

Milena Cervo Sulzbach

Síntese de memórias resistivas de TiO_2 e
caracterização por feixe de íons

Porto Alegre

2017

Milena Cervo Sulzbach

**Síntese de memórias resistivas de TiO_2 e
caracterização por feixe de íons**

Dissertação apresentada para obtenção do
Grau de Mestre em Física pela Universidade
Federal do Rio Grande do Sul.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Instituto de Física

Orientador: Prof. Dr. Pedro Luis Grande

Coorientador: Prof. Dr. Luis Gustavo Pereira

Porto Alegre

2017

CIP - Catalogação na Publicação

Sulzbach, Milena Cervo
Síntese e caracterização por feixe de íons de
memórias resistivas de TiO₂ / Milena Cervo Sulzbach. -
- 2017.
103 f.

Orientador: Pedro Luis Grande.
Coorientador: Luis Gustavo Pereira.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Programa de
Pós-Graduação em Física, Porto Alegre, BR-RS, 2017.

1. Memórias resistivas. 2. Análise por feixe de
íons. 3. TiO₂. 4. Mecanismos de difusão. 5.
Filamentos condutores. I. Grande, Pedro Luis,
orient. II. Pereira, Luis Gustavo, coorient. III.
Título.

Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido com a colaboração de muitas pessoas, laboratórios e amigos. Esse é um pequeno agradecimento que faço às pessoas que mais contribuíram com essa pesquisa.

Primeiramente gostaria de agradecer ao professor Pedro e Luis Gustavo pela orientação, constante motivação e confiança.

Aos meus pais, Sonia e Elvio, e irmã, Camila, pelo apoio incondicional.

Ao prof. Henri Boudinov gostaria de agradecer profundamente por todo o auxílio, disponibilidade de tempo e paciência. Sem a sua ajuda esse trabalho não teria sido possível.

Ao colega Gabriel Marmitt, pelas horas de discussão e ajuda com os programas de simulação.

Ao prof. Maarten Vos e Fouad Karouta da Research School of Physics and Engineering (Australian National University) pelas deposições de filmes e assistência.

Ao prof. Claudio Radtke pela solicitude e cessão de oxigênio 18.

Ao prof. Johnny, meu profundo agradecimento pela ajuda nas técnicas experimentais, disponibilidade e confiança.

Ao prof. Gabriel Soares, Louise e Gabriela, pelo auxílio com as medidas de reação nuclear e disponibilidade de tempo.

Ao prof. Marcelo, pelo tempo e ajuda.

À Bárbara, por toda a ajuda na fabricação de amostras e medidas de microscopia.

Aos colegas Guilherme, Ivan, Gabriel, Ana e Frâncio pela paciência e auxílio com todo o desenvolvimento experimental.

A Liana e Cláudia, meu eterno agradecimento pela ajuda com o micro-feixe.

Aos técnicos Júlio, Miro, Agostinho, Paulinho e Borba (*in memoriam*), pela dedicação, paciência e tempo.

Aos colegas Henrique, Igor, Thiago e Masa (*in memoriam*) pelas discussões.

Aos meus queridos amigos, Grazielle, Giulia, Rodrigo e Pedro pela motivação, exemplo, rizadas e suporte em todas as horas.

Aos laboratórios de Implantação Iônica, Microeletrônica e Ótica e Centro de Microscopia da UFRGS.

Ao CNPq, pelo apoio.

"We've always been out of our minds"

Tom Waits

Resumo

Neste trabalho foi desenvolvido um estudo sistemático dos mecanismos de difusão responsáveis pelo *switching* de resistência em memórias resistivas. Essas memórias possuem estrutura semelhante a de um capacitor, a qual sofre uma transição de resistência induzida pela aplicação de um campo elétrico. A transição é provocada pela formação de filamentos condutivos no interior da matriz semicondutora. Os filamentos podem ser constituídos por metal originado de um dos eletrodos (ECM) ou por regiões do óxido deficientes em oxigênio (VCM), geradas pela difusão de vacâncias de oxigênio.

Dispositivos de TiO_2 foram construídos e sua resposta elétrica foi adquirida através de medidas elétricas do tipo I-V para diferentes metais de eletrodo. Técnicas de análise por feixe de íons, como retroespalhamento Rutherford por micro-feixe e perfilometria com reação nuclear ressonante, foram usadas para detalhamento dos processos de difusão. Constatou-se uma dependência do comportamento elétrico em função do método de deposição da camada semicondutora, sua espessura e os parâmetros da medida de tensão. No caso do filamento ser composto por átomos de metal, espectros de micro-RBS foram adquiridos para identificar a sua estrutura no interior do óxido.

Ainda, observaram-se bolhas na superfície do eletrodo superior dos dispositivos com difusão de vacâncias de oxigênio após o tratamento elétrico. Nesse mesmo contexto, foi medida a difusividade e energia de ativação da difusão de oxigênio em filmes finos de TiO_y .

Palavras-chave: memórias resistivas, filamentos condutores, mecanismos de difusão, TiO_2 , análise por feixe de íons.

Abstract

In this work we developed a systematic study of diffusion mechanisms which are responsible for resistance switching in resistive memories. The structure of these memories is similar to a capacitor which suffers resistance transition induced by electrical field. The transition is caused by the formation of conductive filaments inside the semiconductor matrix. The filaments may be constituted by metal from one of the electrodes (ECM) or by oxygen deficient areas (VCM), generated from oxygen vacancies diffusion.

Devices of TiO_2 have been built and its electrical response was acquired through electrical measurements (I-V) for different electrode metals. Ion beam techniques such as micro-probe Rutherford Backscattering and Nuclear Reaction Profiling were used to detail the diffusion processes. It was observed a dependence in the electrical behaviour with the semiconductor layer deposition method, its thickness and bias measurement parameters. In the case which filaments are composed by metal atoms, measurements of micro-RBS were performed to identify its structure inside the oxide.

Also, bubbles have been observed over the surface of top electrode in devices with oxygen vacancies diffusion after the electrical treatment. In this context, it was measured diffusivity and activation energy for oxygen diffusion in thin TiO_y films.

Keywords: resistive memories, conducting filaments, diffusion mechanisms, TiO_2 , ion beam analyses.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1	Memória resistiva	5
2.2	TiO ₂	13
2.3	Modelagem teórica	16
2.4	Difusão atômica	21
3	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	25
3.1	Técnicas de deposição de filmes finos	25
3.1.1	Sputtering	25
3.1.2	Evaporação Resistiva	27
3.1.3	<i>Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)</i>	27
3.2	Tratamento térmico	28
3.3	Técnicas de Caracterização	28
3.3.1	Medidas Elétricas (I-V)	28
3.3.2	Retroespalhamento Rutherford (RBS)	30
3.3.3	Perfilometria por reação nuclear ressonante (NRP)	34
3.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	38
3.4	Preparação de amostra	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1	Caracterização estrutural	43
4.2	Movimento de cobre (ECM)	46
4.3	Movimento de vacâncias de oxigênio	54
4.4	Bolhas	62
4.5	Difusão térmica	68
5	CONCLUSÃO	77
	Referências	79
	APÊNDICE A – LIMPEZA DE SUBSTRATO	85
	APÊNDICE B – REFLECTOMETRIA DE RAIOS-X EM BAIXO ÂNGULO (XRR)	87

APÊNDICE C – CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS 89

1 Introdução

A tecnologia de dispositivos de memória foi bastante aprimorada nos últimos anos visando a substituição ou complementação das memórias *flash* e dinâmicas de acesso randômico (DRAM). Apesar de as *flash* serem mais usadas, o tamanho das suas células logo alcançará um limite físico. Enquanto que as DRAMs operam em ciclos curtos, mas são voláteis. A demanda de mercado requer sistemas com alta capacidade de armazenamento, alta velocidade de operação e baixo consumo de energia.

Os possíveis substitutos incluem memórias baseadas em *spin-transfer torque* (ST-TRAM), ferroelétricas (FeRAM), mudança de fase (PCM) ou resistivas (ReRAM). Todas essas possuem dois terminais externos, em vez de três como nas baseadas em CMOS convencional. Este trabalho se dedica ao estudo de ReRAMs, também chamados de *memristores*. Dentre as suas maiores vantagens tecnológicas estão excelente *endurance*, alta velocidade de processamento, fabricação simplificada e de baixo custo. Além disso, o switching resistivo ocorre em pontos localizados da célula o que permite que seu tamanho seja menor que 10nm e que haja integração em *crossbar arrays* de alta densidade.

Tipicamente, um dispositivo ReRAM tem estrutura semelhante com um capacitor: metal / isolante / metal (MIM). A mudança de resistência surge após uma transição na camada isolante induzida pela aplicação de um campo elétrico. Dessa forma, são caracterizados os estados de baixa (LRS ou ON) e alta (HRS ou OFF) resistência, correspondendo a "1" e "0", respectivamente, na lógica binária. O dielétrico pode ser uma variedade de materiais, como óxidos binários de metais de transição, perovskitas, óxidos 'calcogênios' ou SiO₂. Por exemplo, uma célula de Cu/SiO₂/Ir opera com correntes mais baixas que 25pA e tensões menores que algumas centenas de milivolts, de acordo com o trabalho publicado por Schindler ¹, o que reduz o consumo de potência drasticamente.

Apesar de todas as pesquisas feitas, não há compreensão completa dos mecanismos envolvidos nesse switching, o que é um obstáculo para o aumento da performance das ReRAMs. Estudos indicam que o principal responsável pela mudança de resistência é a formação de um filamento condutivo no interior da camada isolante. Quando rompido, a memória assume o estado de alta resistência. A condutividade desse estado é maior do que no dispositivo virgem, o que pode ser entendido pela mudança na estrutura microscópica do sistema, já que o material do filamento não é totalmente dissolvido.

O material que compõe o filamento depende do tipo de memória resistiva, o que é relacionado com o fenômeno de difusão envolvido. A primeira possibilidade é que os filamentos sejam constituídos de vacâncias de oxigênio. Nesse caso, a tensão elétrica aplicada durante a medida induz a difusão de vacâncias, o que gera regiões com alta

concentração de defeitos e, por isso, mais condutivas. Essas regiões têm formato filamentar e podem vir a conectar os dois eletrodos, reduzindo em algumas ordens de grandeza a resistência do capacitor. A inversão da direção do campo elétrico provoca a difusão das vacâncias no sentido contrário, o que provoca o rompimento do filamento. Para esse sistema, os eletrodos devem ser inertes quimicamente. Assim, metais como platina, alumínio e tungstênio são usados.

A segunda possibilidade é que o filamento seja composto por metal originário do eletrodo, quando ele é eletroquimicamente ativo. Os átomos metálicos na interface metal / óxido sofrem uma reação de oxidação quando uma tensão positiva está aplicada nesse eletrodo. O íon de metal é significativamente mais móvel que o átomo neutro e, por isso, ele difunde pelo semicondutor em direção ao eletrodo negativo. Quando chega no anodo, ele é reduzido, diminui a mobilidade e se deposita nessa interface. A medida que mais íons reduzem, um filamento vai crescendo no sentido do catodo. Quando o filamento conecta os dois eletrodos, um curto-circuito é formado. Quando a tensão é invertida, a difusão ocorre no sentido contrário e o filamento se rompe. Uma pequena quantidade do metal se desloca no rompimento, o que forma um *gap* entre as duas extremidades do caminho. Embora sejam espécies diferentes que se movem, o processo de difusão e as reações de oxidação e redução são análogos. Mesmo assim, informações como a estrutura dos filamentos e a dinâmica de set e reset ainda são reduzidas, o que incentiva o estudo microscópico das memórias resistivas.

A construção dos dispositivos pode ser feita de duas formas: vertical ou horizontal. Geralmente, para estudos acadêmicos a opção horizontal é mais indicada pois a análise dos processos difusivos é mais simples, mas a fabricação é complicada. Nos verticais, a investigação das estruturas filamentosas é mais complexa, mas com técnicas de perfilometria em profundidade, como RBS e NRP, o seu estudo se torna viável.

O óxido de titânio é um dielétrico bem conhecido e vastamente empregado em pigmentos, fotocatalisadores, sensores e células solares. Quando um filme fino desse material se encontra entre dois eletrodos metálicos, o sistema apresenta característica reversível de switching. Mesmo para esse material aparentemente simples, nos confrontamos com um grande número de modelos desenvolvidos para mimetizar o comportamento elétrico do TiO_2 . Isso porque, o switching nesse óxido é relacionado com transformações de fase local, que variam sua composição de acordo com $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$, conhecidas como Fases de Magnéli ^{2, 3}. Em particular, a variação da distância entre o oxigênio e os íons de titânio no octaedro do cristal sugere que uma nova descrição da sua estrutura eletrônica deve ser feita.

Este trabalho tem como objetivo a fabricação e caracterização por feixe de íons de memórias resistivas verticais de TiO_2 . A comparação entre os comportamentos elétricos de células depositadas por Evaporação Física de Vapor (sputtering) é apresentada. A estrutura formada pelo cobre no interior do semicondutor foi investigada através de medidas de

micro-RBS. Além disso, um estudo detalhado da difusão de vacâncias de oxigênio foi feito. Para esses sistemas, a difusividade e energia de ativação da difusão foram medidos.

Assim, este trabalho está dividido em quatro capítulos. No Capítulo 2 é introduzido o estado atual do conhecimento sobre o comportamento de memórias resistivas, difusão atômica e características de estrutura do TiO_2 . Além disso, uma breve explicação do modelo de simulação do comportamento dos filamentos formados no óxido de titânio é feita. O Capítulo 3 contém as principais técnicas experimentais e procedimentos de fabricação utilizadas na fabricação dos dispositivos. No Capítulo 4 serão apresentados os principais resultados obtidos com a discussão. No Capítulo 5 inclui a conclusão e perspectivas da pesquisa.

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão introduzidos os principais conceitos referentes aos processos físicos envolvidos no funcionamento das memórias resistivas. Além disso, será feita uma breve análise a respeito das características estruturais e elétricas do óxido de titânio, o qual foi escolhido para compor os dispositivos fabricados neste trabalho. Por fim, será apresentado o modelo físico utilizado na simulação dos filamentos, bem como a importância dos parâmetros de *input* que caracterizam o semicondutor.

2.1 Memória resistiva

O estudo teórico sobre o comportamento de memórias resistivas foi iniciado há pouco mais de 40 anos por Chua ^{4, 5}. Na década de 1960 o desenvolvimento da tecnologia de filmes finos permitiu a construção de sistemas metal/óxido/metal que suportassem grandes campos elétricos. Apesar disso, a pesquisa na área teve pouco desenvolvimento até 1990 devido principalmente à expansão da indústria de dispositivos de silício. Somente em 2008 foi estabelecida uma conexão entre teoria e experimento ⁶. A partir de então, grandes avanços foram feitos valendo-se da otimização da tecnologia de crescimento e caracterização de materiais nanoestruturados ^{7, 8}.

A estrutura física do dispositivo se assemelha com a de um capacitor: dois eletrodos metálicos isolados por um semicondutor. Ele sofre uma transição reversível do seu estado resistivo em um ciclo elétrico. Estudos sistemáticos sobre o assunto ^{6, 7, 9} sugerem que a transição se deve à formação de um caminho condutor em forma de filamento no interior do isolante que conecta os eletrodos. Quando ele está completamente formado, a resistência do sistema é baixa e quando se rompe, a resistência aumenta em ordens de grandeza. Nos parágrafos a seguir será apresentado um resumo com informações a respeito do comportamento dessas memórias.

Comportamento de switching

O efeito responsável pela mudança da resistividade no dispositivo é chamado "switching", o qual é induzido por uma tensão externa. Diversos fatores podem influenciar essa transição, como por exemplo a dependência com a polaridade da tensão. A diferença que esse efeito gera na curva elétrica (I-V) dos dispositivos é facilmente observável na Figura 1.

O comportamento elétrico é dito unipolar quando o processo de switching não depende da polaridade da tensão aplicada, como mostra a Figura 1(a). Os dois estados

resistivos do sistema são chamados: alta (HRS ou OFF) ou baixa (LRS ou ON) resistência, sendo que a transição HRS \rightarrow LRS é definida por "set" e o inverso de "reset". A corrente elétrica é limitada pela compliância do circuito externo. Para o caso em que as duas polaridades de tensão são necessárias, o comportamento é dito bipolar, como visto na Figura 1(b).

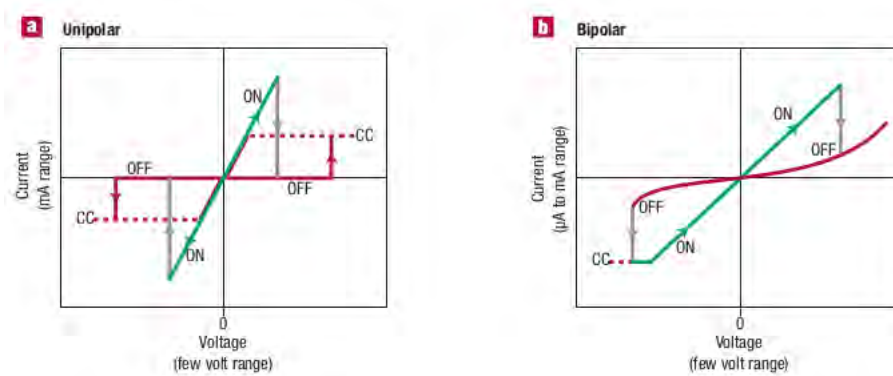


Figura 1 – Curvas elétricas referentes aos dois tipos de comportamento elétrico de switching: (a) unipolar (b) bipolar. As linhas tracejadas indicam a tensão real quando existe uma corrente de compliância (CC). Figura retirada de ⁶.

A formação dos primeiros filamentos é chamada de "eletroformação" ou "soft breakdown". Esses caminhos têm dimensões nanométricas. Dois exemplos de curvas elétricas de eletroformação podem ser vistas na Figura 2: aplicação de tensão e monitoramento da corrente (Figura 2(a)) e o inverso (Figura 2(b)).

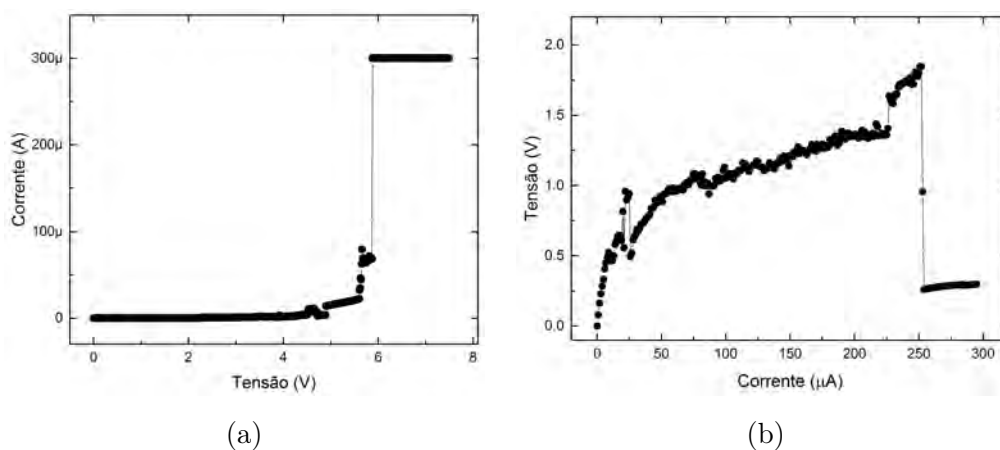


Figura 2 – Dois exemplos de curvas de eletroformação: aplicação de (a) tensão e (b) corrente. O aumento súbito da corrente em (a) e queda da tensão em (b) sugerem a formação do filamento condutor.

De maneira geral, nos sistemas em que efeitos térmicos são dominantes, a caracte-

rística é unipolar. Nesses casos, durante o reset, o filamento se rompe termicamente devido à grande densidade de potência gerada localmente, podendo alcançar 10^{12} W/cm³ ⁶. Por isso, esse mecanismo é denominado *fuse-antifuse*. Na literatura é possível encontrar esse tipo de comportamento em TiO₂ ¹⁰, NiO ¹¹, CuO_x, ¹² e outros.

Tipos de óxidos

Diferentes semicondutores podem ser empregados no estudo de memórias resistivas, como indicado na Figura 3. A combinação semiconductor / eletrodos influencia fortemente o tipo de comportamento que o dispositivo terá. Por exemplo, o TiO₂ pode sofrer switching unipolar ou bipolar dependendo simplesmente dos valores da corrente de compliância durante a eletroformação ^{13, 14}.

Oxide	TE-BE	Multilevel	$\Delta R = R_{Hi}/R_{Lo}$	Switching speed	Retention time(s)	Endurance
Redox resistive						
Binary, bipolar						
CoO	Ta-Pt	-	10^3	20 ns	-	100
Cu _x O	Ti/TiN-Cu	-	10^2	50 ns	10^5 @ 90 °C	600
HfLaO _x	TaN-Pt	-	10^6	10 ns	10^4 @ 27 °C	10^4
HfO ₂ /TiO ₂	TiN-TiN	Y	10^3	5 ns	10^3 @ 200 °C	10^3
TaO _x	Pt-Pt	Y	10^1	10 ns	10^7 @ 150 °C	10^9
TiO ₂	Pt-TiN	Y	10^3	5 ns	10^6 @ 85 °C	10^6
ZrO ₂	TiN-Pt	-	10^1	1 μ s	10^4 @ 27 °C	10^3
Binary, unipolar						
Gd ₂ O ₃	Pt-Pt	-	10^6	-	10^5 @ 85 °C	60
HfO ₂	Pt-Pt	-	10^2	-	10^6 @ 27 °C	140
Lu ₂ O ₃	Pt-Pt	-	10^3	30 ns	10^6 @ 27 °C	300
NiO	Pt-Pt	-	10^2	5 μ s	10^7 @ 27 °C	10^6
TaO _x	Cu-Pt	-	10^2	80 ns	10^6 @ 27 °C	100
TiO _x	Pt-Pt	-	10^4	-	-	25
WO _x	TiN-W	Y	4	300 ns	10^4 @ 100 °C	10^7
ZnO	Pt-Pt	-	10^1	-	-	100
Perovskite, bipolar						
Cr:Ba _{0.7} Sr _{0.3} TiO ₃	Pt-SrRuO ₃	Y	4	0.2 s	10^4 @ 27 °C	10^4
Pr _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃	Ag- YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	Y	10^2	8 ns	-	10^5
Pr _{0.7} Ca _{0.3} MnO ₃	Al-Pt	-	10^2	20 μ s	10^4 @ 125 °C	10^3
Cr:SrTiO ₃	Au-Au	Y	10	1 ms	8×10^4 @ 27 °C	10^3
Nb:SrTiO ₃	Pt	Y	10^2	50 μ s	10^8 @ 125 °C	10^7
Cr:SrZrO ₃	Au-SrRuO ₃	Y	20	100 ns	10^7 @ 27 °C	-
Cr:SrZrO ₃	Al-LaNiO ₃	-	10^2	500 μ s	10^3 @ 85 °C	-

Figura 3 – Tipos de óxidos empregados na pesquisa de eletrônica adaptativa. Os traços denotam dados que não estavam especificados na publicação de referência. TE = eletrodo superior, BE = eletrodo inferior. Tabela retirada de ¹⁵.

Para este trabalho, o óxido escolhido foi o TiO₂, considerando a sua estrutura bem conhecida, facilidade de crescimento de filmes, baixo custo e ótima integração com dispositivos eletrônicos ^{16, 17, 18}. Os metais dos eletrodos foram selecionados de forma que o regime elétrico seja bipolar.

Além da escolha adequada do semicondutor, um cuidado deve ser tomado na construção do dispositivo: metais nobres tem baixa adesão em Si/SiO₂. Por isso, uma camada de aderência deve ser depositada entre o eletrodo inferior (platina) e o substrato ¹⁹. Cromo, tântalo ou titânio podem ser usados para esse propósito. Entretanto, foi observado que o cromo influencia o comportamento elétrico do capacitor ²⁰. Portanto, uma camada de 5nm de titânio foi usada para aderir a platina do eletrodo ao substrato.

Mecanismos de funcionamento das ReRAM

Além da classificação em termos do comportamento elétrico, é possível diferenciar dois mecanismos físicos por trás do switching, os quais são denominados modelo filментар ou modelo de interface, representados na Figura 4.

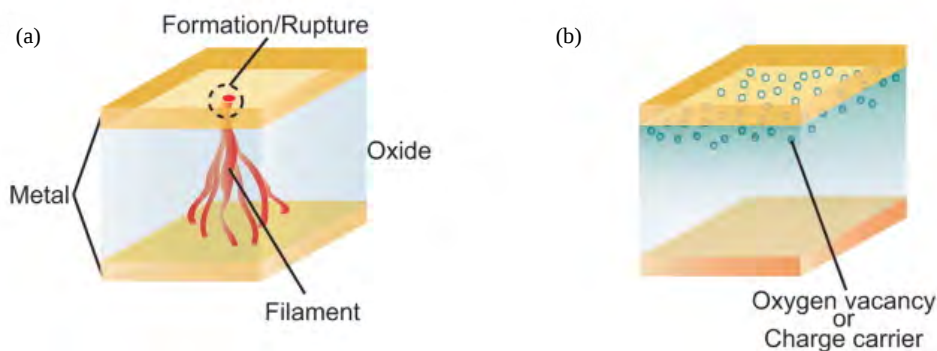


Figura 4 – Esquemática dos mecanismos (a) filментар (b) interfacial que regem o funcionamento das memórias resistivas. Figura retirada de ⁷.

O modelo filментар foi sugerido primeiramente em 1967 ²¹ e propõe que o switching resistivo ocorre pela formação e ruptura do filamento condutor no interior da matriz isolante devido às reações de redox térmico e/ou anodização ^{22, 23}. Um experimento simples foi realizado na tentativa de estabelecer uma relação entre a área do eletrodo e espessura do óxido com a resistência ²⁴. Os resultados indicam que a corrente flui uniformemente pelo dispositivo no estado OFF, enquanto no estado ON ela é localizada espacialmente, o que sugere a existência dos filamentos.

Utilizando microscopia de força atômica no modo condutivo (C-AFM), evidências da formação e ruptura foram observadas com alta resolução espacial ²⁵, como apresentado na Figura 5. Nesse caso, a própria ponta do microscópio fez o papel de eletrodo superior. Ao inverter a tensão na ponteira, os "cilindros condutores" desaparecem.

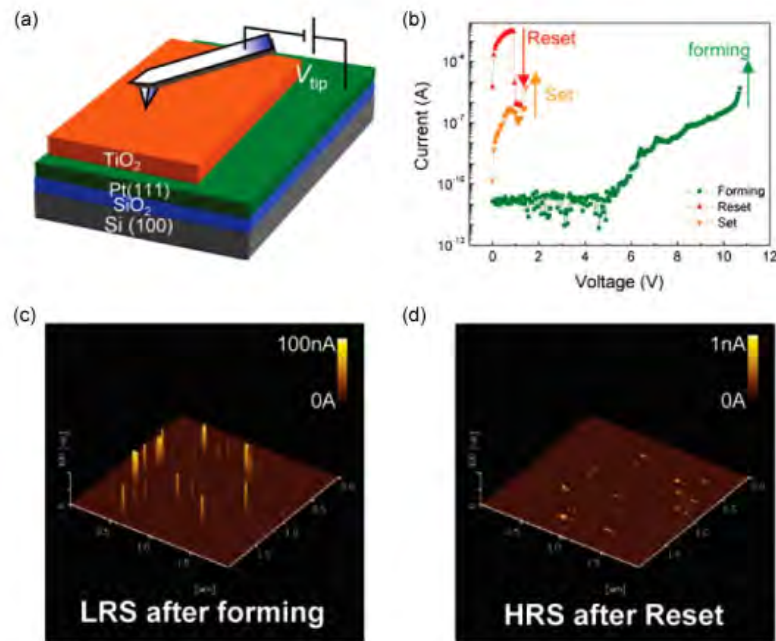


Figura 5 – Trabalho publicado por ²⁵ em que foram medidos filmes de TiO_2 por C-AFM. (a) diagrama esquemático do sistema, (b) curvas I-V usando a ponta do AFM como eletrodo, (c) mapa de corrente na superfície logo após a operação de formação com 8V - pontos claros são os filamentos condutores, (d) após o reset com 1V, eles desaparecem.

Por outro lado, o modelo interfacial sugere que o switching ocorre na interface entre o metal do eletrodo e o óxido. O estudo com perovskitas têm fortalecido essa hipótese ^{26, 7}. O ponto fundamental nesses casos é que a resistência de contato metal-óxido muda em função do campo elétrico externo. Processos que incluem migração eletroquímica de vacâncias de oxigênio, aprisionamento de portadores de carga ²⁷, transição metal-isolante induzida por dopantes na interface ²⁸ são citados como causas. Nesse tipo de sistema, há uma dependência direta entre resistência e a área do dispositivo.

Evidências de que reações de redução e oxidação (redox) ocorrem nas interfaces do dispositivo $\text{Pt}/\text{TaO}_x/\text{Pt}$ foram confirmadas por HX-PES (*hard X-ray photoemission spectroscopy*). Como consequência desse efeito, Wei et al. sugeriram que o switching é induzido pela variação da altura da barreira de potencial entre o anodo e o TaO_x . Os sub-óxidos criados na camada de interface incluem $\text{Ta}_2\text{O}_{5-\delta}$ e $\text{TaO}_{2-\beta}$. Na operação de reset, em que pulsos positivos são aplicados pelo anodo, os íons de O^{2+} migram, oxidam o $\text{TaO}_{2-\beta}$ e formam $\text{Ta}_2\text{O}_{5-\delta}$. Essa fase aumenta o *bandgap* e a barreira Schottky na interface. No set, a reação de redução do $\text{Ta}_2\text{O}_{5-\delta}$ diminui a altura da barreira ^{8, 29}.

Aparentemente, esses dois modelos são inconciliáveis. Entretanto, considerando que o switching ocorre em um sistema com dimensões nanométricas, os dois efeitos podem

ser complementares como descrito por ³⁰. Nesse artigo, relaciona-se o movimento das vacâncias de oxigênio no interior do filme de TiO₂ com a formação de nanofilamentos cônicos compostos de Ti₄O₇. Apesar disso, nos dispositivos construídos nesse trabalho, a formação dos filamentos é o principal mecanismo responsável pela variação de resistividade.

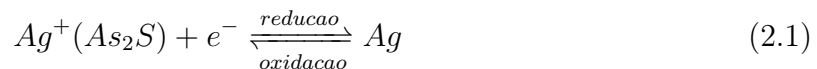
Composição dos filamentos

A partir dos modelos de mecanismos de funcionamento dos *memristors* e a informação de que os efeitos físicos mais relevantes são reações eletroquímicas de redox, pode-se diferenciar os tipos de difusão relevantes: de cátions ou de ânions.

Processo induzido por cátion

Se um dos eletrodos do capacitor for um metal eletroquimicamente ativo, isto é, que se dissolva facilmente em um eletrólito sólido, o sistema é chamado de *electrochemical metallization cells* (ECM) ou *programmable metallization cells* (PMC). Neste caso, o metal do eletrodo oxida e seus cátions, móveis, migram para o interior do isolante. Como o dispositivo tem um campo elétrico aplicado, os cátions se movimentam na direção do eletrodo negativo, composto de metal inerte, até sofrerem uma reação de redução e se depositarem na interface. À medida que mais cátions são reduzidos, os átomos de metal vão se depositando na forma de filamentos que crescem a partir do eletrodo negativo. Eventualmente, eles irão conectar os dois eletrodos, provocando uma queda de resistência da célula (ON).

Para um sistema Ag (eletrodo) - As₂S (eletrólito), por exemplo, a reação que acontece no anodo e catodo é:



Desde 1976 são reportados trabalhos citando esse efeito, como o de Hirose com As₂S₃ fotodopado com Ag ³¹. Como existe a necessidade de que o campo elétrico externo seja aplicado em uma determinada direção, o comportamento elétrico é bipolar. Os metais ativos eletroquimicamente usados como eletrodos são Cu, Ni e Ag.

Quando a polaridade da tensão é invertida, os átomos de metal se dissolvem no topo do filamento, e a resistência elétrica aumenta (OFF). Esse ciclo é reversível e a sequência pode ser vista na Figura 6.

Para a observação desse efeito, materiais bons condutores iônicos da espécie ativa (como o Ag⁺ no Ag₂S) ou compostos com alta solubilidade de cátions (como Ag⁺ no GeSe_x) são mais apropriados. O intervalo de tensão a que o dispositivo será submetido é

dependente do material estudado, já que a tensão para indução do switching é basicamente determinada pela energia de ativação de condução e difusão.

Apesar de a eletroquímica ser razoavelmente bem entendida, algumas questões ainda permanecem abertas nesse tópico, como por exemplo: o impacto dos efeitos térmicos, a forma microscópica dos filamentos, entre outras.

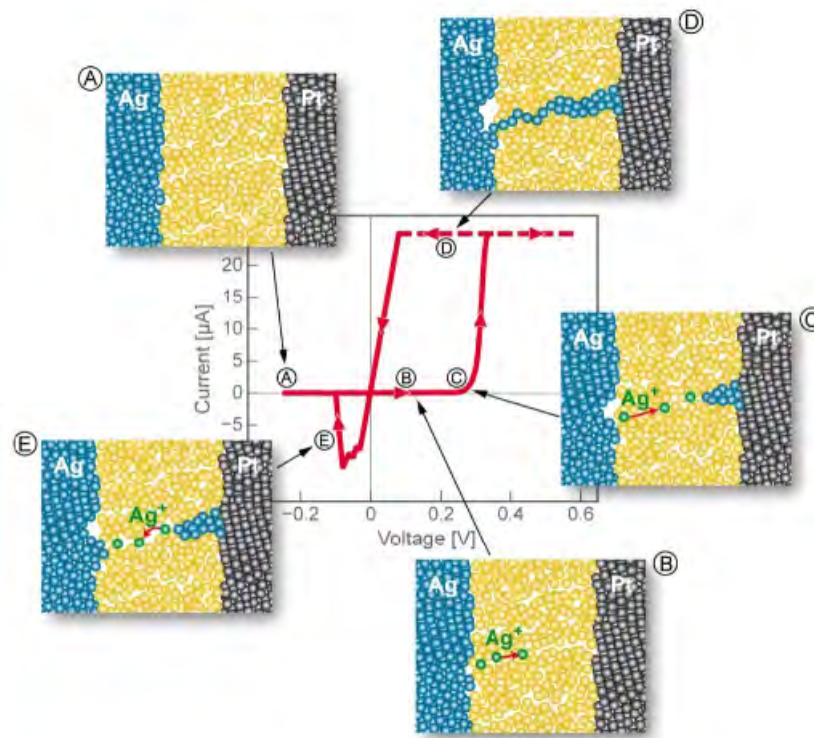


Figura 6 – Sequência de formação e dissolução do filamento condutivo para cada etapa da curva elétrica de uma ECM. Figura retirada de ³².

Processo induzido por ânion

Em muitos óxidos, em particular os de metais de transição, defeitos derivados de íons de oxigênio, tipicamente vacâncias, são significativamente mais móveis que cátions. Se o catodo bloqueia a reação de troca de íons durante o processo de eletroformação, regiões com deficiência em oxigênio começam a se expandir na direção do anodo. Enquanto isso, os cátions do metal acomodam as deficiências pelo aprisionamento de elétrons emitidos pelo catodo. Para o TiO_2 , por exemplo, a reação de redução (2.2) é equivalente ao preenchimento da banda $3d$ do Ti



Os estados com valência reduzida do cátion acabam formando no óxido fases mais condutivas, como as fases de Magnéli Ti_nO_{2n-1} . Tipicamente, essas fases são consideradas

um "catodo virtual" que se move na direção do anodo e forma um filamento. No anodo, a reação de oxidação pode levar à formação de gás oxigênio, de acordo com



Em que V_O'' denota uma vacância de oxigênio com carga duplamente positiva em relação ao oxigênio O_O .

Monocristais macroscópicos podem requerer tipicamente 100V por várias horas para sofrer o switching, enquanto filmes finos policristalinos precisam de aproximadamente 1V no primeiro ciclo. Uma vez que a eletroformação esteja feita, o switching bipolar ocorre por reações locais de redox entre o catodo virtual e o anodo, pela formação ou ruptura de uma região do filamento condutor.

Esse efeito já foi observado em vários óxidos, como em Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , VO_2 , TiO_2 e $SrZrO_3:Cr$ epitaxial. O uso de C-AFM mostrou que o filamento é análogo ao das ECM. No caso de alguns materiais, como filmes finos de $(La, Sr)MnO_3$, a alta condutividade é confinada a regiões de limite entre ilhas de aproximadamente 100nm de diâmetro ⁶, o que sugere a importância dos contornos de grão.

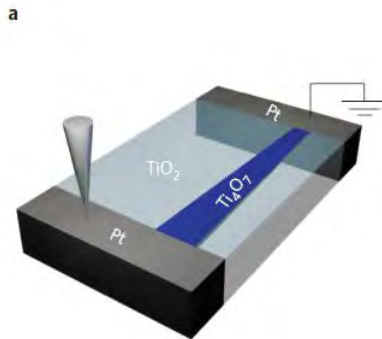


Figura 7 – Esquema de formação de filamento condutor induzido pela migração de vacâncias de oxigênio em sistema horizontal de TiO_2 . Fase Ti_4O_7 é a mais condutiva das fases de Magnéli do óxido de titânio. Figura retirada de ³⁰.

O movimento das vacâncias de oxigênio como mecanismo de indução do switching é muito menos entendido que a migração de cátions. Detalhes microscópicos de transporte das vacâncias e de elétrons, suas propriedades e a relevância dos defeitos de estrutura ainda são amplamente discutidos.

Associado a esse tipo de sistema, um efeito curioso foi observado: a formação de bolhas macroscópicas nos eletrodos. Isso se deve ao movimento do oxigênio gasoso

formado pela reação de oxidação no anodo ^{13, 6}. No capítulo de resultados, esse tópico será abordado.

2.2 TiO_2

O material semiconductor escolhido para esta dissertação foi o dióxido de titânio, também referido como titânia. Esse material é quimicamente inerte e ocorre na natureza em três formas cristalográficas: anatase, rutila e brookita. A rutila é a fase termodinamicamente estável para partículas com tamanho acima de 35nm, enquanto que a anatase é para grãos menores que 11nm. A brookita é a menos estável e de difícil crescimento e, por isso, a de menor interesse tecnológico.

As estruturas cristalográficas da anatase e rutila são levemente diferentes, como pode ser visto na Figura 8 e Tabela 5, mas isso é suficiente para gerar mudanças significativas na estrutura eletrônica e densidade.

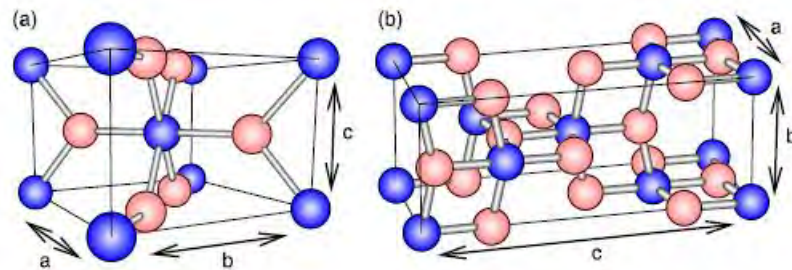


Figura 8 – Representação de célula unitária dos cristais de (a) rutila e (b) anatase do TiO_2 . Os íons de titânio estão representados por azul e os de oxigênio por rosa. As dimensões da célula de rutila são $a = b = 4,49\text{\AA}$, $c = 3,01\text{\AA}$ e da anatase são $a = b = 3,77\text{\AA}$, $c = 9,56\text{\AA}$; ambas são tetragonais. Figura retirada de ³³.

Tabela 1 – Propriedades físicas das fases cristalinas mais relevantes do óxido de titânio.

Fase	Gap de energia (eV)	Densidade (g/cm^3)
Anatase	3,3	3,89
Rutila	3,0	4,23

As duas estruturas podem ser descritas em termos de cadeias octaédricas de TiO_6 . Elas diferem entre si pela distorção do octaedro e o padrão de montagem ³⁴. O crescimento de filmes de TiO_2 por evaporação física gera uma mistura das duas fases.

Apesar da grande quantidade de dados experimentais na literatura sobre óxido de titânio, eles unem informações de materiais com diferentes estruturas cristalográficas. Esse

ponto se torna relevante já que os processos ocorridos em escala nanométrica dependem criticamente da cristalinidade, o que gera variação na estrutura eletrônica e tem grande impacto no transporte de massa e carga.

Além da cristalinidade, a variação de estequiometria do óxido pode induzir efeitos significativos. Por exemplo, o switching resistivo no TiO_2 já foi relacionado com mudança de fase local ². A criação de uma nova fase de composição $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (fases de Magnéli) foi observada na matriz de óxido durante o processo de eletroformação. Enquanto o TiO_2 é isolante, algumas dessas fases podem ter comportamento quase-metálico.

Predominantemente, as pesquisas com memórias de óxido de titânio relacionam o switching com transformações reversíveis entre o estado isolante e quase-metálico, tal como em uma transição *insulator-metal* (IMT).

Para a descrição do sistema no programa de simulação construído nessa pesquisa, considera-se pequena a variação de estequiometria do TiO_2 no processo de switching. Assim, os parâmetros de condução elétrica e térmica das fases de Magnéli com $n < 8$ serão de maior relevância (Tabela 2). As fases Ti_3O_5 e Ti_2O_3 não são baseadas em estruturas do tipo rutila, o que significa que não são fases de Magnéli ³⁵.

Tabela 2 – Fases de Magnéli do TiO_2 mais relevantes, Ti_3O_5 e Ti_2O_3 e suas concentrações de oxigênio. TiO e TiO_2 são apresentados para fins de comparação.

n	Estrutura $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$	Porcentagem de átomos de oxigênio
-	TiO	50%
-	TiO_2	66,7%
3	Ti_3O_5	62,5%
4	Ti_4O_7	63,6%
5	Ti_5O_9	64,3%
6	Ti_6O_{11}	64,7%
7	Ti_7O_{13}	65%
8	Ti_8O_{15}	65,2%

O ponto chave de qualquer análise de transporte de carga em estado sólido é a estrutura eletrônica do material. Para o TiO_2 a $T = 0\text{K}$, o cristal é um isolante-modelo com banda de condução vazia e banda de valência completa. Os estados ocupados são devido principalmente aos estados $O-2p$ com uma contribuição pequena dos estados $\text{Ti}-3d$. A distribuição típica de DOS nas bandas para a rutila é representada na Figura 9, bem como a distribuição para a fase Ti_4O_7 . O nível de Fermi está na energia zero e os estados ocupados que estão logo abaixo são relacionados com os orbitais d do Ti ³⁶.

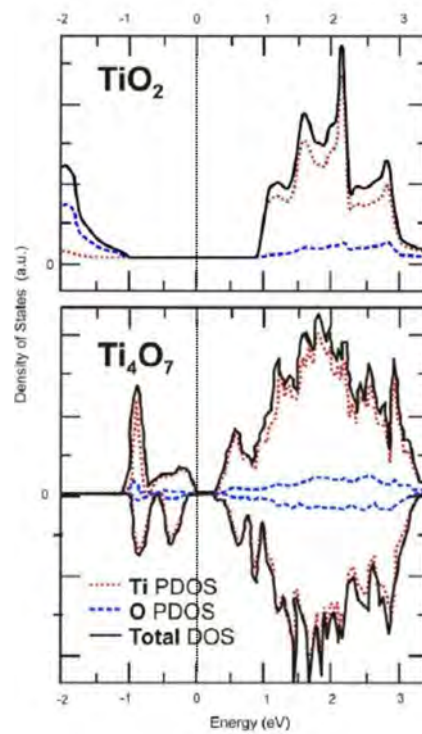


Figura 9 – Densidade de estados teórica (DOS) para TiO_2 e Ti_4O_7 a $T = 0K$. As densidades parciais do O e Ti são mostradas separadamente. Figura retirada de ².

Além da morfologia diferente, o Ti_4O_7 sofre uma transição semicondutor-metal para temperaturas maiores que $150K$ ³⁷, o que indica um comportamento condutivo na faixa de temperatura que os dispositivos funcionam.

Para entender a condução eletrônica, deve-se levar em consideração as interfaces criadas no interior do sistema (metal/ TiO_2 , TiO_2/Ti_4O_7 e Ti_4O_7 /metal), considerando que somente as duas fases estejam presentes. A análise do efeito deve incluir a termodinâmica do processo de switching, além da dissipação de calor e de corrente. Por esse motivo, torna-se tão complexa a construção de um modelo teórico.

Neste trabalho será apresentado um modelo simples baseado nas equações de transporte de calor e corrente. Para tanto, os parâmetros físicos do óxido são descritos a fim de que a comparação entre experimentos e simulações seja razoável. Dessa forma, o diagrama de fases do $Ti - O$ pode fornecer informações sobre as transições entre fases (Figura 10).

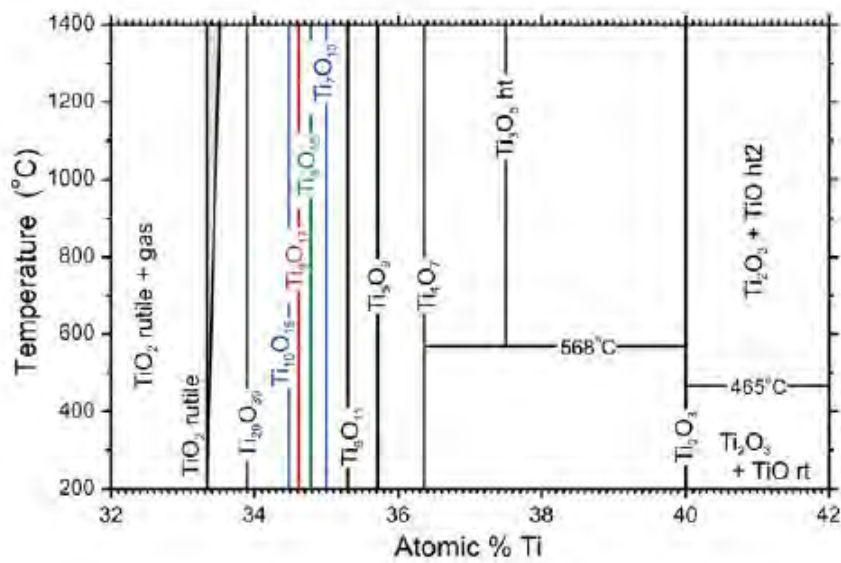


Figura 10 – Diagrama de fase do $Ti - O$ retirado de ². Esse gráfico mostra as fases para concentração atômica de Ti entre 32 e 42% e temperatura entre 200 e 1400°C.

2.3 Modelagem teórica

Em trabalhos já publicados, uma grande variedade de modelos empíricos foi sugerida na tentativa de simular o comportamento dos *memristors*. Entretanto, pela complexidade do problema, nenhum foi suficiente para explicá-lo de modo completo. O switching envolve parâmetros difusivos, elétricos (corrente e campo) e de estrutura do material. Além disso, a temperatura local ³⁸ tem um papel determinante no funcionamento do dispositivo.

Em 2011, o grupo liderado pelo professor Daniele Ielmini ⁹ publicou um trabalho que sugere uma modelagem a partir de primeiros princípios. Naquela pesquisa, o principal objetivo era entender o comportamento de reset e, por isso, o ponto inicial da simulação é um filamento condutor já formado no sistema de NiO. Posteriormente, as condições de simulação permitiram o *fitting* da curva elétrica completa. Entretanto, para o TiO₂, o problema é mais complexo devido a sua estrutura eletrônica, como será explicado mais adiante.

No artigo citado, a simulação parte do filamento com formato cilíndrico ligando os dois eletrodos ⁹, como mostra a Figura 11. Essa região possui alta concentração de defeitos (n_D), que são vacâncias de oxigênio. Esses dopantes controlam a condutividade elétrica e térmica local. O seu movimento é induzido pelo campo elétrico e pela temperatura. Assim, a simulação da transição set/reset necessita uma solução auto-consistente de três equações diferenciais parciais (PDE): equação de difusão e deriva para migração de defeitos, continuidade de carga para condução eletrônica e Fourier para calor.

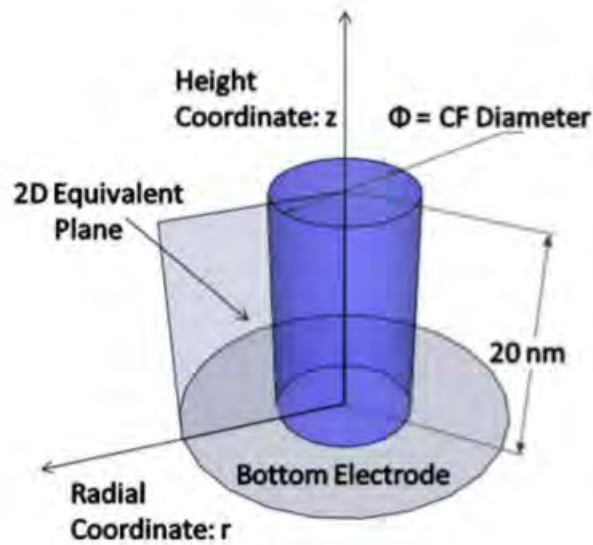


Figura 11 – Geometria simulada do dispositivo usado no modelo numérico. As dimensões do filamento podem ser escolhidas de acordo com o problema. Figura retirada de ³⁹.

A migração dos defeitos ionizados é descrita por um fluxo em unidade ($cm^{-2}s^{-1}$) e inclui as componentes de difusão e deriva. Esses dois movimentos baseiam-se no *ion hopping* esquematizado na Figura 12: os íons se movem ao longo dos poços de potencial do cristal, que proporcionam estados localizados de aprisionamento (*ion trapping*).

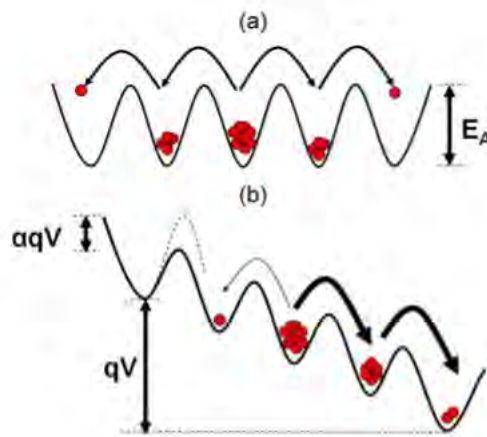


Figura 12 – Esquema dos poços de potencial do sistema com *ion hopping* para (a) nenhuma tensão aplicada e (b) tensão positiva. O campo reduz a barreira em energia ao longo da sua direção e ocasiona uma deriva direcional dos íons. Figura retirada de ³⁹.

Se o sistema estiver sem campo elétrico externo, os íons difundem isotropicamente

e a taxa de difusão é relacionada com o gradiente de concentração. Porém, quando um campo é aplicado, a barreira é reduzida na sua direção por um fator αqV , onde α é uma constante e q é a carga elementar ⁹. Dessa forma, como existe a dependência exponencial na barreira de energia, a migração é fortemente acentuada ao longo da direção do campo.

A modelagem do problema difusão-deriva pode ser feita por uma aproximação linear de *ion hopping* se a redução da barreira (αqV) for pequena. O fluxo de elétrons devido ao movimento de deriva é descrito como

$$J_{deriva} = \mu E n_D \quad (2.4)$$

Em que n_D é a densidade de portadores, μ é a mobilidade iônica [$cm^2/V.s$] e E é o campo externo. Pela primeira lei de Fick (3D), o fluxo de difusão de partículas fica

$$J_{difusao} = -D \nabla n_D \quad (2.5)$$

Sabendo que a difusividade iônica D é escrita por

$$D = D_0 e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad (2.6)$$

Pode-se considerar a equação de Einstein para relacionar a mobilidade iônica e a difusividade ^{40, 41}, o que resulta em um forte efeito de confinamento dos efeitos de migração nas regiões de maior temperatura.

$$\mu = \frac{qD}{k_B T} \quad (2.7)$$

A partir da união das equações (2.4) e (2.5), obtém-se a equação de continuidade para difusão e deriva:

$$\frac{\partial n_D}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla n_D - \mu E n_D), \quad (2.8)$$

Em que $E = -\nabla \psi$ e ψ é o potencial elétrico. Essa equação deve ser resolvida juntamente com a equação de continuidade de carga, onde $J = \sigma E$, e a equação estacionária de Fourier (efeito Joule), respectivamente

$$\nabla \cdot (\sigma \nabla \psi) = 0 \quad (2.9)$$

$$-\nabla \cdot k_{th} \nabla T = \sigma |\nabla \psi(r, z)|^2 \quad (2.10)$$

Onde k_{th} é a condutividade térmica e σ é a condutividade elétrica. A contribuição não-estacionária para a equação de Fourier é desconsiderada, dado que a resposta térmica é relativamente rápida, sendo tipicamente abaixo de 1ns ⁹.

Para resolver essas três PDEs de modo auto-consistente foi construído um software em linguagem Python utilizando a biblioteca FiPy 3.1.2 para calcular n_D , ψ e T no sistema 3D. Nesse software, o óxido ativo está em contato com os eletrodos inferior ($z=0$) e superior ($z = t_{ox}$ = espessura do óxido) com condições de contorno: $\psi(z = 0) = 0$, $\psi(z = t_{ox}) = V$. Os dois eletrodos são representados por sorvedouros ideais de calor, isto é, a temperatura em todas as paredes externas ao cubo simulado é $T = T_{ambiente}$. Para evitar que isso influencie no resultado da simulação, as áreas dos eletrodos são consideravelmente maiores que o raio do filamento. Nenhum fluxo iônico é considerado nos eletrodos.

Sabendo quais são as equações a serem resolvidas e as condições iniciais da simulação, devemos conhecer os parâmetros físicos do óxido. Como neste problema o ponto chave é a variação da estequiometria local, tanto a condutividade térmica quanto a elétrica devem reproduzir essa dependência. Portanto, são unidos dados experimentais e modelos teóricos na tentativa de mimetizar o comportamento observado da $\sigma(n_D)$ e $k_{th}(n_D)$.

Para o caso da condutividade elétrica, deve ser levado em consideração que a grande quantidade de vacâncias de oxigênio muda a posição do nível de Fermi dentro do filamento condutor ⁹. Como primeira aproximação, considera-se que a condutividade elétrica seja termicamente ativada pela equação de Arrhenius

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_{AC}}{k_B T}} \quad (2.11)$$

Onde σ_0 é um fator pré-exponencial e E_{AC} é a energia de ativação da condução elétrica, sendo que ambos têm dependência com a dopagem local n_D . A condutividade ativada pela temperatura é consistente com condução do tipo Poole-Frenkel (PF) no reset do dispositivo, o que foi evidenciado em sistemas de NiO ⁹. Esse tipo de condução é mais adequado que tunelamento ou tunelamento assistido por aprisionamento dadas as barreiras de energia relativamente baixas.

Diferentemente do HfO₂, o óxido de titânio tem um comportamento não linear da condutividade elétrica, como pode ser visto na Figura 13. Entretanto, para implementar a condutividade na simulação são necessárias as grandezas σ_0 e E_{AC} . Por isso, a partir dos valores experimentais do gráfico abaixo calculamos a função σ_0 .

A energia de ativação da condução foi escolhida de forma que melhor reproduzisse as curvas elétricas experimentais (0,15 eV). Essas curvas deixam claro que tanto o estado de mais baixa quanto o de mais alta resistência têm comportamento do tipo semiconductor para as memórias com movimento de vacâncias de oxigênio. Isso indica que deve existir uma certa energia de barreira à condução para ambos os estados. Portanto, considera-se

o valor de 0,15 eV constante. Unindo essas informações, a equação (2.11) e os dados da Figura 13, a dependência de σ_0 com n_D é representada na Figura 14.

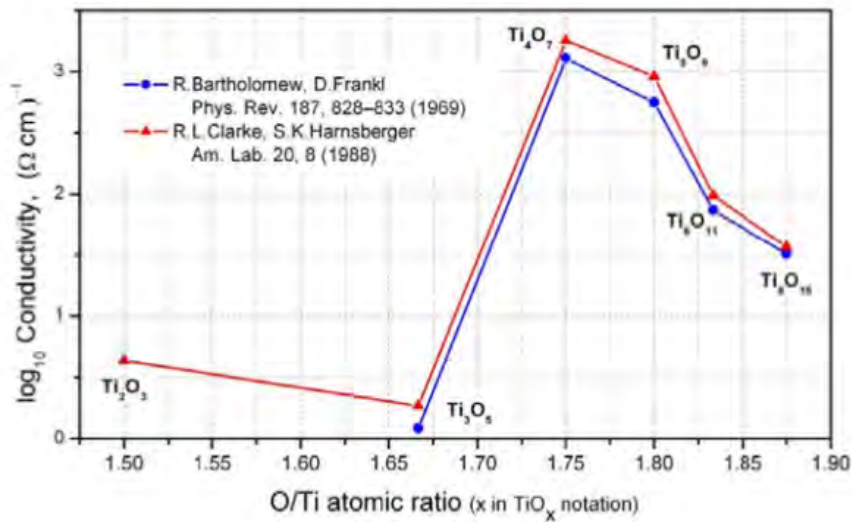


Figura 13 – Gráfico da condutividade elétrica em escala logarítmica do óxido de titânio dependente da quantidade de oxigênio na molécula. Figura retirada de ².

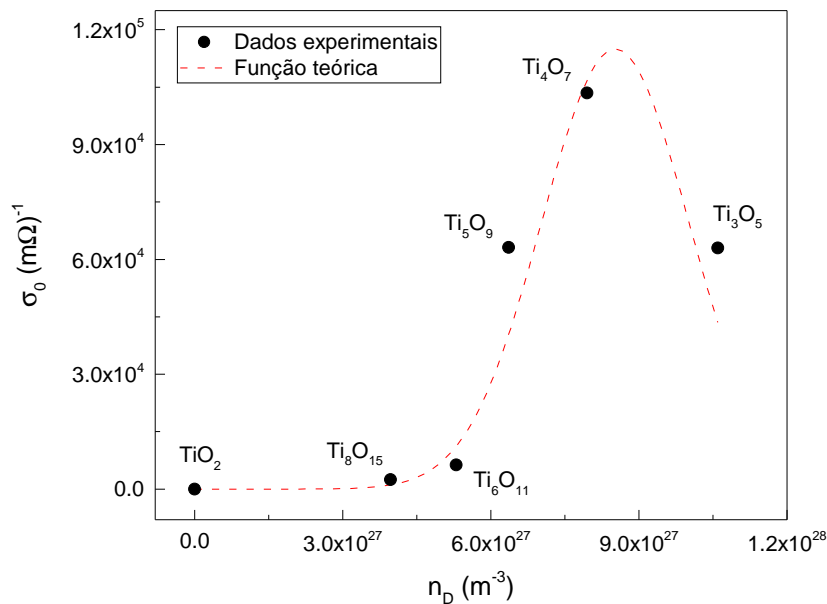


Figura 14 – Função teórica calculada a partir de dados da literatura ³⁷ de descrição do comportamento do pré-fator exponencial da condutividade elétrica do óxido de titânio em função da densidade de vacâncias de oxigênio. Cada ponto é referente a uma das fases de Magnéli do óxido TiO₂.

Como limite estabelecido no software, o intervalo de n_D é $[0; 1,06 \cdot 10^{28}]$ (m^{-3}). O valor do pré-fator exponencial da difusão utilizado foi 10^{-6} (m^2/s), pois foi o que melhor ajustou os experimentos. A energia de ativação da difusão, E_A , foi obtida no trabalho de G.G. Marmitt ainda não publicado ⁴² e vale aproximadamente 1,1 eV.

Para a resolução da equação de calor de Fourier, um modelo para a condutividade térmica dependente da densidade de dopagem também é necessário. O aumento da densidade de vacâncias de oxigênio aumenta a condutividade térmica local devido à contribuição de cargas livres na condução de calor. Como primeira aproximação, considera-se que existe uma dependência linear entre k_{th} e n_D

$$k_{th} = k_{isolante}(1 - (n_D/n_D^{max})) + k_{metal}(n_D/n_D^{max}) \quad (2.12)$$

Essa combinação une a contribuição da parte isolante ($k_{isolante}$) do TiO_2 e da parte metálica do Ti (k_{metal}) ponderadas pela quantidade de vacâncias no sistema. A condutividade do titânio metálico é $k_{metal} = 18 W/(m.K)$. A parte isolante é descrita por

$$k_{isolante} = k_{th1}(1 + \lambda(T - T_0)) \quad (2.13)$$

Onde k_{th1} representa o mínimo de n_D (zero), isto é, condutividade do TiO_2 com valor $11 W/(m.K)$ para $T = T_0 = T_{ambiente}$. Esse valor é basicamente devido à condução térmica de fônons, dado que a densidade de portadores é praticamente negligenciável. O valor do coeficiente λ não tem grande influência no comportamento do sistema como um todo, então o valor escolhido foi 0,01. A pouca sensibilidade do software relativo a esse valor indica que o modelo não compreende todos os efeitos que estão presentes no dispositivo real.

2.4 Difusão atômica

Para ser possível criar um modelo físico adequado para a simulação, os conceitos de difusão atômica devem ser bem compreendidos. A descrição desse processo baseia-se em três grandezas principais: o fluxo de matéria (J), a concentração da espécie analisada (c) e a sua difusividade no meio (D). O fluxo J através de uma linha é dado pela primeira Lei de Fick em uma dimensão

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.14)$$

Onde $\partial c/\partial x$ é o gradiente da concentração. A difusividade estabelece a magnitude do fluxo em relação ao gradiente e é dado em unidades de [cm^2/s]. Tanto o fluxo quanto a concentração são informações difíceis de se obter a priori e, por isso, uma outra abordagem

do problema é necessária. Para isso, podemos imaginar duas linhas paralelas sobre uma superfície separadas por uma distância Δx , como na Figura 15. O fluxo sobre a linha 1 será diferente do que sobre a linha 2, já que parte do material pode ficar acumulado na região entre elas.

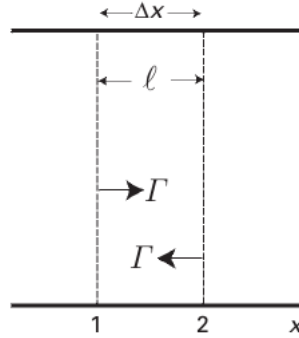


Figura 15 – Esquema de movimento de difusão entre linhas paralelas. A distância l pode ser comparada com o comprimento do salto do átomo na difusão. A taxa de salto por átomo é definido Γ . Figura retirada de ⁴³.

A equação que indica a diferença entre os fluxos é

$$J_1 - J_2 = -\frac{\partial J}{\partial x} \Delta x \quad (2.15)$$

Em termos de quantidade de material acumulado

$$J_1 - J_2 = -\frac{\partial J}{\partial x} \Delta x = \frac{\partial c}{\partial t} \Delta x \quad (2.16)$$

Se utilizarmos a primeira Lei de Fick, podemos dizer que

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\partial(D\partial c/\partial x)/\partial x \quad (2.17)$$

E assim obtém-se a segunda Lei de Fick para uma dimensão

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \partial(D\partial c/\partial x)/\partial x \quad (2.18)$$

Para casos de átomos individuais movendo-se em um meio, considera-se a difusividade D independente da concentração, tal que:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\partial^2 c/\partial x^2 \quad (2.19)$$

Uma forma possível de analisar a difusão em uma dimensão é considerar uma certa concentração inicial de átomos, c_0 , em uma região, e acompanhar como esse material se dispersa ao longo do tempo. A solução da equação (2.19) para esse caso é a expressão (2.20), sendo que x é a distância em relação ao ponto inicial do átomo e t indica o intervalo de tempo decorrido desde o instante zero

$$c(x, t) = \frac{c_0}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (2.20)$$

A questão relevante é como interpretar a difusividade em termos do movimento atômico. Partindo da aproximação introduzida por Einstein ⁴³, podemos definir uma unidade de superfície com gradiente de concentração uniforme na direção x . Os átomos podem saltar nessa direção com taxa Γ por átomo, tanto na direção positiva quanto negativa. Utilizando a Figura 15, sabemos que a distância entre as linhas é igual ao comprimento de salto, l , executado por um átomo na difusão. As taxas com que átomos cruzam pelas linhas 1 e 2 são $m_1\Gamma$ e $m_2\Gamma$, respectivamente, onde m_1 e m_2 são definidos como o número de átomos por comprimento. A taxa total na rede é

$$m_1\Gamma - m_2\Gamma = (m_1 - m_2)\Gamma \quad (2.21)$$

Assim, o fluxo da direita para esquerda é compensado pelo fluxo na direção contrária. O número de átomos pode ser relacionado com a concentração superficial por $m_a = lc$ e, dessa forma, o fluxo J se torna

$$J = l(c_1 - c_2)\Gamma \quad (2.22)$$

Como $c_1 - c_2 = -l(\partial c/\partial x)$

$$J = -l^2\Gamma \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.23)$$

Obtemos que $D = l^2\Gamma$, isto é, a difusividade é o produto da taxa de salto por átomo em uma direção vezes o comprimento do salto. Para uma análise mais realística, l deve ser a raiz quadrada da média dos quadrados dos deslocamentos individuais. Utilizando a expressão disponível da teoria de estados transitórios para a taxa de transposição da barreira de potencial com altura W , podemos escrever Γ

$$\Gamma = \nu e^{-\frac{W}{k_B T}} \quad (2.24)$$

Onde ν é a frequência vibracional do sistema, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura local. Dessa forma, a difusividade D pode ser escrita:

$$D = \nu l^2 e^{-\frac{W}{k_B T}} \quad (2.25)$$

A altura da barreira W é a mudança na energia livre ΔF entre o topo do potencial energético e o átomo na sua posição de equilíbrio. Como $\Delta F = \Delta E - T\Delta S$, a difusividade se torna

$$D = \nu l^2 e^{\frac{\Delta S_D}{k_B}} e^{-\frac{\Delta E_D}{k_B T}} \quad (2.26)$$

Nesta aproximação se considera que ν , l e ΔS_D não são fortemente dependentes com a temperatura. Por esse motivo, um gráfico $\ln(D)$ versus $1/T$ é capaz de indicar a energia de ativação para difusão, ΔE_D . Para fins de notação, define-se

$$\nu_0 = \nu e^{\frac{\Delta S_D}{k_B}} \quad (2.27)$$

E a difusividade pode ser mais brevemente escrita como

$$D = D_0 e^{-\frac{\Delta E_D}{k_B T}} \quad (2.28)$$

Onde $D_0 = \nu_0 l^2$ é conhecido com pré-fator da difusividade. Para um sistema composto por vários elementos, é possível identificar a espécie móvel através da energia de ativação da difusão e simulações computacionais ⁴².

Assim, as equações a serem implementadas são:

Tabela 3 – Equações para implementação no software de simulação de formação e rompimento do filamento.

Transporte de massa	Transporte de carga	Transporte de calor
$\frac{\partial n_D}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla n_D - \mu E n_D)$	$\nabla \cdot (\sigma \nabla \psi) = 0$	$-\nabla \cdot k_{th} \nabla T = \sigma \nabla \psi(r, z) ^2$
$D = D_0 e^{-\frac{E_A}{k_B T}}, \mu = \frac{qD}{k_B T}$	$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_{AC}}{k_B T}}$	$k_{isolante} = k_{th} (1 + \lambda(T - T_0))$

3 Técnicas experimentais

Neste capítulo são apresentadas as principais técnicas experimentais usadas na construção e caracterização dos *memristors*. A primeira seção introduz os métodos de fabricação de filmes finos, a segunda se encontra uma breve introdução à técnica de tratamento térmico e na terceira está a metodologia de caracterização dos dispositivos. A última seção descreve o procedimento de deposição e preparação das amostras.

3.1 Técnicas de deposição de filmes finos

Para ser possível entender a dinâmica de uma memória resistiva deve-se possuir um sistema bem conhecido. Por esse motivo é necessário que a fabricação do dispositivo seja feita de forma controlada para garantir sua reprodutibilidade. Neste trabalho foram utilizadas quatro técnicas de deposição, duas delas baseadas em deposição física de vapor (*physical vapor deposition* ou PVD) e outras duas baseadas em deposição química de vapor (*chemical vapor deposition* ou CVD).

Técnicas do tipo PVD, como sputtering e evaporação térmica, são fundamentadas no desbastamento de uma fonte de material sólida ⁴⁴. Enquanto que, os processos CVD utilizam reações químicas de precursores na fase gasosa. A possibilidade de utilizar precursores de alta pureza garante a obtenção de filmes ultrafinos de ótima qualidade. Assim, a técnica *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD) foi usada.

Neste estudo, a preparação de filmes finos requer uma superfície plana e livre de contaminações. Dessa forma, é necessária uma limpeza química dos substratos antes da deposição. O procedimento se encontra no apêndice A.

Além disso, calibrações com base em medidas de reflectometria de raios X (XRR) foram feitas para controlar a espessura de crescimento dos filmes, o que está detalhado no apêndice B. Os parâmetros de deposição dos filmes estão no C.

3.1.1 Sputtering

Nesta técnica partículas energéticas de plasma bombardeiam a superfície de um alvo sólido com energia suficiente para ejetar um ou mais átomos. Os átomos arrancados são direcionados a um substrato, onde se reorganizam. Muitas das propriedades dos filmes finos estão associadas com a deposição.

O processo deve ocorrer dentro de uma câmara com atmosfera controlada, de forma a garantir a qualidade e reduzir as impurezas. As partículas energéticas que induzirão o

sputtering são íons de gás inerte, como Ar^+ , acelerados por um potencial elétrico aplicado entre o catodo (alvo) e anodo (substrato).

O gás inerte injetado se ioniza na presença de elétrons livres dentro da câmara, como esquematizado na Figura 16. Esses elétrons sofrem força de Lorentz e eventualmente irão colidir com um átomo de argônio, o qual, por conservação de energia, será ionizado. Dessa maneira, mais um elétron estará livre e o efeito continuará até o potencial elétrico externo ser desligado. No momento em que se torna auto-sustentável, um plasma surge logo acima do alvo, o qual fica confinado por um campo magnético. Por isso, a técnica também é conhecida por *magnetron sputtering*.

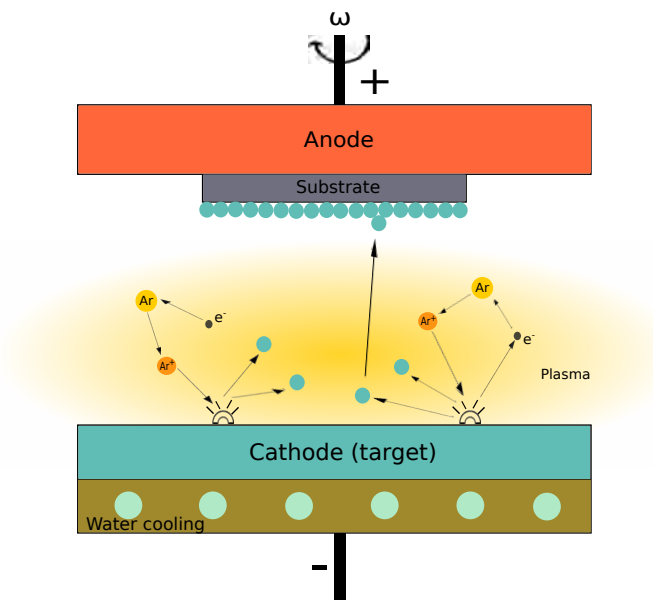


Figura 16 – Esquematização do efeito de sputtering.

Nesta técnica é possível utilizar alvos tanto metálicos quanto isolantes, como TiO_2 cerâmico. Contudo, para induzir a formação do plasma sobre um alvo isolante se utiliza uma fonte com tensão alternada (RF) ou tensão contínua (DC) pulsada com frequência da ordem de MHz.

Dois equipamentos de sputtering pertencentes ao Instituto de Física da UFRGS foram usados: o sistema do Laboratório de Magnetismo e o do Laboratório de Conformação Nanométrica. Este último (Sputtering AJA modelo Orion-8 UHV) possui uma configuração confocal, isto é, os alvos estão inclinados com relação à vertical. Por esse motivo, o substrato é colocado sobre um eixo rotatório para garantir uma deposição homogênea em toda a área.

Sputtering Reativo

Além da deposição de materiais elementares, essa técnica permite o desbastamento de um alvo na presença de gás ou mistura de gases que reagirá com o material ejetado para formar um filme com diferente composição, como o TiO_2 . Para isso, além do argônio, é injetado O_2 na câmara com certo fluxo. O gás se torna reativo na presença de descargas no plasma devido às colisões com partículas energéticas e subsequente dissociação em componentes atômicas neutras ou carregadas.

A fim de se obter a estequiometria desejada, uma sequência de filmes é depositada para diferentes fluxos do gás reativo. Com a análise química adequada se estabelece a estequiometria da amostra em função do fluxo.

3.1.2 Evaporação Resistiva

Nesta técnica, o material a ser depositado é evaporado no interior de uma câmara de alto vácuo (aproximadamente 10^{-6} Torr). A temperatura necessária para induzir a evaporação é alcançada pelo efeito Joule resultante da passagem de corrente pelo cadinho. Os átomos se reorganizam sobre um substrato que se encontra a uma determinada distância. O objetivo do método é assegurar que os átomos sejam depositados de forma lenta, controlada e homogênea ⁴⁵.

Esse processo foi utilizado para deposição de eletrodos de alumínio nos dispositivos com movimento de vacâncias de oxigênio. A espessura dos filmes é controlada pelo tempo de evaporação.

O material do cadinho depende do que está sendo evaporado, pois ele não deve contaminar, reagir ou gaseificar durante todo o processo. Para deposição de alumínio, o cadinho é feito de tungstênio. A evaporadora utilizada pertence ao Laboratório de Microeletrônica do Instituto de Física.

3.1.3 Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)

O PECVD se baseia nas reações químicas entre precursores para depositar um filme sólido sobre o substrato. Diferentemente de outra técnica do tipo CVD, o *Atomic Layer Deposition* (ALD), em que todo o sistema deve estar em uma temperatura bem definida para induzir a reação, no PECVD a energia necessária vem do plasma. Dessa forma, o substrato pode ser mantido a baixa temperatura. O plasma é gerado por ondas eletromagnéticas pulsadas. Esse processo tem muitas vantagens sobre as demais técnicas, tais como a uniformidade da cobertura em diferentes substratos, alta densidade do filme depositado e redução do *strain* do material.

Para este trabalho, o PECVD foi utilizado na deposição de uma camada de

40nm de Si_3N_4 acima do óxido de titânio. O nitreto evita que haja troca de oxigênio da amostra e a atmosfera durante o tratamento térmico. O equipamento utilizado pertence ao Departamento de Engenharia Eletrônica de Materiais da Universidade Nacional da Austrália. Para essa deposição, a temperatura do sistema foi determinada em 300°C com o objetivo de otimizar a deposição.

3.2 Tratamento térmico

Rapid Thermal Annealing (RTA)

Na indústria de semicondutores, o RTA é um processo aplicado na ativação de dopantes ou indução de reações de interface. Esses tipo de forno é capaz de variar a temperatura com precisão e em poucos segundos, além de mantê-la estável durante todo o tratamento.

O equipamento utiliza lâmpadas halógenas como fonte de aquecimento e o controle de temperatura é feito por um sensor fixado no suporte porta-amostra de silício. As amostras ficam no interior de um tubo de quartzo posicionado entre as lâmpadas. A atmosfera no interior do tubo é controlada. Para este trabalho, ela era composta de argônio com alto grau de pureza a pressão ambiente, com fluxo constante de $3,5\text{nL}/\text{min}$.

Os tratamentos feitos utilizaram o forno pertencente ao Laboratório de Microeletrônica da UFRGS, o qual conta com um jogo de 7 lâmpadas halógenas de 1000 W cada uma, conectadas a uma fonte de alta corrente, sendo que a taxa de aquecimento é de $50^\circ\text{C}/\text{s}$. O controle da temperatura é feito com um termopar de Pt-PtRh, sendo que o intervalo possível de trabalho é $100 - 1100^\circ\text{C}$ ⁴⁶.

3.3 Técnicas de Caracterização

O comportamento elétrico das amostras foi observado por medidas de corrente *vs.* tensão aplicada. A caracterização estrutural foi realizada através de técnicas de retroespalhamento Rutherford (RBS) e perfilometria por reação nuclear ressonante (NRP).

3.3.1 Medidas Elétricas (I-V)

O comportamento elétrico é medido através da resposta da corrente elétrica quando uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos do capacitor. Esse tipo de medida tem por objetivo acompanhar a variação da condutividade elétrica em função da tensão aplicada.

A estação de medidas utilizada pertencente ao Laboratório de Microeletrônica da UFRGS que conta com o Analisador de Parâmetros Semicondutores HP4155A, um

sistema de posicionamento dos contatos elétricos (ponteiras), um microscópio ótico e um computador (Figura 17).

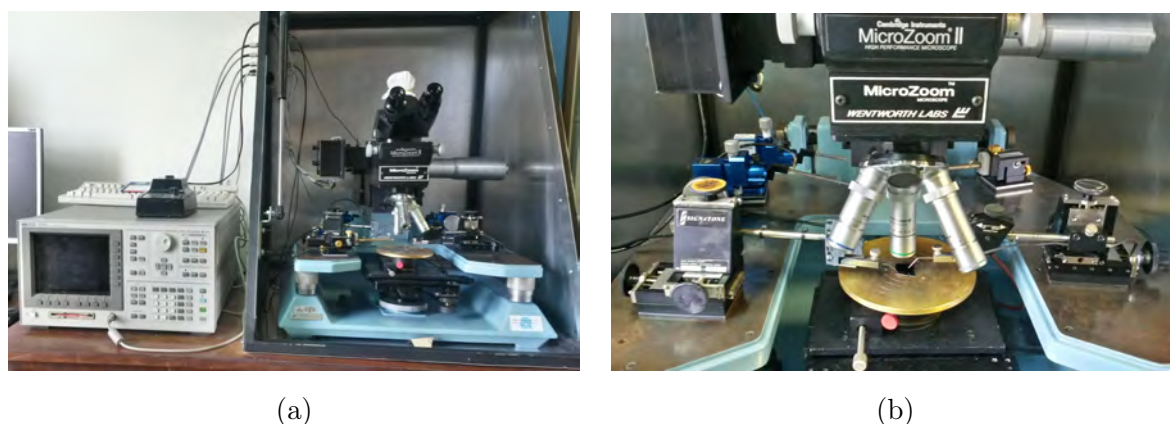


Figura 17 – Fotografia de (a) estação de medidas elétricas e (b) porta-amostra.

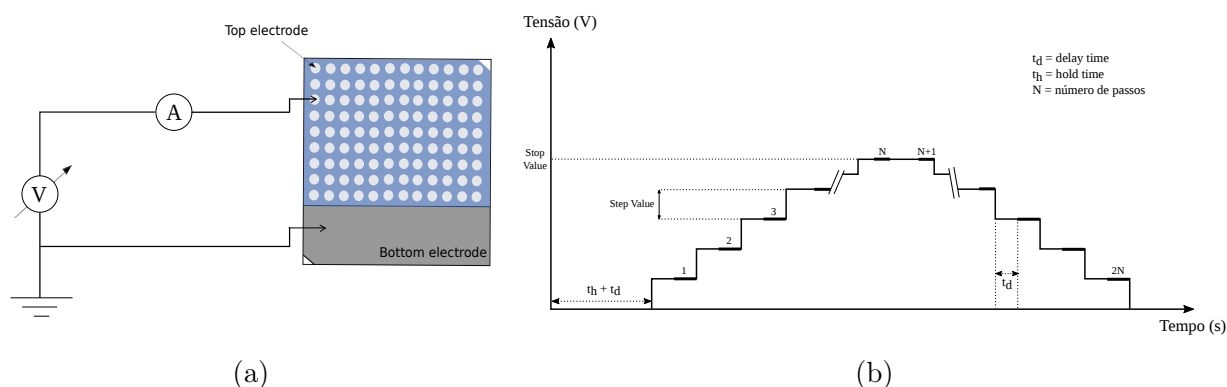


Figura 18 – (a) Circuito esquemático de contatos para medida elétrica (b) Rampa de tensão em função do tempo.

Inicialmente, a amostra é colocada no porta-amostras da estação de medidas. Através de um microscópio ótico, se localiza o dispositivo a ser medido. As ponteiras são postas em contato com os eletrodos, como é esquematizado na Figura 18(a). Nessa figura, o contato elétrico superior tem formato circular sobre o filme isolante, o qual é representado pela cor azul. Toda a estrutura está sobre um contato inferior metálico.

Durante a medida, uma varredura de tensão é feita enquanto a corrente elétrica que passa pelo circuito é medida. O processo é controlado pelo Analisador de Parâmetros. No mesmo equipamento é possível selecionar parâmetros que otimizem o sistema, indicados na Figura 18(b), como intervalo e passo da tensão, tempo entre cada passo, corrente de compliância, entre outros. Alguns desses são de fundamental importância, como no caso

da corrente de compliância, a qual impedirá que uma corrente alta provoque a quebra do dielétrico (*breakdown*) permanente.

3.3.2 Retroespalhamento Rutherford (RBS)

As técnicas de espectrometria de espalhamento de íons são processos analíticos não-destrutivos, capazes de identificar estequiometrias, perfis de concentração em função de profundidade e estrutura de superfície. A principal delas é o Retroespalhamento Rutherford (RBS). Simplificadamente, o RBS consiste na incidência de um feixe de íons em um material alvo e a detecção da energia das partículas retroespalhadas. A maior vantagem dessa técnica é a simplicidade na análise do espectro de contagens *vs.* energia do íon detectado. O efeito de espalhamento e detecção é esquematizado na Figura 19.

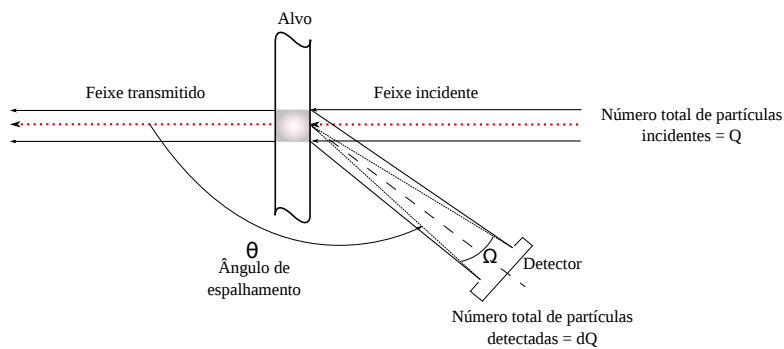


Figura 19 – Esquema de espalhamento e detecção de íons no RBS, com ângulos de espalhamento do feixe (θ) e ângulo sólido do detector (Ω).

O processo pode ser entendido como uma colisão entre duas partículas isoladas, como ilustrado na Figura 20. O íon incidente, com energia inicial E_0 e massa M_1 bem conhecidas, espalha em um átomo do alvo e muda sua trajetória em um ângulo θ . Quando isso ocorre, ele transfere certa quantidade da sua energia para o núcleo atômico, que sofre um recuo com ângulo Φ .

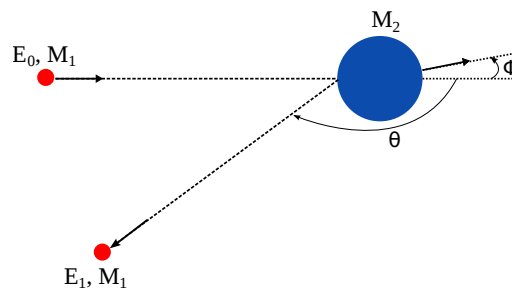


Figura 20 – Esquema de espalhamento elástico de íon com energia inicial E_0 por um núcleo atômico em repouso.

Além disso, conforme o íon penetra no material, tanto na sua trajetória de entrada quanto de saída, ele perde energia para o meio por interações com elétrons e núcleos atômicos. Portanto, devem ser consideradas outras grandezas físicas para descrever a interação de maneira adequada ⁴⁷. São elas: a energia transferida pelo projétil ao alvo (fator cinemático), a probabilidade de que o espalhamento ocorra (seção de choque de espalhamento), a perda média de energia do íon atravessando o material (poder de freamento), e as flutuações estatísticas na perda de energia (*straggling* de energia).

- Fator cinemático (K): a partir de considerações geométricas e de conservação do momento linear e da energia é possível determinar a energia E_1 do íon após o espalhamento. A razão entre esse valor e a energia inicial, E_0 , define o conceito de fator cinemático.

$$K(\theta) \equiv \frac{E_1}{E_0} \quad (3.1)$$

Essa relação permite a identificação dos elementos que compõe o material analisado, graças à equação

$$K(\theta) = \left[\frac{[1 - (M_1/M_2)^2 \text{sen}^2 \theta]^{1/2} + (M_1/M_2) \cos \theta}{1 + (M_1/M_2)} \right]^2 \quad (3.2)$$

- Seção de choque de espalhamento (σ): a probabilidade de um íon incidente sofrer espalhamento e ser detectado num ângulo sólido $d\Omega$ está associado diretamente ao conceito de seção de choque diferencial de espalhamento. Ela é definida por

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \equiv \frac{1}{Nt} \left[\frac{dQ}{d\Omega} \frac{1}{Q} \right] \quad (3.3)$$

Onde Q é o número de partículas que atingem o alvo, dQ é o número de partículas detectadas e Nt é a densidade areal do alvo. Como essas quantidades são dependentes de cada experimento, é preciso uma expressão que determine a relação intrínseca com os elementos do projétil e alvo. Rutherford modelou o efeito de espalhamento utilizando o potencial de Coulomb para descrever a repulsão entre duas cargas positivas e, assim, obteve a equação da seção de choque para a colisão elástica, dada por

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E \text{sen}^2(\theta/2)} \right]^2 \quad (3.4)$$

Onde Z_1 e Z_2 são as cargas do projétil e do alvo respectivamente, e é a carga elementar do elétron, E é a energia do projétil imediatamente antes da colisão e θ é o ângulo de espalhamento. Apesar de simplificado, o potencial descreve bem a repulsão entre

dois núcleos. Para obter a seção de choque total, basta integrar essa equação no ângulo sólido do detector.

Resultados experimentais indicam que as seções de choque observadas tendem a se afastar da aproximação de Rutherford em altas e baixas energias do íon incidente. Em baixas energias, o efeito de blindagem do núcleo pelos elétrons do átomo alvo deve ser levado em consideração. Enquanto que, para altas energias, a presença de forças nucleares de curto alcance também gera desvios na aproximação.

- Poder de freamento (dE/dx): o íon pode perder energia para o meio pelos processos de perda nuclear ou eletrônica. A perda nuclear é elástica e se dá pela interação do projétil com os núcleos atômicos blindados do material. Já a eletrônica é inelástica e pode ter origem em vários efeitos, como a colisão do íon com os elétrons do meio, a excitação e ionização do alvo ou ionização e captura eletrônica pelo projétil. A quantidade de energia perdida pela distância percorrida depende da identidade e velocidade do projétil, além da densidade e composição do alvo.

O poder de freamento pode ser visto como uma média sobre todos os possíveis processos dissipativos ativados pelo projétil. Através desse valor se obtém informações de espessura dos filmes.

- *Straggling*: o processo de perda de energia do íon é estatístico e, assim, pode haver variação dos valores medidos para dois íons com mesma energia percorrendo uma mesma distância. A variância da distribuição de perda de energia dos íons é definida como *straggling*, o que coloca limite na resolução em massa e profundidade nessa técnica. No regime de alta energia se costuma usar a aproximação de Bohr.

Retrospalhamento Rutherford com micro-feixe

A principal característica desse tipo de sistema é a dimensão micrométrica do tamanho do feixe incidente. Por esse motivo, é necessária uma corrente bastante elevada do feixe para que haja estatística suficientes para a análise quantitativa do espectro. Essa técnica é vantajosa no estudo de memórias resistivas, pois torna possível a incidência do feixe sobre somente um dispositivo ou região dele.

Geralmente, a produção de microfeixes utiliza elementos leves, com massa entre 1 e 4 u.m.a e energias em torno de 0,5 a 4MeV. Além do RBS, a técnica é útil na análise de materiais por PIXE (*Particle-induced X-ray emission*), ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*), NRA (*Nuclear reaction analysis*) e STIM (*Scanning transmission ion microscopy*).

O que diferencia a linha de micro-feixe da padrão de RBS é o sistema de colimação do feixe, que é análogo a um sistema ótico clássico: fenda objeto, fenda imagem, sistema de varredura e lentes magnéticas.

Primeiramente, o feixe sai do acelerador com dimensão na ordem de milímetros quadrados. A fenda objeto é o primeiro ponto de redução, simplesmente reduzindo a dimensão do feixe mecanicamente. A seguir, ele passa pela fenda imagem para evitar a entrada de feixes divergentes nas lentes magnéticas. Por fim, o feixe resultante passa pelo sistema de varredura e lentes (quadrupolos magnéticos). Esse último arranjo é responsável por convergi-lo para o tamanho final, já que ocorre um forte efeito de foco.

Na linha de microfeixe do Laboratório de Implantação Iônica (LII-UFRGS) estão arranjos três lentes magnéticas conectadas à fontes de tensão (PS), conforme a Figura 21. A corrente aplicada na lente 1 é responsável pelo foco no sentido horizontal, enquanto que a tensão nas lentes 2 e 3 controlam o foco no sentido vertical. A combinação das três é necessária para que o feixe seja colimado igualmente nas duas direções.

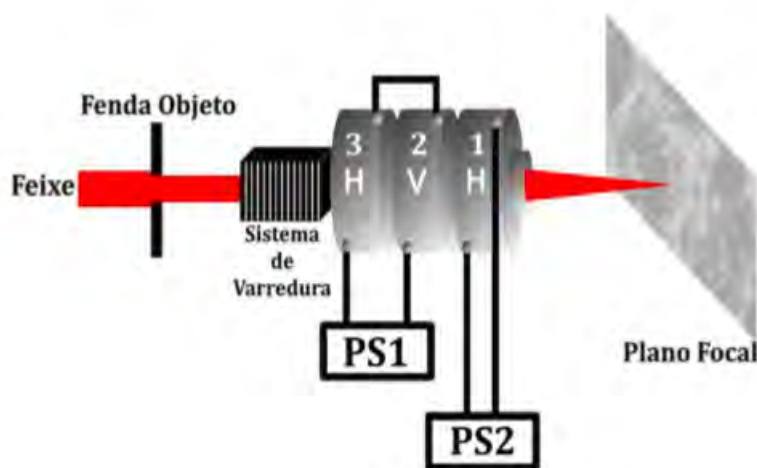


Figura 21 – Arranjo da linha de microfeixe da UFRGS na configuração *Oxford Microbeams LTDA*. Retirado de ⁴⁸.

O sistema de varredura é composto por dois conjuntos de placas magnéticas ou eletrostáticas localizado antes ou depois dos quadrupolos magnéticos. Esse equipamento permite que o espectro seja adquirido com o feixe varrendo uma região da amostra. Dentro da câmara, o detector de RBS está localizado a 158° em relação a linha de incidência.

Para focar o feixe no plano da amostra e determinar seu tamanho, ele é localizado sobre um cristal de quartzo ou YAG. Assim, é possível visualizá-lo através da fluorescência que as partículas incidentes causam. Um esquema do porta amostra pode ser visto na Figura 22. Um microscópio ótico com luz artificial é usado na etapa de localização do feixe. O feixe é focalizado através do ajuste das correntes nos quadrupolos.

Por meio da uma varredura do feixe sobre um dos *grids* de cobre se pode determinar o seu tamanho. Para isso, um mapa 2D é construído a partir das contagens de raio-X emitido pelo *grid*. Com uma varredura do feixe em formato de "L", de forma que passe

por somente uma barra horizontal e vertical, o programa de aquisição de dados estima o tamanho do feixe. Após esse processo, a amostra é colocada em um dos porta-amostras perpendicularmente à incidência do feixe e o espectro é adquirido.

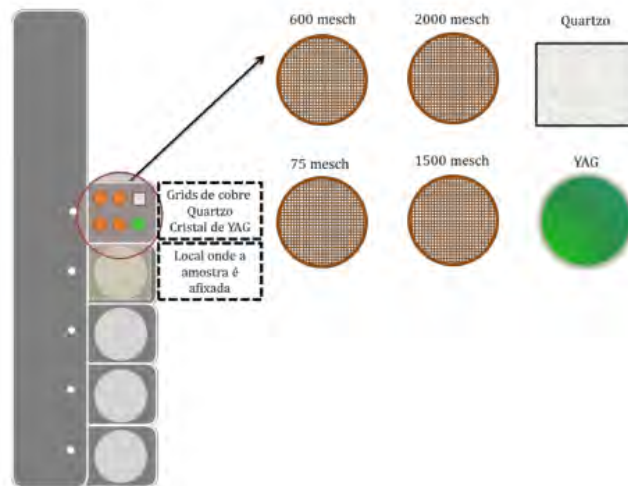


Figura 22 – Esquema do porta-amostra utilizado na linha de microfóton. A etapa de foco do feixe ocorre quando ele incide sobre o cristal de quartzo ou YAG. Os grids de cobre são utilizados na determinação do seu tamanho. Retirado de ⁴⁸.

3.3.3 Perfilometria por reação nuclear ressonante (NRP)

A utilização de reações nucleares ressonantes na determinação de perfis de concentração de elementos leves é extremamente útil do ponto de vista de análise de materiais. A maior vantagem dessa técnica sobre aquelas que usam espalhamento elástico, como RBS e MEIS, está na sensibilidade subnanométrica em profundidade, já que se elimina a contribuição do substrato no espectro final ⁴⁹. Por exemplo, em uma medida de óxido de titânio sobre silício por RBS, o pico do oxigênio fica sobreposto ao do substrato e, dependendo da quantidade, pode não ser possível distinguir seu sinal. Além disso, cada reação é seletiva a um isótopo de certo elemento, o que permite escolher a reação mais adequada para cada amostra.

As reações nucleares são caracterizadas pelas suas curvas de seção de choque ^{50, 51}. Existem duas regiões de interesse nessas curvas: os platôs e as ressonâncias estreitas, como pode ser visto na Figura 23. Os platôs, como ao redor de $E \sim 730\text{keV}$, são convenientemente utilizados para a determinação da quantidade total de um nuclídeo num filme (NRA - *Nuclear Reaction Analysis*), enquanto que as ressonâncias estreitas, como para $E \sim 151\text{keV}$, permitem a perfilometria de concentração do elemento (NRP - *Nuclear Reaction Profiling*).

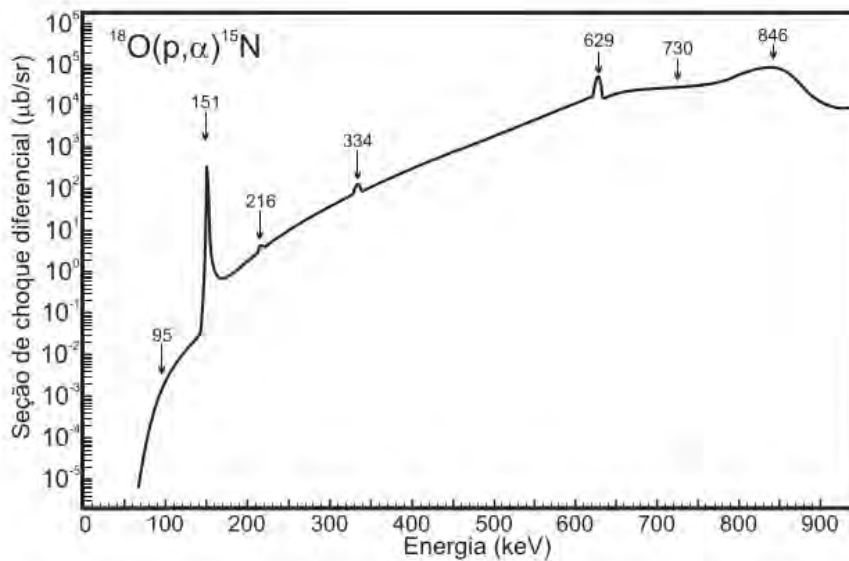


Figura 23 – Seção de choque diferencial da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ adaptado de [52](#).

O mecanismo geral das reações nucleares envolve a formação de núcleos compostos instáveis que se desintegram ou decaem por emissão de raios γ e/ou partículas. Esses núcleos são formados artificialmente através do seu bombardeamento por íons energéticos leves, como prótons ou ^3He . Pode-se imaginar esse processo classicamente, de forma que a partícula acelerada possua energia suficiente para penetrar a barreira de potencial Coulombiana nuclear e provocar a formação do núcleo composto.

Duas reações nucleares são adequadas para a análise dos sistemas com movimento de vacâncias de oxigênio: a que envolve o bombardeamento de prótons com energia de 151keV em núcleos de ^{18}O e a irradiação de partículas α com aproximadamente 3,035 - 3,045MeV em núcleos de ^{16}O .

A primeira reação resulta na formação de um núcleo instável de ^{19}F , que emite uma partícula α com energia aproximadamente de 3,4MeV, e decai para um núcleo de ^{15}N . Essa ressonância tem somente 100eV de largura a meia altura, e aumenta em pelo menos 10^3 vezes a seção de choque diferencial da reação. Na segunda reação, o núcleo composto emitirá outra partícula α enquanto permanece ^{18}O . Ela tem largura de aproximadamente 10keV. A seção de choque dessa última pode ser vista na Figura [24](#), sendo que seu valor é relativo à seção de choque de Rutherford.

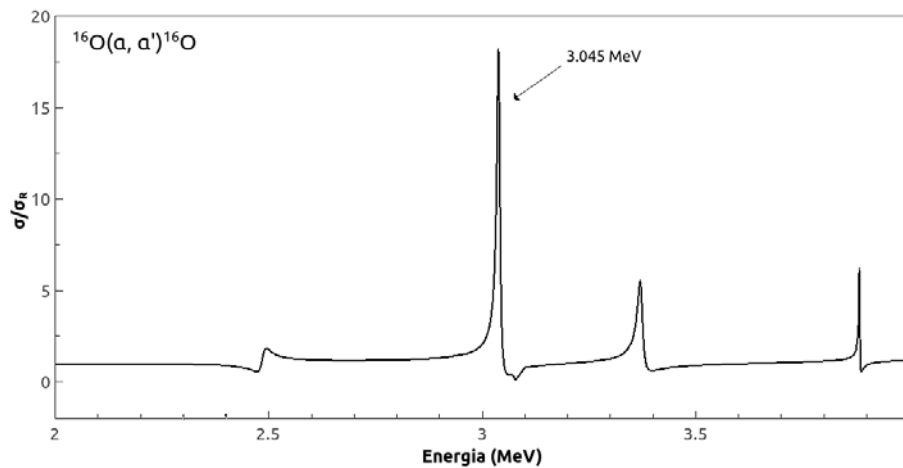


Figura 24 – Seção de choque diferencial da reação $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ obtida a partir de simulação pelo software SigmaCalc ⁵³ ângulo de espalhamento de 158° .

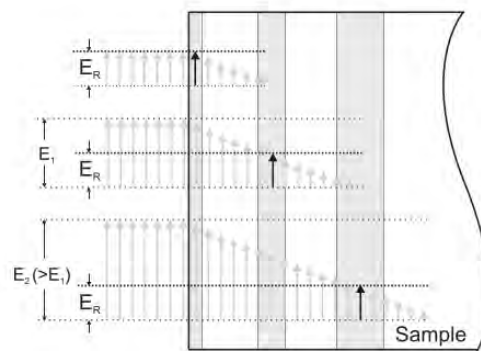


Figura 25 – Esquematização da técnica de NRP. Prótons incidentes com energia igual a de ressonância induzem reações nucleares preferencialmente nas primeiras camadas atômicas do alvo (parte superior). Quanto maior for a energia do próton incidente, maior a probabilidade de induzir reações em profundidades maiores do alvo. Retirado de ⁵⁴.

A curva de concentração de oxigênio pode ser obtida utilizando essa ressonância estreita como um filtro de energia. Ou seja, a medida que se aumenta a energia do feixe, os íons incidentes penetram cada vez mais no alvo e perdem energia, de forma que eles terão a $E_{\text{ressonancia}}$ em profundidades cada vez maiores. Desse modo, se faz uma "varredura" na amostra, como mostra a Figura 25.

O espectro obtido é chamado de curva de excitação, isto é, um gráfico do número de produtos da reação nuclear detectados em função da energia dos prótons incidentes, para uma mesma fluência de íons incidentes por ponto. O perfil de concentração do isótopo é

obtido a partir dessa curva, como mostrado na Figura 26. Para tanto, devem ser conhecidos alguns parâmetros físicos da amostra, como poder de freamento e de *stragglng*.

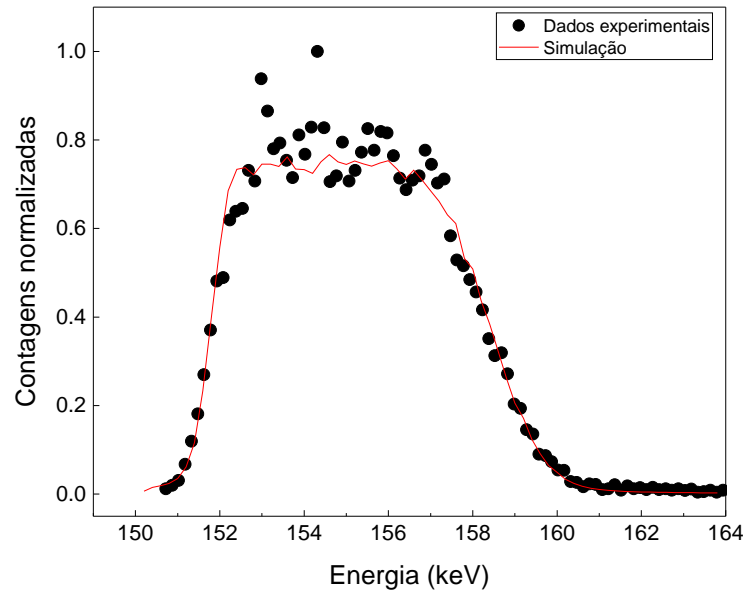


Figura 26 – Curva de excitação de padrão de Ti^{18}O_2 (40nm) adquirida através da reação $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$. Concentração de ^{18}O foi suposto constante em toda a amostra. Programa PowerMEIS ⁵⁵ foi o software usado para simulação no modo NRP.

Vale observar que a probabilidade de um conjunto de produtos ser formado independe do modo como o núcleo composto foi criado. Por esse motivo, as partículas emitidas dessas reações possuem distribuição angular aproximadamente isotrópica. Assim, é possível o uso de detectores com área de detecção maior, já que o ângulo de detecção não precisa ser bem definido como no caso do RBS.

No arranjo experimental do Laboratório de Implantação Iônica, o detector fica a 150° da direção de incidência do feixe. Para evitar a detecção de prótons retroespalhados no alvo, uma lâmina absorvedora Mylar aluminizada de $10\mu\text{m}$ é posicionada logo a frente do detector. Essa lâmina evita que prótons com energias menores que 700keV cheguem ao detector ⁵⁶. O software responsável pela variação de energia do feixe e integração da corrente se chama *Feiticeira* e foi desenvolvido por R.P.Pezzi ⁵⁷.

A simulação das curvas de excitação foi feita utilizando o software PowerMeis desenvolvido por G.G.Marmitt no modo reação nuclear. A mesma análise pode ser feita através do software Flatus criado por R.P.Pezzi. Entretanto, como se deseja expandir a análise de reação nuclear para nanopartículas, somente com o PowerMeis é possível a simulação dos espectros.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de MEV é fundamentada na varredura de um material utilizando um feixe de elétrons. As imagens permitem a observação de detalhes na superfície das amostras que não são visíveis por microscopia ótica. A interação do feixe com a matéria provoca a emissão de elétrons secundários, que fornecem informações de topografia e condutividade, ou retroespalhados, que indicam contraste de número atômico.

O feixe é criado a partir de um canhão com fonte termoiônica, isto é, um filamento de tungstênio aquecido por corrente elétrica que emite elétrons. Por meio de lentes eletromagnéticas e aberturas, ele é focalizado sobre a amostra em um ponto com dimensões de ordem nanométrica.

O microscópio utilizado neste trabalho foi MEV EVO MA10 pertencente ao Centro de Microscopia e Microanálise da UFRGS. Esse equipamento pode acelerar elétrons de 0,2keV até 30keV com resolução nominal de 3nm operando com tensão de 30kV.

3.4 Preparação de amostra

Os dispositivos fabricados possuem uma estrutura como indicada na Figura 27. Para que seja feita a sua deposição, uma sequência de passos deve ser seguida.

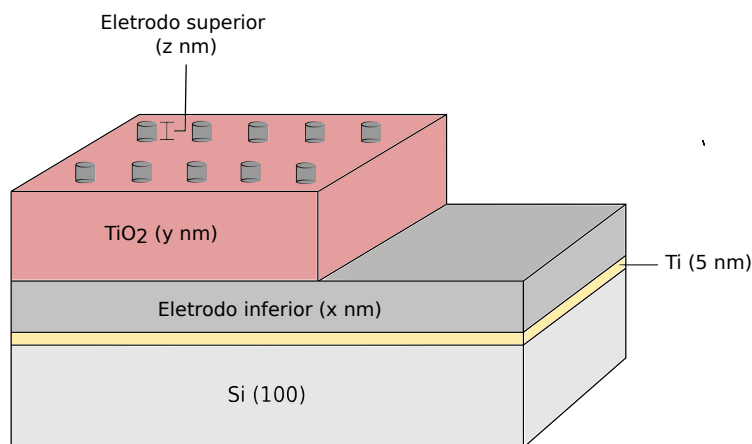


Figura 27 – Estrutura final de um conjunto de *memristors*. Os metais dos eletrodos variam de acordo com o tipo de efeito a ser estudado.

Neste trabalho, a platina é utilizada como eletrodo inferior, já que é eletroquimicamente inerte e bom condutor elétrico. Contudo, ela não adere adequadamente sobre silício e, assim, uma camada de titânio metálico foi depositada logo acima do substrato para aumentar a adesão.

Os passos da deposição das camadas estão esquematizado na Figura 28. Em (a) está representada a deposição das camadas de adesão e eletrodo inferior. Posteriormente, parte da área da amostra deve ser recoberta para permitir o acesso das ponteiros de medida elétrica ao eletrodo, evidenciado em (b). O recobrimento é feito com fita de cobre especial para uso em alto vácuo, de forma que a parte adesiva deve ficar para cima.

Em (c), a deposição de TiO_2 é indicada pela cor azul. Na sequência, uma máscara mecânica de cobre é posicionada acima do filme do óxido, retratado em (d), com espaços de formato circular para que haja deposição da camada seguinte nessa geometria. Deve ser cuidadosa a fixação da máscara nesse passo, pois ela deve ficar rente à superfície. O passo final é a deposição do metal que comporá o eletrodo superior, cujo resultado é apresentado em (e).

Seria possível estabelecer o padrão geométrico dos contatos superiores por litografia. Entretanto, essa técnica é complexa e demorada, sendo indicada somente para eletrodos com tamanho menor do que os utilizados neste trabalho.

Como óxido de estudo, foi escolhido o TiO_2 pelas características já mencionadas. O ouro foi testado para o seu uso como eletrodo inferior, mas os dispositivos não apresentaram resultados elétricos satisfatórios. Por outro lado, o material do eletrodo superior foi escolhido de acordo com o efeito a ser estudado: movimento de cobre metálico ou vacâncias de oxigênio. Os metais cobre, platina e alumínio foram testados, sendo que os diâmetros dos contatos foram $250\mu\text{m}$ ou 2mm .

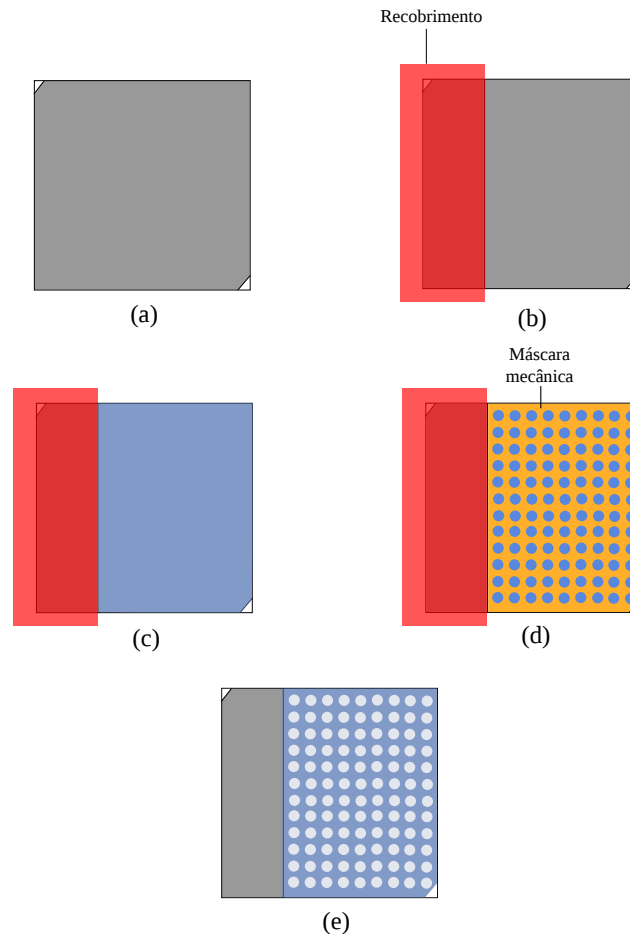


Figura 28 – Passos de fabricação das amostras: (a) deposição de metal de adesão e eletrodo inferior, (b) cobrimento de parte do substrato com metal para acesso ao eletrodo, (c) deposição de TiO_2 , (d) fixação de máscara mecânica, (e) deposição de eletrodo superior sobre máscara.

Abaixo estão reunidas as composições das principais amostras analisadas. O diâmetro dos capacitores será explicitado no capítulo de resultados. Em algumas amostras, foi utilizado o isótopo oxigênio-18 para análise através de NRP. Nos itens que não possuem indicação de qual isótopo de oxigênio foi usado, leia-se ^{16}O .

- Movimento de cobre metálico (ECM):

1. Si / Ti (5nm) / Pt (20nm) / TiO_2 (40nm - cerâmico) / Cu (100nm)
2. Si / Ti (5nm) / Pt (20nm) / TiO_2 (40nm - reativo) / Cu (100nm)
3. Si / Ti (5nm) / Pt (20nm) / TiO_2 (60nm - cerâmico) / Cu (100nm)

- Movimento de vacâncias de oxigênio (TiO_2 reativo):

1. Si / Ti (5nm) / Pt (20nm) / Ti¹⁸O₂ (40nm) / Al (300 nm)
2. Si / Ti (5nm) / Pt (20nm) / Ti¹⁶O₂ (20nm) / Ti¹⁸O₂ (40nm) / Al (150 nm)
3. Si / Ti (5nm) / Pt (20nm) / Ti¹⁸O₂ (40nm) / Ti¹⁶O₂ (20nm) / Al (150 nm)

Além desses dispositivos, amostras sem eletrodos foram produzidas para análise da difusão de oxigênio dentro do óxido de titânio. Foram fabricadas três séries de filmes com a estequiometria do óxido diferentes

1. Si / Ti¹⁶O₂ (60nm) / Ti¹⁸O₂ (20nm) / Si₃N₄ (40 nm)
2. Si / Ti¹⁶O_{2-x} (60nm) / Ti¹⁸O_{2-x} (20nm) / Si₃N₄ (40 nm)
3. Si / Ti¹⁶O (60nm) / Ti¹⁸O (20nm) / Si₃N₄ (40 nm)

As camadas de TiO_y foram divididas em isótopos de oxigênio diferentes para ser possível observar a difusão do oxigênio-18 no óxido com oxigênio-16 por reação nuclear ressonante com a reação $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$.

Cada uma das amostras acima foi dividida em três conjuntos, cada um foi submetido a tratamento térmico por RTA por 5 minutos (600°, 700° e 800°C). Esse aquecimento induz a mistura dos isótopos de oxigênios na interface entre as camadas de óxido. Deseja-se medir o coeficiente de difusão de oxigênio no TiO_y em função da estequiometria. A Figura 29 esquematiza o processo de difusão induzida pela temperatura. A camada de Si₃N₄ foi depositada por PECVD para evitar que haja troca de oxigênio entre atmosfera e amostra durante o processo de tratamento.

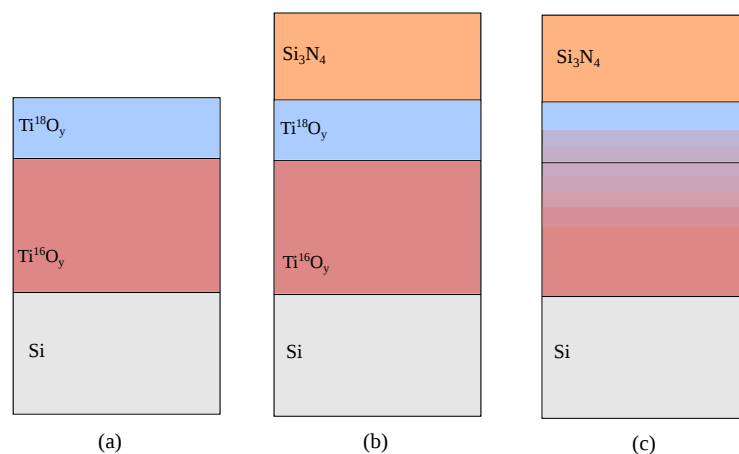


Figura 29 – Esquema representando processo de fabricação e indução de difusão em amostras de TiO_y: (a) sistema inicial depositado por sputtering reativo, (b) deposição de 40nm de Si₃N₄ e (c) tratamento térmico induz mistura de oxigênios das camadas de óxido de titânio.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos no estudo de dispositivos de TiO_2 . A primeira seção é dedicada às medidas de caracterização estrutural por meio de medidas de RBS e imagens de microscopia ótica e perfilometria. A segunda seção apresenta os resultados referentes aos sistemas com movimento de cobre metálico (ECM), sendo que a primeira parte se dedica à caracterização elétrica e a segunda à investigação da difusão do metal. Na terceira se encontram os resultados dos dispositivos com movimento de vacâncias de oxigênio. Na última seção será discutida a difusão de oxigênio ativada termicamente e a determinação da energia de ativação para esse movimento.

4.1 Caracterização estrutural

O comportamento elétrico de memórias resistivas é criticamente dependente da estrutura de camadas de material que a compõem. Pequenas falhas da distribuição dos elementos no óxido isolante, por exemplo, influenciam drasticamente a difusão da espécie ativa (cobre ou vacâncias). Dessa forma, a estrutura das amostras foi analisada por diferentes técnicas a fim de assegurar que sejam adequadas.

Como as estruturas depositadas são verticais, técnicas de perfilometria por feixe de íons, como RBS, NRP e MEIS, para obter os perfis de distribuição de elementos em função da profundidade. Entretanto, as reações nucleares utilizadas são sensíveis somente à detecção de oxigênio. Assim, a análise via NRP é mais adequada para o estudo dos dispositivos com movimento de vacâncias de oxigênio, o que será apresentados na seção 4.3.

As três configurações principais de amostras foram medidas por RBS (He^+ a 2MeV) sem a presença do eletrodo superior. Cada uma delas, possui certa espessura do óxido. A Figura 30 mostra o espectro da base de um dispositivo de TiO_2 . O espectro obtido indica que o filme de óxido é homogêneo e a sua estequiometria está correta. As espessuras dos filmes foram obtidas através da simulação dos dados experimentais por softwares como PowerMeis⁵⁵ ou SIMNRA⁵⁸.

Nas Figuras 31 (a) e (b) são apresentados os espectros de RBS com as duas outras configurações de amostras. O filme semiconductor foi depositado por sputtering com alvo cerâmico de TiO_2 . As espessuras podem ter variação de até 20% com relação ao valor nominal neste tipo de técnica. No caso mostrado abaixo, a simulação dos dados experimentais indica que a espessura medida dos óxidos é de 33nm e 51nm, em vez de 40nm e 60nm respectivamente. Ainda, verificou-se que a estequiometria do óxido é $\text{TiO}_{1,95}$.

Os dois picos de titânio fazem referência à sua presença na camada de adesão abaixo da platina e na camada de óxido.

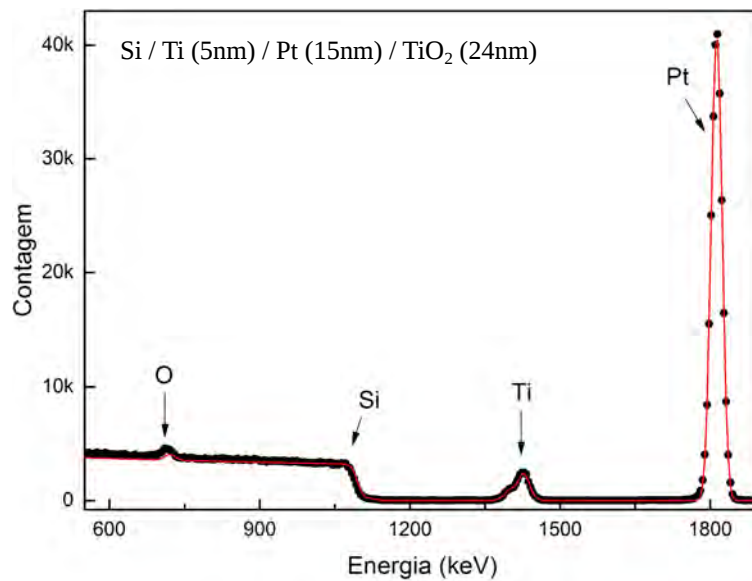


Figura 30 – Espectro de RBS de amostra de TiO_2 . Simulações indicam que a estequiometria do óxido está correta. Platina e titânio metálico compõem o eletrodo inferior.

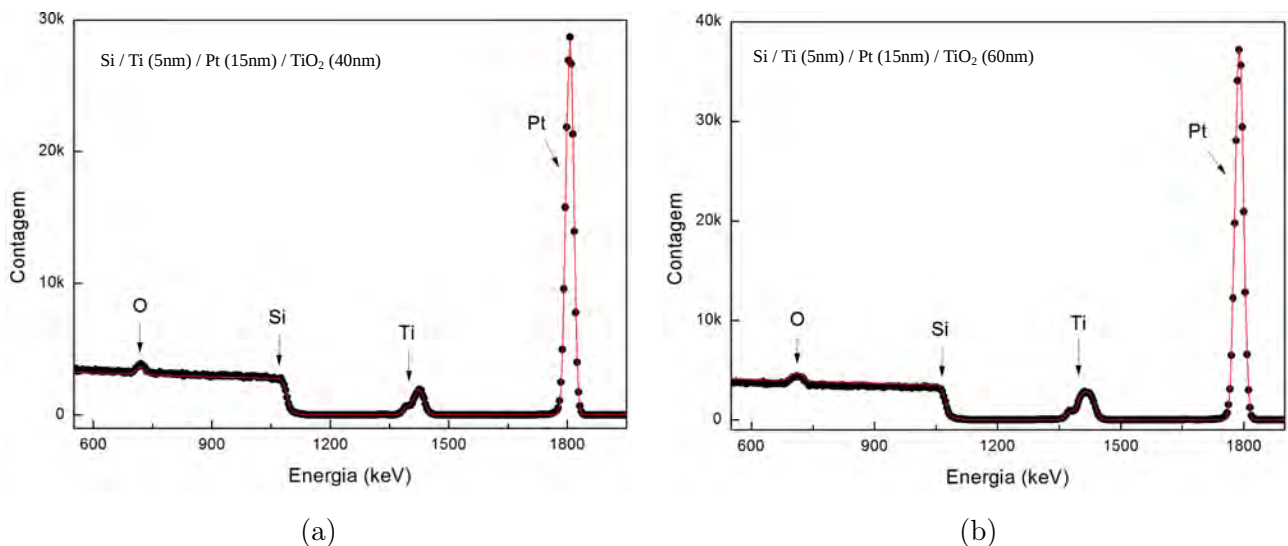


Figura 31 – Espectro de RBS de amostras de TiO_2 depositado por sputtering cerâmico. Espessuras nominais do óxido são (a) 40nm e (b) 60nm. Platina e titânio metálico compõem o eletrodo inferior.

Os eletrodos superiores foram depositados por sputtering (cobre ou platina) ou evaporação resistiva (alumínio). Para que os capacitores possuam formato circular, máscaras

mecânicas foram fixadas na superfície do óxido, com diâmetro de capacitor $250\mu\text{m}$ ou 2mm . Nesse ponto, as máscaras devem ser fixadas com cuidado para que não haja sombreamento do filme, isto é, bordas ficarem com espessura irregular. No caso de acontecer esse efeito, quanto menor o diâmetro do eletrodo, mais assimétrico se torna o dispositivo. As Figuras 32 e 33 mostram a diferença entre sistemas bem depositados e sombreados, respectivamente.

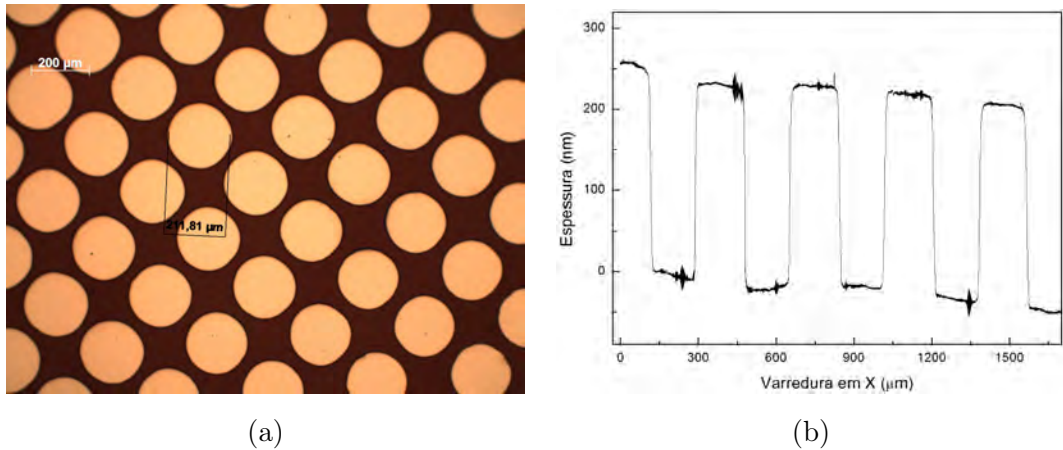


Figura 32 – Dispositivos evaporados: (a) microscopia ótica de eletrodos superiores de alumínio com diâmetro aproximado de $250\mu\text{m}$ e espessura média de 250nm (b) perfilometria mecânica indicando deposição simétrica.

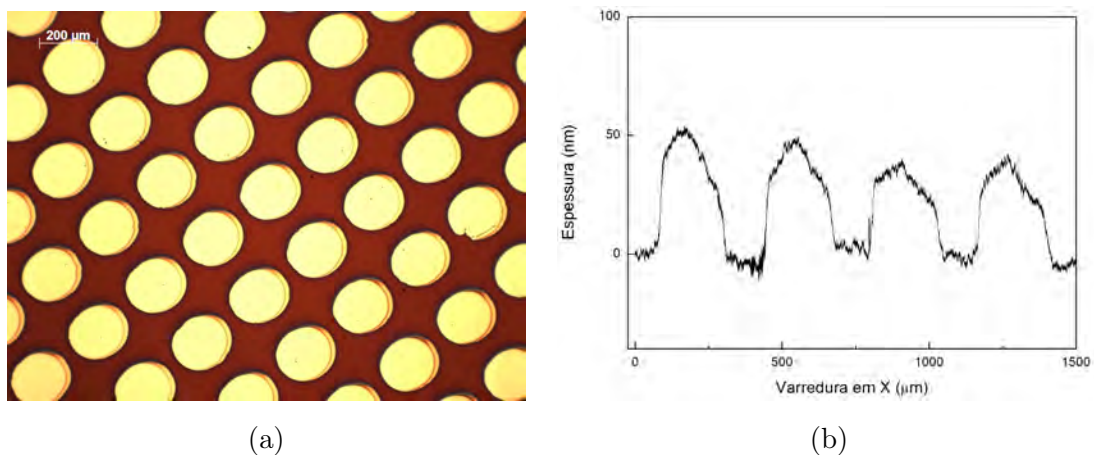


Figura 33 – Dispositivos fabricados por sputtering: (a) microscopia ótica de capacitores de cobre com diâmetro aproximado de $250\mu\text{m}$ e espessura média de 40nm (b) perfilometria mecânica confirmando que houve sombreamento.

Através da comparação de imagens de microscopia ótica dos sistemas acima, foi possível constatar que as deposições por evaporação são mais simétricas pois sofrem menos sombreamento. Isso se deve à simetria da câmaras de deposição de sputtering: o alvo e o

porta-amostra ficam com certo ângulo, de forma que a parte central do substrato recebe mais material que as bordas.

4.2 Movimento de cobre (ECM)

Após a análise da estrutura das amostras sem eletrodo superior, parte delas recebeu uma camada de cobre sobre o TiO_2 . O espectro, nesse caso, possui a forma indicada na Figura 34.

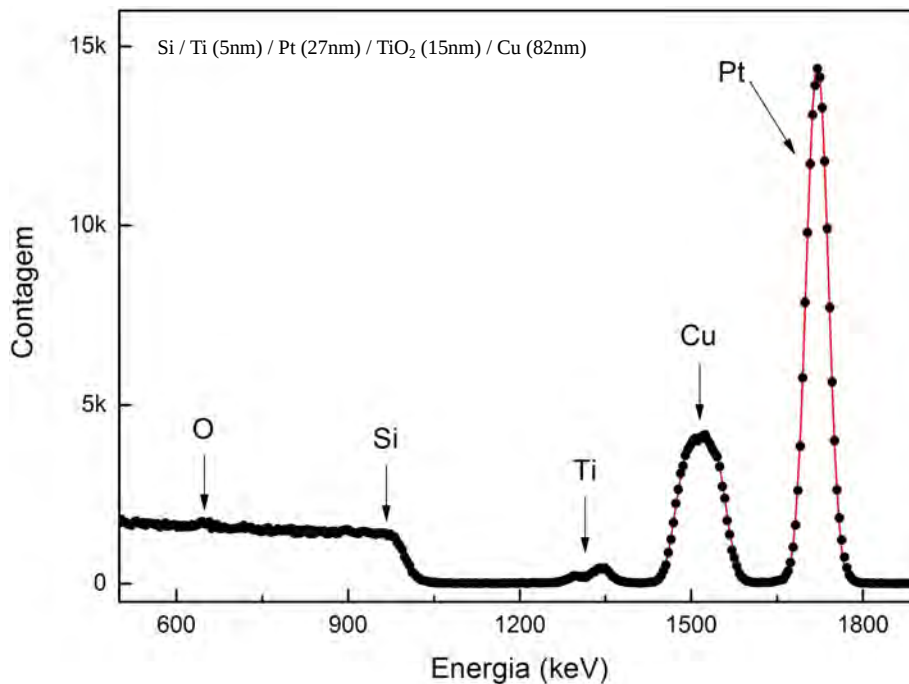


Figura 34 – Espectro de RBS (He^+ a 2MeV) de dispositivo com eletrodo de cobre sobre filme de TiO_2 . O pico de cobre indica que não houve difusão do metal com o óxido durante a deposição.

Na sequência, o comportamento elétrico dos dispositivos pode ser investigado. A curva I-V típica para sistemas do tipo ECM é apresentada na Figura 35. Para todas as curvas elétricas desse trabalho, definiu-se que a tensão positiva ou negativa é aplicada sobre o eletrodo superior, enquanto que o inferior está aterrado.

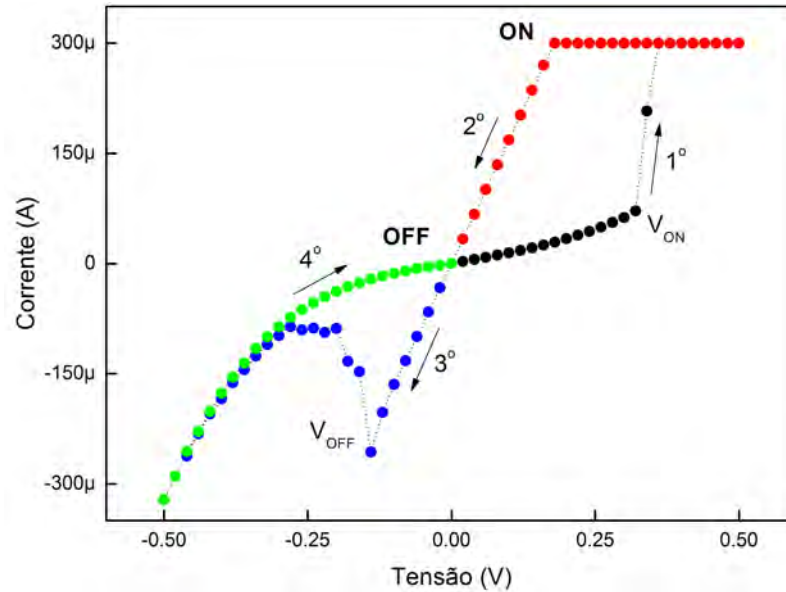


Figura 35 – Comportamento elétrico típico de um dispositivo com 40nm de TiO_2 com movimento de cobre no interior do óxido. Os números e as setas indicam a sequência da curva. V_{ON} é definida como tensão de formação do filamento e V_{OFF} a tensão de quebra. Os estados ON e OFF fazem referência a resistência do sistema (baixa ou alta, respectivamente).

Como se pode observar, o comportamento elétrico dos estados ON e OFF é bem distinto, indicando o tipo de condução eletrônica que predomina. Quando o filamento está formado (ON), um curto circuito se forma entre os eletrodos e, por isso, a resistência é baixa. Quando o filamento é rompido, a corrente flui pelo óxido e o sistema se comporta como semicondutor.

Como comentado no capítulo de revisão bibliográfica, a formação do filamento é induzida por tensão ou corrente aplicada sobre o dispositivo virgem. O processo por tensão é mais indicado de maneira geral, pois a formação do caminho condutor ocorre de forma mais lenta e, assim, permite que haja reorganização dos átomos na matriz semicondutora. Por isso, os dispositivos eletroformados por esse processo são mais estáveis e resistem a um número maior de ciclos elétricos. Entretanto, a formação por corrente proporciona a observação de um comportamento importante: os estados intermediários de resistência, mostrados na Figura 36.

Os estados com resistência entre R_{OFF} e R_{ON} são acessados através da variação da corrente de compliância aplicada durante a formação. Nesse processo, a corrente controla o tamanho do raio do filamento, o que afetará diretamente a resistência elétrica total ⁵⁹. Entretanto, para correntes de compliância altas demais, a rigidez dielétrica do semicondutor pode ser rompida e o dispositivo se torna permanentemente ôhmico.

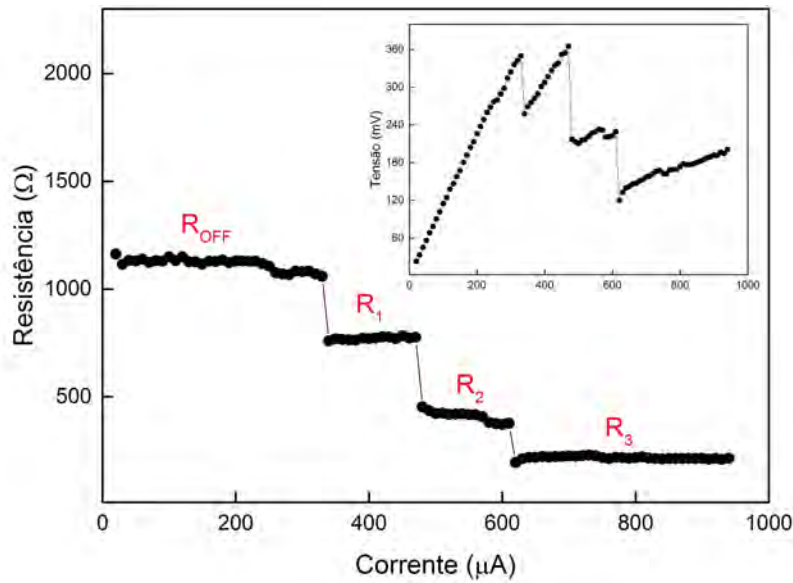


Figura 36 – Sequência de resistências de um dispositivo sendo eletroformado. Inset: curva I-V medida.

Portanto, diferentes correntes de compliância foram testadas na tentativa de verificar o intervalo a que os dispositivos podem ser submetidos. Três conjuntos de dispositivos foram analisados, com configuração Si/Ti(5nm)/Pt(20nm)/TiO₂(40nm)/Cu(80nm) e diâmetro do eletrodo superior igual a 250μm. As correntes aplicadas foram 100μA, 500μA e 1 mA.

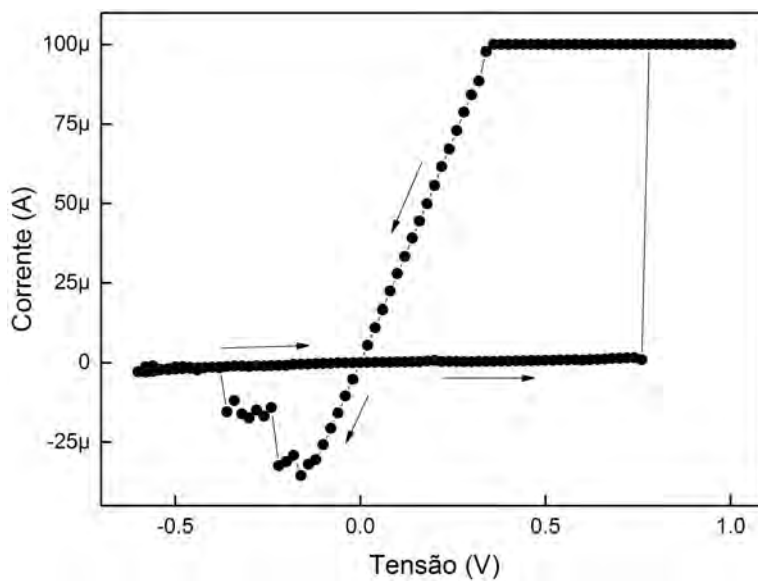


Figura 37 – Medida elétrica de dispositivo com corrente de compliância 100μA. Ciclos posteriores foram semelhantes indicando que processo de formação e quebra do filamento é reversível e não se degrada ao longo da sequência de medidas.

A série de medidas da Figura 37 apontou que os ciclos elétricos medidos com corrente de compliância de $100\mu\text{A}$ têm boa reprodutibilidade. Contudo, como a corrente máxima é um valor baixo, o sistema pode sofrer oscilações elétricas.

Para valores de corrente de compliância acima de $500\mu\text{A}$, os dispositivos perdem estabilidade, como visto na Figura 38. A primeira curva elétrica após a formação é mostrada em (a). Logo após o reset, o sistema oscilou para um estado permanente de menor resistência. Isso indica que um caminho irreversível de condução foi formado. Na tentativa de observar um switching no ciclo seguinte, foi obtida a curva (b). Ainda, os dois ciclos foram medidos com tempo de *delay* entre passos menor do que para outras compliâncias e, por isso, não houve tempo para formação de um filamento estável.

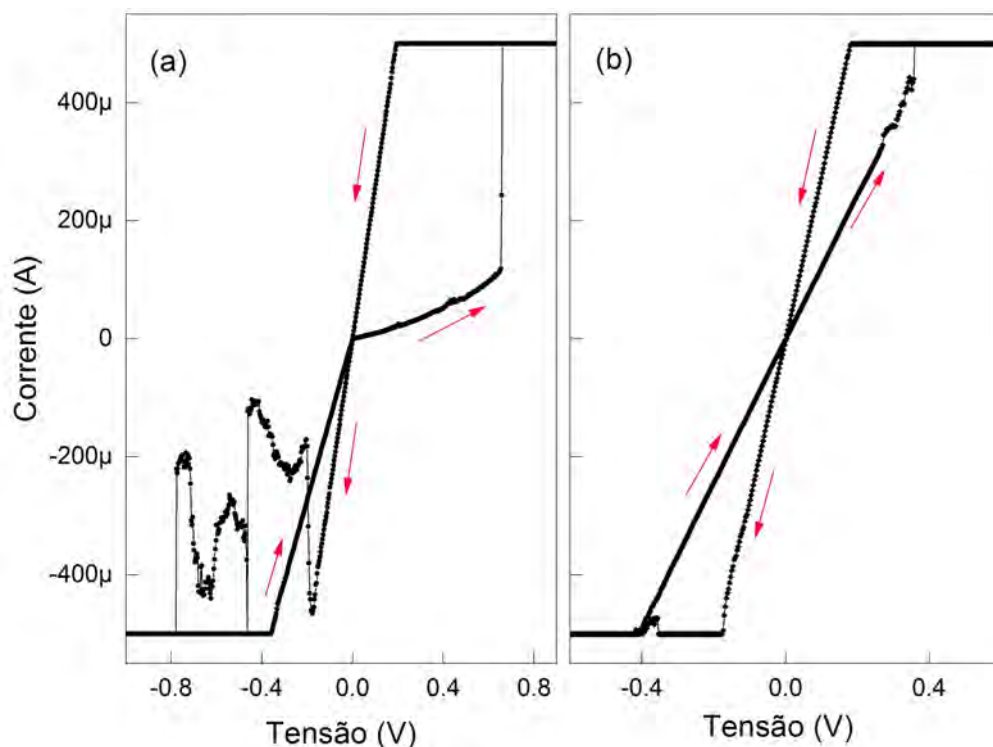


Figura 38 – Curvas elétricas com corrente de compliância de $500\mu\text{A}$ sobre dispositivo com eletrodo de cobre. Após quebra do filamento em (a), sistema assumiu estado permanentemente ôhmico. Ciclo (b) não apresenta switching.

Um último valor de compliância foi testado: 1mA . A Figura 39 mostra uma sequência de três ciclos após a eletroformação desse dispositivo. Como é possível notar, o estado semicondutivo se mantém estável nas três medidas. Entretanto, o estado ON evolui de modo que sua resistência aumente. Assim, para esse valor de corrente de compliância, o sistema não é estável, o que inviabiliza sua aplicação tecnológica. Portanto, nas medidas dos demais capacitores, um valor intermediário de corrente será aplicado para o estudo elétrico.

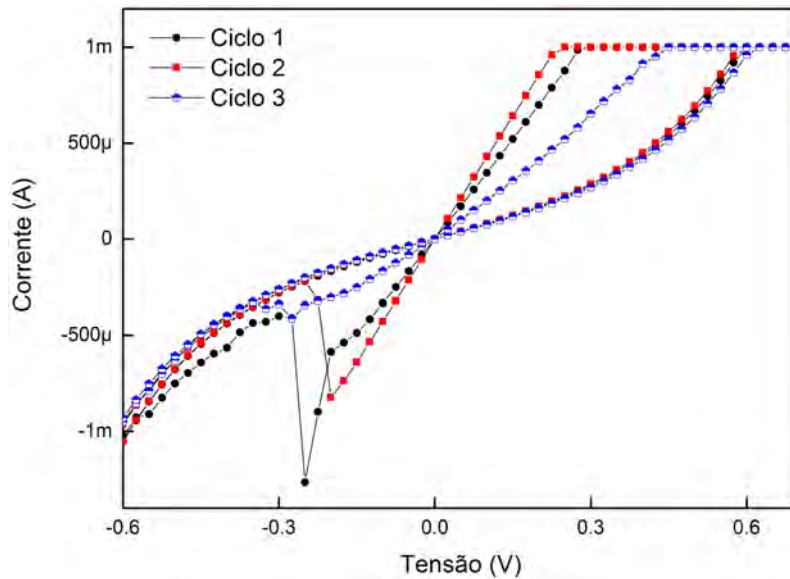


Figura 39 – Sequência de 3 ciclos elétricos em dispositivo com eletrodo de cobre, sendo que a corrente de compliância aplicada foi 1mA. Já na terceira medida, o sistema perde suas características elétricas relevantes.

Além da dependência com o valor de corrente de compliância, é possível verificar também uma relação entre a resposta elétrica e a técnica usada para deposição do óxido de titânio. A Figura 40 compara duas curvas elétricas de dispositivos com 40nm de TiO_2 depositados por sputtering reativo e cerâmico.

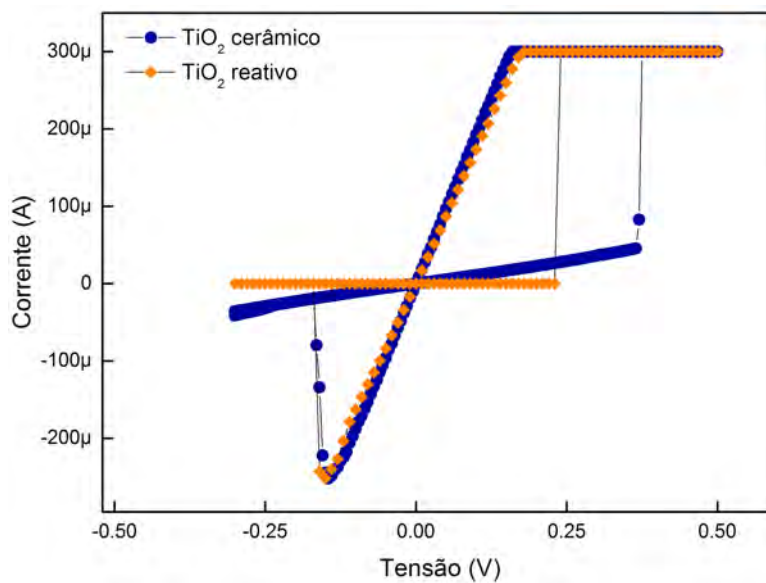


Figura 40 – Comparação entre células com 40nm depositados por sputtering reativo e alvo cerâmico. Corrente de compliância aplicada em ambos foi $300\mu\text{A}$ e diâmetro do eletrodo superior é $250\mu\text{m}$.

A diferença mais importante entre os dispositivos é a tensão necessária para formar o filamento. Esse fato se deve à maior quantidade de contornos de grãos e regiões com pequenos desvios na estequiometria da amostra reativa, o que facilita a formação do filamento com tensões mais baixas. Para resetar, os comportamentos são semelhantes, o que sugere que o filamento possui dimensões e características aproximadamente iguais.

Além da diferença entre métodos de deposição, foi comparada a resposta elétrica dos sistemas resistivos para espessuras do óxido distintas, visto na Figura 41. Como já esperado, uma célula com 40nm de camada semicondutora necessita tensão menor para formar o filamento, uma vez que a espessura que os íons devem percorrer até serem reduzidos no eletrodo é menor. Além disso, como a tensão contínua crescente desloca cada vez mais cobre para dentro do óxido, o capacitor com maior espessura possivelmente tem um filamento com maior raio. Dessa forma, uma tensão negativa maior é necessária para rompê-lo.

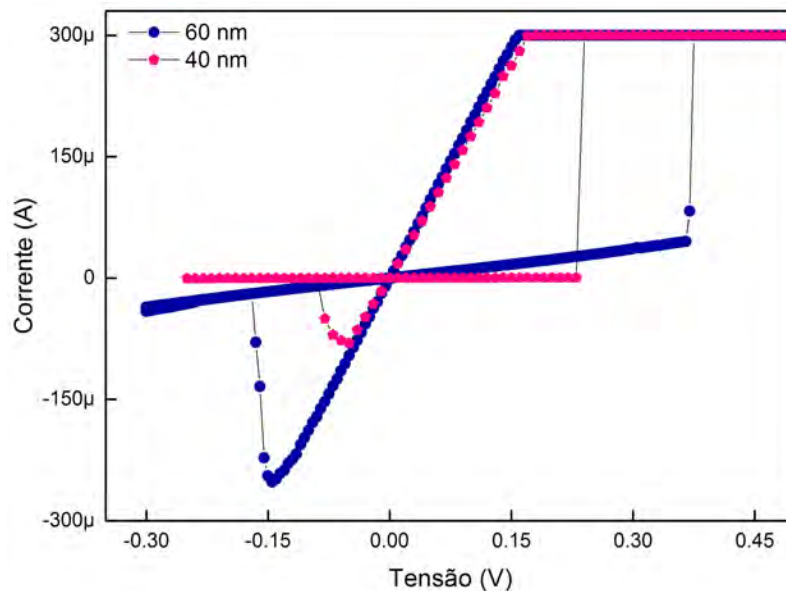


Figura 41 – Comparação entre dispositivos de 40nm e 60nm depositadas por sputtering cerâmico. Corrente de compliância aplicada em ambos foi $300\mu\text{A}$ e diâmetro do eletrodo superior é $250\mu\text{m}$.

Todas as medidas elétricas apresentadas foram adquiridas pela aplicação de rampas triangulares com taxa de crescimento $\beta = dV/dt$, que pode ser alterada e tem efeito real na resposta elétrica. A medida que β aumenta, menos tempo os íons têm para migrar e, por isso, a temperatura da região ativa do filamento precisa ser maior para que haja difusão e, conseqüentemente, reset. Para tanto, a tensão externa também deve ser maior (equação 1.25). Através de uma relação de dependência entre V_{reset} e β , é possível estimar a energia de ativação da difusão (equação 1.21).

Dessa forma, uma série de medidas em sete dispositivos com mesma estrutura (40nm de TiO_2 depositado por sputtering cerâmico) foram feitas. Houve o cuidado de se aplicar a mesma corrente de compliância em todos. O parâmetro diferencial foi o β . Pelo menos 10 ciclos foram realizados em cada capacitor, para se obter uma dependência confiável de $V_{reset}(\beta)$. Além disso, a eletroformação do filamento não foi incluída no cálculo da média, já que seu comportamento elétrico difere drasticamente das curvas pós-formação. Em trabalhos já publicados ⁶⁰, uma análise semelhante foi feita e definiu-se que o V_{reset} é a tensão aplicada para que a resistência do dispositivo aumentasse em 60% com relação ao seu valor R_{ON} . Assim, a Figura 42 foi obtida.

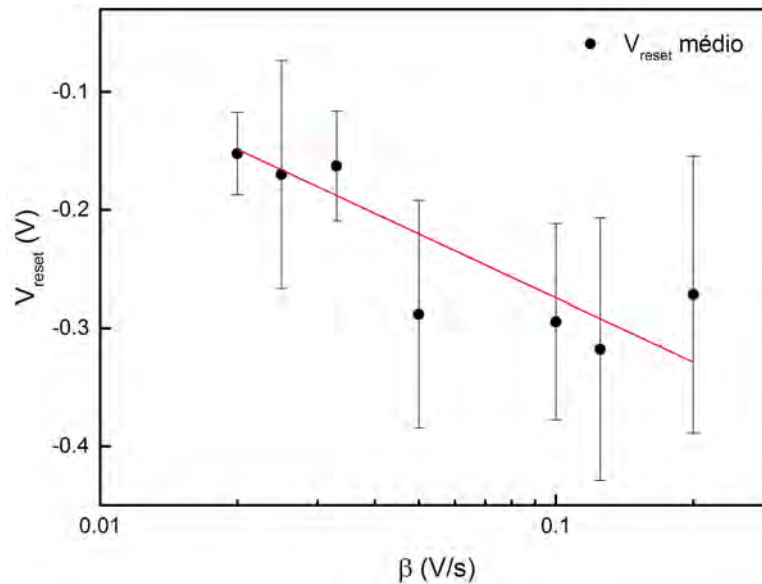


Figura 42 – Relação obtida entre V_{reset} e taxa de aumento da tensão na curva I-V, β . Cada ponto representa o valor médio de 10 ciclos da tensão de reset sobre o mesmo capacitor, sem considerar a eletroformação. A reta obtida tem equação $V_{reset} = -0,18\beta - 0,45$.

Após a eletroformação do capacitor, uma quantidade considerável de cobre está distribuída no interior do óxido de titânio, já que, mesmo com o filamento rompido, nem todo metal retorna para o eletrodo. Dessa forma, foi medido o perfil em profundidade de um dispositivo setado e de um que não foi para tentar observar essa difusão do cobre. Como a área do eletrodo superior é pequena ($250\mu\text{m}$), houve a necessidade de usar a técnica de micro-feixe para focalizar o feixe somente sobre a região do capacitor. No caso da Figura 43, o feixe de He^{2+} a 2MeV possui dimensão de $10\mu\text{m} \times 16\mu\text{m}$. Todos os espectros foram adquiridos com o feixe estático posicionado no centro do dispositivo.

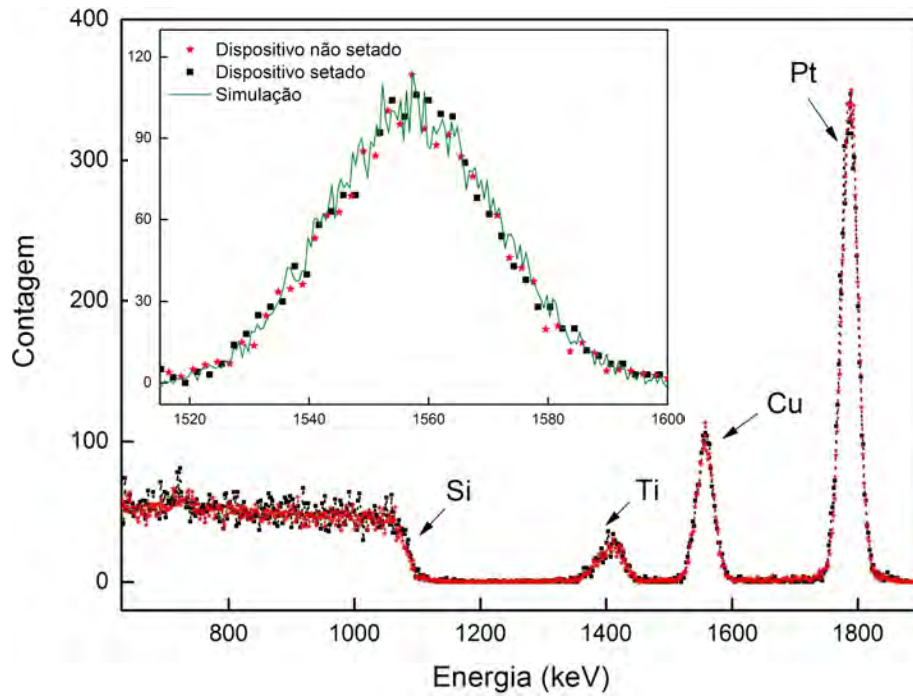


Figura 43 – Comparação entre medidas de micro-RBS em dispositivo setado (preto) e um não setado (vermelho). Inset: ampliação do pico de cobre. Simulação do perfil (verde) indica que as duas medidas experimentais não possuem diferença expressiva.

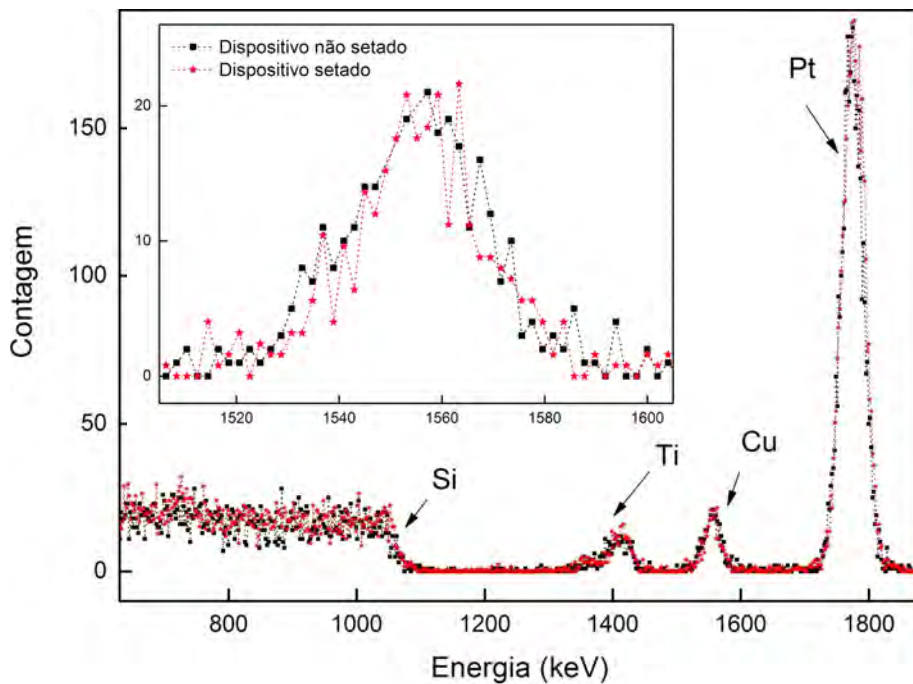


Figura 44 – Comparação entre medidas em amostra de mesma estrutura em dispositivo setado (roxo) e não setado (preto). Inset: ampliação do pico de cobre.

No caso de haver resolução experimental para observar o cobre que difundiu para dentro do óxido após o tratamento elétrico, um prolongamento do pico desse metal deveria ser visto. Apesar de o detector ter boa resolução (16keV), o número de contagens dos espectros medidos com micro-feixe é extremamente baixa.

Na Figura 44, podem ser vistas duas medidas: de um capacitor setado e outro não. Da mesma forma como na Figura 43, não foi possível observar diferença expressiva entre os dois espectros. O fator decisivo no número de contagens é a corrente do feixe. Para He^{2+} a 2MeV, correntes de no máximo 100nA foram obtidas. Dessa forma, seria preciso um tempo suficientemente longo de medida para adquirir estatística que permita a análise da difusão.

Através de simulações dos perfis de profundidade desses capacitores, se estimou que a quantidade de cobre no interior do óxido de titânio deve ser menor que 3% no número de átomos. Por esse motivo, técnicas com maior resolução são necessárias nesse tipo de análise, como por exemplo *Medium Energy Ion Scattering*.

Além da dificuldade de observação do movimento de cobre no interior do óxido pela técnica de RBS, o problema de oxidação dos capacitores é bastante evidente. Apesar de o cobre do eletrodo superior ser espesso, as memórias sofrem degradação com o tempo. Para prolongar a vida útil dos dispositivos, os sistemas foram mantidos em vácuo quando não utilizados.

4.3 Movimento de vacâncias de oxigênio

Além de sistemas do tipo ECM, também foram estudados dispositivos que sofrem switching resistivo pelo movimento de vacâncias de oxigênio. Nesse caso, o filamento condutor não é puramente metálico e, sim, um sub-óxido da matriz original. Como a maioria das técnicas experimentais é pouco sensível à detecção e quantificação de oxigênio, os filmes de óxido de titânio foram depositados por sputtering reativo com atmosfera de oxigênio-18. Esse isótopo sofre uma reação nuclear ressonante quando prótons a 151keV atingem seu núcleo. A ressonância estreita dessa reação permite uma análise bastante detalhada do perfil em profundidade de amostras com ^{18}O .

Três configurações de amostras foram feitas:

(a) Si / Ti (5nm) / Pt (20nm) / Ti^{16}O_2 (20nm) / Ti^{18}O_2 (40nm)

(b) Si / Ti (5nm) / Pt (20nm) / Ti^{18}O_2 (40nm) / Ti^{16}O_2 (20nm)

(c) Si / Ti (5nm) / Pt (20nm) / Ti^{18}O_2 (40nm)

Anteriormente à deposição do eletrodo superior, curvas de excitação do oxigênio foram medidas. Como a reação detecta oxigênio-18, nas duas primeiras amostras a camada referente ao oxigênio-16 não aparecerá. Entretanto, considerando que as condições de deposição dos óxidos foram as mesmas, admite-se que a distribuição de oxigênio deva ser semelhante para os dois isótopos.

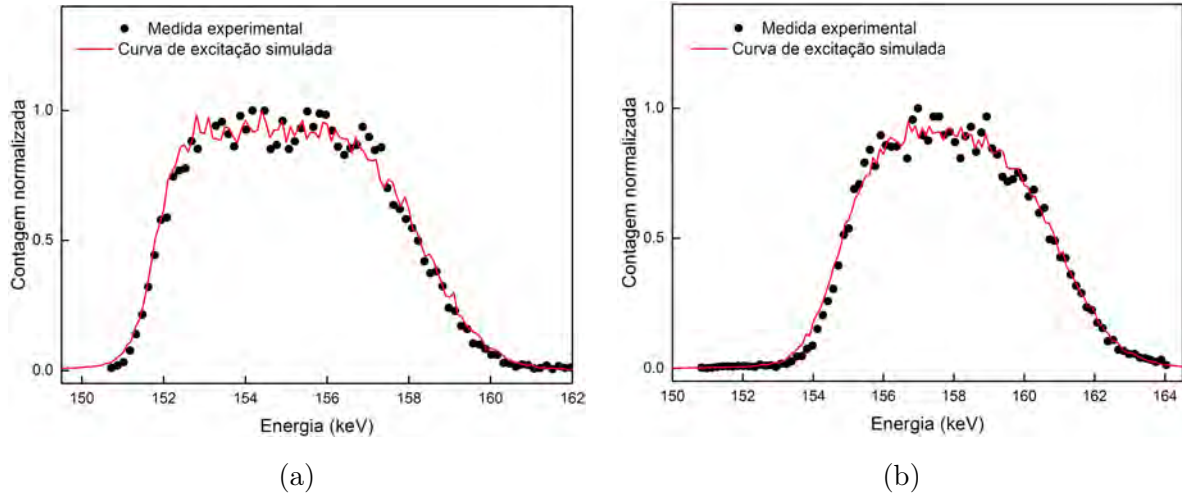


Figura 45 – Curva de excitação de oxigênio-18 medido pela reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ de amostras (a) e (b). Simulação da curva foi feita supondo distribuição homogênea do oxigênio no óxido.

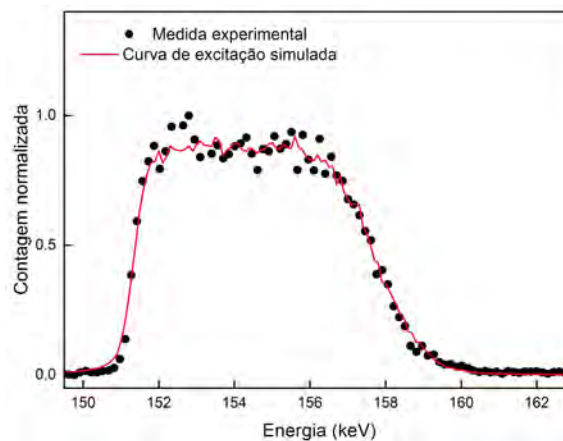


Figura 46 – Curva de excitação de oxigênio-18 medido pela reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ em amostra (c).

Na Figura 45(b) é possível notar que as bordas da curva de excitação têm formato que lembra duas funções erros acopladas. Isso se deve ao *straggling* que o feixe sofre ao passar pela camada de Ti^{16}O_2 e, assim, o feixe perde resolução em energia. De qualquer modo,

a simulação leva em consideração esse efeito e consegue simular os dados experimentais corretamente.

A Figura 46 mostra a curva de excitação do filme com uma única camada de óxido de titânio (amostra (c)), a qual será amplamente estudada do ponto de vista elétrico.

O eletrodo superior de alumínio foi depositado por evaporação resistiva. Além desses, também foram testados dispositivos com eletrodos de platina, mas não foi observado efeito de switching na resistência. Esse fato já foi relatado na literatura e é atribuído ao fato que o eletrodo também age como uma fonte inicial de vacâncias ao reagir com o oxigênio da interface ⁶¹. Dessa forma, a platina, por ser pouco reativa, não introduz essa quantidade de vacâncias, o que torna o switching mais difícil ou inexistente.

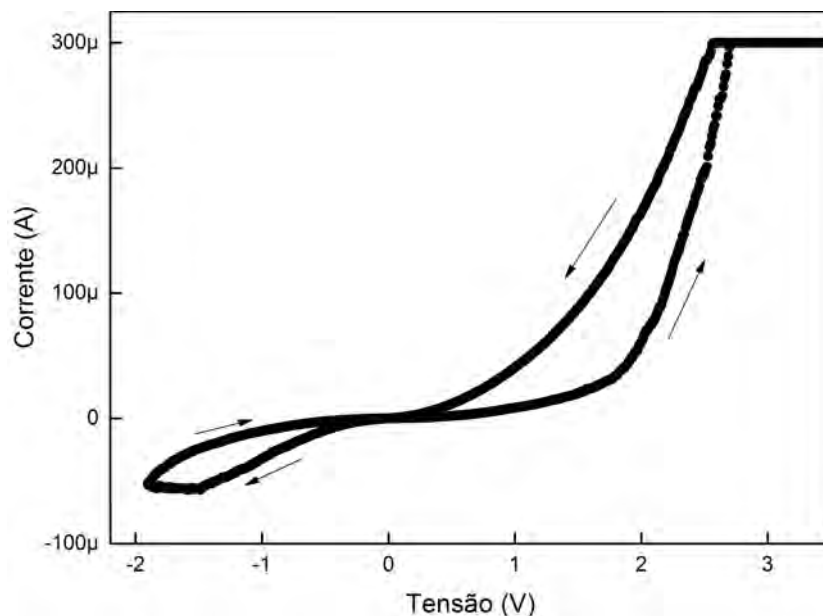


Figura 47 – Curva elétrica típica para dispositivo de TiO_2 com switching induzido pelo movimento de vacâncias de oxigênio. Eletrodo superior de alumínio possui diâmetro de $250\mu\text{m}$.

A curva elétrica para os capacitores com movimento de vacâncias de oxigênio é semelhante a dos dispositivos ECM. Contudo, existe uma diferença crucial nos estados de resistência: mesmo no estado LRS, o comportamento elétrico do sistema não é ôhmico. Isso porque, como já comentado na seção de Revisão Bibliográfica, o caminho condutivo não é metálico, e sim, uma fase semicondutora do óxido de titânio (Ti_4O_7). A Figura 47 mostra o comportamento para esse tipo de sistema.

Esses dispositivos são mais estáveis que as ECM, já que não há degradação dos eletrodos e o movimento da espécie ativa fica confinado dentro do camada de óxido. Para ilustrar esse ponto, a Figura 48 mostra a relação entre as resistências dos estados ON

(LRS) e OFF (HRS) em função do número de ciclos elétricos para a amostra da Figura 47. Apesar de não ser um número grande de ciclos, é possível notar o estado ON permanece estável e que o OFF diminui levemente a resistência devido ao efeito de treinamento.

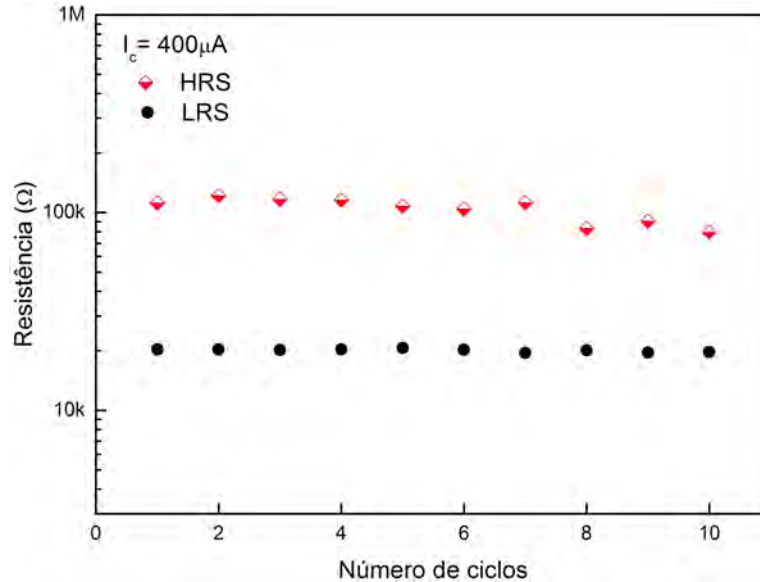


Figura 48 – Relação entre resistências dos estados de maior e menor resistência de amostra Pt (20nm) / $Ti^{18}O_2$ (40nm) / Al (400nm). Corrente de compliância aplicada para todas as medidas foi de $400\mu A$.

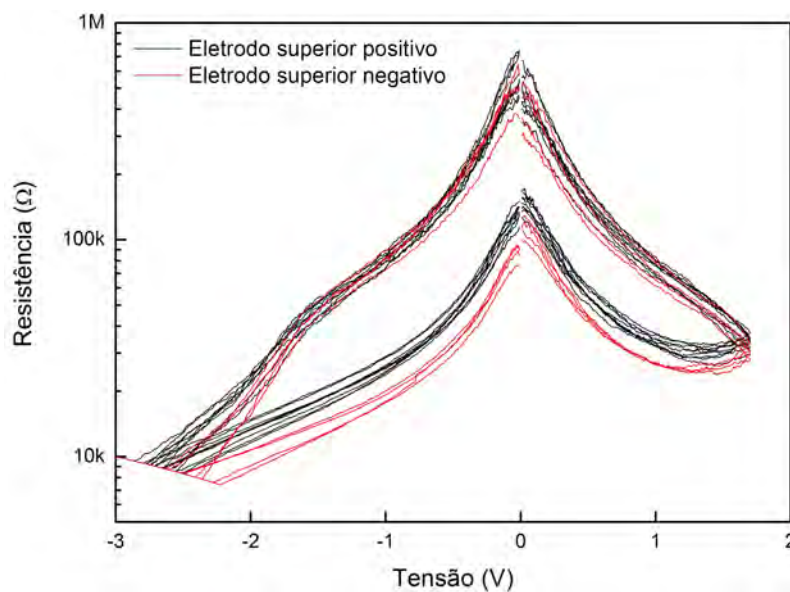


Figura 49 – Comparação entre série de curvas elétricas medidas para dispositivos polarizados de maneira oposta. Nessa configuração o eletrodo superior é de alumínio e o inferior de platina.

Alguns trabalhos publicados ^{62, 63} sugerem a existência de uma assimetria entre os eletrodos e que a curva elétrica é dependente da polarização da tensão aplicada. Para confirmar se existe esse efeito, dois dispositivos foram polarizados de maneira oposta e seu comportamento elétrico comparado. A Figura 49 mostra o resultado obtido, sendo que as curvas pretas indicam que o eletrodo superior de alumínio foi polarizado positivamente e as vermelhas que ele está negativo. Para fins de comparação, elas foram ajustadas a ficarem sobrepostas. Como é possível ver, as curvas são bastante semelhantes, com única diferença que o estado LRS possui resistência levemente menor.

A corrente de compliância também tem forte influência nos dispositivos com movimento de vacâncias de oxigênio. Quanto maior a corrente que se permite passar pelo sistema, maior e mais estável se torna o filamento. A Figura 50 mostra a eletroformação por tensão e na Figura 51 se observa um ciclo intermediário da sequência medida em cada dispositivo. A eletroformação é diferente das demais, pois a essa curva é a transição do estado totalmente isolante para um semicondutor.

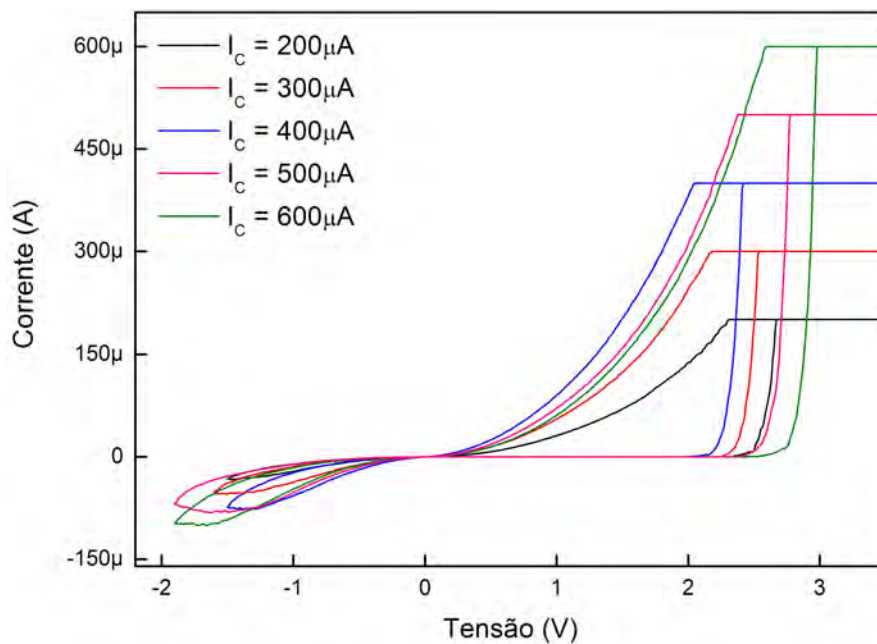


Figura 50 – Curvas elétricas de eletroformação medidas sobre capacitores diferentes, cada um com uma corrente de compliância.

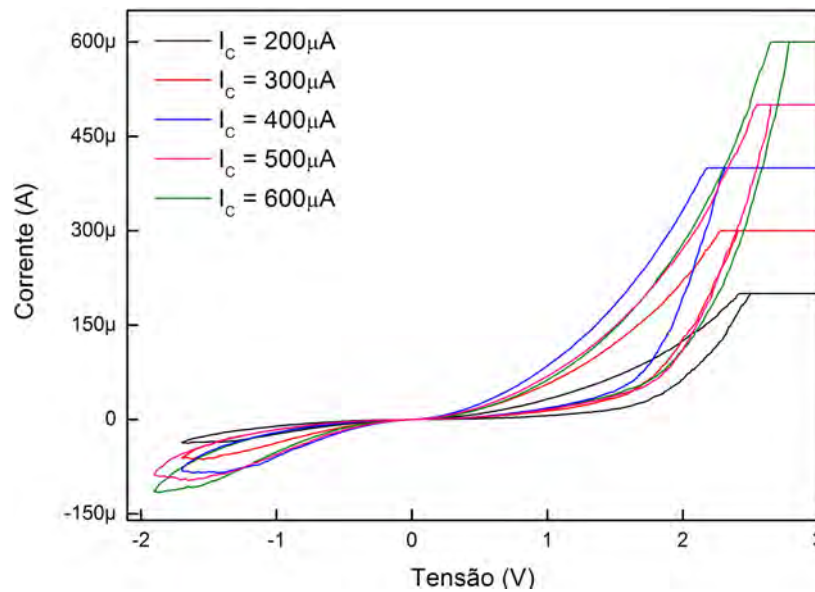


Figura 51 – Curva elétrica média da sequência sobre capacitores testados com diferentes corrente de compliância.

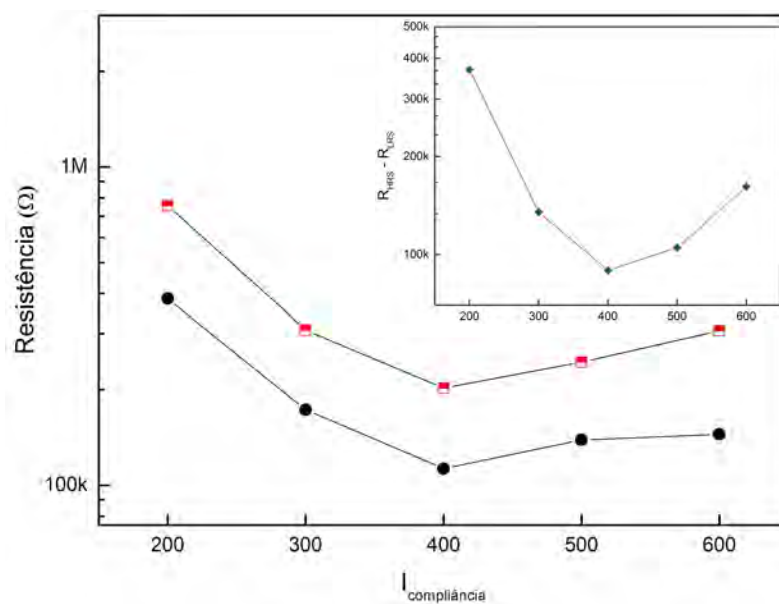


Figura 52 – Resistência dos estados em função da corrente de compliância aplicada durante a eletroformação. Inset: diferença entre valores de resistência entre estado ON e OFF para cada corrente de compliância.

Para visualizar o efeito da corrente de compliância sobre os estados de resistência, uma curva de resistência *versus* I_C foi feita. A Figura 52 mostra esse resultado. Para correntes mais altas, o filamento é maior e robusto, e somente uma pequena parte dele é

rompido durante o reset (estado HRS se caracteriza por um pequeno gap entre extremidades que conectam aos eletrodos). Esse resultado é consistente com os já publicados ⁵⁹.

Outro parâmetro experimental afeta a curva elétrica: a tensão máxima negativa, ou V_{stop} . A medida que o módulo de V_{stop} aumenta, a resistência aumenta, como mostra a Figura 54. Esse fato é atribuído a quanto do filamento é quebrado, isto é, quanto maior o valor de tensão aplicada no reset, maior a quantidade de material que se deslocará por deriva e aumentará o *gap* entre as extremidades do caminho condutor. Dessa forma, para formar novamente o filamento completo no ciclo seguinte (Figura 53), maior deverá ser a tensão positiva. No caso da curva com V_{stop} de $-3V$, a tensão é tão grande que induz a quebra da rigidez dielétrica do isolante e perda do dispositivo.

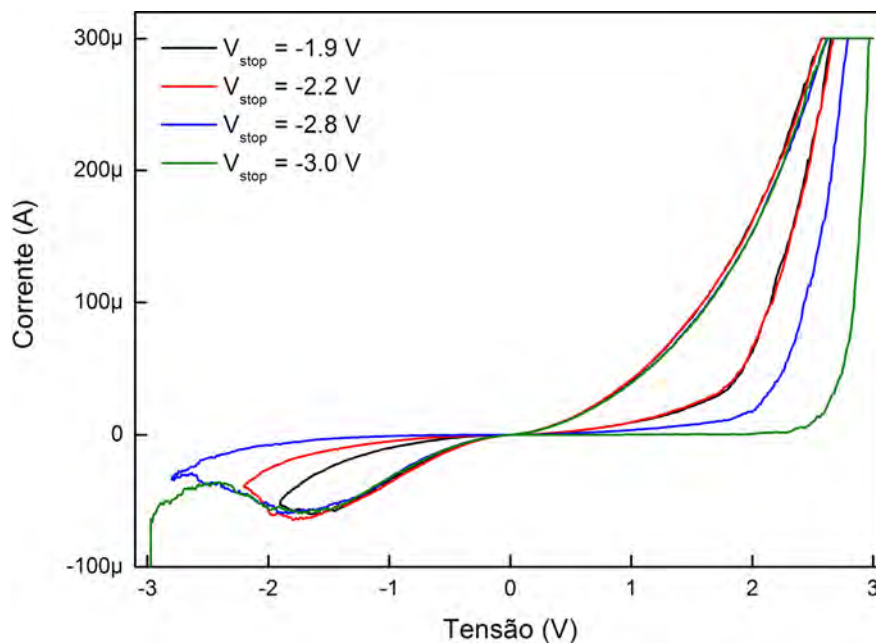


Figura 53 – Curvas I-V indicando a dependência dessas com a tensão externa máxima negativa do ciclo. Valores de V_{stop} testados estão indicados na legenda.

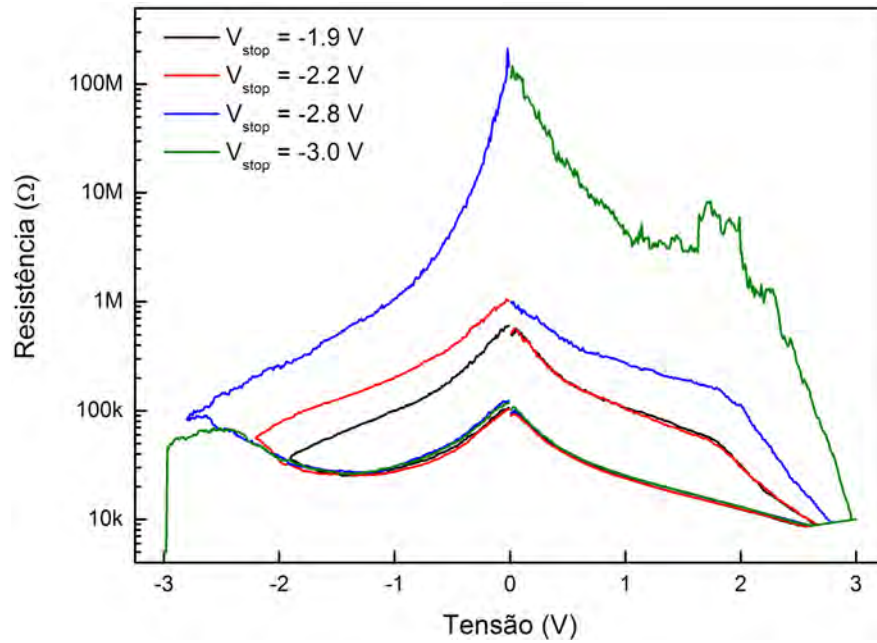


Figura 54 – Curva de resistência *versus* tensão referente às medidas da Figura 53.

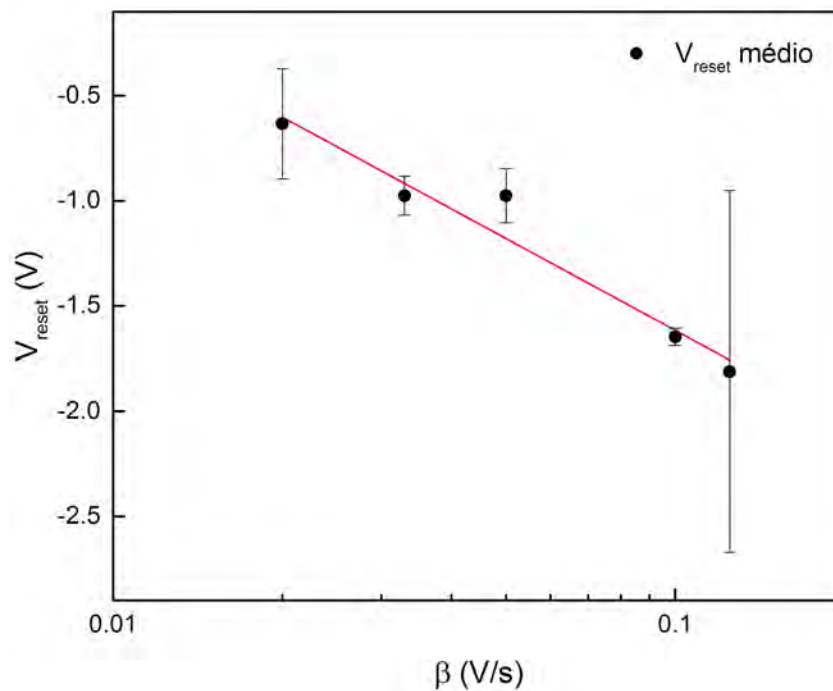


Figura 55 – Relação entre V_{reset} medido em capacitores diferentes, cada um com um valor de β . Os valores de V são médias obtidas a partir de uma série de 10 ciclos elétricos para cada capacitor. Não foi considerada a eletroformação para o cálculo da média. A reta obtida possui equação $V_{reset} = -1,45\beta - 3,07$.

Da mesma forma que com as memórias ECM, a resposta elétrica dos dispositivos é

dependente da taxa de aumento da tensão (β). Portanto, cinco dispositivos da amostra (c) com eletrodo superior de alumínio foram medidos para valores distintos de β (Figura 55). Quanto maior o β , menor o tempo de *delay* entre os passos da tensão. Dessa forma, as oscilações elétricas do sistema têm efeito relevante nas curvas, o que pode ser notado pela barra de erro do ponto com maior β .

A partir dessa curva, simulações usando o software citado na 2.3 do Capítulo 2 serão feitas para obter a energia de ativação de difusão. Como o modelo parte de primeiros princípios, ele é bastante sensível às mudanças dos parâmetros elétricos e térmicos do meio isolante. Os resultados da comparação entre simulação e experimento serão apresentados em trabalhos futuros.

4.4 Bolhas

Além das curvas elétricas, foi observado um comportamento peculiar na superfície dos eletrodos de alumínio evaporado após o tratamento elétrico dos dispositivos: a formação de bolhas. Esse efeito não ocorreu para eletrodos de cobre e platina.

Trabalhos já publicados ^{64, 65, 66, 67} relataram o aparecimento de bolhas em certos arranjos de materiais. Entretanto, nesses casos elas não eram permanentes, mas desapareciam quando a tensão externa era retirada. Como discutido na revisão teórica, as vacâncias de oxigênio que se movimentam por deriva sofrem uma redução no anodo de acordo com a expressão



No caso do anodo ser o eletrodo inferior, o gás de oxigênio se forma na interface óxido-platina. Como a quantidade de material acima dessa região é grande, o gás pressiona o material para cima. Autores ⁶⁶ sugerem que ele é reincorporado ao óxido quando a polaridade da tensão externa é invertida. Contudo, se o anodo for o eletrodo superior, o gás se forma na interface entre óxido e alumínio e, assim, pode reagir ou migrar pelo metal.

Para os sistemas estudados neste trabalho, foi verificado que as bolhas não desaparecem após a inversão ou retirada da tensão. Esse fato vem de encontro com os resultados publicados sobre o assunto. Entretanto, nessas pesquisas, o eletrodo superior é feito de platina, a qual não reage facilmente com o oxigênio. Os autores afirmam que o gás percorre os contornos de grão até chegar à interface com o meio sem deixar defeitos no eletrodo ^{65, 67}.

Na tentativa de analisar a difusão do oxigênio pelo eletrodo de alumínio, as duas configurações de amostras abaixo foram fabricadas, sendo que os eletrodos de alumínio

tem 2mm de diâmetro. A camada de oxigênio-18 foi propositalmente arranjada pois, se as bolhas no eletrodo de alumínio são de fato vindas da amostra e não da atmosfera, seria possível observar a sua presença em um espectro de NRP.

(a) Si / Ti (5nm) / Pt (20nm) / Ti¹⁶O₂ (20nm) / Ti¹⁸O₂ (40nm) / Al (150nm)

(b) Si / Ti (5nm) / Pt (20nm) / Ti¹⁸O₂ (40nm) / Ti¹⁶O₂ (20nm) / Al (150nm)

O primeiro passo dessa análise é submeter as amostras a um tratamento elétrico semelhante ao que foi descrito na seção anterior. A curva medida para a amostra (a) é apresentada na Figura 56.

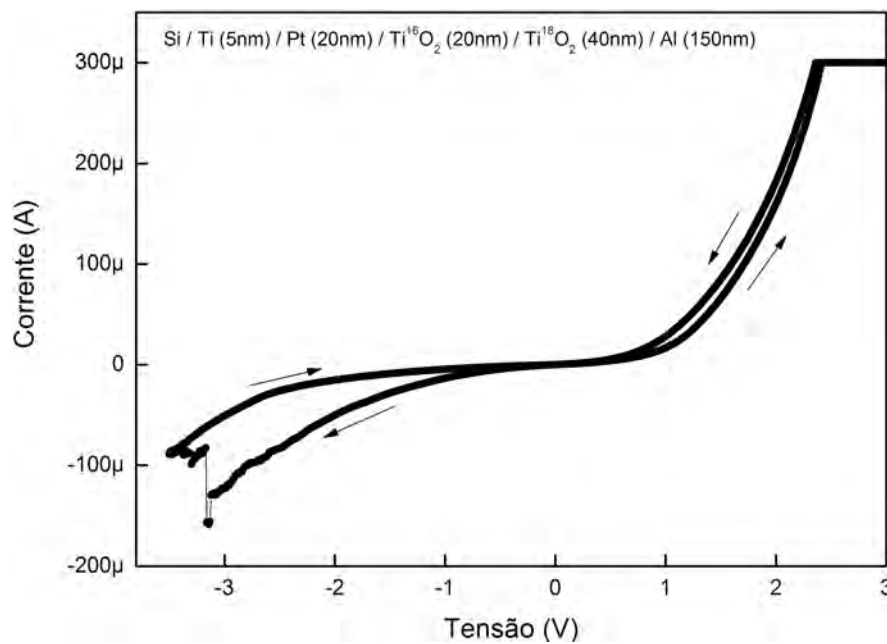


Figura 56 – Curva elétrica típica obtida para amostra (a).

O comportamento elétrico da amostra (b) é mais estável e reproduzível do que para a amostra (a). A eficiência desse sistema foi 100%, isto é, todos os capacitores medidos sofreram switching de resistência. A sequência de curvas I-V é mostrada na Figura 57.

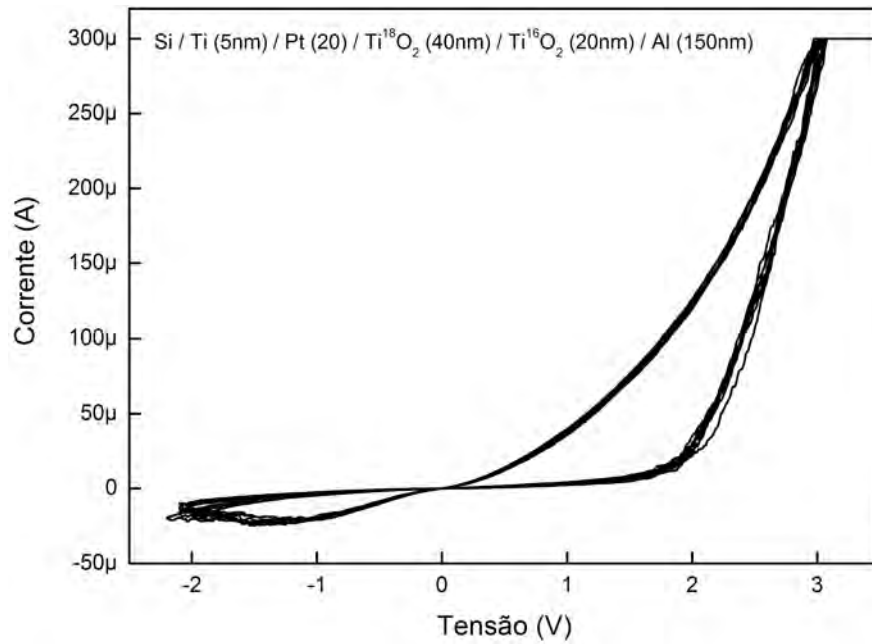


Figura 57 – Curva elétrica típica obtida para amostra (b). Reprodutibilidade foi menor do que para para essa configuração.

Figuras 58 e 59 mostram imagens de microscopia ótica comparando a superfície dos eletrodos de alumínio antes e depois do tratamento elétrico. Diâmetro desse eletrodo foi medido 2,04mm aproximadamente.

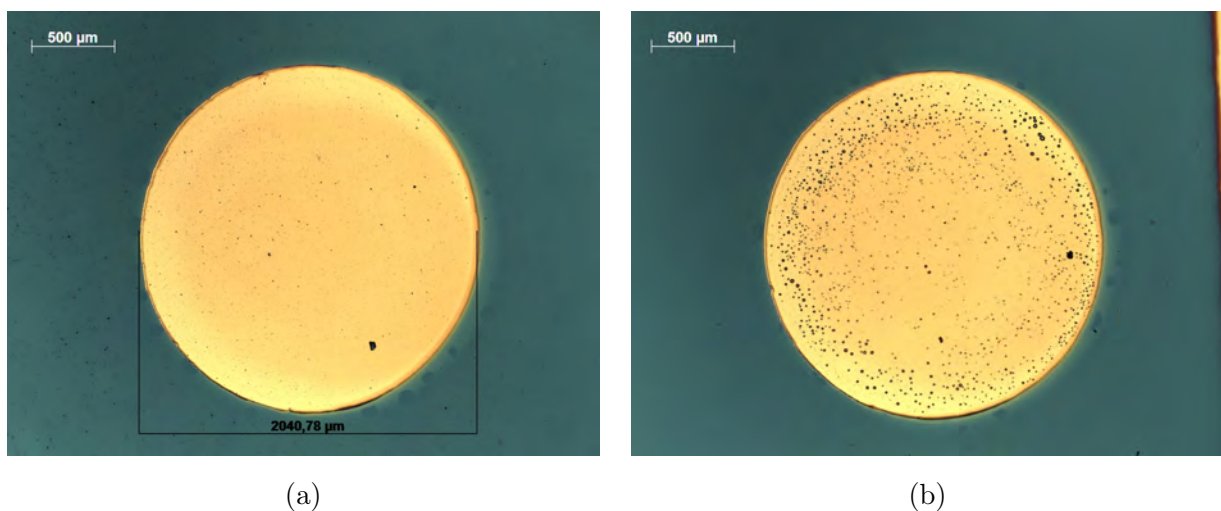


Figura 58 – Microscopia ótica de eletrodo superior de amostra (a). Imagens mostram área (a) antes e (b) depois do tratamento elétrico.

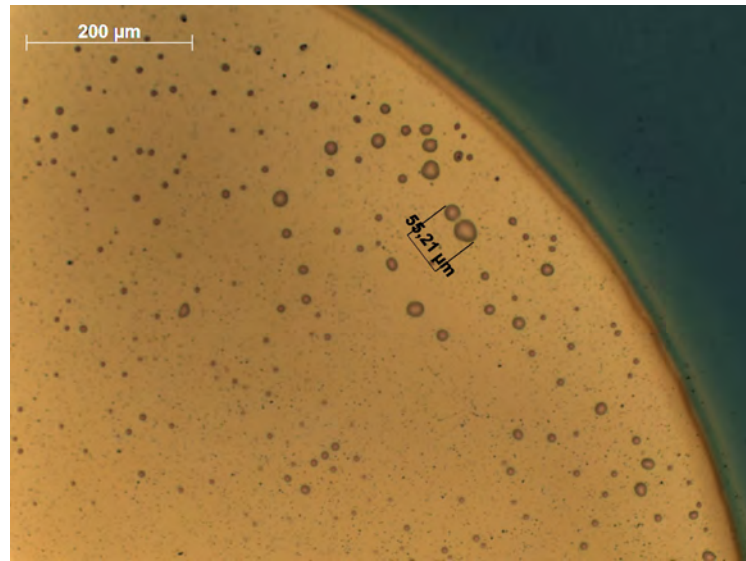


Figura 59 – Ampliação de região de borda do eletrodo de alumínio da Figura 58 (b), mostrando duas bolhas próximas que, juntas, têm aproximadamente $55\mu\text{m}$.

O comportamento da amostra (b) foi semelhante, como se vê nas Figuras 60 e 61(a). Algumas regiões dos foram fotografadas com microscopia eletrônica de varredura (MEV) (61 (b)). A imagem de MEV foi adquirida com feixe de elétrons a 15kV e barra de escala de $100\mu\text{m}$.

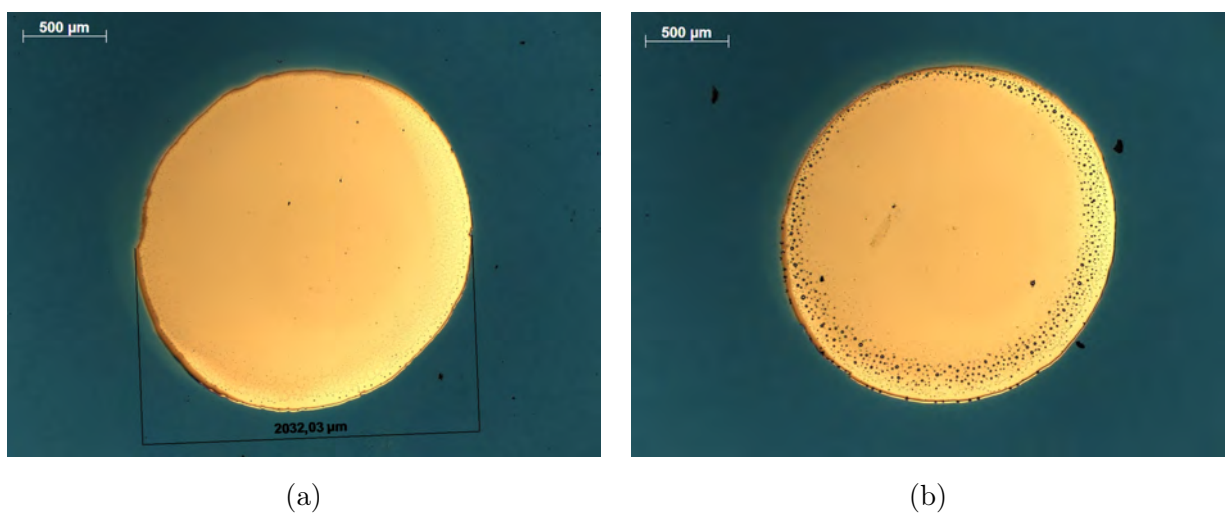


Figura 60 – Microscopia óptica de eletrodo superior de amostra (b), com imagens de (a) antes e (b) depois do tratamento elétrico. Diâmetro medido foi aproximadamente $2,03\text{ mm}$.

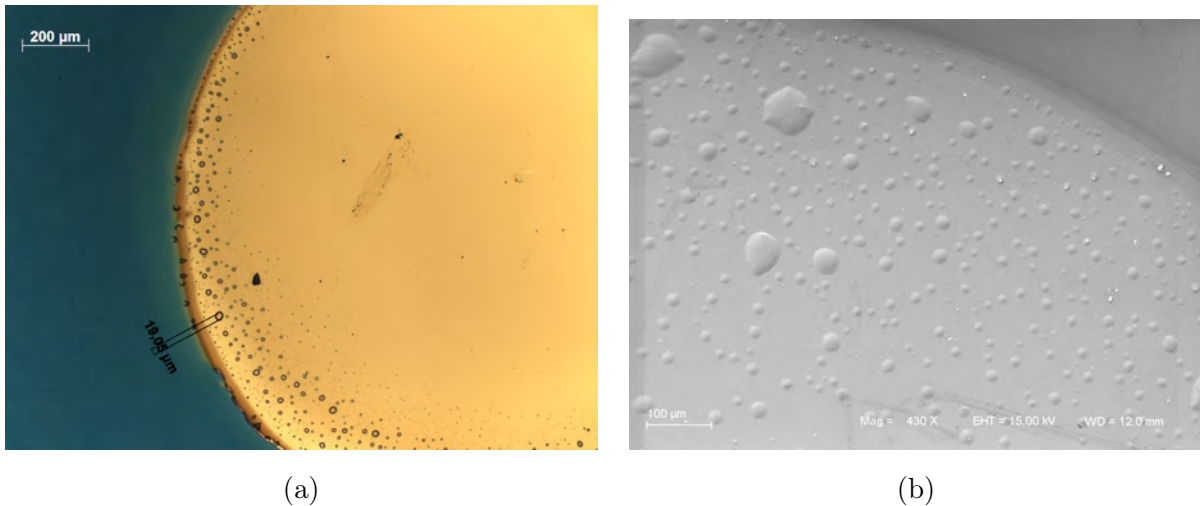


Figura 61 – Imagem ampliada (a) microscopia ótica e (b) microscopia eletrônica de varredura da região de borda do eletrodo de alumínio da Figura 60. Bolha com tamanho indicado de aproximadamente $19\mu\text{m}$.

As bolhas aparecem preferencialmente nas bordas do eletrodo pois essa região é menos espessa. A deposição do eletrodo superior teve sombreamento parcial, o que causou redução de espessura. Para o sistema com eletrodos de alumínio com $250\mu\text{m}$ de diâmetro na amostra Si / Ti (5nm) / Pt (20nm) / Ti^{18}O_2 (40nm), as imagens de microscopia indicam surgimento das bolhas em toda área. A Figura 62 mostra os dispositivos antes (a) e depois (b) do tratamento elétrico, enquanto a Figura 63 mostra a imagem de somente um eletrodo. Nesse caso, o efeito de sombreamento é menor e, conseqüentemente, a espessura do alumínio é constante em toda a área.

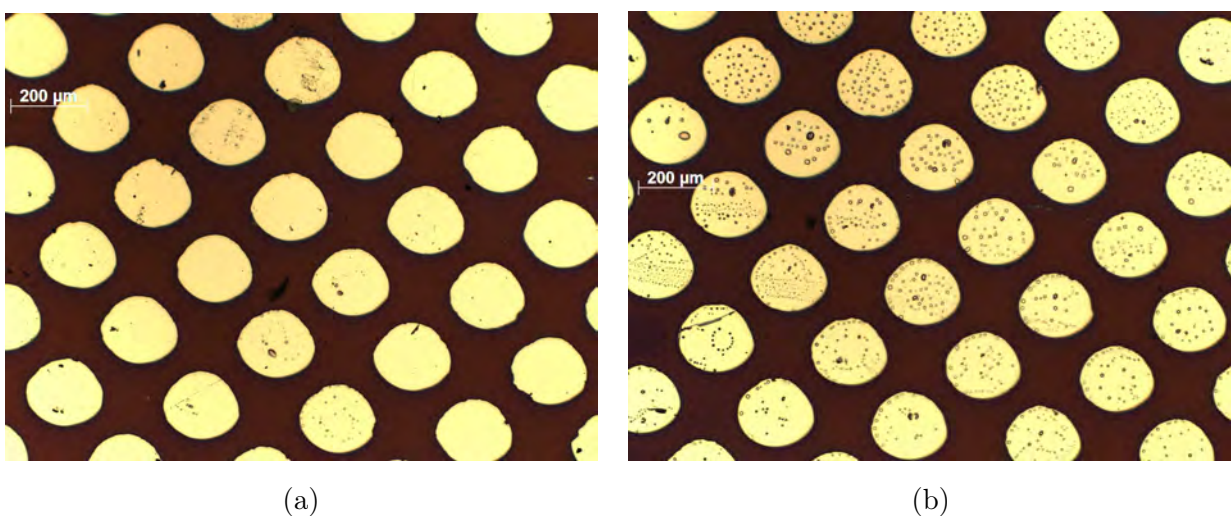


Figura 62 – Microscopia ótica de amostra com camada de 40nm de TiO_2 com capacitores (a) antes e (b) depois das medidas elétricas. Eletrodos de alumínio têm $250\mu\text{m}$.

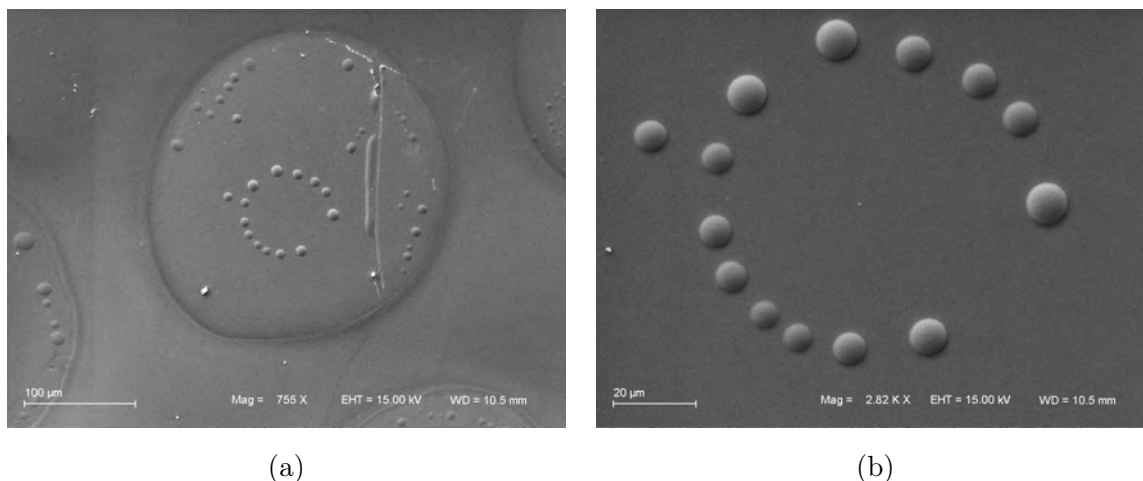


Figura 63 – Imagens de MEV de um capacitor com formação de bolhas após tratamento elétrico (a) antes e (b) depois das medidas elétricas. Eletrodos de alumínio têm $250\mu\text{m}$.

Medidas de reação nuclear ressonante com a reação $^{18}\text{O}(\text{p}, \alpha)^{15}\text{N}$ foram feitas sobre o eletrodo superior das amostras (a) e (b). As medidas não indicaram a presença de oxigênio-18 no alumínio. Esse resultado pode sugerir que a quantidade de oxigênio é menor que o limite detectável dessa técnica e como a camada de alumínio é bastante espessa, o *straggling* do feixe pode ter impedido a sua observação.

Também, outra reação nuclear foi empregada para detectar se há oxigênio-16 na camada de alumínio. Para focalizar o feixe em uma região com poucas bolhas, a medida foi feita usando micro-feixe. A reação $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha')^{16}\text{O}$ tem um pico de ressonância da seção de choque em 3,045 MeV. Dois espectros foram adquiridas (Figura 64) sobre a amostra (b): uma sobre a região da borda do eletrodo, com alta concentração de bolhas, e outra no centro, com nenhuma bolha visível. Considerando que o alumínio é altamente reativo, espera-se obter sinal vindo da camada fina de óxido de alumínio na interface com o meio (reação do metal com o oxigênio da atmosfera).

A Figura 64 mostra que não houve diferença considerável entre os espectros, apesar de ser bem claro o pico de oxigênio-16, sugerindo que há uma quantidade considerável no eletrodo.

Na tentativa de verificar se as bolhas são formadas por oxigênio vindo da atmosfera, medidas elétricas em vácuo foram feitas. O comportamento resistivo não foi alterado pelo vácuo. Nos dispositivos usados, pequenos defeitos no filme de alumínio já estavam presentes logo após a deposição. Entretanto, não foi observado o surgimento de bolhas dentro da câmara de baixa pressão. Na sequência, esses capacitores foram medidos fora do vácuo e, novamente, não surgiram bolhas. Apesar desse resultado, maior investigação é necessária para fundamentar qualquer conclusão.

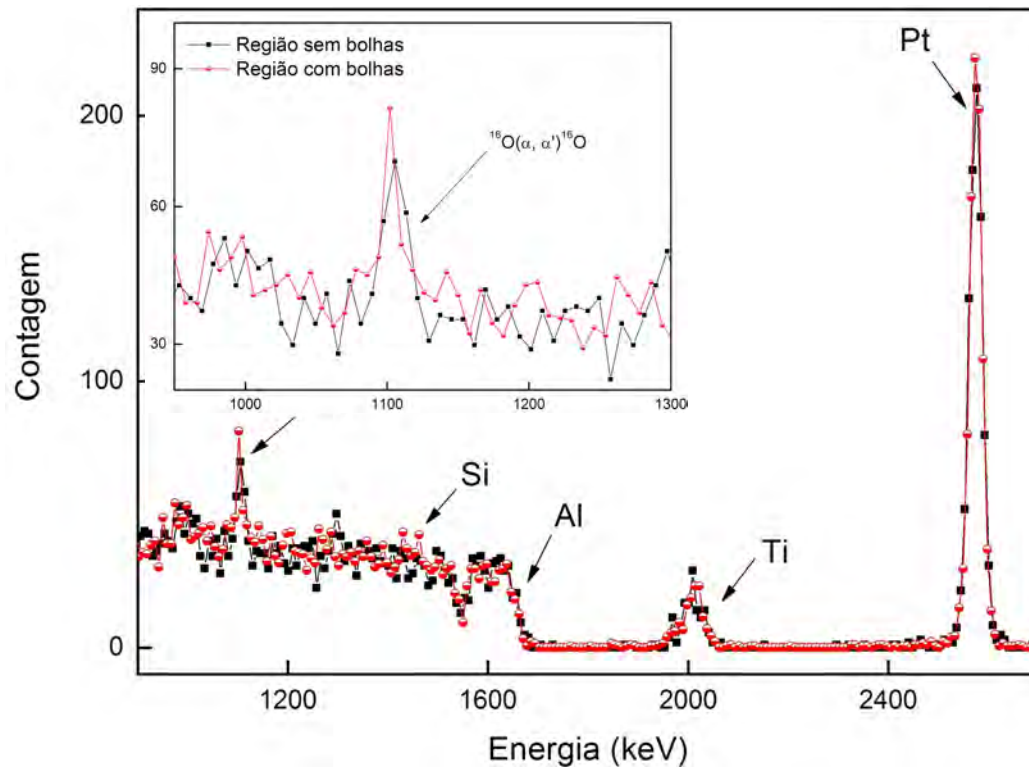


Figura 64 – Comparação entre medidas da reação nuclear $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha')^{16}\text{O}$ sobre amostra (b). Nessa medida, o pico da reação está sobreposto ao pico de RBS do silício. Normalização dos espectros foi feita através do pico de platina.

4.5 Difusão térmica

Através do software de simulação de formação / rompimento do filamento é possível estimar os valores de difusividade e energia de ativação para difusão do oxigênio no óxido de titânio. Entretanto, como a curva elétrica é resultante da combinação de um grande número de parâmetros físicos, ainda é preciso um estudo sistemático para a determinação desses valores. Assim, um conjunto de amostras foi construído com intuito de medir D e E_A ($D = D_0 e^{-\frac{E_A}{k_B T}}$) para três estequiometrias diferentes do TiO_y . Cada uma delas foi depositada com um valor de fluxo de oxigênio, o que gera um filme com proporções diferentes Ti e O. As estruturas são as seguintes

- (a) Si / Ti^{16}O (60nm) / Ti^{18}O (20nm)
- (b) Si / $\text{Ti}^{16}\text{O}_{2-x}$ (60nm) / $\text{Ti}^{18}\text{O}_{2-x}$ (20nm)
- (c) Si / Ti^{16}O_2 (60nm) / Ti^{18}O_2 (20nm)

Cada amostra foi dividida em três para que pudesse ser feito o tratamento térmico por RTA, com temperaturas de 600, 700 e 800°C por 5 minutos em atmosfera de argônio

(1 atm). A alta temperatura muda a densidade do Si_3N_4 e o torna mais resistente à etching químico. Portanto, o nitreto não foi retirado. Simulações da curva de excitação asseguram que a análise não fica prejudicada pela presença do nitreto.

Todas as curvas de excitação medidas, indicaram certa quantidade de ^{18}O na região do espectro referente ao interior da camada de nitreto. O sinal é mais expressivo para as amostras tratadas a baixa temperatura. Esse efeito se deve à difusão do oxigênio durante o processo de deposição do Si_3N_4 , que ocorre a temperatura de 300°C .

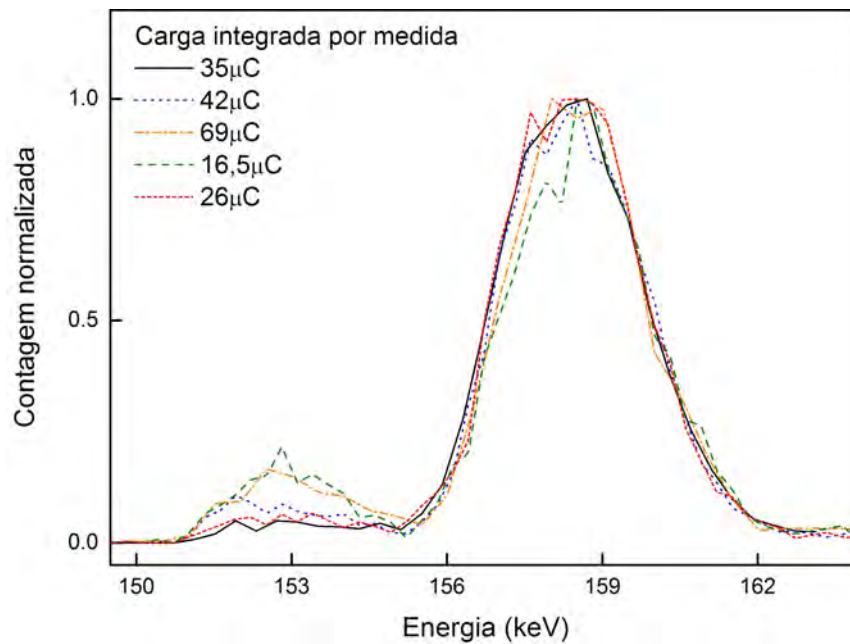


Figura 65 – Curvas de excitação sequenciais de amostra TiO_{2-x} sem tratamento térmico. Pico de ^{18}O no interior do Si_3N_4 aumenta a medida que mais carga incide sobre a amostra.

A Figura 65 mostra uma sequência de curvas de excitação para a amostra de TiO_{2-x} sem tratamento térmico. O sinal de oxigênio-18 de dentro do nitreto fica mais significativo ao longo de várias medidas de NRP sobre o mesmo ponto. A irradiação do feixe gera um aumento da temperatura local e criação de defeitos na rede, o que possibilita a difusão. Entretanto, esse fenômeno se torna relevante somente para uma carga integrada significativa. Dessa forma, os espectros obtidos posteriormente foram adquiridos com pouca carga integrada para evitar degradação do sistema durante a medição.

As curva de excitação de oxigênio-18 de todas as amostras foram medidas por NRP através da reação $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ são apresentadas nas Figuras 66, 67 e 68. Pode-se entender que a estrutura tratada a 600°C se aproxima da amostra sem tratamento, já a difusão nesse caso é pequena. Como esperado, para temperatura de 800°C a difusão de oxigênio-18 para dentro da camada de Ti^{16}O_y é maior.

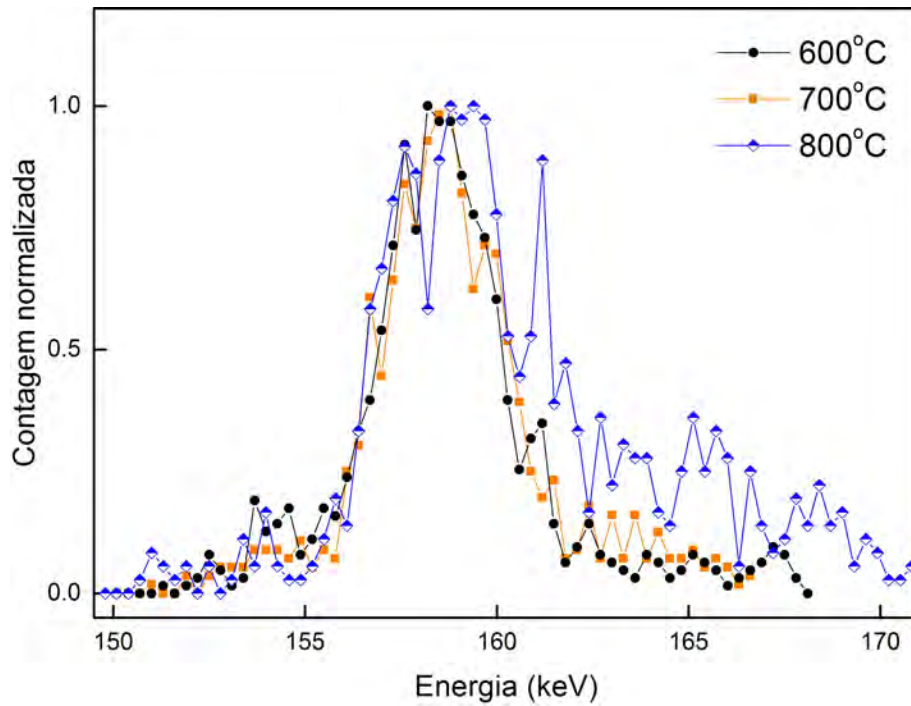


Figura 66 – Curva de excitação de ^{18}O de amostra (a) Si / Ti^{16}O (60nm) / Ti^{18}O (20nm) para três temperaturas de tratamento térmico.

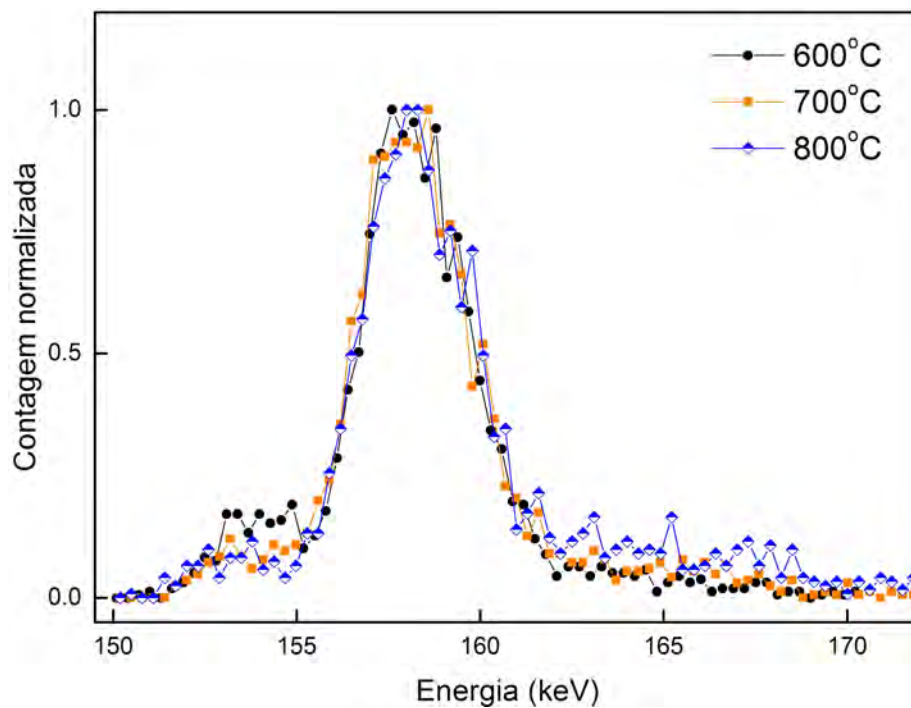


Figura 67 – Curva de excitação de ^{18}O de amostra (b) Si / $\text{Ti}^{16}\text{O}_{2-x}$ (60nm) / $\text{Ti}^{18}\text{O}_{2-x}$ (20nm) para três temperaturas de tratamento térmico.

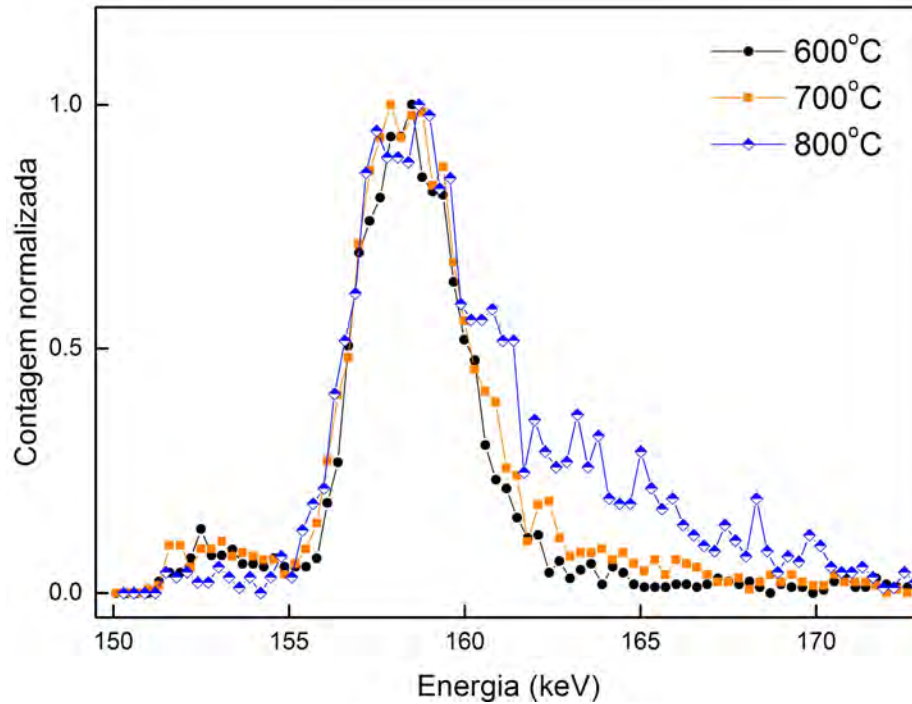


Figura 68 – Curva de excitação de ^{18}O de amostra (c) Si / Ti^{16}O_2 (60nm) / Ti^{18}O_2 (20nm) para três temperaturas de tratamento térmico.

Os perfis de concentração referentes às curvas acima foram simulados através da solução da segunda Lei de Fick para o movimento do ^{18}O . A simulação assume que o substrato de silício e a camada de nitreto são barreiras impenetráveis para o oxigênio. O perfil final de difusão depende da concentração inicial de ^{18}O em cada camada. Assim, a curva de excitação para cada amostra tratada a certa temperatura foi simulada de forma iterativa até que se minimizasse a função χ^2 entre simulação e dados experimentais.

As Figuras 69, 70 e 71 mostram a comparação entre a curva de excitação medida por NRP e a simulação para as amostras de TiO , TiO_{2-x} e TiO_2 , respectivamente. Em cada figura, as curvas referentes a cada temperatura de tratamento são apresentadas. O resultado da minimização da função χ^2 na escolha do melhor Dt para a simulação é indicado ao lado da curva de excitação para cada temperatura.

Para se obter a energia de ativação (E_A) de cada estequiometria, é necessário o valor de D para cada temperatura. Sabendo que o tempo ' t ' de tratamento foi em todos os casos 5 minutos e que o valor calculado pelo programa de simulação está em $[\text{nm}^2]$, se constrói um plot de Arrhenius para cada conjunto. O coeficiente angular da reta pode ser entendido como a energia de ativação para difusão de oxigênio.

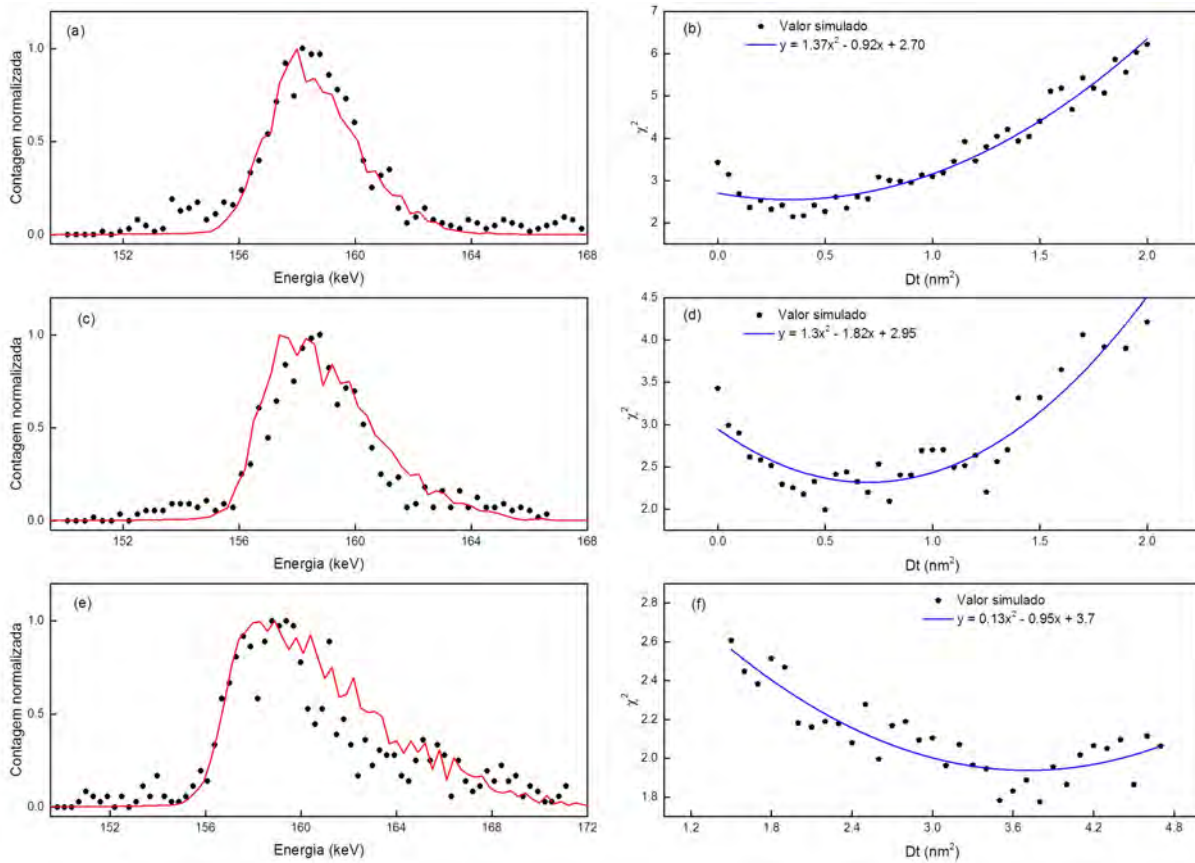


Figura 69 – Curvas de excitação experimental e simulada para amostras com estequiometria TiO tratadas termicamente para temperaturas (a) 600°C, (c) 700°C e (e) 800°C ao lado de curva χ^2 versus Dt obtida na simulação.

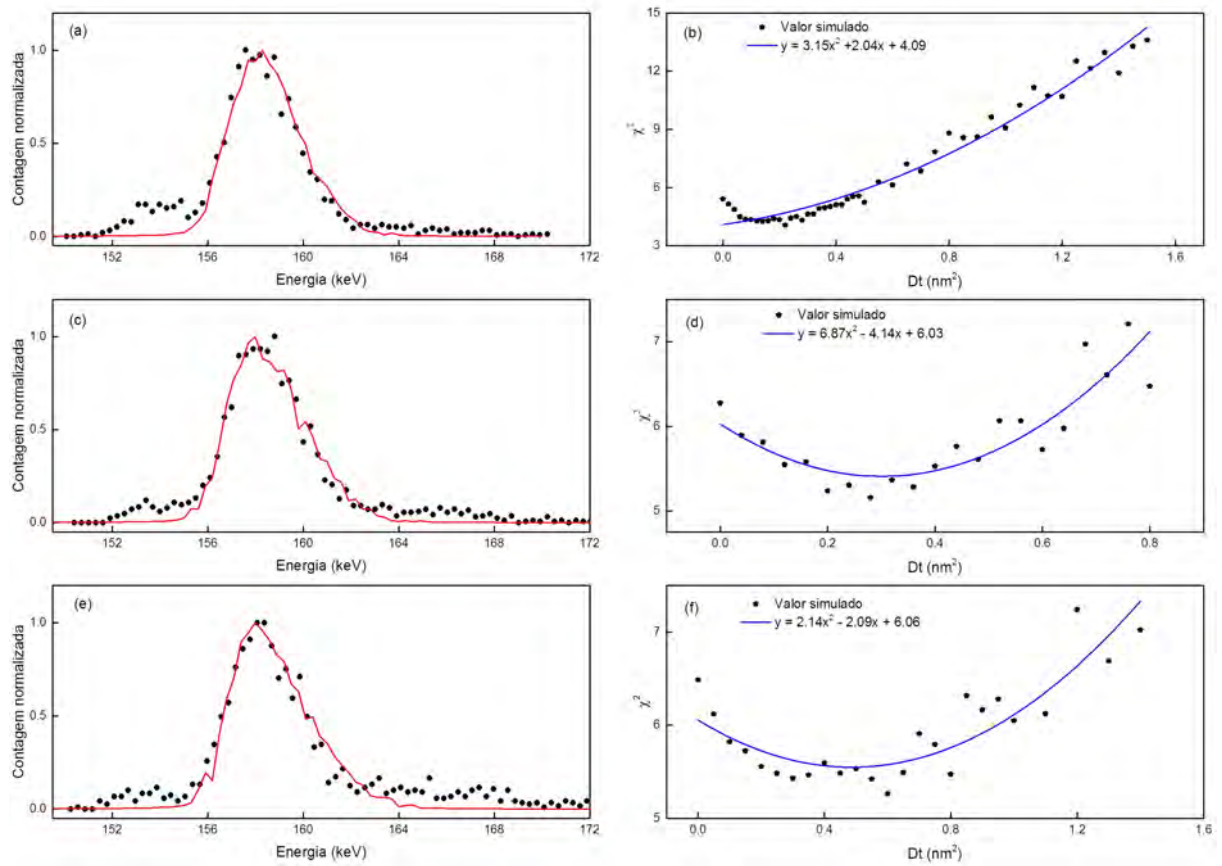


Figura 70 – Curvas de excitação experimental e simulada para amostras com estequiometria TiO_{2-x} tratadas termicamente para temperaturas (a) 600°C, (c) 700°C e (e) 800°C ao lado de curva χ^2 versus Dt obtida na simulação.

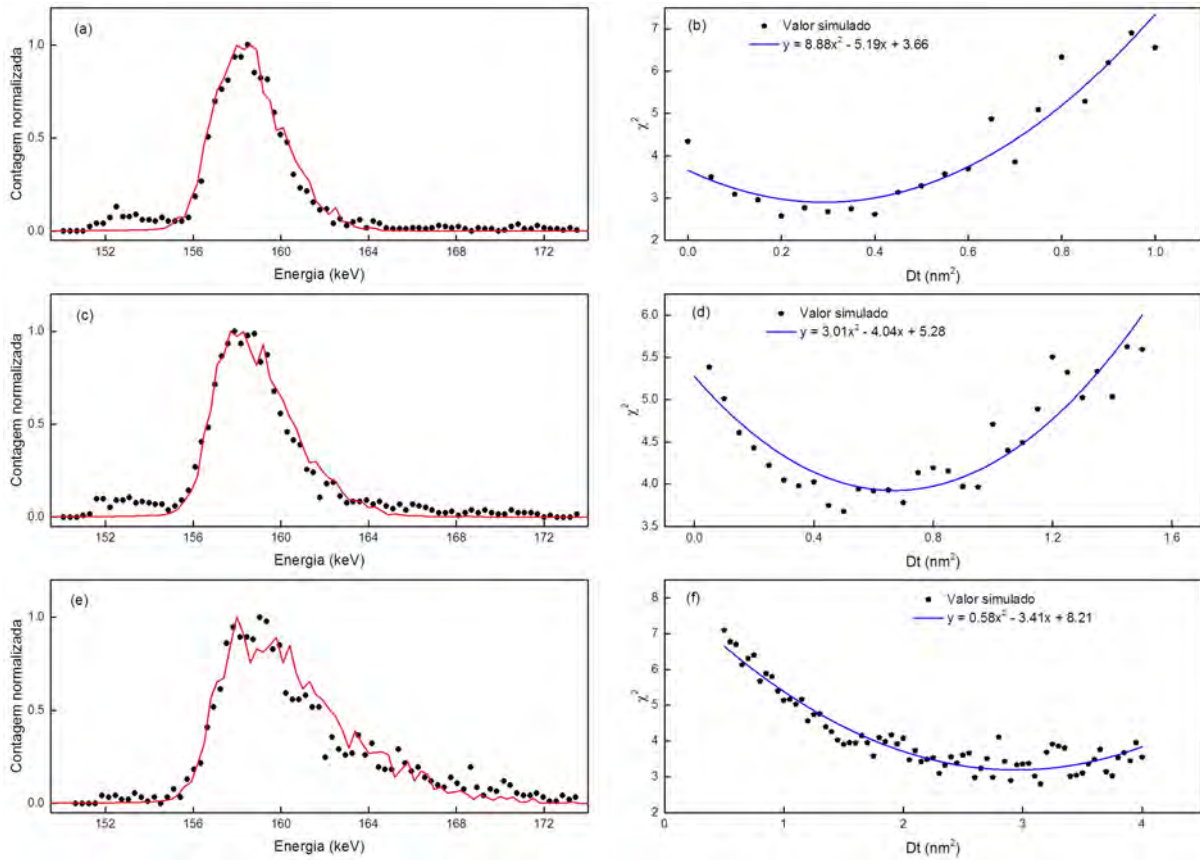


Figura 71 – Curvas de excitação experimental e simulada para amostras com estequiometria TiO_2 tratadas termicamente para temperaturas (a) 600°C, (c) 700°C e (e) 800°C ao lado de curva χ^2 versus Dt obtida na simulação.

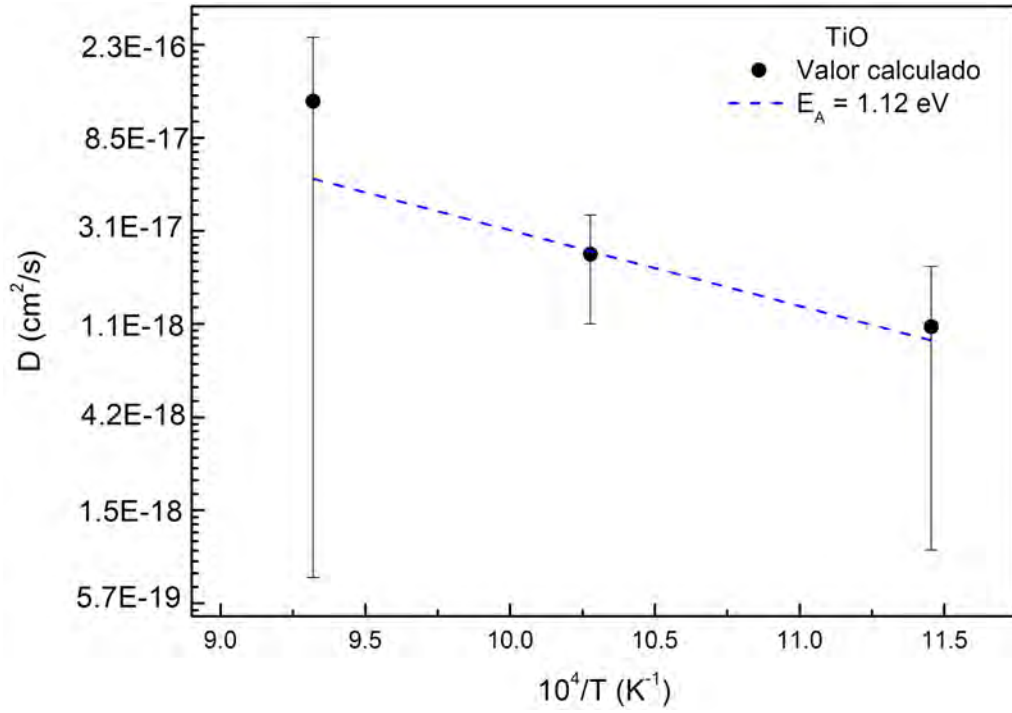
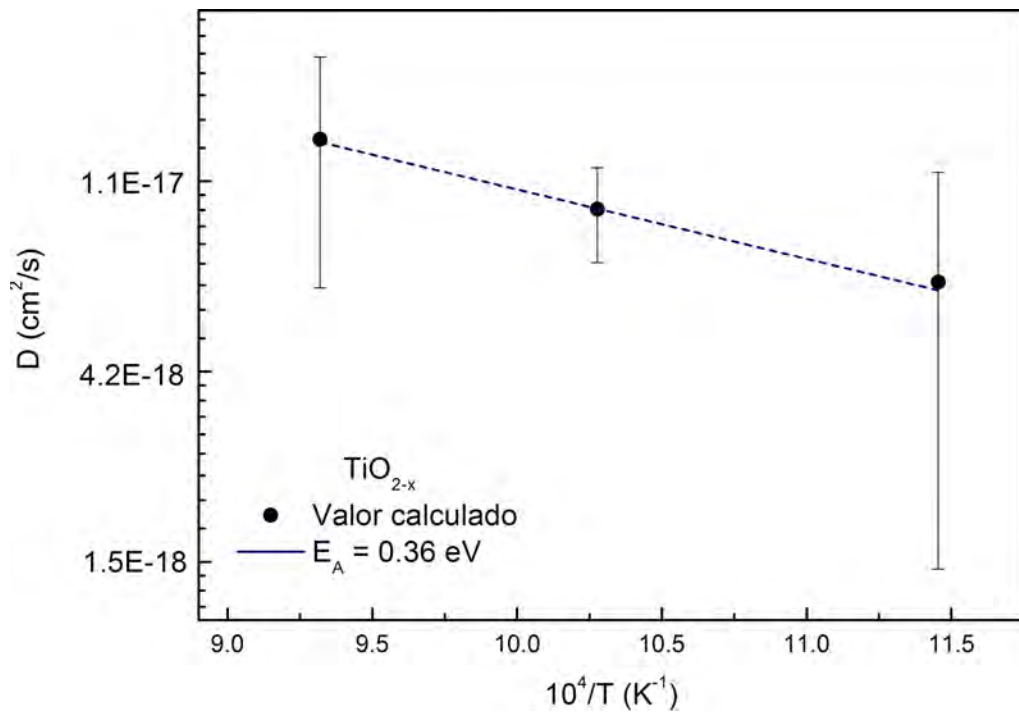


Figura 72 – Plot de Arrhenius para TiO.

Figura 73 – Plot de Arrhenius para TiO_{2-x} .

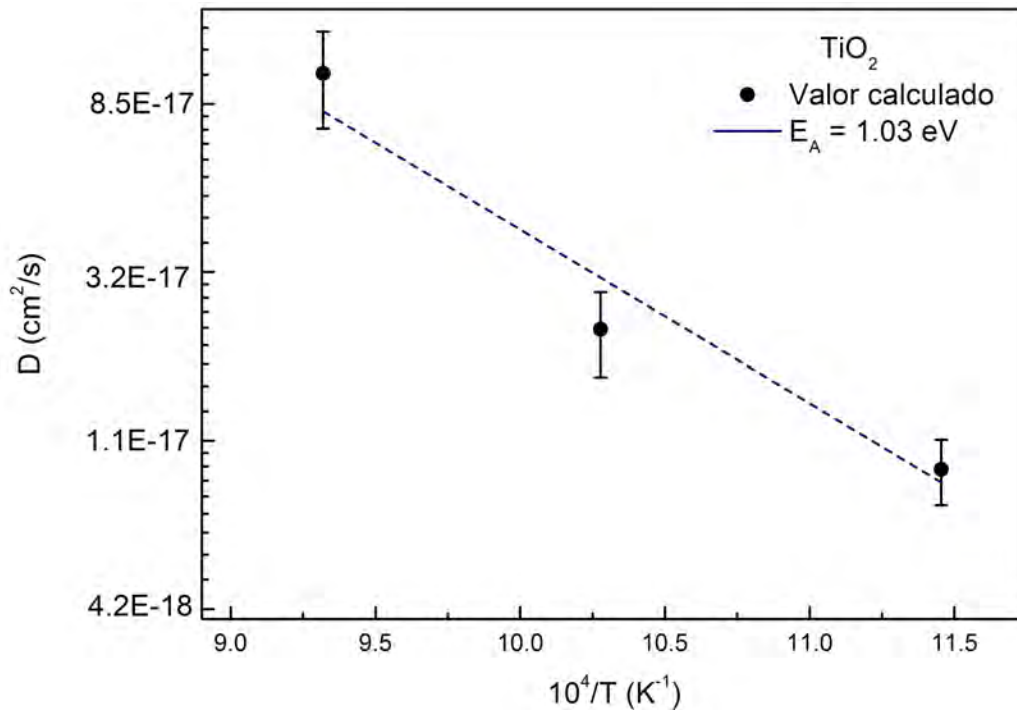


Figura 74 – Plot de Arrhenius para TiO₂.

O valor obtido para TiO₂ é próximo do encontrado no trabalho de G.G.Marmitt ⁴² em análise semelhante feita a partir de medidas de *Electron Rutherford Backscattering* (ERBS). Esse resultado indica que o estudo de difusão por medidas de reação nuclear ressonante reproduz os valores da literatura. Para a estequiometria TiO, a E_A é menor. No caso de TiO_{2-x}, claramente algum erro durante o processo de deposição ocorreu, pois o valor esperado de E_A deva estar entre os de TiO₂ e TiO.

5 Conclusão

Neste trabalho foram fabricados e caracterizados dispositivos de TiO_2 usando a técnica de deposição física de vapor (sputtering), o que resultou em comportamentos elétricos em função do tipo de sputtering do óxido, reativo ou com alvo cerâmico. Esse fato constata a importância da estrutura atômica da camada isolante. Duas configurações de células resistivas foram construídas: as com difusão de cobre ou com difusão de vacâncias de oxigênio. Apesar de a quantidade de cobre metálico que se movimento no interior do óxido ser menor que o limite detectável da técnica de RBS, as medidas elétricas indicam que o dispositivo funciona corretamente.

Tanto nos capacitores que sofrem switching pela difusão de cobre quanto nos com difusão de oxigênio, foi constatada a dependência da curva I-V com a corrente de compliância aplicada durante o processo de eletroformação. Os resultados sugerem que, quanto maior a corrente, maior o raio do filamento formado e maior será a tensão necessária para rompê-lo. Além disso, quanto mais rápida é a subida da rampa de tensão, menos tempo o cobre ou vacância tem para se mover no semicondutor e uma tensão maior é preciso para formar e romper o caminho condutivo.

Nos dispositivos com movimento de vacâncias de oxigênio foi observado o surgimento de bolhas na superfície do eletrodo de alumínio após o tratamento elétrico. As medidas elétricas feitas em vácuo não foram conclusivas.

A investigação da difusão de oxigênio nas amostras com três estequiometrias do óxido de titânio permitiu a medição da difusividade e energia de ativação para difusão pela técnica de reação nuclear. Os resultados indicaram concordância com os dados da literatura para o mesmo tipo de sistema. Ainda, foi observada a mudança da curva de excitação ao longo de uma sequência de medidas sobre o mesmo ponto da amostra.

As perspectivas de trabalho se baseiam na utilização do software de simulação do comportamento do filamento para as memórias de TiO_2 . A comparação entre os dados simulados e as medidas experimentais será capaz de apontar detalhes sobre os mecanismos de difusão e transporte nesse sistema. Além disso, uma investigação mais detalhada a respeito do surgimento das bolhas nos dispositivos com movimento de oxigênio será iniciada.

Referências

- 1 C.SCHINDLER M.WEIDES, M. R. Low current resistive switching in cu-sio₂ cells. *Applied Physics Letters*, v. 92, n. 12, 2008. Citado na página 1.
- 2 K.SZOT M.ROGALA, W. Z. A. R. Tio₂ — a prototypical memristive material. *Nanotechnology*, v. 22, n. 25, 2011. Citado 5 vezes nas páginas 2, 14, 15, 16 e 20.
- 3 R.WASER R.DITTMANN, G. K. Redox-based resistive switching memories – nanoionic mechanisms, prospects, and challenges. *Advanced Materials*, v. 21, n. 25-26, 2009. Citado na página 2.
- 4 L.CHUA. Memristor-the missing circuit element. *IEEE Transactions on Circuit Theory*, v. 18, n. 5, p. 507–519, 1971. Citado na página 5.
- 5 L.O.CHUA, S. Memristive devices and systems. *Proceedings of the IEEE*, v. 64, n. 2, p. 209–223, 1976. Citado na página 5.
- 6 R.WASER, M. Nanoionic-based resistive switching memories. *Nature Materials*, v. 6, p. 833–840, 2007. Citado 5 vezes nas páginas 5, 6, 7, 12 e 13.
- 7 A.SAWA. Resistive switching in transition metal oxides. *Materials Today*, v. 11, n. 6, p. 28–36, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 5, 8 e 9.
- 8 H.AKINAGA, H. Resistive random access memory (reram) based on metal oxides. *Proceedings of the IEEE*, v. 98, n. 12, p. 2237–2251, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 9.
- 9 D.IELMINI F.NARDI, C. Universal reset characteristics of unipolar and bipolar metal-oxide rram. *IEEE Transactions on Electron Devices*, v. 58, n. 10, p. 3246, 2011. Citado 4 vezes nas páginas 5, 16, 18 e 19.
- 10 B.J.CHOI D.S.JEONG, S. C. S. J. H.-C. K.-R.-B.-S. Resistive switching mechanism of tio₂ thin films growth by atomic-layer deposition. *Journal of Applied Physics*, v. 98, n. 98, p. 033715, 2005. Citado na página 7.
- 11 D.C.KIM S.SEO, S. D.-S. M. B.-H. I.-I.-H.-J. E.-J. S. H. U.-I. J. B. Electrical observations of filamentary conduction for the resistive memory switching in nio films. *Applied Physical Letters*, v. 88, n. 20, p. 202102, 2009. Citado na página 7.
- 12 H.SHIMA F.TAKANO, H. Y.-I. H. Resistance switching in the metal deficient-type oxides: Nio and coo. *Applied Physics Letters*, v. 91, n. 1, 2007. Citado na página 7.
- 13 W.WANG S.FUJITA, S. Reset mechanism of tio_x resistance-change memory device. *IEEE Electron Device Letters*, v. 30, n. 7, p. 733–735, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 13.
- 14 D.S.JEONG H.SCHROEDER, R. Coexistence of bipolar and unipolar resistive switching behaviors in a pt tio₂ pt stack. *Electrochemical Solid-State Letters*, v. 10, n. 8, p. G51–G53, 2007. Citado na página 7.

- 15 S.D.HA, S. Adaptive oxide electronics: A review. *Journal of Applied Physics*, v. 110, n. 7, p. 071101, 2011. Citado na página 7.
- 16 M.VOS, P. High-energy electron scattering from tio2 surfaces. v. 354, p. 332 – 339, 2015. Citado na página 7.
- 17 L.F.S.ROSA P.L.GRANDE, J. M. Neutralization and wake effects on the coulomb explosion of swift h2+ ions traversing thin films. *Physical Review A*, v. 91, n. 4, p. 042704, 2015. Citado na página 7.
- 18 M.VOS G.G.MARMITT, P. A comparison of erbs spectra of compounds with monte carlo simulations. *Surface and Interface Analysis*, v. 48, n. 7, p. 415–421, 2016. Citado na página 7.
- 19 J.J.YANG J. P.STRACHAN, Q.-D. P. R.-W. D.-G.-R.-R. Diffusion of adhesion layer metals controls nanoscale memristive switching. *Advanced Materials*, v. 22, 2010. Citado na página 8.
- 20 V.GUARNIERI L.BIAZI, R. A. Platinum metallization for mems application. *Biomatter*, v. 4, n. 1, 2014. Citado na página 8.
- 21 J.G.SIMMONS, R. New conduction and reversible memory phenomena in thin insulating films. *Proceedings of the Royal Society A*, v. 301, n. 1464, 1967. Citado na página 8.
- 22 K.M.KIM B.J.CHOI, C. Localized switching mechanism in resistive switching of atomic-layer-deposited tio2 thin films. *Applied Physics Letters*, v. 90, n. 24, 2007. Citado na página 8.
- 23 K.KINOSHITA T.TAMURA, M. Y.-H. Bias polarity dependent data retention of resistive random access memory consisting of binary transition metal oxide. *Applied Physics Letters*, v. 89, n. 10, 2006. Citado na página 8.
- 24 CHEN S.HADDAD, Y.-T. S. Z. A. Erasing characteristics of cu2o metal-insulator-metal resistive switching memory. *Applied Physics Letters*, v. 92, n. 1, 2008. Citado na página 8.
- 25 S.C.CHAE J.S.LEE, S. S.-S. C. B.-H. D.-W.-C.-S. M.-J. T. Random circuit breaker network model for unipolar resistance switching. *Advanced Materials*, v. 20, n. 6, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 9.
- 26 A.BAIKALOV Y.Q.WANG, B. B.-S. Y. Y.-C. Field-driven hysteretic and reversible resistive switch at the ag-pr0.7ca0.3mno3 interface. *Applied Physics Letters*, v. 83, n. 5, 2003. Citado na página 9.
- 27 A.SAWA T.FUJII, M. Y. Colossal electro-resistance memory effect at metal/la2cuo4 interfaces. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 44, 2005. Citado na página 9.
- 28 T.OKA, N. Interfaces of correlated electron systems: Proposed mechanism for colossal electroresistance. *Physical Review Letters*, v. 95, n. 26, 2005. Citado na página 9.
- 29 Z.WEI Y.KANZAWA, K. Y.-K. S. S.-S. K.-M.-T.-T. R.-Y. K. A. T.-R. K. H. T. R. K. H. M. Highly reliable taox reram and direct evidence of redox reaction mechanism. *2008 IEEE International Electron Devices Meeting*, p. 1–4, 2008. Citado na página 9.

- 30 D.H.KWON K.M.KIM, J. J.-M. G. X.-S. G.-S.-B.-S. M.-C. Atomic structure of conducting nanofilaments in tio2 resistive switching memory. *Nature Nanotechnology*, v. 5, n. 3, p. 148–153, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 12.
- 31 Y.HIROSE, H. Polarity-dependent memory switching and behavior of ag dendrites in ag-photodoped amorphous as2s3 films. *Journal of Applied Physics*, v. 47, n. 6, p. 2767–2772, 1975. Citado na página 10.
- 32 I.VALOV R.WASER, J. M. Electrochemical metallization memories - fundamentals, applications, prospects. *Nanotechnology*, v. 22, n. 25, 2011. Citado na página 11.
- 33 B.P.UBERUAGA, X.-M. Defects in rutile and anatase polymorphs of tio2: kinetics and thermodynamics near grain boundaries. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 23, n. 43, p. 435004, 2011. Citado na página 13.
- 34 A.T.A.EL-HAMSHARY. *Influence of reactive sputtering process parameters on the structure and properties of TiO2 thin films*. Dissertação (Mestrado) — RWTH Aachen University, 2011. Citado na página 13.
- 35 S.ANDERSSON B.COLLÉN, U. S. Phase analysis studies on the titanium-oxygen system. *Acta Chemica Scandinavica*, v. 11, n. 10, p. 1641–1652, 1957. Citado na página 14.
- 36 L.LIBORIO G.MALLIA, N. Electronic structure of the ti4o7 magnéli phase. *Physical Review B*, v. 79, n. 24, p. 245133, 2009. Citado na página 14.
- 37 R.F.BARTHOLOMEW, D. Electrical properties of some titanium oxides. *Physical Review*, v. 187, n. 3, p. 828–833, 1969. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 20.
- 38 S.MENZEL M.WATERS, A. U.-R. R. Origin of the ultra-nonlinear switching kinetics in oxide-based resistive switches. *Advanced Functional Materials*, v. 21, n. 23, p. 4487, 2011. Citado na página 16.
- 39 S.LARENTIS F.NARDI, S. D.-D. Resistive switching by voltage-driven ion migration in bipolar rram—part ii: Modeling. *IEEE Transactions on Electron Devices*, v. 59, n. 9, p. 2468, 2012. Citado na página 17.
- 40 A.S.GROVE. *Physics and Technology of Semiconductor Devices*. [S.l.]: Wiley, 1967. Citado na página 18.
- 41 R.A.MCKEE. A generalization of the nernst-einstein equation for self-diffusion in high defect concentration solids. *Solid State Ionics*, v. 5, p. 133, 1981. Citado na página 18.
- 42 G.G.MARMITT S.K.NANDI, D. R.-M. P. Oxygen diffusion in tio2 films studied by electron and ion rutherford backscattering. *Thin Solid Films*, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 21, 24 e 76.
- 43 G.ANTCZAK, G. *Surface Diffusion: Metals, Metal Atoms, and Clusters*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 23.
- 44 B.BHUSHAN. *Encyclopedia of Nanotechnology*. [S.l.]: Springer, 2012. Citado na página 25.

- 45 ADAM, M. C. *Nitreto de silício depositado por sputtering reativo para aplicação em memória não-volátil*. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013. Citado na página 27.
- 46 DALPONTE, M. *Redistribuição e ativação de dopantes em Si com excesso de vacâncias*. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008. Citado na página 28.
- 47 W.-K.CHU J.W.MAYER, M.-A. *Backscattering Spectrometry*. [S.l.]: Elsevier, 1978. Citado na página 31.
- 48 SOUZA, C. T. de. *Microestruturação de Membranas de Poli(Tereftalato de Etileno) por Microfeixe de Íons*. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.
- 49 KRUG, C. *Filmes Finos Dielétricos para Dispositivos Microeletrônicos Avançados*. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003. Citado na página 34.
- 50 B.MAUREL, G. Depth profiling with narrow resonances of nuclear reactions: Theory and experimental use. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v. 197, n. 1, p. 1–13, 1982. Citado na página 34.
- 51 J.R.TESMER, M. *Handbook of modern ion beam materials analysis*. [S.l.]: Materials Research Society, 1995. Citado na página 34.
- 52 H.LORENZ-WIRZBA P. SCHMALBROCK, H. M. C. The $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ reaction at stellar energies. *Nuclear Physics A*, v. 313, n. 3, p. 346–362, 1979. Citado na página 35.
- 53 A.GURBICH. *SigmaCalc 2.0*. Disponível em: <<http://sigmacalc.iate.obninsk.ru>>. Citado na página 36.
- 54 PEZZI, R. P. *Análise de materiais nanoestruturados utilizando feixes de íons*. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009. Citado na página 36.
- 55 G.G.MARMITT. *PowerMEIS*. 2016. Disponível em: <<http://tars.if.ufrgs.br/pm3>>. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 43.
- 56 COPETTI, G. *Estabilidade de filme de GeOxNy crescidos termicamente sobre Ge*. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015. Citado na página 37.
- 57 PEZZI, R. P. *Avanços na determinação da distribuição em profundidade de elementos leves com resolução subnanométrica utilizando reações nucleares ressonantes*. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004. Citado na página 37.
- 58 MAYER, M. *SIMNRA*. 1997. Disponível em: <<http://home.mpcdf.mpg.de/~mam/index.html>>. Citado na página 43.

- 59 C.WANG W.HE, Y. R. Investigation and manipulation of different analog behaviors of memristor as electronic synapse for neuromorphic applications. *Scientific Reports*, v. 6, n. 22970, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 47 e 60.
- 60 S.LARENTIS C.CAGLI, F. D. Filament diffusin model for simulation reset and retention process in rram. *Microelectronic Engineering*, v. 88, n. 7, p. 1119–1123, 2011. Citado na página 52.
- 61 D.IELMINI. Resistive switching memories based on metal oxides: mechanisms, reliability and scaling. *Semiconductor Science and Technology*, v. 31, n. 6, p. 063002, 2016. Citado na página 56.
- 62 N.GHENZI M.J.SÁNCHEZ, D. M. C. M. P. Tailoring conductive filaments by electroforming polarity in memristive based tio2 junctions. *Applied Physics Letters*, v. 104, n. 18, p. 183505, 2014. Citado na página 58.
- 63 J.J.YANG M.D.PICKETT, X. D. D. R. Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices. *Nature Nanotechnology*, v. 3, 2008. Citado na página 58.
- 64 G.DEARNALEY D.V.MORGAN, A. A model for filament growth and switching in amorphous oxide films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 4, p. 593–612, 1970. Citado na página 62.
- 65 S.B.LEE S.H.CHANGA, H. M. S. B. Reversible changes between bipolar and unipolar resistance-switching phenomena in a pt/srtio x /pt cell. *Current Applied Physics*, v. 12, p. 1515–1517, 2012. Citado na página 62.
- 66 L.YANG C.KUEGELER, K. A. R. The influence of copper top electrodes on the resistive switching effect in tio2 thin films studied by conductive atomic force microscopy. *Applied Physics Letters*, v. 95, p. 013109, 2009. Citado na página 62.
- 67 D.S.JEONG H.SCHROEDER, U. R. Characteristic electroforming behavior in pt/tio2/pt resistive switching cells depending on atmosphere. *Journal of Applied Physics*, v. 104, p. 123716, 2008. Citado na página 62.

APÊNDICE A – Limpeza de substrato

Para que a interface do substrato de silício esteja livre de contaminação orgânica é utilizado um processo de limpeza química das lâminas antes serem colocadas nas câmaras de deposição. Esse processo é vastamente utilizado em microeletrônica e, para o propósito deste trabalho, é suficiente para garantir uma deposição adequada de filmes finos.

A solução utilizada é uma mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ na proporção de 4:1 a 120°C . As lâminas ficam mergulhadas por 10 minutos. Então o silício é submetido a uma lavagem em água deionizada por 5 minutos e secagem com nitrogênio gasoso para garantir que não haja resíduos da solução na superfície.

Após o procedimento, as lâminas estão prontas serem depositadas.

APÊNDICE B – Reflectometria de raio-X em baixo ângulo (XRR)

A garantia das espessuras das camadas dos filmes finos é obtida pelo conhecimento da taxa de deposição. Essa taxa é obtida através da medida de XRR de uma amostra padrão do material desejado fazendo uso do efeito de reflexão total de raios-X.

Para esse tipo de medida os ângulos de incidência variam geralmente de 0° a 4° . Os dados experimentais indicam os picos das interferências construtiva, como pode ser visto na Figura 75(a). A partir desses, é possível traçar uma reta que ajusta os valores das posições dos picos em ângulo *versus* o número da franja. A inclinação dessa reta indica a espessura do filme.

Dessa maneira, com medidas semelhantes para amostras com diferentes tempos de deposição se pode construir um gráfico de espessura do filme *vs.* tempo, como pode ser visto na Figura 75(b). A inclinação dessa curva finalmente aponta a taxa de deposição em unidade de A/s.

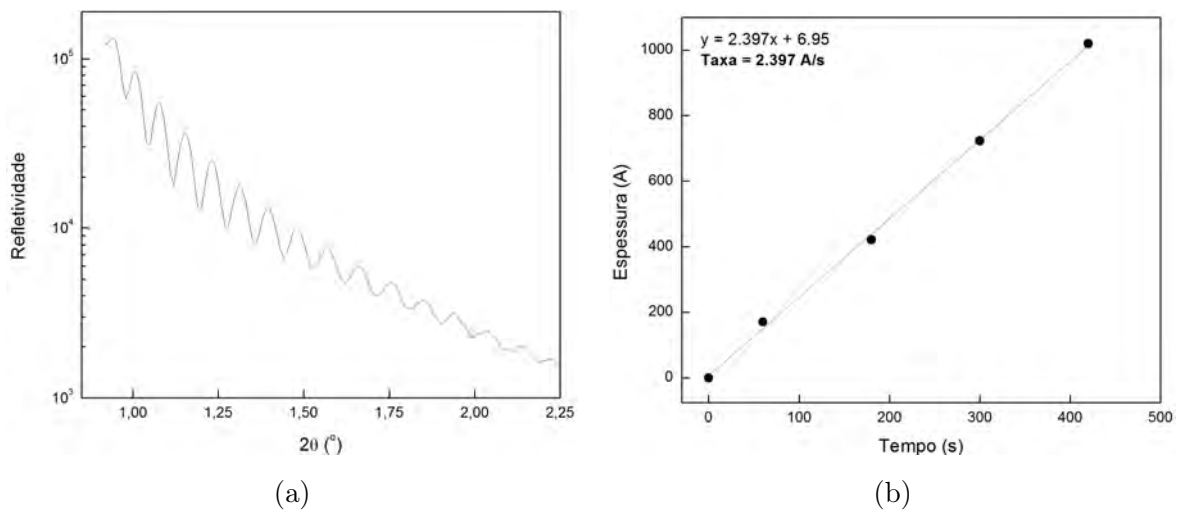


Figura 75 – (a) Curva medida de refletividade *vs.* 2θ e (b) Reta calculada para espessura do filme em função do tempo de deposição.

APÊNDICE C – Condições de deposição de filmes finos

A deposição dos filmes foi feita através da técnica de sputtering. Os parâmetros de deposição para cada material estão indicados na Tabela 3 e 4. Todos os procedimentos foram feitos em câmara de vácuo com pressão de base da ordem de 10^{-8} torr e pressão de deposição de 2mtorr. As taxas indicadas foram obtidas pelo procedimento de calibração descrito no Apêndice B.

Tabela 4 – Parâmetros de deposição por sputtering

Material	Potência (W)	Fluxo argônio (sccm)	Fluxo oxigênio (sccm)	Taxa (Å/s)
Ti	200	20	0	0,697
Pt	105	20	0	1,705
TiO ₂ cerâmico	200	20	0	0,176
TiO ₂ reativo	150	20	1.5	0,71
Cu	100	20	0	1,62

No caso das amostras usadas na investigação da auto-difusão de oxigênio, em que a camada semicondutora possui estequiometria variável, os parâmetros estão na Tabela 4.

Tabela 5 – Parâmetros de deposição de filmes de TiO_y.

Material	Potência (W)	Fluxo argônio (sccm)	Fluxo oxigênio (sccm)	Taxa (Å/s)
TiO ₂	150	20	1,5	0,71
TiO _{2-x}	150	20	1,1	0,82
TiO	150	20	0,7	0,85