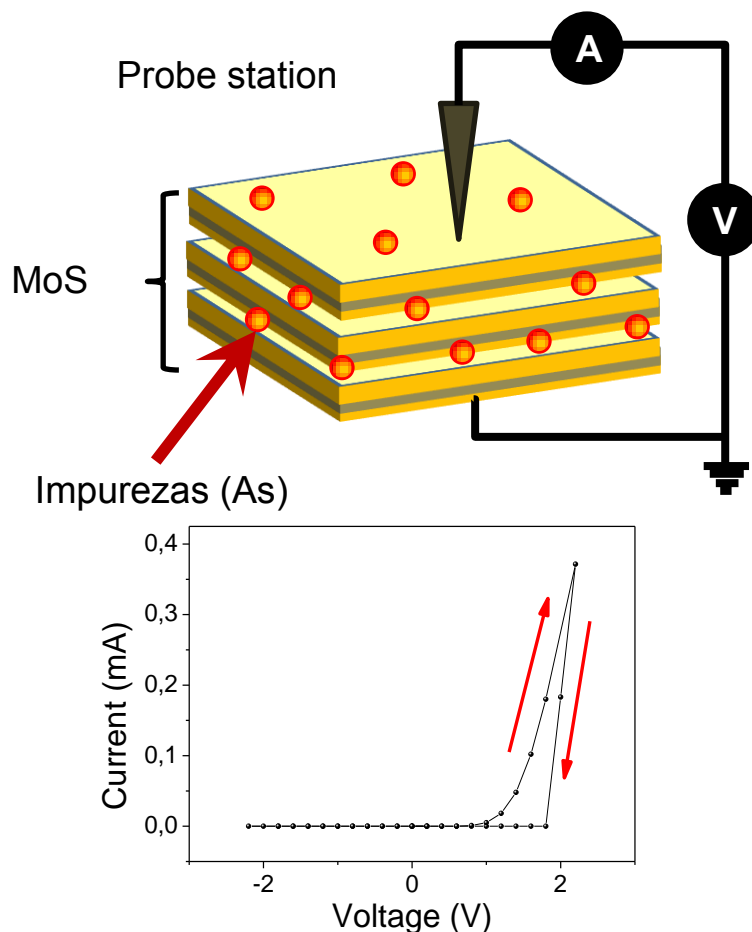


**Figura 5.3:** Dispositivo de chaveamento resistivo planar de MoS<sub>2</sub>/grafeno. O painel a direita mostra os ciclos de chaveamento resistivo, que ocorrem com a aplicação de dezenas de volta. Extraído da ref [4].

## 5.2 Chaveamento resistivo em multicamadas de MoS<sub>2</sub>

Neste capítulo abordamos com um viés exploratório o efeito de chaveamento resistivo em multicamadas de MoS<sub>2</sub>. Apesar do comportamento de monocamadas e flocos sintetizados quimicamente serem bem conhecidos na literatura pouco foi explorado em relação ao comportamento de condução vertical (perpendicular ao plano das lamelas de MoS<sub>2</sub>) em multicamadas. Neste caso é comum que o material em forma bulk seja obtido de uma fonte mineral e tenha alguma dopagem natural. As amostras utilizadas aqui possuem uma dopagem reduzida de átomos de As (detectada por ressonância paramagnética eletrônica), que se encontram adsorvidos principalmente entre as lamelas. Como veremos adiante os dopantes são vistos por STM e sua movimentação pode ser monitorada.

Iniciamos nosso estudo com uma montagem simples, realizada em *probe station* com duas pontas, sendo que a primeira toca a superfície superior da amostra e a segunda toca uma base metálica na qual a amostra é colada por tinta prata.



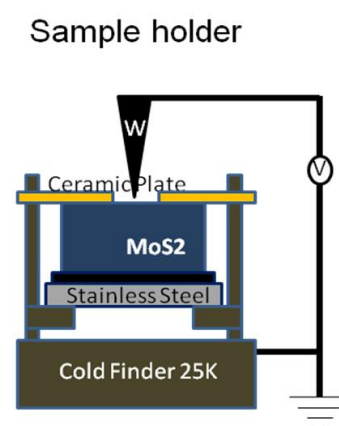
**Figura 5.4:** Representação da montagem para medida elétrica com duas pontas feita em uma *probe station* e resposta de uma curva I-V, mostrando comportamento de chaveamento resistivo unipolar.

O comportamento observado na *probe station* tem caráter macroscópico, ocorrendo em escalas de tamanhos muitas vezes maiores que os canais condutores observados, por exemplo, nos dispositivos de  $\text{TiO}_2$  do capítulo 4. É crucial neste caso obter informações específicas acerca do fenômeno de chaveamento observado, compreendendo-o em função da temperatura (que afeta diretamente a mobilidade de íons no sistema), com visualização local de átomos e impurezas. Para tal realizamos o mesmo experimento em um equipamento de microscopia de varredura por tunelamento (STM - *Scanning Tunneling Microscopy*) existente no departamento de Física da UFMG.

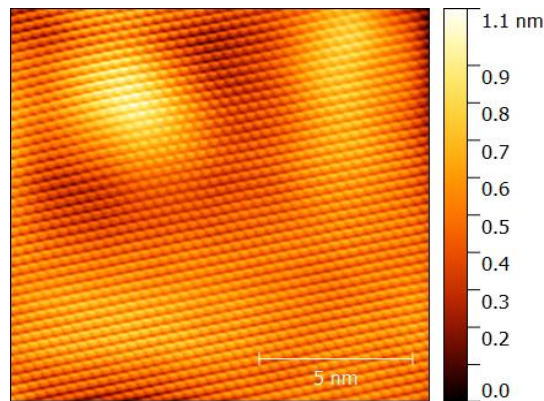
### 5.2.1 Estrutura local das multicamadas de $\text{MoS}_2$ via STM

A figura 5.5 mostra microscópio de STM operado em ultra-alto vácuo e o arranjo de acoplamento da amostra no sistema, que permite estudar uma multicamada de  $\text{MoS}_2$ .

Uma imagem de STM de alta resolução, obtida com a tensão da ponta fixa em  $V = -2,2 \text{ V}$  e corrente  $I = 0,6 \text{ nA}$ , é vista na figura 5.6. O campo de varredura utilizado é de  $13 \times 13 \text{ nm}^2$ . Observa-se a rede cristalina da superfície do  $\text{MoS}_2$ , com algumas regiões com relevo ligeiramente superior, correspondendo a impurezas que se encontram entre as camadas de dissulfeto de molibidênio. Estas impurezas, que são na maioria aglomerados de átomos de Arsênio, podem ser vistas de maneira mais clara em imagens com campo de varredura maior.

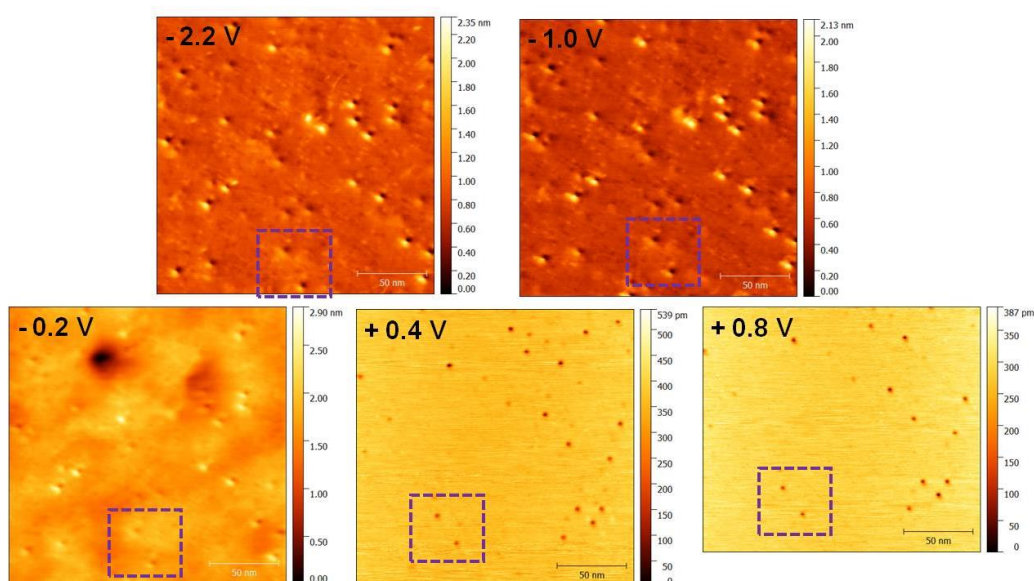


**Figura 5.5:** À esquerda: STM-UHV do laboratório de nanoscopia de ultra-alto-vácuo do DF-UFMG. À direita: arranjo para a montagem da amostra.



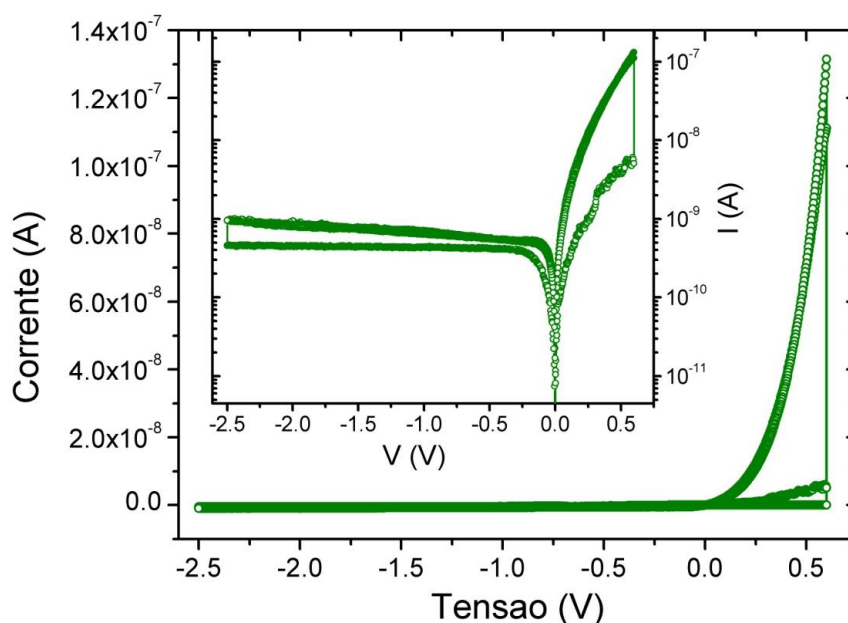
**Figura 5.6:** Imagem de topografia por STM da superfície de uma amostra de multicamada de MoS<sub>2</sub>. A distorção suave vista na porção superior esquerda da imagem ocorre devido à presença de impurezas de As.

A sequência de imagens da figura 5.7 mostra que mediante a variação da tensão da sonda de STM as impurezas contidas em uma região de aproximadamente 100 x 100 nm<sup>2</sup> não alteram sua posição. Embora o contraste de algumas impurezas seja maior ou menor dependendo da tensão aplicada, a realização de varreduras com ciclos de tensão para esta mesma região da amostra foi capaz de reproduzir sistematicamente os objetos inicialmente identificados em todas elas. Deste modo sabemos que as impurezas são imóveis, e efeitos de chaveamento resistivo em multicamadas deve ser atribuídos a outros mecanismos, como a movimentação de vacâncias de enxofre, previamente encontrada em dispositivos planares de monocamada. Para facilitar a correlação entre as imagens obtidas com diferentes tensões aplicadas uma região específica foi identificada por um quadrado pontilhado em todas as imagens.



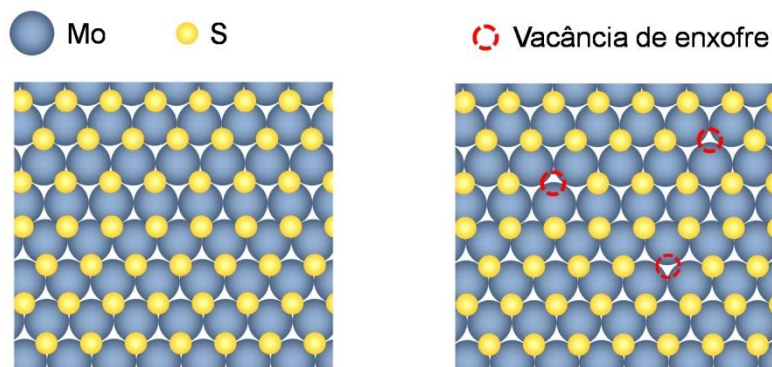
**Figura 5.7:** Imagens de STM com diferentes tensões aplicadas, aproximadamente na mesma região da amostra de multicamada de MoS<sub>2</sub>.

Após a realização destas imagens escolhemos uma região plana e longe de dopantes para fazermos uma medida de corrente em função da tensão com a sonda do STM. Para uma temperatura de 300K observamos um comportamento semelhante ao observado na medida da *probe station*, visível desde os primeiros ciclos de tensão. Tal observação suporta nossa suposição de que os efeitos observados são independentes dos dopantes.



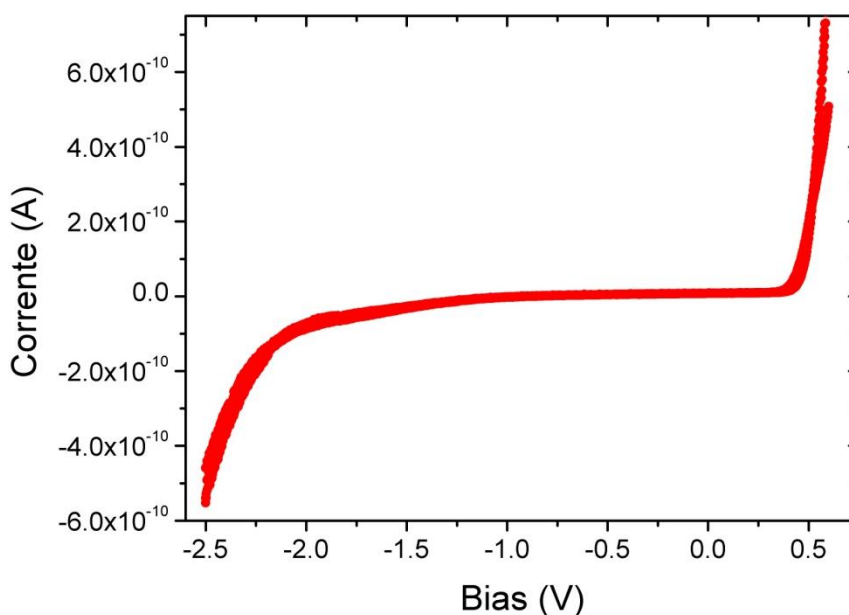
**Figura 5.8:** Medida I-V realizada via STM em uma amostra de MoS<sub>2</sub> multicamadas a 300 K. O efeito de chaveamento resistivo observado é semelhante ao observado na *probe station*. O inset da figura mostra a mesma curva em escala semilog.

Resta como explicação mais plausível para o fenômeno observado a movimentação de vacâncias de enxofre. Estas vacâncias, presentes na superfície das camadas de MoS<sub>2</sub> – e representadas na figura 5.9 – possuem uma mobilidade reduzida em relação à vacâncias de oxigênio em TiO<sub>2</sub> (em geral o TiO<sub>2</sub> de dispositivos de chaveamento resistivo é amorfo).



**Figura 5.9:** Representação de vacâncias de enxofre na superfície de uma monocamada de MoS<sub>2</sub>.

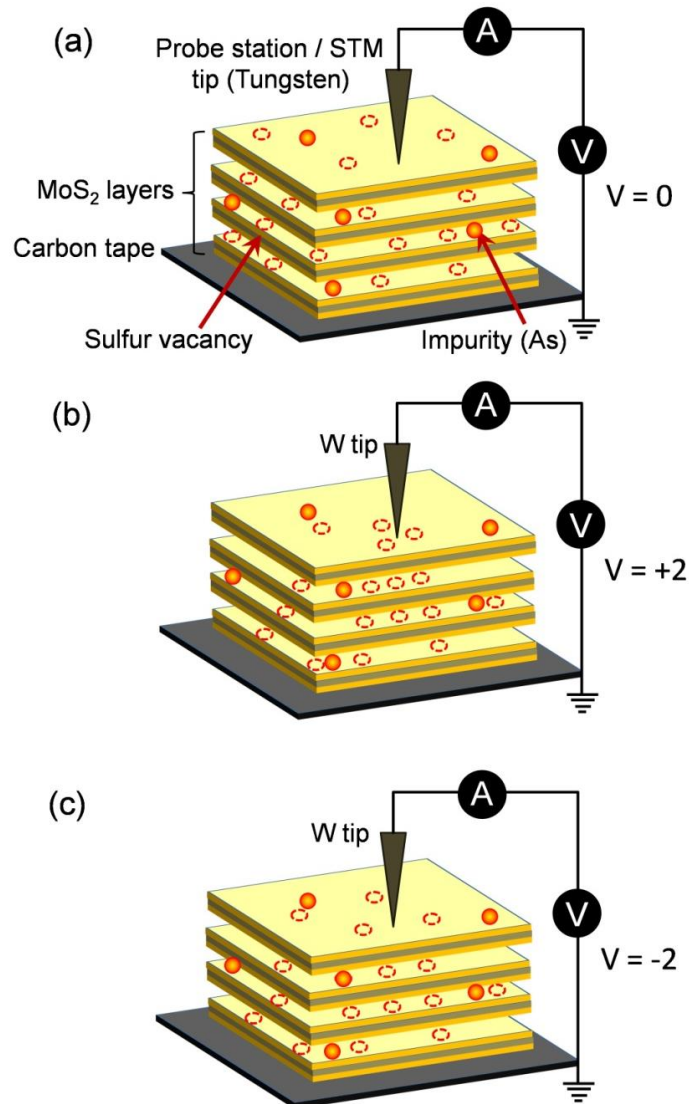
Neste caso a movimentação de vacâncias deve ser termicamente ativada, acontecendo a temperaturas em que a energia térmica ambiente é capaz de sobrepujar a barreira de ativação para uma fração das vacâncias existentes, permitindo sua mobilidade. Para corroborar esta possibilidade repetimos as medidas da figura 5.8 resfriando a amostra a 85 K (com o sistema de transferência do nitrogênio líquido do STM-UHV). Nota-se que neste caso as curvas da figura 5.10 não possuem diferença considerável, mesmo após vários ciclos de tensão.



**Figura 5.10:** Medida I-V realizada via STM em uma amostra de MoS<sub>2</sub> multicamadas a 85 K. Não se nota o efeito de chaveamento resistivo observado a 300 K.

Sugerimos, portanto, o mecanismo esboçado na figura 5.11 como uma possível explicação para o fenômeno de chaveamento resistivo unipolar. Para temperaturas da ordem da temperatura ambiente e tensões positivas as vacâncias de enxofre se movem nas lamelas de MoS<sub>2</sub> de forma a estabelecer um canal condutivo, que termina

na sonda de STM (ou na ponta da *probe station*). Para tensões negativas as vacâncias se afastam da sonda de maneira a recompor uma vizinhança neutra (ou com vacâncias aleatoriamente distribuídas), com a rede do MoS<sub>2</sub> recomposta. Neste intervalo a resistividade não sofre variações cíclicas, provendo o caráter unipolar do dispositivo.



**Figura 5.11:** Representação esquemática da fenomenologia de formação de um filamento condutor ao longo de uma multicamada de MoS<sub>2</sub> através da movimentação de vacâncias de enxofre. (a) Multicamada com vacâncias e impurezas aleatoriamente distribuídas, sem tensão aplicada. (b) Aplicação de uma tensão positiva, levando ao alinhamento de vacâncias ao longo da estrutura de camadas, formando uma região com maior condutividade elétrica (filamento). (c) aplicação de uma tensão negativa, promovendo o afastamento das vacâncias previamente alinhadas e desorganizando o filamento condutor formado sob aplicação de tensão negativa.

Desta forma, observamos a possibilidade de formação de um filamento condutor em multicamadas de MoS<sub>2</sub>, ao longo da direção de empilhamento. O processo se deve, muito provavelmente, à movimentação de vacâncias de enxofre. Este fenômeno é ativado termicamente, visto que nossas medidas de aplicação de tensão à baixa temperatura no equipamento de STM não resultaram em mudança da resistividade. Novas medidas estão sendo planejadas para explicar melhor a unipolaridade de um dispositivo deste tipo e entender melhor as energias envolvidas na barreira de ativação para a movimentação de vacâncias de enxofre.

### 5.3 REFERÊNCIAS – CAPÍTULO 5

- [1]. Xiao Huang , Zhiyuan Zeng and Hua Zhang Chem. “Metal dichalcogenide nanosheets: preparation, properties and applications”. Soc. Rev., 2013, 42, 1934-1946.
- [2] Juqing Liu, Zhiyuan Zeng, Xiehong Cao, Gang Lu, Lian-Hui Wang, Qu-Li Fan, Wei Huang, Hua ZhangFu-Chien Chiu. “Preparation of MoS<sub>2</sub>-Polyvinylpyrrolidone Nanocomposites for Flexible Nonvolatile Rewritable Memory Devices with Reduced Graphene Oxide Electrodes”, Nano small micro Volume 8, Issue 22 November 19, 2012 Pages 3517–3522
- [3] Zongyou Yin, Zhiyuan Zeng, Juqing Liu, Qiyuan He, Peng Chen, Hua Zhang. “Memory Devices Using a Mixture of MoS<sub>2</sub> and Graphene Oxide as the Active Layer”. Nano small micro Volume 9, Pages 727–731 Issue 5 March 11, 2013
- [4] Kallol Roy, Medini Padmanabhan, Srijit Goswami, T. Phanindra Sai, Gopalakrishnan Ramalingam, Srinivasan Raghavan & Arindam Ghosh. “Graphene–MoS<sub>2</sub> hybrid structures for multifunctional photoresponsive memory devices” Nature Nanotechnology 8, 826–830 (2013) doi:10.1038/nnano.2013.206

## CONCLUSÕES

Demonstramos neste trabalho que é possível fabricar dispositivos de chaveamento resistivo utilizando nanopartículas de óxido de estanho embutidas em um filme de  $\text{TiO}_2$ . O processamento das amostras foi melhorado ao longo do trabalho, permitindo obter trilhas com bordas bem definidas, facilitando a localização do canal condutivo. Tal fato foi crucial para a realização de imagens de microscopia eletrônica de transmissão, capazes de localizar a extremidade do filamento condutivo e as nanopartículas de  $\text{SnO}_2$ .

De modo mais amplo, mostramos que é possível combinar óxidos de metal de transição com nanopartículas (também de óxido), cuja menor constante dielétrica afeta o comportamento geral do sistema. As medidas de eletroformação do filamento condutivo demonstram os processos de condução comumente encontrados em dispositivos de  $\text{TiO}_2$  são alterados pela presença das nanopartículas. Em particular, a capacidade de guiar o filamento condutivo para que o mesmo termine sobre uma nanopartícula de  $\text{SnO}_2$  aumenta o intervalo do processo de Fowler – Nordheim (tunelamento), que se torna ainda maior com o aumento da densidade de nanopartículas. Esta indicação macroscópica corrobora a observação microscópica do filamento.

A resposta dos dispositivos de  $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$  tornam o sistema adequado para aplicações em que maiores valores de corrente e tensão são necessários (em comparação com dispositivos de  $\text{TiO}_2$  puros). O conceito de utilização de nanopartículas pode ser estendido a outros óxidos, com a inclusão de NPs de ITO ( $\text{SnO}_2$  dopado com In) ou ATO ( $\text{SnO}_2$  dopado com antimônio).

Por fim, mostramos que o chaveamento resistivo ocorre ao longo da direção de empilhamento de multicamadas de  $\text{MoS}_2$ , provavelmente devido à formação de canais condutivos inter-lamelares construídos de vacâncias de enxofre. Medidas de microscopia de varredura por tunelamento mostram que as impurezas do  $\text{MoS}_2$  não participaram da formação do canal condutivo. Medidas de corrente – tensão obtida à baixa temperatura mostram que a reversibilidade do canal condutivo não ocorre provavelmente devida à dependência térmica causada por uma barreira de ativação para mobilidade de vacâncias de enxofre.