



Carlos Miguel  
Marques do Rosário

*Resistive switching* em filmes finos de óxidos de  
silício e zircónio





Carlos Miguel  
Marques do Rosário

*Resistive switching* em filmes finos de óxidos de  
silício e zircónio

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Nikolai Andreevitch Sobolev, Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro da FCT no âmbito dos projetos PEst-C/CTM/LA0025/2013-14 e RECI/FIS-NAN/0183/2012 (FCOMP-01-0124-FEDER-027479).

Apoio financeiro da Comissão Europeia no âmbito do projeto Mold-Nanonet do Sétimo Programa-Quadro para a Investigação e Desenvolvimento Tecnológico, MOLD-NANONET FP7-INCO-2011-6, Grant Agreement no. 294953.

**FCT** Fundação para a Ciência e a Tecnologia  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CIÊNCIA





Dedico este trabalho à minha mãe, por mil e uma razões, mas principalmente por me tornar quem sou e por ser a pessoa fantástica que sempre foi.



**o júri**

presidente

**Prof.<sup>a</sup> Doutora Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro**  
professora associada com agregação da Universidade de Aveiro

vogais

**Prof. Doutor João Pedro Esteves de Araújo**  
professor auxiliar da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (arguente)

**Prof. Doutor Nikolai Andreevitch Sobolev**  
professor associado da Universidade de Aveiro (orientador)





## agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Professor Nikolai Sobolev pela orientação que me deu, não só durante este trabalho, mas ao longo dos últimos dois anos e meio, pelos ensinamentos e histórias que partilhou comigo e pelas oportunidades que me proporcionou.

Agradeço ao Departamento de Física da Universidade de Aveiro e ao laboratório associado I3N pelas condições que me foram proporcionadas para desenvolver o meu trabalho. Ao projeto Mold-Nanonet pelas bolsas de investigação concedidas.

Ao laboratório liderado pelo Dr. Alexey N. Mikhaylov no Physico-Technical Research Institute of Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, em especial ao Dmitry Korolev pela visita e pela ajuda em algumas experiências. Agradeço a ajuda disponibilizada pelo João Vidal e pelo Dr. Andrey Timopheev no manuseamento do equipamento do laboratório de ressonância magnética.

Agradeço aos técnicos do departamento de física, Ivo Mateus, Miguel Rocha, Júlio Gonçalves e José Januário pela ajuda na preparação das experiências, bem como ao António José Fernandes e ao Jorge Monteiro, que sempre mostraram disponibilidade para me ajudar.

Um agradecimento ao Prof. Armando Lourenço pela deposição de titânio, ao Prof. Joaquim Leitão por me disponibilizar o crióstato do FTIR, à Joana Rodrigues pelas medidas de fotoluminescência e ao Bruno Almeida pela ajuda no manuseamento dos equipamentos do DEMAC.

Um agradecimento especial às Professoras Rosário Correia e Teresa Monteiro pela preocupação e apoio.

Um muito obrigado aos meus colegas do MIEF, especialmente ao Zé, às Ritas, ao Roberto, ao Renato, ao Paixão, ao João e ao Fábio, amigos sempre presentes nos últimos cinco anos e ao Bruno, que fugiu nos últimos dois. Ao Edgar agradeço o auxílio no LaTeX.

Quero deixar uma palavra de amizade aos amigos de sempre, Amaral, André, Barros, Bernardo, Maria, Pedro e Sarnadas, obrigado por tudo o que a vossa amizade me oferece. À Cristina pelo apoio e pela sopa. Um agradecimento especial à Maria, pelo apoio e encorajamento constantes nos últimos meses. Por fim, agradeço à minha família, à minha irmã, ao meu pai e aos meus avós, pelo apoio incondicional e pela força que me dão para seguir o meu percurso.



## Palavras-chave

*Resistive switching*, filmes finos,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{ZrO}_2$ , característica  $I - V$ , espectroscopia de impedância

## Resumo

As memórias ReRAM, acrônimo de *resistive (switching) random access memories*, apresentam-se como candidatas a liderar a nova geração de memórias não voláteis e baseiam-se na comutação elétrica da resistência de um material, fenômeno conhecido por *resistive switching* (RS). A investigação do RS em estruturas que incorporam materiais compatíveis com a tecnologia CMOS, atualmente a tecnologia dominante na fabricação de circuitos integrados, como o óxido de silício ou o óxido de zircônio, poderá facilitar uma futura introdução no mercado de dispositivos baseados neste fenômeno.

Nesta dissertação, estruturas Au/óxido/TiN, obtidas pela deposição de filmes finos de óxidos de silício e de zircônio por pulverização catódica assistida por magnetron, foram estudadas através de medidas de características corrente-tensão ( $I - V$ ) e espectroscopia de impedância (IS).

Nas estruturas com  $\text{SiO}_x$ , as características  $I - V$  exibem RS com aspecto bipolar, com razões entre a resistência no estado de alta resistência (HRS) e no estado de baixa resistência (LRS) superiores a 100, para uma tensão de 1 V. O RS observado é sensível à exposição do eletrodo de Au à atmosfera, condição que promove o RS. A tensão necessária para induzir a transição do estado HRS para o estado LRS aumenta com a diminuição do tempo em que é aplicada. A diminuição da temperatura provoca uma diminuição da resistência no estado LRS e um aumento da mesma no estado HRS, sendo este último descrito pela ativação térmica de portadores de carga, com energias de ativação de 0,46 e 4,3 meV na região de 6 a 130 K. A dependência fraca da resistência com a área dos eletrodos de Au e a invariância da capacidade da estrutura de estado para estado sugerem que o mecanismo responsável pelo RS é de carácter filamentar. Dada a importância do oxigênio, a criação e ruptura dos filamentos deve envolver reações de oxidação e redução.

As estruturas com  $\text{ZrO}_2$  também exibem RS com aspecto bipolar, com uma razão de cerca de 100 entre a resistência no estado HRS e LRS, a 1 V. No entanto, a exposição à atmosfera tem um efeito contrário ao observado com o  $\text{SiO}_x$ , já que faz diminuir consideravelmente a razão entre estas resistências. A obtenção de uma razão maior com a utilização de medições pulsadas evidencia a existência de processos concorrentes no RS. Os espectros de impedância mostram um comportamento semelhante às estruturas com  $\text{SiO}_x$ , embora se verifique uma maior dependência com a área dos eletrodos, o que inviabiliza um modelo baseado na criação e ruptura de um filamento único. A adição de uma camada de óxido de germânio ( $\text{GeO}_x$ ) entre o eletrodo de Au e o filme de  $\text{ZrO}_2$  melhora a repetibilidade das características  $I - V$ .



## Keywords

Resistive switching, thin films,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $I - V$  characteristic, impedance spectroscopy

## Abstract

The ReRAM, acronym of resistive (switching) random access memories, are candidates to lead the new generation of non-volatile memories and are based on a phenomenon known as resistive switching (RS). Research on RS in structures containing materials that are compatible with the CMOS technology, nowadays the leading technology in the fabrication of integrated circuits, such as silicon oxide or zirconium oxide, may favour the future market introduction of RS-based devices.

In this dissertation, Au/oxide/TiN structures, obtained by magnetron sputtering deposition of thin films of silicon and zirconium oxides, were investigated by means of current-voltage ( $I - V$ ) characteristics and impedance spectroscopy (IS).

In the  $\text{SiO}_x$  structure, the  $I - V$  characteristics exhibit bipolar-like RS, with a ratio between the resistances of the high resistance state (HRS) and the low resistance state (LRS) larger than 100, at 1 V read voltage. The observed RS is sensitive to the Au electrode exposure to the atmosphere, that enhances the RS. A decrease in the voltage application time leads to an increase in the voltage required to induce the transition from HRS to LRS. Whereas the LRS's resistance decreases with decreasing temperature, in the HRS the resistance increases as the temperature drops. The latter state's resistance temperature dependence is described by a thermal activation of charge carriers, with activation energies of 0.46 and 4.3 meV in the 6 to 130 K temperature region. The weak dependence of the resistance with the Au electrode area and the invariance of the structure's capacitance between the states suggest a filamentary mechanism for the observed RS. Due to the oxygen's influence on the RS, the creation and disruption of the filaments should involve redox reactions.

The  $\text{ZrO}_2$  structures also exhibit bipolar-like RS, with a ratio of ca. 100 between the resistance of the HRS and of the LRS, read at 1 V. However, the atmospheric exposure decreases the above mentioned ratio, having the opposite effect on the RS, relatively to the  $\text{SiO}_x$  case. The increase in this ratio via pulsed measurements evidences the existence of competing processes in the RS. The impedance spectra show a similar behavior between this structures and the  $\text{SiO}_x$  ones, even though there is a bigger dependence on the electrode area, behavior that deviates from a single filament model. The addition of a germanium oxide ( $\text{GeO}_x$ ) layer between the Au electrode and the  $\text{ZrO}_2$  film enhances the repeatability of the  $I - V$  characteristics.



# Conteúdo

|   |            |
|---|------------|
| <b>Conteúdo</b>   | <b>i</b>   |
| <b>Lista de Figuras</b>                                 | <b>iii</b> |
| <b>Lista de Tabelas</b>                                 | <b>vii</b> |
| <b>Lista de Acrónimos</b>                               | <b>ix</b>  |
| <b>Introdução</b>                                       | <b>1</b>   |
| <b>1 Revisão bibliográfica</b>                          | <b>2</b>   |
| 1.1 Estado atual das memórias . . . . .                 | 2          |
| 1.2 <i>Resistive switching</i> e memristor . . . . .    | 3          |
| 1.2.1 O memristor . . . . .                             | 3          |
| 1.2.2 Tipologia de <i>resistive switching</i> . . . . . | 4          |
| 1.2.3 Escalabilidade das memórias ReRAM . . . . .       | 4          |
| 1.2.4 Mecanismos de RS . . . . .                        | 6          |
| 1.2.5 RS em estruturas com $\text{SiO}_x$ . . . . .     | 8          |
| 1.2.6 RS em estruturas com $\text{ZrO}_2$ . . . . .     | 10         |
| 1.3 Condução elétrica em isoladores . . . . .           | 12         |
| <b>2 Técnicas experimentais</b>                         | <b>15</b>  |
| 2.1 Descrição das amostras . . . . .                    | 15         |
| 2.2 Medição de características $I - V$ . . . . .        | 16         |
| 2.3 Espectroscopia de impedância . . . . .              | 17         |
| 2.3.1 Métodos de medição . . . . .                      | 18         |
| 2.3.2 Ajuste com CNLS . . . . .                         | 19         |
| 2.3.3 Circuitos equivalentes . . . . .                  | 20         |
| 2.3.4 Equipamento e método utilizado . . . . .          | 22         |
| 2.4 Medições em função da temperatura . . . . .         | 23         |
| <b>3 Resultados experimentais e discussão</b>           | <b>24</b>  |
| 3.1 Óxido de silício ( $\text{SiO}_x$ ) . . . . .       | 24         |
| 3.1.1 Eletroformação . . . . .                          | 24         |
| 3.1.2 Características $I - V$ . . . . .                 | 25         |
| 3.1.3 Espectroscopia de impedância . . . . .            | 29         |
| 3.1.4 Discussão de um possível modelo físico . . . . .  | 33         |

|       |  |           |
|-------|--|-----------|
| 3.2   | Óxido de zircónio ( $ZrO_2$ ) . . . . .          | 36        |
| 3.2.1 | Eletroformação . . . . .                         | 36        |
| 3.2.2 | Características $I - V$ . . . . .                | 36        |
| 3.2.3 | Espectroscopia de impedância . . . . .           | 40        |
| 3.2.4 | Discussão de um possível modelo físico . . . . . | 43        |
|       | <b>Conclusões e trabalho futuro</b>              | <b>45</b> |
|       | <b>Bibliografia</b>                              | <b>47</b> |



# Lista de Figuras

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 1.1 | Esquema ilustrativo das características $I-V$ típicas para os dois tipos de $RS$ : (a) $RS$ unipolar (b) $RS$ bipolar. Adaptado de [17]. . . . .  | 5  |
| 1.2 | (a) Arquitetura CBA a 2D com a representação das <i>word lines</i> e das <i>bit lines</i> e das correntes de leitura e de fuga (b) Arquitetura CBA a 3D com o empilhamento das estruturas 2D na vertical e na horizontal. Adaptado de [19]. . . . .   | 5  |
| 1.3 | Diagrama de Ellingham. Retirado de [22]. . . . .  | 6  |
| 1.4 | Esquema de uma estrutura MIM com a representação de alguns dos processos mencionados. (1) Efeito de túnel direto, do cátodo ao ânodo (2) Efeito de túnel de Fowler-Nordheim (3) Efeito de túnel assistido por <i>traps</i> (4) Emissão termoiónica (5) Emissão de Poole-Frenkel (mais rigorosamente, (5) representa uma etapa do processo de emissão de Poole-Frenkel, com a transição de um elétron de um nível de uma trap para a banda de condução do isolador). As setas vermelhas representam processos de excitação térmica. $E_f$ representa o nível de Fermi, $E_C$ a energia do mínimo da banda de condução, $E_V$ a energia do máximo da banda de valência, $E_b$ a energia correspondente à barreira de potencial e $E_t$ a diferença entre o nível das <i>traps</i> e $E_C$ . Esquema adaptado de [55]. . . . . | 14 |
| 2.1 | (a) Representação esquemática da estrutura das amostras (as diferentes distâncias e espessuras não estão à mesma escala). (b) Esquema das amostras com indicação da disposição dos elétrodos que foram utilizados para contactar eletricamente a amostra aos instrumentos de medida, evidenciando ainda a existência de dois elétrodos com áreas diferentes para o elétrodo do topo (TE). . . . .   | 15 |
| 2.2 | Esquemas ilustrativos dos dois regimes de medição das características $I - V$ utilizados: (a) regime contínuo (b) regime pulsado. As grandezas representadas correspondem ao incremento de tensão $\Delta V$ , ao intervalo de tempo de aplicação da tensão em cada nível no regime contínuo $\Delta t_c$ , à largura temporal dos pulsos $\Delta t_p$ e ao tempo entre pulsos $t_{OFF}$ . . . . .  | 17 |
| 2.3 | (a) Esquemas de dois circuitos equivalentes: circuito A com um condensador e circuito B com um CPE, ambos em paralelo com uma resistência $R_p$ . Os circuitos contêm ainda uma resistência em série $R_s$ . (b) Gráfico 3D com a reposta em frequência da impedância do circuito B, apresentado em (a), na gama de 1 Hz a 10 MHz. Foram utilizados os parâmetros $R_s = 500 \Omega$ , $R_p = 10 \text{ k}\Omega$ , $\tau = 10^{-5} \text{ s}$ e $\varphi = \{1; 0,8; 0,5; 0\}$ . . . . .   | 22 |
| 2.4 | Esquema do circuito implementado para as experiências de espectroscopia de impedância. . . . .  | 23 |

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 3.1 | Características corrente-tensão ( $I - V$ ) medidas numa amostra com $\text{SiO}_x$ do conjunto 2 (sem camada de Ti), em que se representa o módulo da corrente em escala logarítmica, que evidenciam a eletroformação induzida, a $T = 300$ K, com um varrimento de tensão no regime contínuo com: (a) polaridade positiva (b) polaridade negativa. . . . .  | 24 |
| 3.2 | Características $I - V$ típicas obtidas a $T = 300$ K na amostra com $\text{SiO}_x$ (conjunto 2) após a eletroformação no regime de medição contínuo com polaridade positiva da figura 3.1a (símbolos a cheio) e com a polaridade negativa da figura 3.1b (símbolos sem preenchimento). A seta vermelha indica a direção inicial do ciclo de medição. . . . .   | 25 |
| 3.3 | Características $I - V$ obtidas a $T = 300$ K numa amostra de $\text{SiO}_x$ do conjunto 1 com medição (a) no regime pulsado com $\Delta t_p = 500 \mu\text{s}$ (b) regime contínuo com $\Delta V/\Delta t_c = 1$ V/s evidenciando algumas diferenças. . . . .  | 26 |
| 3.4 | (a) Características $I - V$ obtidas a $T = 300$ K e no regime contínuo para uma amostra com $\text{SiO}_x$ (conjunto 2) num dos contactos de menor área, qualitativamente semelhantes às observadas para os contactos de maior área. (b) Características $I - V$ , medidas nas mesmas condições, obtidas nas amostras com a máscara de $\text{SiO}_2$ , evidenciando um RS de baixa qualidade, ou seja, com uma razão entre a corrente no estado LRS e a corrente no estado HRS de valor baixo, relativamente à conseguida em (a). . . . .  | 27 |
| 3.5 | (a) Característica $I - V$ da amostra de $\text{SiO}_x$ (conjunto 1) medida à temperatura de 9 K onde se observa a operação RESET. (b) Características $I - V$ obtidas à temperatura ambiente e a 12 K. Estas características foram medidas no regime pulsado, com $\Delta t_p = 500 \mu\text{s}$ . . . . .   | 27 |
| 3.6 | Ajustes de características $I - V$ medidas, no regime contínuo a 300 K, numa amostra com $\text{SiO}_x$ (conjunto 1) no estado HRS: (a) Ajuste diferente para a subida (emissão de Poole-Frenkel) e para a descida (emissão termoiónica) da tensão. (b) Outro ajuste diferente, para uma característica $I - V$ diferente da apresentada em (a) medida na mesma amostra. Neste caso, os dados são bem ajustados pelo mecanismo de SCLC (lei de Mott-Gurney). . . . .  | 29 |
| 3.7 | Espectros de impedância típicos das amostras de $\text{SiO}_x$ , medidos à temperatura ambiente e com um sinal de referência de 100 mV de amplitude, e respetivos ajustes com o método CNLS. Os resultados dizem respeito a uma amostra do conjunto 2, num elétrodo de menor área. Em cada gráfico incluiu-se ainda o respetivo diagrama de Nyquist. (a) Antes da eletroformação. (b) No estado HRS. (c) No estado LRS. . . . .   | 30 |
| 3.8 | Efeito da temperatura na impedância das amostras com $\text{SiO}_x$ : (a) Espectros de impedância do estado LRS para $T = 295$ K e $T = 9$ K (b) Componente real da impedância do estado HRS em função da frequência para várias temperaturas (c) Componente imaginária da impedância do estado HRS em função da frequência para várias temperaturas (d) Gráfico de Nyquist para o estado HRS em função da temperatura (e) Parâmetros $R_p$ e $C_p$ , resultantes do ajuste ao circuito A efetuado aos espectros de impedância, em função da temperatura (f) Logaritmo de $R_p$ em função do inverso da temperatura, com a determinação de diferentes energias de ativação. Os espectros de impedância foram medidos com um sinal de referência de 100 mV de amplitude. . . . . | 32 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 3.9  | Característica $I - V$ com a eletroformação para uma amostra com $ZrO_2$ (preto) e algumas características $I - V$ subsequentes evidenciando RS bipolar para amostras do conjunto 2 a $T = 300$ K: (a) com máscara de $SiO_2$ (b) sem máscara de $SiO_2$ . As medições foram efetuadas no regime contínuo. . . . .  | 36 |
| 3.10 | (a) Características $I - V$ com RS de aspecto bipolar medidas para uma amostra com $ZrO_2$ (conjunto 2) a $T = 300$ K no regime contínuo. (b) Característica $I - V$ com a corrente em escala linear para um dos ciclos apresentados em (a), evidenciando o carácter não linear nos estados LRS e HRS (a preto), e para um ciclo que mostra uma transição do estado HRS para um estado de característica $I - V$ linear ainda na região de tensão com polaridade positiva (a verde). . . .  | 37 |
| 3.11 | (a) Características $I - V$ obtidas a $T = 300$ K numa amostra com $ZrO_2$ (conjunto 2), sem máscara de $SiO_2$ , no regime contínuo (símbolos a cheio) e no regime pulsado (símbolos sem preenchimento). No regime pulsado obtém-se um estado HRS de maior resistência. (b) Características $I - V$ medidas no regime contínuo e obtidas a $T = 300$ K numa amostra com $ZrO_2$ (conjunto 2) com menor área do elétrodo de Au, onde se observa uma maior variabilidade no RS comparativamente às características obtidas para as amostras com elétrodo de área maior. (c) Características $I - V$ obtidas no regime pulsado e a $T = 300$ K para uma amostra com uma camada de $GeO_x$ entre o filme de $ZrO_2$ e o elétrodo de Au do topo (estrutura das amostras do conjunto 1). Observa-se RS bipolar, mais simétrico que nas amostras sem a camada adicional de $GeO_x$ e uma maior repetibilidade nas características $I - V$ . . . . . | 38 |
| 3.12 | Corrente em função do quadrado da tensão para uma amostra de $ZrO_2$ do conjunto 2, medida a $T = 300$ K no regime contínuo, evidenciando um comportamento típico de condução através da lei de Mott-Gurney (SCLC): (a) estado LRS (b) estado HRS. Apresentam-se também os parâmetros resultantes do ajuste linear efetuado aos dados experimentais, sendo $m$ o declive da recta e $b$ a respetiva ordenada na origem. $r^2$ é o coeficiente de correlação linear. . . .   | 40 |
| 3.13 | Espectros de impedância típicos, medidos à temperatura ambiente e com um sinal de referência de 100 mV de amplitude, das amostras de $ZrO_2$ e respetivos ajustes com o método CNLS. Os resultados dizem respeito a uma amostra do conjunto 2 e foram medidos num elétrodo de menor área. Em cada gráfico incluiu-se ainda o respetivo diagrama de Nyquist. (a) Antes da eletroformação. (b) No estado HRS. (c) No estado LRS. . . . .  | 41 |
| 3.14 | Espectros de impedância, medidos à temperatura ambiente e com um sinal de referência de 100 mV de amplitude, das amostras de $ZrO_2$ e respetivos ajustes com o método CNLS. Os resultados dizem respeito a uma amostra do conjunto 2, num elétrodo de maior área. Em cada gráfico incluiu-se ainda o respetivo diagrama de Nyquist. (a) No estado HRS. (b) No estado LRS. . . . .  | 42 |



# Lista de Tabelas

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 1.1 | Comparação das memórias atuais com as memórias emergentes. Os dados relativos às memórias ReRAM são resultados obtidos a nível de investigação por não terem ainda implementação industrial. Tabela adaptada de [6]. . . . .   | 3  |
| 1.2 | Processos básicos que permitem a condução elétrica em isoladores e injeção de portadores de carga no isolador através de junções com elétrodos. Tabela adaptada de [53]. . . . .   | 13 |
| 2.1 | Relações matemáticas entre as quatro imitâncias, com as expressões que permitem obter todas as imitâncias a partir da impedância destacadas a verde. Tabela transcrita de [58]. . . . .  | 18 |
| 3.1 | Parâmetros obtidos através do ajuste com o método CNLS aos dados experimentais dos espectros de impedância de uma amostra com $\text{SiO}_x$ (conjunto 2) medidos num elétrodo de menor área apresentados na figura 3.7. . . . .   | 30 |
| 3.2 | Parâmetros obtidos através do ajuste com o método CNLS a dados experimentais de espectros de impedância de uma amostra com $\text{SiO}_x$ (conjunto 2) medidos num elétrodo de maior área, nas mesmas condições que os espectros da figura 3.7. . . . .  | 31 |
| 3.3 | Parâmetros obtidos, através do ajuste com o método CNLS aos dados experimentais de espectros de impedância de uma amostra de $\text{ZrO}_2$ (conjunto 2) apresentados na figura 3.13c, para os vários estados: virgem, HRS e LRS. Os espectros foram medidos num elétrodo de menor área. . . . . | 41 |
| 3.4 | Parâmetros obtidos através do ajuste com o método CNLS aos dados experimentais de espectros de impedância de uma amostra com $\text{ZrO}_2$ (conjunto 2) apresentados na figura 3.14b, medidos num elétrodo de maior área, relativos aos estados HRS e LRS. . . . .                              | 42 |



# Lista de Acrónimos

**BE** *Bottom Electrode* (elétrodo inferior).

**CBA** *Crossbar array*.

**CC** Conformidade de Corrente.

**CMOS** *Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*.

**CNLS** *Complex Nonlinear Least Squares* (método dos mínimos desvios quadráticos complexo não linear).

**CPE** *Constant Phase Element* (elemento de fase constante).

**CRS** *Complementary Resistive Switching*.

**DRAM** *Dynamic Random Access Memory*.

**ECM** *Electrochemical Mechanism* (mecanismo eletroquímico).

**FeRAM** *Ferroelectric Random Access Memory*.

**FTIR** *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*.

**HRS** *High Resistance State* (estado de alta resistência).

**HRTEM** *High Resolution Transmission Electron Microscopy* (microscopia eletrónica de transmissão de alta resolução).

**IRS** *Intermediate Resistance State* (estado de resistência intermédia).

**IS** *Impedance Spectroscopy* (espectroscopia de impedância).

**LRS** *Low Resistance State* (estado de baixa resistência).

**MIM** Metal-Isolador-Metal.

**MRAM** *Magnetoresistive Random Access Memory*.

**PRAM** *Phase-change Random Access Memory*.

**PSD** *Phase Sensitive Detector* (detetor sensível à fase).

**RAM** *Random Access Memory*.

**ReRAM** *Resistive (switching) Random Access Memory*.

**RF** Radiofrequência.

**RS** *Resistive Switching*.

**SCLC** *Space-Charge Limited Current*.

**TCM** *Thermochemical Mechanism* (mecanismo termoquímico).

**TE** *Top Electrode* (elétrodo do topo).

**TEM** *Transmission Electron Microscopy* (microscopia eletrônica de transmissão).

**VCM** *Valence Change Mechanism* (mecanismo de alteração da valência).

**VRH** *Variable Range Hopping*.



# Introdução

Nos dias de hoje, a evolução das memórias de semicondutores dá-se a um ritmo elevado, verificando-se a famosa lei de Moore, inicialmente enunciada por Gordon Moore [1]. Esta evolução, que tem consistido essencialmente na miniaturização dos componentes, como transístores de efeito de campo, poderá atingir o seu limite físico num futuro próximo. Esta possibilidade motivou a procura por tecnologias alternativas para o desenvolvimento de memórias que permitam ultrapassar esta limitação. Dentro das alternativas mais promissoras surgem as memórias ReRAM, de *Resistive Random Access Memory*, que se baseiam no fenómeno de *resistive switching* (RS), conhecido desde a década de 60 [2]. Paralelamente a esta problemática, Leon Chua propôs, em 1971 [3], o que considerou como um novo elemento de circuitos elétricos fundamental: o memristor. A interligação entre este dispositivo e o fenómeno de RS foi apenas elucidada em 2008, por um grupo dos laboratórios da HP (HP Labs) [4], e fez aumentar o interesse em estudar este fenómeno.

A investigação nesta área tem crescido nos últimos anos e apresenta-se como um tema bastante atual. Embora o número de contribuições seja considerável, existem ainda muitas perguntas sem resposta e os modelos até hoje apresentados não se revelam totalmente satisfatórios. Este trabalho tem como objetivo a investigação do fenómeno de RS em estruturas metal-isolador-metal baseadas em filmes finos de óxidos de silício ( $\text{SiO}_x$ ) e zircónio ( $\text{ZrO}_2$ ). Estes materiais apresentam-se como candidatos promissores à implementação em memórias ReRAM comerciais, devido à compatibilidade com a tecnologia CMOS, amplamente difundida industrialmente.

A investigação foi feita com base em técnicas experimentais de caracterização de propriedades elétricas, com a medição de características corrente-tensão ( $I - V$ ) e com espectroscopia de impedância, à temperatura ambiente e em função da temperatura, para as amostras com  $\text{SiO}_x$ . Com a informação reunida, espera-se contribuir para a investigação em dispositivos baseados nos materiais referidos.

A dissertação está organizada em três capítulos, que estão expostos entre a introdução e as conclusões. No capítulo 1 faz-se uma revisão bibliográfica, em que são apresentados os fenómenos subjacentes ao tema da dissertação e o estado da arte, com alguns dos desenvolvimentos mais significantes, quer em termos de dispositivos, quer em termos de modelos físicos a nível geral e a nível particular, referente aos materiais estudados. Incluem-se ainda alguns conceitos importantes para a discussão dos resultados experimentais. O capítulo 2 introduz os aspectos experimentais do trabalho, com a descrição das amostras estudadas e das técnicas experimentais utilizadas no estudo destas. No capítulo 3 apresentam-se os resultados mais relevantes do estudo efetuado, acompanhados pela discussão possibilitada pelos mesmos.

# Capítulo 1

## Revisão bibliográfica

### 1.1 Estado atual das memórias

Atualmente, as memórias DRAM e Flash constituem a grande maioria do mercado das memórias baseadas em semicondutores, com as previsões de 96% do mercado para 2014, segundo a edição de 2014 do *The McClean Report* da IC Insights [5]. As memórias DRAM (*Dynamic Random Access Memories*) são memórias voláteis baseadas numa célula unitária constituída apenas por um transistor e um condensador, abreviado para 1T1C. Por serem voláteis, a informação armazenada é perdida quando se deixa de fornecer energia à célula. Por outro lado, as memórias Flash, baseadas em apenas um transistor de efeito de campo com porta flutuante, são memórias não voláteis. Na tabela 1.1 estão indicadas algumas características destes dois tipos de memórias. As memórias DRAM são bastante mais rápidas que as memórias Flash, relegando as segundas apenas para armazenamento secundário. Para além disso, as memórias Flash apresentam pouca durabilidade quando comparadas com as DRAM e necessitam ainda de tensões elevadas para permitir escrever/apagar, estando otimizadas para funcionar com 5 V. Estes dois tipos de memórias estão sustentados na tecnologia de silício, que se prevê atingir o limite de miniaturização dos componentes num futuro próximo. Torna-se então importante investir em novos tipos de tecnologia para que a tendência de miniaturização continue, como se tem verificado até hoje [6].

A abordagem seguida na investigação em novas memórias tem consistido maioritariamente na introdução de novos materiais e no investimento em dispositivos de carácter tridimensional. Neste âmbito destacam-se as memórias FeRAM (*Ferroelectric Random Access Memory*), as memórias MRAM (*Magnetoresistive RAM*) e as memórias PRAM (*Phase-change RAM*). Mais recentemente, surgiu um novo tipo de memórias não voláteis denominadas de memórias RRAM ou ReRAM (*Resistance RAM* ou *Resistive RAM*). Estas baseiam-se na comutação da resistência através de um estímulo elétrico, fenómeno conhecido por *Resistive Switching*<sup>1</sup> (RS) [7]. A tabela 1.1 resume também as características mais importantes destes tipos emergentes de memórias. Uma comparação permite concluir que as memórias ReRAM se apresentam como uma alternativa promissora, quer em termos de escalabilidade como em termos de desempenho, com possibilidade de atingir velocidades comparáveis às memórias DRAM e boa durabilidade.

---

<sup>1</sup>Preferiu-se adotar a terminologia em inglês ao longo da dissertação, por não se ter encontrado uma tradução oficial e para não arriscar uma tradução errónea.

Tabela 1.1: Comparação das memórias atuais com as memórias emergentes. Os dados relativos às memórias ReRAM são resultados obtidos a nível de investigação por não terem ainda implementação industrial. Tabela adaptada de [6].

| Tipo                                 | DRAM                 | Flash <sup>a</sup>         | MRAM                 | PRAM            | FRAM            | ReRAM         |
|--------------------------------------|----------------------|----------------------------|----------------------|-----------------|-----------------|---------------|
| Elementos da célula <sup>b</sup>     | 1T1C                 | 1T                         | 1(2)T1R              | 1T1R ou 1D1R    | 1T1C            | 1T1R ou 1D1R  |
| Dimensão característica <sup>c</sup> | $6F^2$               | $5F^2$<br>( $10F^2$ )      | $20F^2$              | $4,8(4)F^2$     | $22F^2$         | $4F^2$        |
| Tempo escrever/apagar                | < 10 ns/<br>< 10 ns  | 1 ms/<br>0,1 ms<br>(10 ms) | 10 ns/<br>10 ns      | 20 ns/<br>50 ns | 10 ns/<br>10 ns | 5 ns/<br>5 ns |
| Durabilidade (s)                     | $> 3 \times 10^{16}$ | $> 10^5$                   | $> 3 \times 10^{16}$ | $10^8$          | $10^{14}$       | $> 10^{10}$   |

<sup>a</sup>Nas características das memórias Flash apresentam-se valores para os dois tipos, NAND e NOR, com os valores das memórias NOR-Flash apresentados entre parênteses.

<sup>b</sup>As siglas indicam o número mínimo e o tipo de elementos necessários para uma célula de memória com T-transistor, D-díodo, C-condensador e R-resistência/célula resistiva.

<sup>c</sup> $F$  representa a dimensão mínima inerente à tecnologia de fabrico.

## 1.2 Resistive switching e memristor

O fenómeno de RS não é recente, tendo sido reportado na literatura já na década de 60 em filmes finos de óxidos quando colocados entre dois elétrodos metálicos [2]. Esta estrutura metal-isolador-metal (MIM) tornou-se uma estrutura clássica para a obtenção de RS. A investigação deste fenómeno conheceu um período prolífero até meados da década de 80 e foi retomada no final da década de 90 [8]. Esta intensificou-se ainda mais com a descoberta da ligação ao memristor em 2008 [4].

### 1.2.1 O memristor

O memristor, nome que provém de *memory resistor* (resistência com memória), é um elemento de circuitos passivo fundamental que foi previsto teoricamente em 1971 por Leon Chua [3]. Chua propôs a sua existência, com base em argumentos de simetria, ao analisar as relações entre as quatro grandezas fundamentais em circuitos elétricos: a tensão elétrica ou diferença de potencial  $v$ , a corrente elétrica  $i$ , a carga elétrica  $q$  e o fluxo magnético  $\phi$ . Com estas quatro grandezas é possível construir seis relações matemáticas distintas e destas apenas cinco eram já conhecidas: a relação entre  $q$  e  $i$ , a relação entre  $\phi$  e  $v$  (lei de Faraday) e as definições axiomáticas da resistência, do condensador e da bobina. Resta apenas a relação entre  $q$  e  $\phi$  para obter a completude de um ponto de vista lógico e axiomático. A partir desta relação Chua propôs o memristor, cujo nome deriva do comportamento semelhante a uma resistência não linear com memória. O memristor é caracterizado por uma grandeza denominada de memristância  $M$ , definida como  $M(q) = \frac{d\phi(q)}{dq}$ . Este conceito foi generalizado posteriormente para uma classe de sistemas dinâmicos, os sistemas memristivos [9]. Uma característica destes sistemas é o facto de exibirem figuras de Lissajous com histerese. Esta característica permitiu estabelecer a ponte entre a teoria de Chua e os resultados experimentais do fenómeno de RS. Strukov *et al.* conseguiram partir das equações dos sistemas memristivos e propor um modelo

simples de um memristor baseado numa estrutura MIM com um semicondutor constituído por duas regiões, uma mais dopada que outra [4]. O comportamento memristivo, demonstrado com uma característica  $i-v$  histerética, é conseguido através da migração dos dopantes e consequente modulação da resistência do dispositivo. A realização experimental deste dispositivo baseou-se no dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e na electromigração de lacunas de oxigénio. De facto, o  $\text{TiO}_2$  surge hoje como um dos materiais mais utilizados na obtenção de RS e na investigação do fenómeno memristivo, a ponto de ser considerado um material prototípico [10].

Recentemente, Leon Chua afirmou que todos os dispositivos de memória não volátil de dois terminais baseados no fenómeno de RS são memristores, independentemente dos materiais utilizados e dos mecanismos físicos associados [11]. No entanto, existe ainda algum ceticismo na comunidade científica no que se refere tanto a esta associação quer à própria teoria do memristor e dos sistemas memristivos. A variação da memristência com o fluxo de carga através do memristor descrita pela teoria de Chua difere da variação da resistência através de reações eletroquímicas dependentes da tensão aplicada, como se verifica em muitas das estruturas que exibem RS [6]. Para além disso, a obtenção de nanobaterias em sistemas que exibem RS implica a necessidade de estender a atual teoria que suporta o memristor [12].

A aplicabilidade do memristor não se cinge a novos tipos de memórias não voláteis. O comportamento do memristor assemelha-se a uma sinapse através da qual os neurónios comunicam entre si [13]. Sendo assim, circuitos baseados em memristores serão em princípio capazes de modelar o funcionamento de um cérebro e poderão revelar-se importantes numa nova abordagem à inteligência artificial. A título de curiosidade, circuitos com memristores foram empregues para modelar a aprendizagem de uma ameba [14].

Em analogia com a relação entre memristor e uma resistência, surgiram entretanto mais elementos com memória, o memcapacitor e o meminductor. O memcapacitor ideal é um condensador com memória, cuja capacidade depende da história da carga acumulada entre as suas placas, enquanto o meminductor ideal é definido de forma semelhante como uma bobina, cuja indutância depende da história da corrente que nela passou [15, 16].

### 1.2.2 Tipologia de *resistive switching*

Numa estrutura que exhiba RS define-se que o estado de baixa resistência, *low resistance state* (LRS), corresponde ao estado ligado ON e que o estado de alta resistência, *high resistance state* (HRS), corresponde ao estado desligado OFF. A operação que leva de HRS para LRS é conhecida como SET e a operação contrária como RESET. O fenómeno de RS é dividido em dois tipos no que diz respeito à polaridade da tensão necessária para a comutação da resistência. Estes dois tipos básicos de RS estão representados na figura 1.1. Quando as operações SET e RESET ocorrem para a mesma polaridade da tensão aplicada, o RS diz-se unipolar (fig. 1.1a). Se, pelo contrário, estas operações ocorrem com polaridades diferentes, o RS diz-se bipolar (fig. 1.1b)[17]. A situação em que se obtêm dois estados de resistência distintos é a mais comum na literatura e é útil na aplicação em lógica binária como no caso dos sistemas informáticos. No entanto, é possível a obtenção de vários estados de resistência num mesmo dispositivo, o que pode permitir o seu melhor aproveitamento [18].

### 1.2.3 Escalabilidade das memórias ReRAM

A dimensão característica indicada na tabela 1.1 para as memórias ReRAM de  $4F^2$  é conseguida através da implementação dos dispositivos numa estrutura designada por *crossbar array*

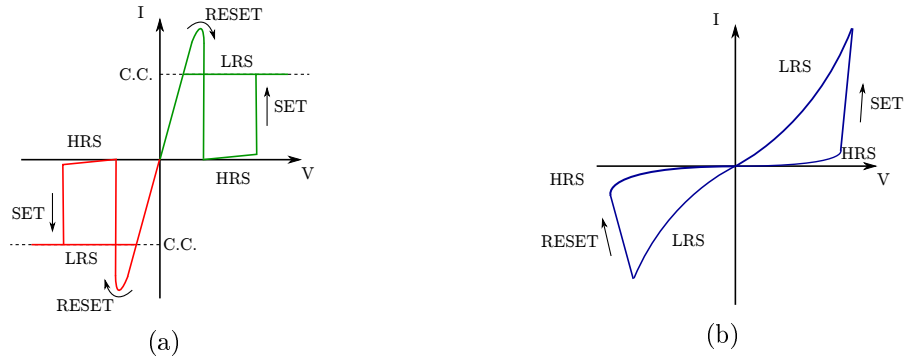


Figura 1.1: Esquema ilustrativo das características  $I-V$  típicas para os dois tipos de  $RS$ : (a)  $RS$  unipolar (b)  $RS$  bipolar. Adaptado de [17].

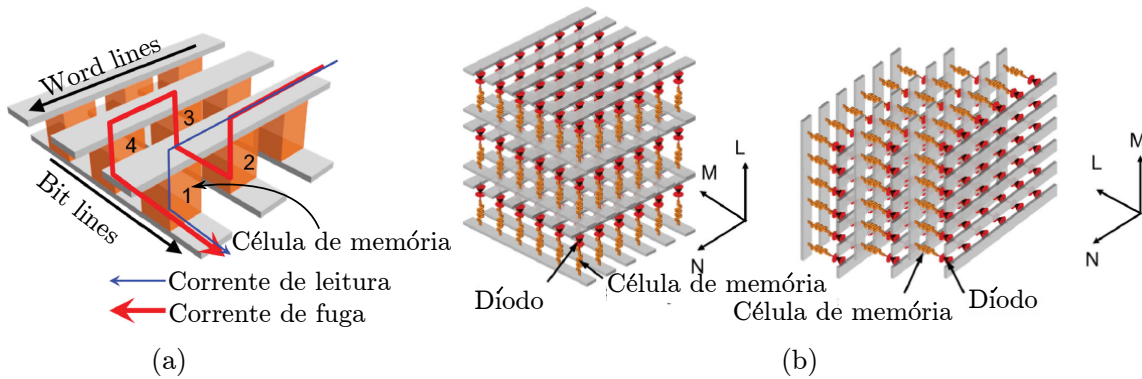


Figura 1.2: (a) Arquitetura CBA a 2D com a representação das *word lines* e das *bit lines* e das correntes de leitura e de fuga (b) Arquitetura CBA a 3D com o empilhamento das estruturas 2D na vertical e na horizontal. Adaptado de [19].

(CBA), representada na figura 1.2. As estruturas MIM responsáveis pelo RS são colocadas nos cruzamentos dos fios metálicos, denominados por *word lines* e *bit lines*. Um dos maiores problemas desta estrutura está também representado na figura 1.2a e consiste na existência de uma corrente de fuga que impede uma leitura correta do estado de uma célula, neste caso a célula 1. Com as células 2, 3 e 4 no estado ON existirá uma corrente que vai somar à corrente de leitura que atravessa a célula 1 [19].

A possibilidade de conseguir estruturas que exibam RS e adicionalmente uma característica  $I-V$  não linear retificadora no estado LRS é uma solução para o problema das correntes de fuga indesejadas e evita a utilização de um elemento adicional, um transistor (1T1R) ou um diodo (1D1R), como na figura 1.2b, em cada ponto de cruzamento da estrutura para permitir a seleção da célula. Outra opção é a utilização de dois dispositivos memristivos em série invertidos, que resulta num RS complementar, CRS (*Complementary Resistive Switch*) [20]. Isto pode ser conseguido com a utilização de uma heteroestrutura com dois óxidos entre os eletrodos [21].

A dimensão característica pode ainda ser otimizada para dimensões inferiores através do empilhamento de várias estruturas CBA como ilustrado na figura 1.2b, resultando numa estrutura CBA a 3D. Com  $L$  camadas empilhadas, a dimensão característica pode ser reduzida

para  $4F^2/L$  e mais ainda com a utilização de  $n$  níveis de resistência diferentes numa única célula para  $4F^2/[\log_2(n)L]$  [19].

### 1.2.4 Mecanismos de RS

Os processos físicos subjacentes ao fenómeno de RS ainda não são totalmente conhecidos, mas diversos mecanismos têm sido propostos para explicar o comportamento das amostras. No entanto, o comportamento das estruturas varia com os materiais utilizados e para um mesmo material varia com o grau de cristalinidade, o que torna a obtenção de um modelo universal complicada. Na maioria dos casos os mecanismos baseiam-se em processos de oxidação e redução. Dentro deste tipo de mecanismos destacam-se três, seguindo a nomenclatura de Waser *et al.*: o mecanismo termoquímico (*Thermochemical Mechanism*, TCM), o mecanismo de alteração da valência (*Valence Change Mechanism*, VCM) e o mecanismo eletroquímico (*Electrochemical Mechanism*, ECM) [17].

#### TCM - mecanismo termoquímico

Este mecanismo baseia-se num aquecimento local devido ao efeito de Joule, com a passagem de corrente no material isolador, normalmente um óxido de um metal de transição [22]. O aumento da temperatura induz alterações locais na estequiometria do material, formando-se um filamento de maior condutividade. A disrupção do filamento é conseguida também com o aumento local da temperatura. O RS é unipolar e normalmente dependente da conformidade de corrente (*Current Compliance*, *C.C.*) definida para controlar a transição HRS→LRS.

O RS é precedido pelo processo de eletroformação, que neste caso é induzido termicamente. Com a passagem de corrente, o calor devido ao efeito de Joule promove um aumento local da temperatura, dado por

$$\sigma \mathcal{E}^2 = c_V \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (\kappa \nabla T), \quad (1.1)$$

em que  $\sigma$  e  $\kappa$  representam a condutividade elétrica e térmica do isolador, respetivamente,  $c_V$  o calor específico a volume constante e  $\mathcal{E}$  o campo elétrico aplicado. O segundo termo do segundo membro da equação representa a condução de calor no material isolador. A condutividade elétrica em materiais isoladores e semicondutores é função da temperatura e é descrita por

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (1.2)$$

em que  $E_a$  representa a energia de ativação do processo que promove a condução e  $k_B T$  é a constante de Boltzmann. A conjugação das expressões (1.1) e (1.2) resulta num aumento descontrolado da corrente, a que se dá o nome de *thermal runaway*, que induz uma disrupção elétrica controlável através da conformidade de corrente. A disrupção elétrica ocorre na

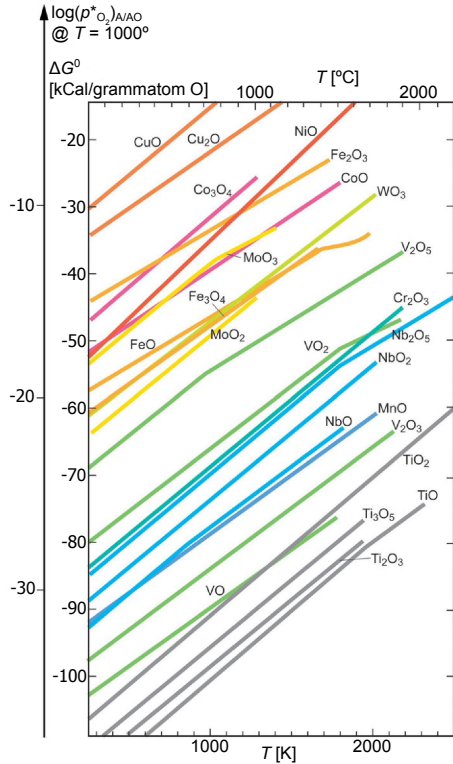


Figura 1.3: Diagrama de Ellingham. Retirado de [22].

forma filamentar, devido a flutuações estatísticas da condutividade no material [22]. O aumento da temperatura promove a formação de óxidos de metais de transição com catiões de menor valência, por isso, quando ocorre um aquecimento local, os aniões de oxigênio migram para fora da região de temperatura mais elevada. Consequentemente, ocorre uma modificação estrutural no material, que se deve ao facto de a energia livre de Gibbs de formação destes óxidos ser negativa. Esta evolução pode ser prevista através da análise de um diagrama de Ellingham, como o representado na figura 1.3. O diagrama de Ellingham é um gráfico que representa a dependência da energia livre de formação de vários metais de transição com a temperatura. As curvas da mesma cor representam fases de óxidos associados ao mesmo catião, mas com catiões de diferentes valências. No caso do óxido de níquel (NiO), o filamento condutor é formado por Ni metálico [22]. No  $\text{TiO}_2$ , fases de Magnéli do tipo  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  são termodinamicamente mais estáveis a altas temperaturas e constituem por isso os filamentos condutores. Estes filamentos foram observados com HRTEM, confirmando-se que se tratam de fases de Magnéli [23].

### VCM - mecanismo de alteração da valência

Este mecanismo envolve a eletromigração de aniões, normalmente iões de oxigênio em óxidos de metais de transição, que induz os processos de oxidação e redução [17]. É comum descrever o movimento dos iões de oxigênio pelo movimento oposto das lacunas de oxigênio, representadas por  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$  utilizando a notação de Kröger-Vink [24]. Com esta eletromigração, os estados de valência dos catiões dos metais de transição são alterados e verifica-se uma mudança significativa da condutividade eletrónica no óxido. Mais especificamente, uma maior concentração de lacunas de oxigênio traduz-se numa maior condutividade do tipo-n.

Neste mecanismo o RS é também precedido por um processo de eletroformação, que cria lacunas de oxigênio no óxido de acordo com a reação



em que  $\text{O}_\text{O}$  representa um ião de oxigênio numa posição regular da rede (no caso de cristais). Esta reação parece ocorrer numa região junto ao ânodo [17].

Dentro deste grupo distinguem-se os mecanismos associados à criação e disrupção de filamentos condutores, para os quais os estados LRS são independentes da área dos elétrodos, e mecanismos onde existe uma dependência com esta área, para os quais a alteração da resistência ocorre numa região distribuída homogeneamente ao longo do elétrodo [17]. Em ambos os casos, muitos modelos propostos são baseados na modulação da altura da barreira de Schottky existente numa das interfaces metal-óxido devida à eletromigração das lacunas de oxigênio e a sua conseqüente acumulação ou depleção na região interfacial. Uma maior acumulação de lacunas de oxigênio junto da interface diminui a altura da barreira de Schottky resultando num estado LRS. O estado HRS é obtido com uma menor concentração das lacunas na interface [25]. Como o movimento destas lacunas depende da direção do campo elétrico aplicado, o RS é de natureza bipolar [26].

Segundo este mecanismo, as interfaces entre os elétrodos condutores e os óxidos são essenciais no processo de RS. A engenharia das interfaces pode revelar-se então útil no controlo das propriedades do RS, nomeadamente na escolha de diferentes tipos de materiais para os elétrodos [27]. Um estudo da dependência do tipo de metal nas propriedades da interface com

TiO<sub>2</sub> permitiu concluir que as diferenças na altura da barreira de Schottky não são explicadas pela diferença na função de trabalho dos diferentes metais mas sim pela maior ou menor capacidade de o metal reduzir o TiO<sub>2</sub> [25].

Este tipo de mecanismo é observado principalmente em estruturas MIM com TiO<sub>2</sub> e SrTiO<sub>3</sub>, óxidos metálicos que apresentam condutividade do tipo-n devido a defeitos intrínsecos como as lacunas de oxigénio, mas também o é em óxidos mais complexos como Pr<sub>0,7</sub>Ca<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> [17]. Quando o efeito é observado em monocristais, os mecanismos envolvem normalmente condução através de defeitos estendidos como deslocações no caso do SrTiO<sub>3</sub> que servem de canais para a eletromigração de lacunas de oxigénio [28].

### ECM - mecanismo eletroquímico

O mecanismo ECM surge para explicar a ocorrência de RS bipolar em estruturas MIM compostas por um elétrodo de um metal eletroquimicamente ativo, um material isolador que permita uma elevada mobilidade de iões (eletrólito sólido) e um segundo elétrodo inerte do ponto de vista eletroquímico. Este mecanismo baseia-se na criação de filamentos metálicos que ligam os dois elérodos, originando o estado LRS. Invertendo a polaridade da tensão aplicada, consegue-se uma dissolução destes filamentos e o estado HRS.

A operação SET inicia-se com a dissolução anódica do metal eletroquimicamente ativo  $M_a$  descrita pela reação



em que  $M_a^{z+}$  representa os catiões metálicos no eletrólito sólido e  $z$  define a carga total do catião. Posteriormente, a migração destes catiões ao longo do eletrólito sólido sob a ação do campo elétrico elevado permite a redução e electrocristalização do metal  $M_a$  na superfície do elétrodo inerte descrita pela reação



Este último processo é favorecido pelo campo elétrico, que promove a formação de um filamento metálico composto por  $M_a$  na direção do elétrodo ativo. Este estado mantém-se até ser aplicada uma tensão de polaridade contrária suficientemente elevada para permitir a dissolução eletroquímica do filamento metálico que constitui a operação RESET [17].

Também neste mecanismo se deve realçar a diferença entre a primeira transição para um estado LRS (eletroformação) e todas as subsequentes. Neste caso, a eletroformação pode levar à criação de um canal ao longo do eletrólito sólido no qual se forma o filamento metálico e que permanece após as operações de RESET [29].

Os sistemas mais estudados envolvem a utilização de Ag, Cu ou Ni como metais para o elétrodo ativo eletroquimicamente e metais inertes como Pt, Au, Ir e W para o segundo elétrodo. Para a camada isoladora, vários eletrólitos sólidos têm sido investigados, como Ag<sub>2</sub>S, filmes amorfos de Si, C, GeSe, GeS e (Zn,Cd)S e óxidos como SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e WO<sub>3</sub> [8, 17].

#### 1.2.5 RS em estruturas com SiO<sub>x</sub>

O óxido de silício foi dos primeiros materiais onde se observaram efeitos semelhantes ao hoje reconhecido como RS, com as experiências em estruturas MIM com óxidos efetuadas por Hickmott em 1962 [2]. A obtenção de memórias ReRAM baseadas em Si é de extrema



importância, devido à compatibilidade com toda a tecnologia CMOS amplamente conhecida e implementada [30].

Existem dois grupos de estruturas com  $\text{SiO}_x$  que exibem RS, normalmente com  $x < 2$ , ou seja, com excesso de Si relativamente ao dióxido de silício estequiométrico,  $\text{SiO}_2$ . Um grupo baseia-se na participação passiva do  $\text{SiO}_x$ , em que o RS é conseguido com o mecanismo ECM, no qual o  $\text{SiO}_x$  funciona como um eletrólito sólido. Neste caso o RS é bipolar. O segundo grupo baseia-se nas propriedades intrínsecas do  $\text{SiO}_x$ , constituindo por isso o óxido um componente ativo na estrutura. Neste grupo é possível obter RS unipolar e bipolar.

## RS bipolar

A utilização de estruturas com um eletrodo de Cu e um filme de  $\text{SiO}_2$  permite obter RS bipolar em que, após eletroformação, se forma um filamento de Cu que une os dois eletrodos, como descrito pelo mecanismo ECM (ver equações (1.4) e (1.5)). A tensão necessária para desencadear a eletroformação ( $V_{form}$ ) depende da espessura do filme de  $\text{SiO}_2$ , mas depois  $V_{SET}$  é inferior a  $V_{form}$  e independente da espessura do filme. Isto indica que, após a formação inicial, a rutura e posterior recuperação do filamento deve ser localizada. A cinética do processo de SET é determinada pela eletrocristalização junto ao cátodo (equação (1.5)) [31].

Uma alternativa à utilização de um eletrodo ativo consiste na dopagem de  $\text{SiO}_x$  com metais como o zinco (Zn), estanho (Sn) ou níquel (Ni) [32–34]. Dopando com Zn, o estado LRS apresenta condução óhmica, devido a um filamento condutor composto por Zn que liga os dois eletrodos. A eletromigração dos iões de oxigénio com a tensão aplicada oxida o filamento de Zn numa região junto ao ânodo, levando à formação de óxido de zinco (ZnO) e à transição para o estado HRS, onde a condução se dá através de emissão de Poole-Frenkel. A incorporação de Zn no  $\text{SiO}_x$  permite obter dispositivos que não necessitam de um processo de eletroformação para exibir RS [32]. Um tratamento com dióxido de carbono supercrítico reduz a corrente de operação de dispositivos baseados em  $\text{SiO}_x$  dopado com Ni, o que melhora o seu desempenho em termos de consumo de energia e degradação. Este processamento promoveu ainda uma transição no regime de condução que passou de ser dominado por emissão de Poole-Frenkel para ser dominado por emissão de Schottky [34].

## RS unipolar

Em estruturas com  $\text{SiO}_x$  observa-se RS unipolar com dois comportamentos distintos dependendo do valor de  $x$ . Para  $x < 0,8$  observa-se  $V_{SET} > V_{RESET}$  (comportamento normal), mas para  $x > 0,95$  observa-se  $V_{SET} < V_{RESET}$ . Esta dependência em  $x$  foi explicada através da predominância de diferentes configurações das ligações entre os átomos de Si e de O, bem como das ligações não terminadas (*dangling bonds*) [35]. Para  $x < 0,75$ , o RS ocorre nas condições atmosféricas normais, mas quando é colocado numa câmara de vácuo, a estrutura deixa de exibir RS, voltando a funcionar com a injeção de oxigénio na câmara. Isto revela a necessidade de existência de oxigénio para promover a transição entre estados, nomeadamente a rutura do filamento condutor que deve então ocorrer com um processo de oxidação [36].

Um dos mecanismos propostos para o caso em que  $x > 0,95$  envolve a formação de uma cadeia de nanocristais de Si na matriz de  $\text{SiO}_x$ , observada *in situ* com TEM [37]. Estes nanocristais são formados a partir de Si da matriz óxida e apresentam dimensões estimadas de 5 nm. O RS foi conseguido apenas em vácuo com pulsos de 50 ns e 100 ns para os processos de RESET e de SET, respetivamente, com uma razão maior que  $10^5$  entre as resistências dos es-

tados LRS e HRS. O recozimento das amostras em vácuo facilita o processo de eletroformação, por criar mais defeitos no óxido [30]. Mais uma vez  $V_{\text{SET}}$  não depende da espessura do filme de  $\text{SiO}_x$  [38]. Noutro artigo, estudos com a temperatura mostram que a tensão necessária para a eletroformação aumenta com a diminuição da temperatura até não ser possível observar o processo a 77 K [39]. A esta temperatura a estrutura deixa também de exibir RS indicando a importância do aquecimento local na agregação dos átomos de Si no processo de formação do filamento condutor, à semelhança do que ocorre com o mecanismo TCM.

## RS bipolar e unipolar numa mesma estrutura

Para além destes resultados, outro grupo obteve RS unipolar e bipolar de natureza filamentar e intrínseco ao  $\text{SiO}_x$  numa mesma estrutura, não em vácuo mas nas condições ambiente [40, 41]. A estrutura foi obtida através de pulverização catódica a 500 °C para depositar  $\text{SiO}_x$  com  $x \simeq 1,8$  e submetida posteriormente a um recozimento a 950 °C durante 30 min que levou à criação de agregados (*clusters*) de Si, ou nanoinclusões, no filme de  $\text{SiO}_x$ . O efeito bipolar foi observado para menores magnitudes da tensão aplicada (até 5 V), enquanto que o efeito unipolar se observou para tensões mais elevadas (10...20 V).

No caso de RS bipolar o mecanismo de condução que melhor descreve os resultados é o efeito de túnel assistido por *traps*, tanto no estado HRS como no estado LRS, com diferentes alturas da barreira das *traps*. Com o RS unipolar o estado LRS obtido apresenta uma característica  $I - V$  que pode ser ajustada a um modelo óhmico. Isto parece indicar que no caso unipolar o filamento obtido é mais contínuo que no caso bipolar.

O modelo desenvolvido para explicar o comportamento destas estruturas envolve duas situações distintas. O processo de eletroformação inicial estabelece interligações entre as nanoinclusões através do aumento da concentração de lacunas de oxigénio na região entre inclusões. Quanto maior a concentração de lacunas de oxigénio nestas regiões, menor a altura da barreira das *traps* e mais facilitado é o efeito de túnel e por consequência menor a resistência. Na transição para o estado HRS, a aplicação de tensão afasta as lacunas de oxigénio das regiões entre inclusões, diminuindo a sua concentração e consequentemente aumentando a altura da barreira e a resistência. No entanto, aplicando uma tensão superior à empregue para obter a transição de HRS para LRS, consegue-se obter um filamento mais homogêneo que apresenta uma característica  $I - V$  mais linear, talvez devido a uma mudança de fase para uma fase metálica. A transição LRS→HRS ocorre com a dissolução do filamento através do efeito de Joule e de difusão radial acelerada termicamente [40, 41].

### 1.2.6 RS em estruturas com $\text{ZrO}_2$

Outro material desejável para o desenvolvimento de memórias ReRAM é o dióxido de zircónio,  $\text{ZrO}_2$ . Este óxido é considerado como uma das alternativas ao  $\text{SiO}_2$  na tecnologia CMOS por possuir uma constante dielétrica  $\varepsilon$  superior:  $\varepsilon_{\text{ZrO}_2} \simeq 20$  (fase monoclinica) contra  $\varepsilon_{\text{SiO}_2} \simeq 3,9$ . Este facto torna-se relevante na miniaturização dos componentes, devido às correntes de fuga possibilitadas por efeito de túnel através do óxido. Para além disto, o  $\text{ZrO}_2$  apresenta ainda um hiato energético de cerca de 5,8 eV (estrutura amorfa e fase monoclinica, que pode apresentar valores desde 5,16 a 7,09 eV) e é termodinamicamente estável na presença do Si em termos de reações no estado sólido. Assim, o  $\text{ZrO}_2$  apresenta-se também como um material interessante para o desenvolvimento de memórias ReRAM, sendo neste caso preferível a utilização do óxido na sua estrutura amorfa [42].

## Influência dos eletrodos

A escolha dos eletrodos que compõem a estrutura MIM revelou-se importante na qualidade do RS obtido, nomeadamente na dispersão dos parâmetros  $R_{ON}$ ,  $R_{OFF}$ ,  $V_{SET}$  e  $V_{RESET}$ . A utilização de Ti, em detrimento de platina (Pt) ou alumínio (Al), como o eletrodo M em estruturas M/ZrO<sub>2</sub>/Pt permitiu obter RS de melhor qualidade e de natureza bipolar, obtendo-se RS unipolar nos outros dois casos [43]. Esta melhoria é atribuída à oxidação do Ti que leva à criação de uma camada intermédia entre o Ti e o filme de ZrO<sub>2</sub> composta por TiO<sub>x</sub> e ZrO<sub>y</sub>. A camada intermédia, para além de adicionar uma resistência em série, serve como um recetor de oxigénio (*oxygen sink*). O RS é iniciado através do processo de eletroformação que cria filamentos condutores e coloca a estrutura no estado LRS. A transição para o estado HRS é conseguida com o aquecimento local devido ao efeito de Joule que promove a oxidação do filamento numa região junto ao ânodo. A recuperação do filamento é, por sua vez, conseguida com uma reação de redução devida à migração de lacunas de oxigénio para a região de rutura, recuperando-se assim o estado LRS [44]. O aumento da espessura do filme de ZrO<sub>2</sub> traduz-se num aumento da tensão necessária para a eletroformação. Diferentes valores da conformidade de corrente  $CC$  no processo de eletroformação traduzem-se em diferenças nas características  $I-V$  e nos parâmetros do RS, com a diminuição da resistência no estado LRS a ser atribuída à criação de mais filamentos ou de um filamento mais forte. Isto reflete-se também no aumento da tensão  $V_{RESET}$  [45].

Estruturas Ti/ZrO<sub>2</sub>/Pt, crescidas com um método de sol-gel, apresentam RS unipolar, mostrando uma possível dependência do comportamento das estruturas de acordo com o método de fabricação. Estas amostras demonstraram ser possível observar comutação entre vários níveis de diferentes resistências através do controlo da  $CC$  [46].

Um efeito semelhante foi reportado para estruturas TiN/ZrO<sub>2</sub>/Pt, com nitreto de titânio (TiN). A melhoria do RS foi atribuída também ao eletrodo TiN que serve como um reservatório de oxigénio e permite uma modificação da distribuição de concentrações de lacunas de oxigénio no filme de ZrO<sub>2</sub>, por forma a promover a formação e rutura de filamentos condutores com RS bipolar. Após um processo de eletroformação, necessário para criar lacunas de oxigénio e oxigénio intersticial, a capacidade de o eletrodo de TiN absorver os iões de oxigénio deixa lacunas de oxigénio no filme de ZrO<sub>2</sub> que formam um filamento condutor. A aplicação de tensão de polaridade contrária extrai os iões de oxigénio do eletrodo de TiN permitindo a oxidação do filamento e a sua rutura [47].

## RS com a introdução de impurezas no filme de ZrO<sub>2</sub>

Em estruturas baseadas em ZrO<sub>2</sub>, RS bipolar baseado no mecanismo ECM foi conseguido através da utilização de um eletrodo ativo de Ag e um filme de ZrO<sub>2</sub> dopado com Cu. O mecanismo responsável pelo RS é a criação e disrupção de filamentos condutores de átomos de Ag através de processos de oxidação e redução (equações (1.4) e (1.5)) [48]. Em estruturas semelhantes, mas com um eletrodo de Cu em vez do eletrodo de Ag, foram observados pequenos saltos na corrente no estado LRS, à medida que a tensão era aumentada através de medições  $I-V$  com incremento de 10  $\mu V$ . Estes saltos foram atribuídos à formação sucessiva de vários filamentos condutores de Cu [49].

Noutros casos, a introdução de átomos e/ou iões de ouro (Au) permitiu melhorar o rendimento das estruturas MIM<sup>2</sup>. Embora este processamento adicional não seja necessário para

---

<sup>2</sup>Por rendimento entende-se aqui a razão entre o número de amostras que exibiram RS e o número de

obter RS, a obtenção de um maior rendimento é importante em possíveis aplicações industriais. Este efeito foi conseguido com a introdução de nanocristais de Au no filme de  $\text{ZrO}_2$ . O RS obtido é bipolar e é explicado pelo aprisionamento de elétrons nos nanocristais de Au após a aplicação de  $V_{\text{RESET}}$  (estado HRS) e pela ejeção destes elétrons dos nanocristais com a aplicação de  $V_{\text{SET}}$  e consequente aumento da condutividade através da estrutura (estado LRS) [50]. Outra abordagem com o mesmo fim consistiu na implantação de íons de Au num filme de  $\text{ZrO}_2$  que resultou na obtenção de RS unipolar sem necessidade de eletroformação. O RS é de natureza filamentar, mas o filamento obtido não apresenta condução metálica, sendo constituído não por átomos de Au mas por um caminho de íons de Au através do qual se obtém uma corrente bem ajustada pelo modelo de Mott de *variable range hopping* (VRH). O estado HRS é obtido com uma tensão  $V_{\text{RESET}} > V_{\text{SET}}$  que induz um aquecimento local que dispersa os íons de Au [51].

### 1.3 Condução elétrica em isoladores

As estruturas MIM baseiam-se em materiais isoladores elétricos, normalmente óxidos, para a obtenção de RS. Para entender os processos de condução nestas estruturas, é importante perceber como se processa a condução elétrica em isoladores e como os portadores de carga são injetados nestes materiais através de junções com elétrodos metálicos.

A condução em isoladores pode ser iónica, eletrónica ou ainda uma combinação das duas. A condutividade elétrica  $\sigma$  é descrita de um modo geral por

$$\sigma = \sum_i n_i e_i \mu_i, \quad (1.6)$$

em que  $n_i$  representa a densidade de portadores de carga da espécie  $i$ ,  $e_i$  a respetiva carga e  $\mu_i$  a sua mobilidade.

A condutividade iónica deve-se à migração de íons positivos ou negativos e aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura.

A condução eletrónica pode ter mais do que uma origem. De acordo com a teoria de bandas dos sólidos, a condução eletrónica deve-se à aceleração de elétrons na banda de condução, e/ou de buracos na banda de valência, com a aplicação de um campo elétrico. Num isolador cristalino puro à temperatura de 0 K, a banda de valência está totalmente preenchida com elétrons e a banda de condução totalmente vazia, por isso não existe condução elétrica. No entanto, um material real difere deste caso, pois contém normalmente níveis na banda proibida - região de energias compreendidas entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução. Estes níveis devem-se à presença de impurezas ou outros defeitos na rede, como lacunas ou íons intersticiais. A temperatura finita permite ainda a excitação térmica dos elétrons para a banda de condução ou para um nível de energia na banda proibida que possibilite condução elétrica. A condução eletrónica pode ainda dever-se a *hopping*, em que os elétrons transitam entre estados localizados adjacentes com a aplicação de um campo elétrico por efeito de túnel [52]. Um exemplo de um mecanismo de condução deste tipo é o modelo de Mott de VRH.

Na tabela 1.2 apresentam-se os principais processos que permitem condução elétrica em isoladores e a injeção de portadores através de junções com elétrodos metálicos [53].

---

amostras que não exibiram RS.

Tabela 1.2: Processos básicos que permitem a condução elétrica em isoladores e injeção de portadores de carga no isolador através de junções com elétrodos. Tabela adaptada de [53].

| Processo                           | Expressão matemática  | Dependência com $V$ e $T$   |
|------------------------------------|---|---|
| Ôhmico                             | $J \propto \mathcal{E}_i \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{k_B T}\right)$                                      | $J \propto V \exp\left(-\frac{c}{T}\right)$                           |
| Condução iónica                    | $J \propto \frac{\mathcal{E}_i}{T} \exp\left(-\frac{\Delta E_a^i}{k_B T}\right)$                          | $J \propto \frac{V}{T} \exp\left(-\frac{d'}{T}\right)$                |
| Efeito de túnel                    | $J \propto \mathcal{E}_i^2 \exp\left[-\frac{4\sqrt{2m^*}(q\phi_B)^{3/2}}{3qh\mathcal{E}_i}\right]$        | $J \propto V^2 \exp\left(-\frac{b}{V}\right)$                         |
| Emissão termoiónica                | $J = A^* T^2 \exp\left[\frac{-q(\phi_B - \sqrt{q\mathcal{E}_i/4\pi\epsilon_i})}{k_B T}\right]$            | $J \propto T^2 \exp\left[\frac{q}{k_B T} (a\sqrt{V} - \phi_B)\right]$ |
| Emissão de Poole-Frenkel           | $J \propto \mathcal{E}_i \exp\left[\frac{-q(\phi_B - \sqrt{q\mathcal{E}_i/\pi\epsilon_i})}{k_B T}\right]$ | $J \propto V \exp\left[\frac{q}{k_B T} (2a\sqrt{V} - \phi_B)\right]$  |
| SCLC <sup>c</sup><br>(Mott-Gurney) | $J = \frac{9\epsilon_i \mu V^2}{8d^3}$  | $J \propto V^2$   |

$J$  = densidade de corrente,  $\mathcal{E}_i$  = campo elétrico no isolador,  $m^*$  = massa efetiva,  $q$  = carga elementar,  $\phi_B$  = altura da barreira de potencial (o tipo de barreira é dependente do processo),  $\epsilon_i = \epsilon_0 \epsilon_r$  = permitividade elétrica do isolador,  $\Delta E_a$  = energia de ativação dos eletrões,  $\Delta E_a^i$  = energia de ativação dos iões,  $d$  = espessura do isolador,  $a = \sqrt{q/4\pi\epsilon_i d}$ ,  $\mu$  = mobilidade dos portadores de carga e  $b$ ,  $c$  e  $d'$  são constantes.  $V \approx \mathcal{E}_i d$ .

<sup>c</sup>SCLC é o acrónimo de *space-charge limited current*, corrente limitada pela carga espacial.

O mecanismo ôhmico depende exponencialmente do inverso da temperatura. A condução iónica é semelhante a um processo de difusão e apresenta também uma característica  $I - V$  linear, com uma dependência forte com a temperatura [53].

Se a largura da barreira de potencial (o próprio óxido, por exemplo) for suficientemente fina, ou seja, se for da ordem de grandeza do comprimento de onda de de Broglie do eletrão, a condução por efeito de túnel é possível. O efeito de túnel resulta do facto de a função de onda do eletrão conseguir penetrar na barreira de potencial, um resultado da mecânica quântica. Este processo pode ser dividido em dois, o efeito de túnel direto, em que o eletrão atravessa toda a barreira de potencial, e o efeito de túnel de Fowler-Nordheim, em que o eletrão apenas atravessa parte da barreira. Na figura 1.4, estes dois tipos estão representados com os números (1) e (2), respetivamente. O efeito de túnel pode ainda ser conseguido através de *traps* que existam ao longo do isolador, num processo a que se dá o nome de efeito de túnel assistido por *traps*. Este consiste na passagem dos eletrões por efeito de túnel do elétrodo para uma *trap* localizada no isolador e depois na passagem através do mesmo efeito dos eletrões de *trap* em *trap* até chegar ao segundo elétrodo, representado com o número (3) na figura 1.4. A expressão matemática é semelhante à apresentada na tabela 1.2 para o efeito

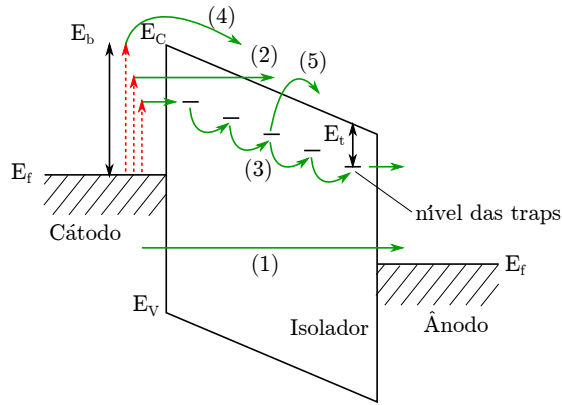


Figura 1.4: Esquema de uma estrutura MIM com a representação de alguns dos processos mencionados. (1) Efeito de túnel direto, do cátodo ao ânodo (2) Efeito de túnel de Fowler-Nordheim (3) Efeito de túnel assistido por *traps* (4) Emissão termoiónica (5) Emissão de Poole-Frenkel (mais rigorosamente, (5) representa uma etapa do processo de emissão de Poole-Frenkel, com a transição de um elétron de um nível de uma trap para a banda de condução do isolador). As setas vermelhas representam processos de excitação térmica.  $E_f$  representa o nível de Fermi,  $E_C$  a energia do mínimo da banda de condução,  $E_V$  a energia do máximo da banda de valência,  $E_b$  a energia correspondente à barreira de potencial e  $E_t$  a diferença entre o nível das *traps* e  $E_C$ . Esquema adaptado de [55].

de túnel, no entanto, não inclui a dependência no quadrado do campo elétrico. Obtém-se então uma dependência da densidade de corrente na forma  $J \propto \exp(-b/V)$  [54]. A condução por efeito de túnel depende fortemente da magnitude do campo elétrico mas não depende fundamentalmente da temperatura [53].

A emissão termoiónica consiste na emissão de elétrons excitados termicamente, através de uma barreira de potencial, do eletrodo para a banda de condução do isolador, como está representado na figura 1.4 com o número (4). A expressão apresentada na tabela 1.2 para este processo assume uma correção devida ao efeito de Schottky, que consiste na redução da altura da barreira devido ao potencial criado por cargas imagem, resultantes da polarização da carga no eletrodo pelas cargas no isolador [52, 53].

A emissão de Poole-Frenkel consiste na emissão de elétrons de *traps* no isolador para a banda de condução do eletrodo metálico. A excitação dos elétrons é térmica, por isso a descrição matemática é semelhante à emissão termoiónica, com a diferença que a altura da barreira é neste caso a altura do poço de potencial da *trap* [53]. A emissão de Poole-Frenkel pode, no entanto, envolver mais etapas, como emissão de elétrons de *traps* para a banda de condução do isolador, representada na figura 1.4 com o número (5) [55].

O mecanismo SCLC, de *space-charge limited current*, foi desenvolvido para injeção de corrente em isoladores por Mott e Gurney, em analogia com o mecanismo proposto para as válvulas de vácuo. O fenómeno consiste na emissão de elétrons do eletrodo (cátodo) para a banda de condução do isolador e a criação de uma região de carga espacial junto à interface entre estes dois materiais devido à baixa condutividade no isolador. No percurso até ao ânodo, os elétrons colidem com impurezas, outros defeitos e fônons, dando origem à dependência quadrática da densidade de corrente com a tensão aplicada apresentada na tabela 1.2 [56].

## Capítulo 2

# Técnicas experimentais

### 2.1 Descrição das amostras

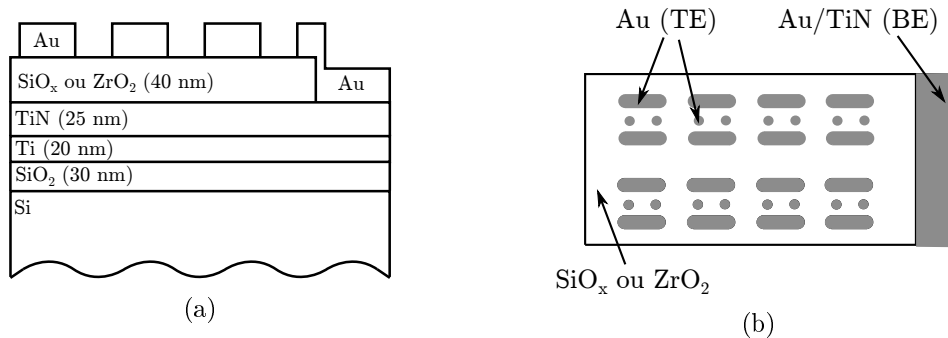


Figura 2.1: (a) Representação esquemática da estrutura das amostras (as diferentes distâncias e espessuras não estão à mesma escala). (b) Esquema das amostras com indicação da disposição dos elétrodos que foram utilizados para contactar eletricamente a amostra aos instrumentos de medida, evidenciando ainda a existência de dois elétrodos com áreas diferentes para o elétrodo do topo (TE).

Na figura 2.1a está representada a estrutura MIM que está na base das amostras estudadas. A região de interesse consiste nas camadas Au/óxido/TiN, com SiO<sub>x</sub> e ZrO<sub>2</sub> como os óxidos estudados. A disposição dos elétrodos nas amostras está ilustrada na figura 2.1b. Os elétrodos de área maior têm uma área de cerca de 1 mm<sup>2</sup>, enquanto que os elétrodos de área menor (circulares) têm uma área de cerca de 0,16 mm<sup>2</sup>. A razão entre as áreas dos elétrodos é de aproximadamente 6,25. As amostras foram crescidas na Universidade Pública de Nizhny Novgorod, na Rússia.

Realça-se que as correntes medidas aplicando tensão entre os os vários elétrodos de Au e o elétrodo de TiN correspondem à corrente que atravessa verticalmente o filme fino do óxido (direção vertical do esquema da figura 2.1a). As correntes laterais são negligenciáveis devido à diferença de ordem de grandeza da distância entre os elétrodos de Au (da ordem do milímetro ou do centímetro) e a espessura do filme fino do óxido (da ordem do nanómetro).

### Estruturas com $\text{SiO}_x$

O filme de  $\text{SiO}_x$ , de 40 nm de espessura, foi depositado num substrato comercial de  $\text{TiN}(25 \text{ nm})/\text{Ti}(20 \text{ nm})/\text{SiO}_2(30 \text{ nm})/\text{Si}$  por pulverização catódica de radiofrequência (RF) assistida por magnetrão de um alvo de  $\text{SiO}_2$ . O  $\text{SiO}_x$  depositado tem estrutura amorfa. O substrato foi submetido a um tratamento químico antes da deposição para retirar a gordura da sua superfície. Durante a deposição, o substrato foi mantido à temperatura de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  numa atmosfera de 70% de Ar e 30% de  $\text{O}_2$  à pressão de  $5,6 \times 10^{-3}$  Torr.

Os elétrodos de Au foram depositados por pulverização catódica de um alvo de Au através de uma máscara, aplicada por um processo litográfico, de forma a se obterem vários elétrodos conforme o ilustrado na figura 2.1b. A espessura depositada foi de 40 nm. Esta deposição foi efetuada com a amostra a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , numa atmosfera de Ar à pressão de  $5 \times 10^{-3}$  Torr.

Medições de FTIR permitiram estimar o valor de  $x \simeq 1,8 - 1,9$  para os filmes de  $\text{SiO}_x$  crescidos, o que corresponde a um excesso de silício entre 5 e 11%.

### Estruturas com $\text{ZrO}_2$

As amostras com  $\text{ZrO}_2$  foram obtidas por pulverização catódica de RF assistida por magnetrão de um alvo de  $\text{ZrO}_2 + 12\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  estabilizado com óxido de ítrio. O filme, com 12 nm de espessura, foi obtido com o substrato à temperatura de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  numa atmosfera de 50% de Ar e 50% de  $\text{O}_2$  à pressão de  $1,7 \times 10^{-2}$  Torr. Inspeção das amostras com TEM permitiu observar que os filmes crescidos são de carácter policristalino, com cristalites de fase tetragonal. A deposição dos elétrodos de Au foi conseguida com o mesmo procedimento enunciado para as amostras de  $\text{SiO}_x$ .

Para cada um dos óxidos estudados existem ainda dois conjuntos de amostras diferentes. Um dos conjuntos, o conjunto 1, é composto por amostras com a estrutura esquematizada na figura 2.1a. O outro conjunto, o conjunto 2, não contém a camada de Ti de 20 nm, contendo apenas uma camada de  $\text{TiN}$  de 50 nm entre o óxido e a camada de  $\text{SiO}_2$ . No entanto, a única diferença significativa entre os dois conjuntos é a resistência global das amostras, que é menor nas amostras do conjunto 1, devido à menor resistividade do filme de Ti comparativamente ao filme de  $\text{TiN}$ . Para além disso, as amostras do conjunto 2 estão parcialmente cobertas por uma camada de  $\text{SiO}_2$  de 300 nm de espessura que serve de barreira de difusão para o  $\text{O}_2$ . Assim, foi possível investigar o impacto da atmosfera em que as amostras estão inseridas no RS que exibem. Esta camada foi depositada, também por pulverização catódica de RF, de forma a que a área de exposição dos elétrodos do topo à atmosfera fosse substancialmente reduzida. O contacto elétrico é assegurado por uma pequena área deste elétrodo não coberta por  $\text{SiO}_2$ . A deposição das diferentes camadas foi idêntica para ambos os conjuntos. No caso das amostras de  $\text{ZrO}_2$  do conjunto 2, a espessura do óxido é de 40 nm.

## 2.2 Medição de características $I - V$

As características corrente-tensão ( $I - V$ ) foram medidas com um SourceMeter<sup>®</sup> 2611A da Keithley Instruments, controlado remotamente por um computador através de programas próprios desenvolvidos em LabVIEW.

A tensão foi aplicada no elétrodo superior de Au (terminal HI) enquanto que o elétrodo de  $\text{TiN}$  foi ligado à terra (terminal LO) em todas as medições efetuadas.



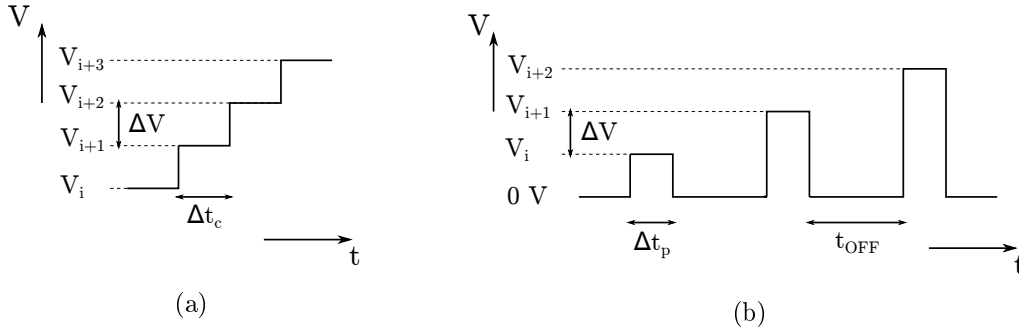


Figura 2.2: Esquemas ilustrativos dos dois regimes de medição das características  $I - V$  utilizados: (a) regime contínuo (b) regime pulsado. As grandezas representadas correspondem ao incremento de tensão  $\Delta V$ , ao intervalo de tempo de aplicação da tensão em cada nível no regime contínuo  $\Delta t_c$ , à largura temporal dos pulsos  $\Delta t_p$  e ao tempo entre pulsos  $t_{OFF}$ .

A maior parte das medições das características  $I - V$  foi efetuada com um varrimento em tensão cíclico com início em 0 V e com uma certa amplitude variável  $V_{max}$ , com opção da direção ascendente ( $0 \text{ V} \rightarrow +V_{max} \rightarrow 0 \text{ V} \rightarrow -V_{max} \rightarrow 0 \text{ V}$ ) ou descendente ( $0 \text{ V} \rightarrow -V_{max} \rightarrow 0 \text{ V} \rightarrow +V_{max} \rightarrow 0 \text{ V}$ ). Utilizaram-se dois modos de medição das características  $I - V$ , representados esquematicamente na figura 2.2: um regime de medição contínuo (fig. 2.2a) e um regime pulsado (fig. 2.2b). No regime pulsado, utilizaram-se pulsos de diferentes larguras temporais, com o valor mínimo de  $500 \mu\text{s}$  a ser definido pela limitação do aparelho de medida utilizado. Esta foi, no entanto, a largura temporal mais utilizada.

### 2.3 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância (abreviado para IS, de *Impedance Spectroscopy*) é uma técnica experimental que consiste na medição da resposta elétrica de uma amostra quando submetida a um estímulo elétrico. A análise desta resposta permite obter informações acerca de propriedades físico-químicas da amostra, incluindo efeitos dos elétrodos. É por isso uma técnica muito útil no estudo das propriedades elétricas dos materiais e das interfaces entre estes e elétrodos condutores [57].

A impedância elétrica  $Z$  é uma grandeza complexa composta por uma componente real  $Z'$ , correspondente à resistência ativa, e uma componente imaginária  $Z''$ , denominada de reatância tal que:

$$Z = Z' + jZ'', \quad (2.1)$$

com  $j = \sqrt{-1}$  a unidade imaginária. A impedância é geralmente dependente da frequência, por isso será mais correto utilizar a representação  $Z(\omega)$ , sendo  $\omega$  a frequência angular definida a partir da frequência  $f$  como  $\omega = 2\pi f$ . A impedância só será independente da frequência quando é puramente real e  $Z(\omega) = Z'$ , com  $Z'$  constante para todas as frequências. Se  $Z'$  variar com a frequência, as relações de Kramers-Kronig garantem a existência de  $Z''$  [58]. A impedância é obtida facilmente a partir da tensão e da corrente alternadas, quando escritas em notação fasorial, através de uma generalização da lei de Ohm:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = Z_m e^{j\phi}, \quad (2.2)$$

Tabela 2.1: Relações matemáticas entre as quatro imitâncias, com as expressões que permitem obter todas as imitâncias a partir da impedância destacadas a verde. Tabela transcrita de [58].

|               | $M$          | $Z$               | $Y$          | $\varepsilon$               |
|---------------|--------------|-------------------|--------------|-----------------------------|
| $M$           | $M$          | $\mu Z$           | $\mu Y^{-1}$ | $\varepsilon^{-1}$          |
| $Z$           | $\mu^{-1} M$ | $Z$               | $Y^{-1}$     | $\mu^{-1} \varepsilon^{-1}$ |
| $Y$           | $\mu M^{-1}$ | $Z^{-1}$          | $Y$          | $\mu \varepsilon$           |
| $\varepsilon$ | $M^{-1}$     | $\mu^{-1} Z^{-1}$ | $\mu^{-1} Y$ | $\varepsilon$               |

$\mu = j\omega C_0$ , com  $C_0$  a capacidade da célula vazia.

em que  $V(\omega) = V_m e^{j\theta_V}$  e  $I(\omega) = I_m e^{j\theta_I}$ , com  $V_m$  e  $I_m$  a representar as amplitudes da tensão e da corrente, respetivamente, e  $\theta_V$  e  $\theta_I$  as respetivas fases. Assim, o módulo  $Z_m = V_m/I_m$  e a fase  $\phi = \theta_V - \theta_I$ , definem totalmente a impedância.

No âmbito da IS surgem adicionalmente três grandezas, todas igualmente complexas, que juntamente com a impedância se denominam de imitâncias  $I$ : a admitância  $Y$ , a constante dielétrica  $\varepsilon$  e a função módulo  $M$ . Todas se relacionam entre si, através das expressões apresentadas na tabela 2.1, mas podem fornecer informações distintas, pelo que numa análise de resultados de uma experiência de IS é útil estudar os espectros nestas quatro formas [58]. É comum representar os dados experimentais em gráficos de  $I'$  e  $I''$  vs.  $f$ , chamados de diagramas de Bode, e em gráficos de  $-I''$  vs.  $I'$ , também chamados de diagramas de Nyquist.

### 2.3.1 Métodos de medição

A abordagem geral numa medição de espectroscopia de impedância consiste na aplicação de um estímulo elétrico conhecido, uma tensão ou uma corrente, à amostra e na medição da resposta, também na forma de uma tensão ou de uma corrente. São normalmente utilizados três tipos de estímulos elétricos numa experiência de IS. Um tipo consiste numa tensão com a forma de uma função degrau, em que antes de um determinado instante  $t_0$  não há tensão aplicada e em  $t_0$  se aplica uma tensão constante e se mede a correspondente variação da corrente no tempo. A impedância pode depois ser obtida através de uma transformada de Fourier e passagem do domínio do tempo para o domínio da frequência. Um segundo tipo de estímulo é uma tensão  $v(t)$  composta por ruído branco, idealmente um sinal com todas as frequências. A medição da corrente  $i(t)$  e a utilização de uma transformada de Fourier possibilita a obtenção da impedância em função da frequência. O terceiro tipo de estímulo consiste num sinal de tensão de frequência única, normalmente sinusoidal, e é o estímulo mais comum numa experiência de IS. A amplitude e fase da corrente resultante transportam informação relativa à impedância e são por isso as grandezas medidas. Para se medir um espectro de impedância, ou seja a variação da impedância com a frequência, é necessário medir a corrente para várias frequências do sinal aplicado à amostra [58].

Nas medições no domínio da frequência destacam-se duas técnicas de medição: a medição com deteção sensível à fase e a medição com um analisador de impedância automatizado [59].

#### Medição com deteção sensível à fase

Este método de medição faz uso de um detetor sensível à fase (PSD, de *Phase-sensitive detector*), também conhecido como um amplificador *lock-in*, para medir as componentes real

e imaginária do fasor que caracteriza uma tensão relativamente a um sinal de referência. É importante a utilização de sinais de baixa amplitude devido a requerimentos de linearidade. A deteção sensível à fase é conseguida com uma sequência de operações de multiplexagem e circuitos para fazerem uma média temporal [59]. Esta sequência permite a medição de sinais de pequena amplitude com uma razão sinal-ruído elevada, reduzindo o impacto do ruído na medição do sinal.

A operação de multiplexagem serve para multiplicar o sinal que se quer medir por um sinal de referência. Considerando o sinal a medir  $v_s(t) = V_s \sin(\omega_s t + \phi_s)$  e o sinal de referência  $v_r(t) = V_r \sin(\omega_r t + \phi_r)$ , a multiplicação destes dois sinais devolve

$$v_s(t) \times v_r(t) = \frac{V_s V_r}{2} \{ \cos [(\omega_s - \omega_r) t + (\phi_s - \phi_r)] - \cos [(\omega_s + \omega_r) t + (\phi_s + \phi_r)] \}. \quad (2.3)$$

O sinal resultante da multiplicação contém duas componentes de frequência diferente. Aplicando um filtro passa-baixo, que corresponde matematicamente a uma média temporal, apenas a componente de frequência angular  $\omega_s - \omega_r$  vai passar. Daqui se infere que outras componentes de frequências diferentes à do sinal de referência que estejam incorporadas no sinal a medir não serão medidas, explicando a imunidade ao ruído desta técnica de medição. De facto, o caso de maior interesse é quando  $\omega_s = \omega_r$ , obtendo-se, após o filtro passa-baixo, uma tensão DC sensível à fase:

$$V_{out} = \frac{V_s V_r}{2} \cos(\phi_s - \phi_r). \quad (2.4)$$

Esta tensão contém a informação necessária para caracterizar totalmente o sinal que se pretende medir, a partir do qual é depois possível calcular a impedância complexa.

### Medição com analisador de impedância automatizado

Existem no mercado alguns analisadores de impedâncias automatizados, mais destinados para análise de componentes e circuitos elétricos, que podem ser usados para a espectroscopia de impedância [59, 60]. Estes analisadores medem o sinal com uma ponte que se equilibra automaticamente. Têm a vantagem de ser mais rápidos, permitir uma boa precisão e de medirem numa gama que chega às centenas de MHz.

#### 2.3.2 Ajuste com CNLS

A análise dos resultados de uma experiência de espectroscopia de impedância apenas através da observação dos gráficos é muitas vezes insuficientemente informativa, por isso desenvolveram-se métodos de ajuste dos dados a modelos teóricos e/ou circuitos equivalentes. O método que mais se destaca é o método dos mínimos desvios quadráticos não-linear complexo (CNLS, do inglês *Complex Nonlinear Least Squares*). A designação deriva da utilização de ambas as componentes da grandeza complexa medida no ajuste e da não-linearidade inerente às funções que descrevem os modelos a que se ajustam os dados [61].

A grande vantagem do ajuste com CNLS é a simultaneidade do ajuste de todos os dados para ambas as componentes da impedância. Para além disso, fornece estimativas das incertezas dos parâmetros do modelo a que se quer ajustar os dados, permitindo assim avaliar a adequação ou inadequação de cada um dos parâmetros [57].

O ajuste com CNLS consiste na minimização da soma pesada do quadrado dos resíduos das componentes real e imaginária. Seja  $f_t(\omega; \mathbf{P})$  uma função complexa que descreve o modelo teórico com que se pretende ajustar os dados e que depende não-linearmente do conjunto de

parâmetros  $\mathbf{P}$ . Esta função pode ser dividida em duas componentes,  $f_t^a$  e  $f_t^b$ , que podem corresponder às componentes real e imaginária da impedância, por exemplo. O método de ajuste pretende minimizar a soma

$$S = \sum_{i=1}^N \left\{ w_i^a [f_{ei}^a - f_t^a(\omega_i; \mathbf{P})]^2 + w_i^b [f_{ei}^b - f_t^b(\omega_i; \mathbf{P})]^2 \right\}, \quad (2.5)$$

em que o índice  $i = 1, 2, \dots, N$  indica o ponto experimental,  $w_i^a$  e  $w_i^b$  são os pesos e  $f_{ei}^a$  e  $f_{ei}^b$  são os correspondentes valores experimentais.

A escolha dos pesos  $w_i^a$  e  $w_i^b$  pode ser determinante na obtenção de um bom ajuste dos dados ao modelo teórico. A abordagem mais simples é considerar os pesos unitários, ou seja utilizar  $w_i^a = w_i^b = 1, \forall i$ . Esta consideração pode, no entanto, ser desvantajosa, caso  $f_e^a$  e  $f_e^b$  variem ao longo de várias ordens de grandeza, pois apenas os valores mais elevados contribuirão significativamente para a soma  $S$ . Quando é possível repetir a experiência um número de vezes estatisticamente relevante, os pesos podem ser calculados a partir do desvio padrão do valor experimental para cada ponto relativamente ao valor médio fazendo

$$w_i^{a,b} = (\sigma_i^{a,b})^{-2}. \quad (2.6)$$

Uma alternativa satisfatória para quando a repetição da experiência é impraticável é a ponderação proporcional, em que se considera o erro relativo dos valores medidos constante e que equivale a definir

$$\sigma_i^a = g f_{ei}^a \quad \text{e} \quad \sigma_i^b = g f_{ei}^b \quad (2.7)$$

e depois utilizar a equação (2.6) para obter os pesos. O parâmetro  $g$  é uma constante de proporcionalidade da qual não dependem os parâmetros obtidos pelo ajuste, considerando-se normalmente  $g = 1$  [61]. Outra possibilidade semelhante a esta ponderação proporcional é a utilização da raiz quadrada da soma dos quadrados dos valores real e imaginário para os valores de  $\sigma_i^a$  e  $\sigma_i^b$  [62].

Os pesos podem ainda ser determinados a partir do modelo teórico, substituindo  $f_{ei}$  por  $f_t(\omega_i; \mathbf{P})$  na equação (2.7) [61].

## Software de ajuste LEVMW

Os ajustes aos dados experimentais foram efetuados com o software LEVMW<sup>3</sup> e permitiram a obtenção de circuitos equivalentes que modelam a resposta das amostras. Este software, desenvolvido por James Ross Macdonald, aplica o ajuste com CNLS aos dados experimentais na forma de qualquer uma das imitâncias com o intuito de ajustar um circuito equivalente que pode ser definido pelo utilizador. O ajuste pode ser feito com todos os métodos de ponderação referidos anteriormente [62].

### 2.3.3 Circuitos equivalentes

À falta de um modelo teórico que preveja o comportamento revelado pelos resultados experimentais, é útil determinar um circuito equivalente que ajuste bem os dados e que tenha significado físico. Os parâmetros devolvidos pelo ajuste a um circuito equivalente são normalmente grandezas macroscópicas, como a resistência e a capacidade, que permitem inferir propriedades microscópicas das amostras [57].

<sup>3</sup>O software LEVMW é livre e pode ser descarregado em [63].

Os circuitos equivalentes incluem normalmente componentes elétricos fundamentais como resistências e condensadores ideais, mas muitas vezes a resposta gerada por circuitos construídos exclusivamente com estes componentes não modela fielmente o comportamento da amostra. Surgem portanto elementos mais complexos para ultrapassar este problema, designados por elementos distribuídos. Estes elementos surgem naturalmente devido às dimensões finitas de qualquer sistema que se pretenda medir e devem-se normalmente a duas razões: a processos não locais como a difusão e à distribuição de valores de propriedades microscópicas. Um exemplo deste último caso é a interface entre um elétrodo condutor e um eletrólito sólido que a nível microscópico poderá não ser suave e uniforme ao longo de toda a superfície de contacto. A presença de defeitos, de espécies adsorvidas, de variações de composição e de estequiometria ao longo da interface são também fatores preponderantes na determinação da resposta macroscópica medida com a experiência [58].

Um dos elementos distribuídos mais relevantes é o elemento de fase constante (CPE, do inglês *Constant Phase Element*) introduzido pela primeira vez por Brug *et al.* em 1984. Como indica o nome, a fase da impedância associada a este elemento não depende da frequência [64]. Este elemento pode ser descrito por uma distribuição de tempos de relaxação. A impedância do CPE é dada por

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0 (j\omega)^\varphi}, \quad (2.8)$$

em que  $Y_0$  e  $\varphi$  são dois parâmetros que definem o elemento, independentes da frequência mas, normalmente, dependentes da temperatura. Note-se que dependendo do valor do parâmetro  $\varphi$ , pertencente ao intervalo  $[0, 1]$ , se pode obter um condensador ou uma resistência ideais, com  $\varphi = 1$  e  $\varphi = 0$ , respetivamente [65].

Um dos problemas do CPE é o facto de não devolver uma capacidade, já que o parâmetro  $Y_0$  apenas terá dimensão de capacidade quando  $\varphi = 1$ . Hsu e Mansfeld derivaram uma expressão para estimar a capacidade a partir do parâmetro  $Y_0$  obtido através do ajuste, dada por

$$C = Y_0 (\omega_{\text{máx}})^{\varphi-1}, \quad (2.9)$$

em que  $\omega_{\text{máx}}$  representa a frequência angular para a qual ocorre o máximo de  $Z''$  [66].

Uma combinação comum que utiliza o CPE é o circuito ZARC, representado no circuito B da figura 2.3a em série com uma resistência  $R_s$ , que consiste num CPE em paralelo com uma resistência. A impedância do circuito ZARC é facilmente obtida a partir da expressão (2.8) em combinação com a resistência em paralelo  $R_p$  e é dada por

$$Z_{ZARC} = \frac{R_p}{1 + (j\omega\tau)^\varphi}, \quad (2.10)$$

com  $R_p$  de acordo com o definido na figura 2.3a e com  $\tau = (Y_0 R_p)^{1/\varphi}$ .

Um circuito mais geral inclui uma resistência  $R_s$  em série com o circuito ZARC, como se ilustra na figura 2.3a. Este circuito apresenta uma impedância dada por

$$Z_{eq} = R_s + \frac{R_p}{1 + (j\omega\tau)^\varphi}, \quad (2.11)$$

cuja resposta em frequência está representada no gráfico da figura 2.3b. Este gráfico 3D é útil na visualização da variação das duas componentes da impedância com a frequência e da interdependência entre as mesmas. O diagrama de Nyquist  $-Z''$  vs.  $Z'$  apresenta um arco

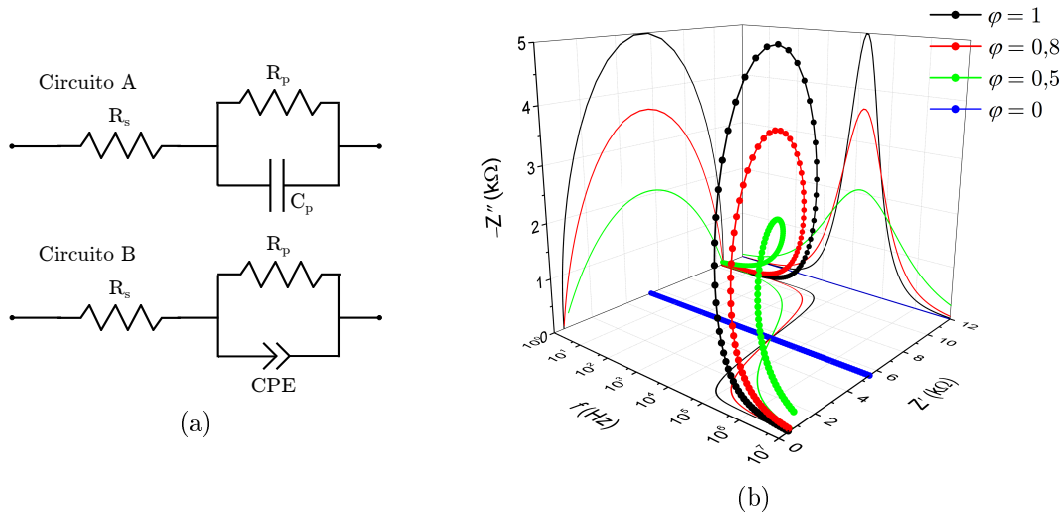


Figura 2.3: (a) Esquemas de dois circuitos equivalentes: circuito A com um condensador e circuito B com um CPE, ambos em paralelo com uma resistência  $R_p$ . Os circuitos contêm ainda uma resistência em série  $R_s$ . (b) Gráfico 3D com a resposta em frequência da impedância do circuito B, apresentado em (a), na gama de 1 Hz a 10 MHz. Foram utilizados os parâmetros  $R_s = 500 \Omega$ ,  $R_p = 10 \text{ k}\Omega$ ,  $\tau = 10^{-5} \text{ s}$  e  $\varphi = \{1; 0,8; 0,5; 0\}$ .

de circunferência com o centro deslocado do eixo de  $Z'$ . Este deslocamento é definido por  $\varphi$  e é tanto maior quanto mais  $\varphi$  se afastar da unidade, como se pode observar. Quando  $\varphi = 1$  obtém-se um condensador ideal e uma semicircunferência perfeita e quando  $\varphi = 0$  a impedância é puramente real. Para frequências elevadas, as curvas do diagrama de Nyquist convergem para o valor da resistência  $R_s$ , já que a condutividade AC através do condensador se torna muito grande (quase um curto-circuito).

Em situações mais simples, um circuito semelhante ao circuito da figura 2.3a mas com a substituição do CPE por um condensador ideal de capacidade  $C_p$  tem uma impedância dada por

$$Z_{RC} = R_s + \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_p} \quad (2.12)$$

e apresenta uma semicircunferência perfeita no diagrama de Nyquist, com o seu centro localizado no eixo de  $Z'$ .

### 2.3.4 Equipamento e método utilizado

Na realização das experiências de espectroscopia de impedância utilizou-se um método baseado no método de deteção sensível à fase. O esquema da montagem experimental utilizada está representado na figura 2.4.

O amplificador *lock-in* utilizado foi o modelo HF2LI da Zurich Instruments, com o amplificador de transimpedância HF2TA. Este pré-amplificador converte a corrente em tensão, com um ganho  $G$  que pode ser variado de 100 V/A a 100 MV/A com incremento de uma década e cujas especificações indicam a possibilidade de medição até 50 MHz de impedâncias compreendidas entre  $1 \mu\Omega$  e  $100 \text{ M}\Omega$  [67]. No entanto, testes de calibração efetuados com resistências e condensadores de valor conhecido indicaram o intervalo de 10 Hz a 1 MHz como a gama de

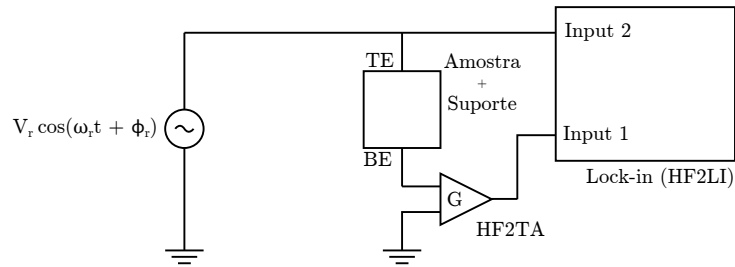


Figura 2.4: Esquema do circuito implementado para as experiências de espectroscopia de impedância.

utilização confiável do sistema de medição, incluindo os cabos coaxiais que permitem a ligação elétrica da amostra ao aparelho de medida.

Como gerador de funções utilizou-se o próprio *lock-in*, que fornece um sinal com amplitude mínima de 10 mV e máxima de 10 V, com incremento mínimo de 10 mV, na gama de frequências desde DC até 50 MHz [67]. Mediu-se com um sinal de 100 mV de amplitude e sem componente DC. Desta forma obteve-se um compromisso, tendo em conta as limitações do sistema utilizado e a necessidade de não perturbar o estado resistivo das amostras.

## 2.4 Medições em função da temperatura

As medições em função da temperatura foram efetuadas num crióstato de fluxo de hélio ESR900 da Oxford Instruments. Utilizou-se um fluxo de hélio para medir numa gama de temperaturas desde 6 K até à temperatura ambiente.

## Capítulo 3

# Resultados experimentais e discussão

### 3.1 Óxido de silício ( $\text{SiO}_x$ )

#### 3.1.1 Eletroformação

A eletroformação foi conseguida com ambas as polaridades da tensão como se pode observar na figura 3.1 para as amostras do conjunto 2, mas observam-se diferenças entre as duas situações. Com tensões positivas, o processo é gradual, e a corrente obtida corresponde à corrente depois medida no estado HRS, como se pode ver na figura 3.1a. Com tensões negativas, a eletroformação ocorre mais rapidamente e para o estado LRS (figura 3.1b). Após a eletroformação, o comportamento das amostras é igual, independentemente da polaridade utilizada neste processo inicial. Os valores de tensão para os quais foi possível obter eletroformação não são muito diferentes dos valores, em módulo, das tensões que permitem as transições SET e RESET.

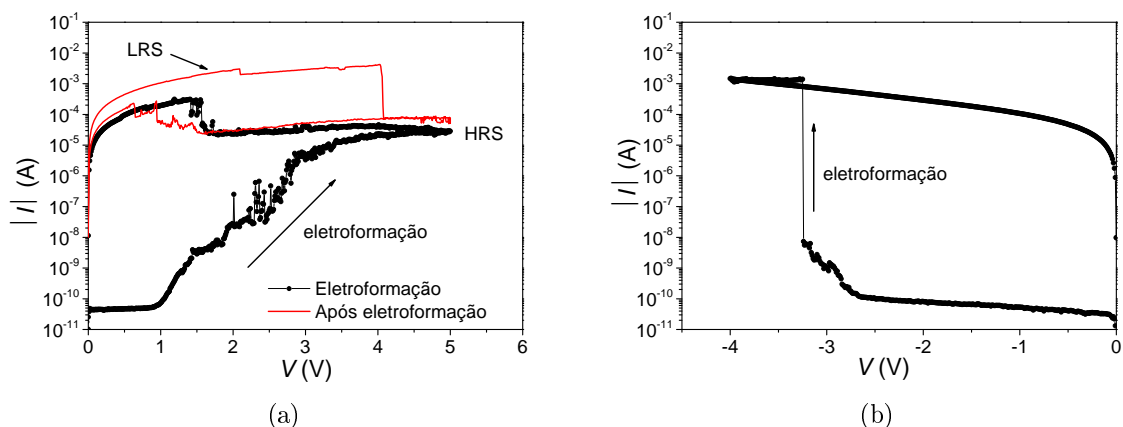


Figura 3.1: Características corrente-tensão ( $I - V$ ) medidas numa amostra com  $\text{SiO}_x$  do conjunto 2 (sem camada de Ti), em que se representa o módulo da corrente em escala logarítmica, que evidenciam a eletroformação induzida, a  $T = 300$  K, com um varrimento de tensão no regime contínuo com: (a) polaridade positiva (b) polaridade negativa.



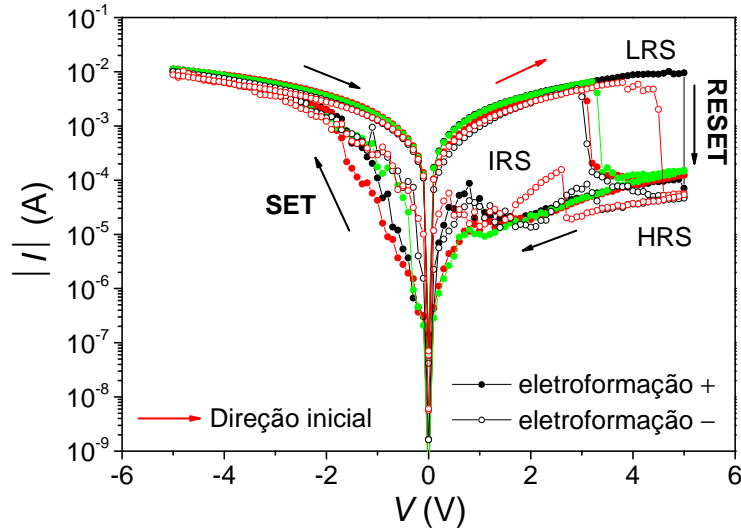


Figura 3.2: Características  $I - V$  típicas obtidas a  $T = 300$  K na amostra com  $\text{SiO}_x$  (conjunto 2) após a eletroformação no regime de medição contínuo com polaridade positiva da figura 3.1a (símbolos a cheio) e com a polaridade negativa da figura 3.1b (símbolos sem preenchimento). A seta vermelha indica a direção inicial do ciclo de medição.

### 3.1.2 Características $I - V$

Após a eletroformação inicial observa-se RS com aspecto bipolar, pouco simétrico, com a operação RESET a ocorrer com polaridade positiva e a operação SET a ocorrer com polaridade negativa, como se pode observar na figura 3.2. Encontram-se representadas as características  $I - V$  obtidas após os processos de eletroformação representados na figura 3.1, com as duas polaridades, não sendo visíveis diferenças significativas entre as mesmas. Então, a polaridade a que se dá a eletroformação não influencia o RS subsequente. Observa-se uma transição para um estado intermédio (IRS) que ocorre com a polaridade positiva no sentido descendente, à semelhança do que é observado na figura 3.1a. Após a medição de alguns ciclos, o RS torna-se mais uniforme, e o estado IRS tende a aproximar-se do estado HRS. A operação RESET é mais abrupta que a operação SET, que é mais gradual e apresenta uma maior variabilidade na tensão que a desencadeia. A razão entre a corrente no estado LRS e a corrente no estado HRS, correspondente à tensão de 1 V, é maior que 100.

A forma das características  $I - V$  obtidas é dependente do regime de medição. Comparando os gráficos apresentados na figura 3.3, percebe-se que a tensão que desencadeia a operação SET é de menor magnitude no regime contínuo do que no regime pulsado com pulsos de  $500 \mu\text{s}$ . Com o aumento da duração dos pulsos, o comportamento vai-se aproximando do observado no regime contínuo. Esta dependência do tempo de aplicação da tensão pode indicar que o processo SET depende do transporte de carga ou do calor gerado por efeito de Joule e não da magnitude da tensão para ocorrer. A variabilidade da resistência no estado LRS é também menor com o varrimento de tensão no regime contínuo. A obtenção de um estado LRS com a característica  $I - V$  linear é mais comum no regime contínuo, com a ocorrência mais frequente de LRS não linear no regime pulsado. Observou-se ainda uma tendência para a tensão da operação RESET depender da resistência no estado LRS, com  $V_{\text{RESET}}$  menor quando este

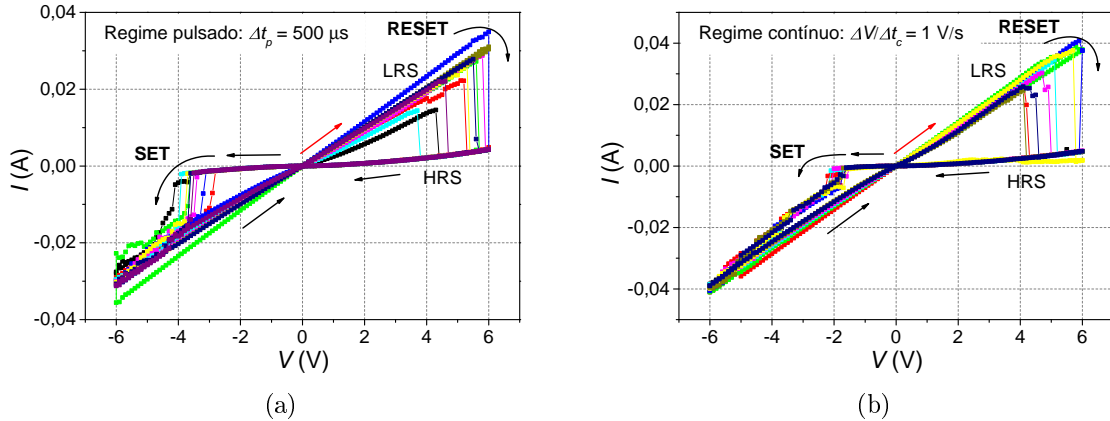


Figura 3.3: Características  $I - V$  obtidas a  $T = 300$  K numa amostra de  $\text{SiO}_x$  do conjunto 1 com medição (a) no regime pulsado com  $\Delta t_p = 500 \mu\text{s}$  (b) regime contínuo com  $\Delta V/\Delta t_c = 1$  V/s evidenciando algumas diferenças.

apresenta uma característica não linear. Isto poderá explicar a maior variabilidade de  $V_{\text{RESET}}$  relativamente a  $V_{\text{SET}}$ .

Comparando a corrente no estado LRS nos gráficos das figuras 3.2 e 3.3, observa-se uma diferença. Esta diferença provém da estrutura do elétrodo da base das amostras. A existência da camada de Ti nas amostras do conjunto 1 reduz a resistência deste elétrodo, que é cerca de uma ordem de grandeza menor do que a resistência do elétrodo com apenas a camada de TiN.

Medições nos eléttodos de menor área mostram RS igual ao obtido nas amostras de maior área, como se pode observar na figura 3.4a. O processo de eletroformação ocorreu a cerca de  $-2$  V, um valor inferior, em módulo, ao necessário para o elétrodo de maior área, de cerca de  $-3,3$  V (figura 3.1b). Algumas características  $I - V$  mostram um estado HRS com resistência semelhante ao estado virgem (antes da eletroformação) e observa-se também a existência de estados IRS.

Na figura 3.4b apresentam-se as características  $I - V$  obtidas nos contactos cobertos pela máscara de  $\text{SiO}_2$ . Após eletroformação, o RS obtido é de baixa qualidade, com os estados LRS e HRS a exibirem uma resistência muito semelhante. A máscara de  $\text{SiO}_2$  funciona como uma barreira à difusão do  $\text{O}_2$ , logo este resultado indica que a exposição ao  $\text{O}_2$  é importante para a obtenção de RS nestas estruturas. Para além disso, conclui-se que a difusão de  $\text{O}_2$  ocorre numa região junto ao elétrodo de Au do topo, provavelmente na periferia do mesmo.

O RS é observável à temperatura de 9 K, como demonstrado na figura 3.5a com uma característica  $I - V$  que exhibe a transição LRS→HRS. O mecanismo de RS tem então de ser compatível com esta temperatura. Na figura 3.5b apresentam-se duas características  $I - V$  obtidas a temperaturas diferentes, uma à temperatura ambiente (295 K) e outra a 12 K, ambas medidas no regime pulsado com  $\Delta t_p = 500 \mu\text{s}$ . A temperatura parece ter um efeito na transição SET, já que a 12 K esta ocorre com uma tensão de magnitude superior e é mais demarcada que nas características obtidas à temperatura ambiente, onde a transição é mais gradual (mais degraus).

Efetuarão-se alguns cálculos, com os dados da figura 3.5b, para determinar aproximadamente a carga transportada e a energia libertada na forma de calor devido ao efeito de Joule

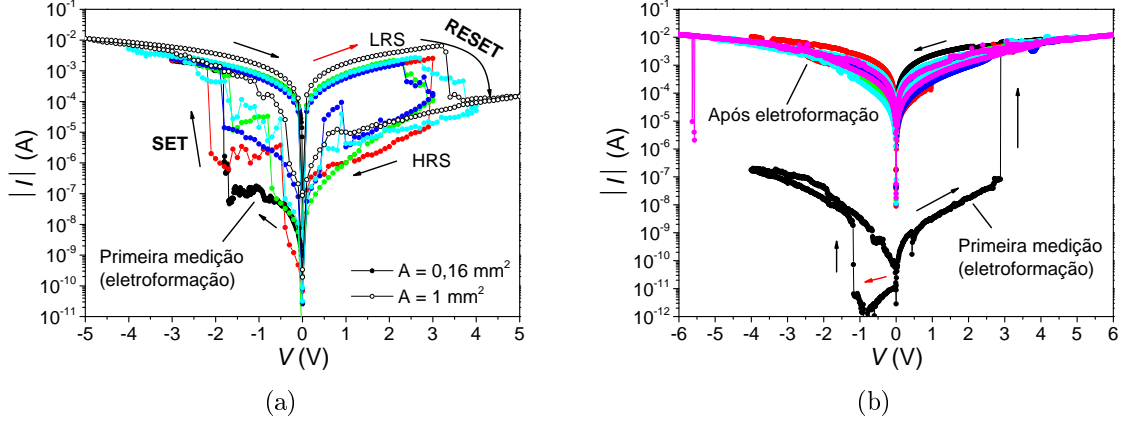


Figura 3.4: (a) Características  $I - V$  obtidas a  $T = 300$  K e no regime contínuo para uma amostra com  $\text{SiO}_x$  (conjunto 2) num dos contactos de menor área, qualitativamente semelhantes às observadas para os contactos de maior área. (b) Características  $I - V$ , medidas nas mesmas condições, obtidas nas amostras com a máscara de  $\text{SiO}_2$ , evidenciando um RS de baixa qualidade, ou seja, com uma razão entre a corrente no estado LRS e a corrente no estado HRS de valor baixo, relativamente à conseguida em (a).

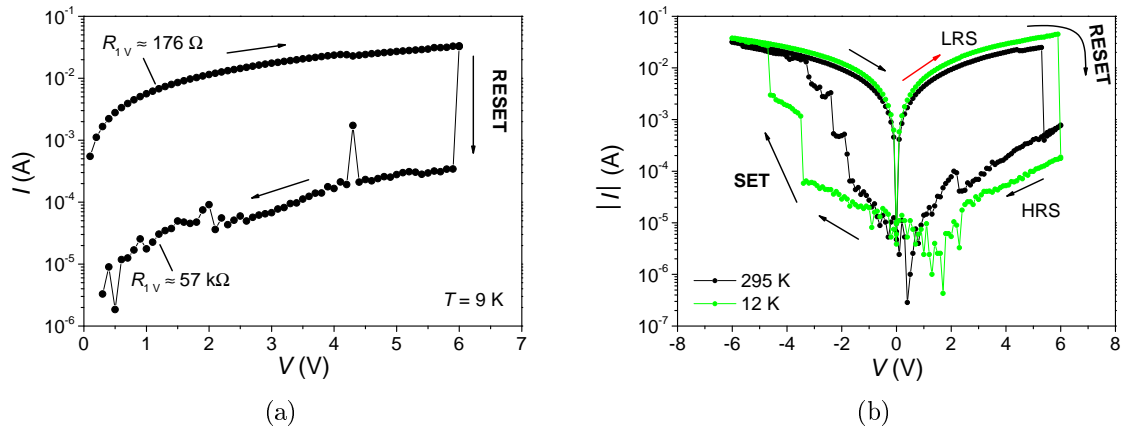


Figura 3.5: (a) Característica  $I - V$  da amostra de  $\text{SiO}_x$  (conjunto 1) medida à temperatura de 9 K onde se observa a operação RESET. (b) Características  $I - V$  obtidas à temperatura ambiente e a 12 K. Estas características foram medidas no regime pulsado, com  $\Delta t_p = 500 \mu\text{s}$ .

durante a operação de SET para as duas diferentes temperaturas. Usaram-se os valores de corrente e tensão do quadrante onde se dá a operação de SET, ou seja, quando  $I < 0$  e  $V < 0$ .

A energia foi calculada através da potência dissipada por efeito de Joule, dada por  $P = VI$ , e da largura temporal dos pulsos de tensão utilizados, neste caso  $\Delta t_p = 500 \mu\text{s}$ . Consideraram-se os valores de  $V$  e de  $I$  constantes ao longo da aplicação de cada pulso. A energia  $E_Q$  é então dada por:

$$E_Q = \sum_i V_i I_i \Delta t_p, \quad (3.1)$$

em que  $i$  representa um ponto experimental, e  $V_i$  e  $I_i$  a tensão e corrente correspondentes.

Para o cálculo da carga total transportada considerou-se novamente a corrente medida constante ao longo do tempo de aplicação dos pulsos, sendo por isso a carga total  $Q$  dada por:

$$Q = \sum_i I_i \Delta t_p. \quad (3.2)$$

Considerando os valores de corrente e tensão até se obter o estado LRS definitivo, ou seja, até ao último salto de corrente observado no gráfico para cada uma das temperaturas, a energia libertada por efeito de Joule é semelhante para as duas temperaturas, com cerca de 51 J para a medição efetuada a 12 K e cerca de 55 J para a medição à temperatura de 295 K. Quanto à carga transportada durante o processo, calculada nas mesmas condições, obteve-se aproximadamente 13 C a 12 K e 20 C a 295 K. No entanto, considerando apenas os valores de corrente e tensão até se atingir o primeiro salto de corrente, os valores são já diferentes. A energia libertada a 12 K foi de cerca de 1,2 J enquanto que a 295 K se libertaram 0,3 J. Em termos de carga transportada, a 12 K foi de 0,54 C e a 295 K foi de 0,24 C. Com estes resultados, percebe-se que o calor de Joule libertado até se obter o estado LRS final é semelhante para as duas temperaturas, mas que, no entanto, a primeira transição intermédia a 12 K só é conseguida com mais calor libertado, quatro vezes superior à necessária a 295 K. Isto pode indicar que o calor de Joule tem um papel importante na operação SET, uma característica do RS unipolar.

## Mecanismos de condução

Na tentativa de obter mais informação relativamente aos mecanismos que regem o RS nas estruturas com  $\text{SiO}_x$ , tentou-se ajustar as características  $I - V$  dos estados LRS e HRS aos mecanismos de condução enunciados na tabela 1.2. Esta tarefa revelou-se difícil, pois assim como se verifica alguma variabilidade nas características  $I - V$  para cada amostra, também se observa uma variabilidade no que diz respeito aos possíveis mecanismos de condução envolvidos nas mesmas.

Nas amostras do conjunto 1, como já foi mencionado, observa-se uma dependência linear da corrente com a tensão no estado LRS para algumas características  $I - V$  medidas, principalmente no regime contínuo. Esta dependência linear evidencia um comportamento óhmico. Nestas amostras, quando não se observa uma dependência claramente linear, observa-se uma dependência não linear, mas que não é ajustada pelos mecanismos testados. Esta não linearidade é, no entanto, menos evidente que nas amostras do conjunto 2. Nestas também não se observa um bom ajuste aos mecanismos testados.

No estado HRS, por outro lado, consegue-se obter alguma correspondência dos dados experimentais com alguns dos mecanismos apresentados. No gráfico da figura 3.6a estão representados dados relativos a um estado HRS de uma amostra do conjunto 1. É visível

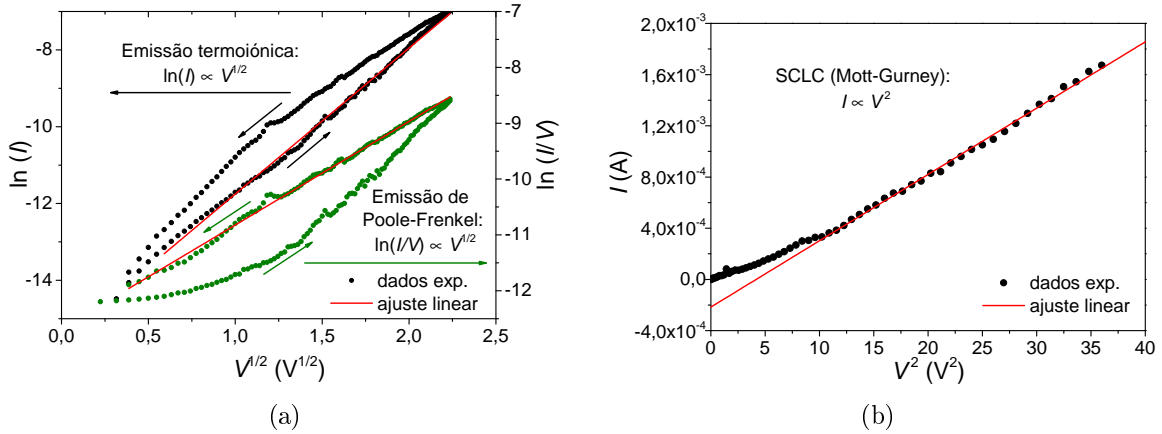


Figura 3.6: Ajustes de características  $I - V$  medidas, no regime contínuo a 300 K, numa amostra com  $\text{SiO}_x$  (conjunto 1) no estado HRS: (a) Ajuste diferente para a subida (emissão de Poole-Frenkel) e para a descida (emissão termoiónica) da tensão. (b) Outro ajuste diferente, para uma característica  $I - V$  diferente da apresentada em (a) medida na mesma amostra. Neste caso, os dados são bem ajustados pelo mecanismo de SCLC (lei de Mott-Gurney).

pelo gráfico que o comportamento da corrente medida é diferente na subida e na descida do varrimento de tensão aplicado. Na subida, os dados revelam um comportamento típico da emissão termoiónica, enquanto que na descida, revelam um comportamento característico de um processo de emissão de Poole-Frenkel. Este comportamento não se verifica sempre, como se pode ver na figura 3.6b, relativa a outra característica  $I - V$ , onde a dependência da corrente na tensão é melhor descrita pelo mecanismo de SCLC de Mott-Gurney.

Para além disto, os processos de condução poderão ainda estar mascarados devido a efeitos interfaciais nas regiões de contacto do filme de  $\text{SiO}_x$  com os materiais que servem como elétrodos.

### 3.1.3 Espectroscopia de impedância

Mediu-se a espectroscopia de impedância em três estados distintos das amostras de  $\text{SiO}_x$ : no estado virgem (antes da eletroformação), no estado LRS e no estado HRS. Em todos estes estados, os espectros de impedância são bem ajustados aos circuitos equivalentes simples da figura 2.3a. As diferenças entre os estados refletem-se na magnitude dos valores da impedância e conseqüentemente nos parâmetros obtidos pelos ajustes, através dos quais serão discutidos os resultados. Embora a variabilidade da resistência dos vários estados inerente ao RS observado e as diferenças entre as amostras levem a uma variação da magnitude dos valores nos espectros de impedância, o comportamento observado é constante.

Na figura 3.7 apresentam-se os espectros de impedância observados nas amostras de  $\text{SiO}_x$ , neste caso medidos numa amostra do conjunto 2, sem máscara de  $\text{SiO}_2$ , e num elétrodo de menor área. O comportamento nas restantes amostras é idêntico, variando a posição em frequência do máximo de  $Z''$  e a magnitude dos valores da impedância.

Os parâmetros resultantes dos ajustes aos dados através do método CNLS, com ponderação proporcional, estão dispostos na tabela 3.1. Para o estado virgem e para o estado HRS, o circuito A ajusta bem os dados experimentais. Para o estado LRS, o melhor ajuste é

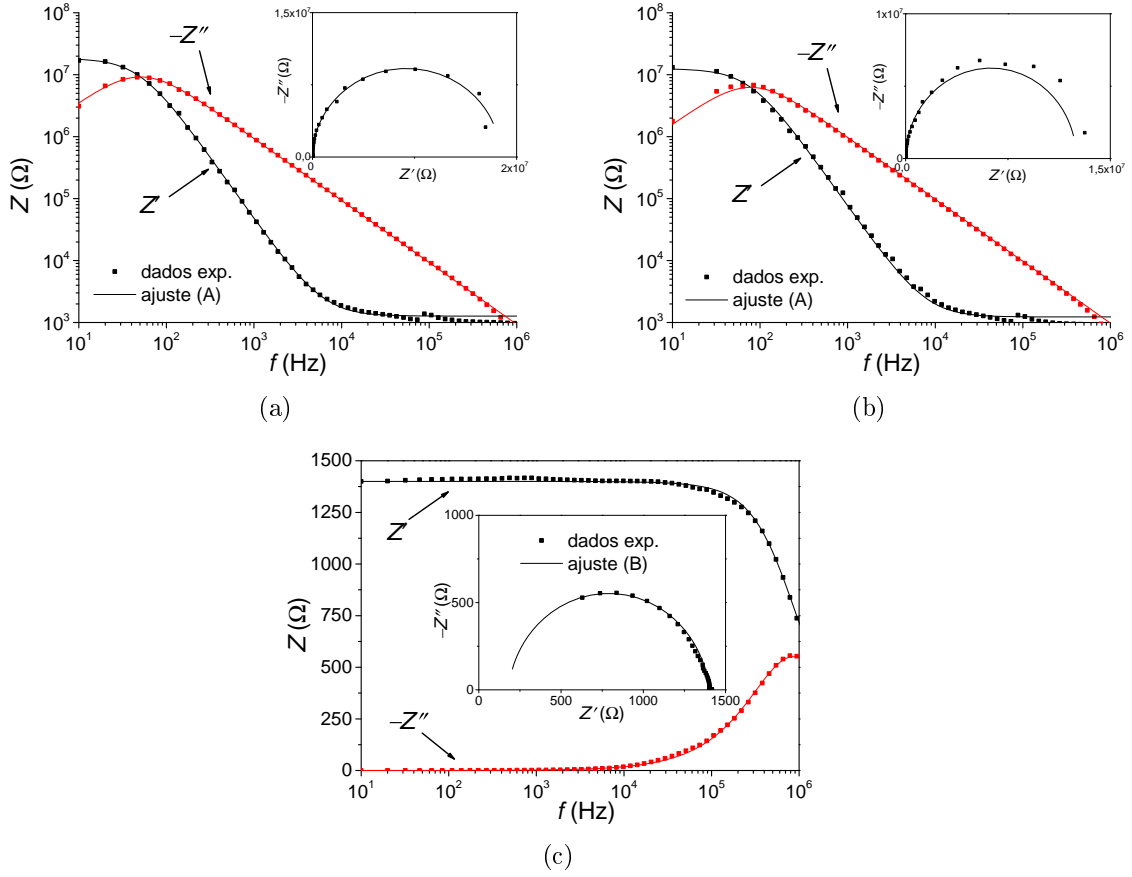


Figura 3.7: Espectros de impedância típicos das amostras de  $\text{SiO}_x$ , medidos à temperatura ambiente e com um sinal de referência de 100 mV de amplitude, e respectivos ajustes com o método CNLS. Os resultados dizem respeito a uma amostra do conjunto 2, num elétrodo de menor área. Em cada gráfico incluiu-se ainda o respetivo diagrama de Nyquist. (a) Antes da eletroformação. (b) No estado HRS. (c) No estado LRS.

Tabela 3.1: Parâmetros obtidos através do ajuste com o método CNLS aos dados experimentais dos espectros de impedância de uma amostra com  $\text{SiO}_x$  (conjunto 2) medidos num elétrodo de menor área apresentados na figura 3.7.

| Parâmetros A        | virgem          | HRS             | Parâmetros B            | LRS               |
|---------------------|-----------------|-----------------|-------------------------|-------------------|
| $R_s$ (k $\Omega$ ) | $1,27 \pm 0,01$ | $1,23 \pm 0,03$ | $R_s$ ( $10^2 \Omega$ ) | $1,8 \pm 0,5$     |
| $R_p$ (M $\Omega$ ) | $18,4 \pm 0,2$  | $12,5 \pm 0,3$  | $R_p$ (k $\Omega$ )     | $1,22 \pm 0,04$   |
| $C_p$ (pF)          | $170,6 \pm 0,9$ | $163 \pm 2$     | $\tau$ ( $10^{-7}$ s)   | $1,83 \pm 0,09$   |
|                     |                 |                 | $\varphi$               | $0,937 \pm 0,004$ |
|                     |                 |                 | $C$ (nF)                | $0,15 \pm 0,01$   |

Tabela 3.2: Parâmetros obtidos através do ajuste com o método CNLS a dados experimentais de espectros de impedância de uma amostra com  $\text{SiO}_x$  (conjunto 2) medidos num elétrodo de maior área, nas mesmas condições que os espectros da figura 3.7.

| Parâmetros         | HRS                              | LRS                            |
|--------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| $R_s$ ( $\Omega$ ) | $(3,9 \pm 0,1) \times 10^2$      | $108 \pm 6$                    |
| $R_p$ ( $\Omega$ ) | $(2,45 \pm 0,04) \times 10^6$    | $633 \pm 6$                    |
| $\tau$ (s)         | $(2,39 \pm 0,04) \times 10^{-3}$ | $(5,5 \pm 0,1) \times 10^{-7}$ |
| $\varphi$          | $0,9986 \pm 0,0006$              | $0,913 \pm 0,002$              |
| $C$ (nF)           | $0,98 \pm 0,02$                  | $0,87 \pm 0,02$                |

conseguido com o circuito B, embora o parâmetro  $\varphi$  não seja muito diferente de 1. Para comparar as capacidades, obteve-se a capacidade  $C$  para o estado LRS a partir da expressão (2.9) e de um método numérico para determinar  $\omega_{\text{máx}}$ . Analisando os resultados dos ajustes, percebe-se que o parâmetro diferenciador de cada estado é a resistência  $R_p$ , já que a capacidade em paralelo  $C_p$  não varia significativamente entre os três estados, embora seja ligeiramente menor no estado LRS. Esta resistência é maior antes da eletroformação (estado virgem), decresce ligeiramente na transição para o estado HRS e é cerca de três ordens de grandeza inferior no estado LRS.

Obtêm-se espectros qualitativamente semelhantes medindo nos elérodos de maior área, embora a capacidade  $C$  aumente, como se conclui pelos parâmetros dos ajustes expostos na tabela 3.2. Esta variação deve-se ao aumento da área do contacto, à semelhança do que sucederia num condensador de placas paralelas, onde  $C \propto A$ . É de notar que o valor da resistência  $R_p$  calculado para o elétrodo de maior área é cerca de duas vezes inferior ao valor obtido com o elétrodo de área menor. No entanto, são obtidos valores de  $R_p$  próximos para as duas áreas diferentes dos elérodos noutras medições (resultados não apresentados), com  $R_p \simeq 1 \text{ k}\Omega$ . A diferença obtida pode dever-se ao carácter estocástico normalmente inerente ao fenómeno memristivo [20]. Mais uma vez, o parâmetro  $\varphi$  afasta-se mais da unidade para o circuito que ajusta o estado LRS. No estado HRS, o CPE pode ser trocado por um condensador ideal, como foi feito para os ajustes da figura 3.7.

Na literatura encontram-se estudos semelhantes que medem a espectroscopia de impedância em amostras baseadas em  $\text{NiO}$  e  $\text{MnO}_x$  que exibem RS unipolar e bipolar, respetivamente [68, 69]. Os modelos apresentados baseiam-se na criação de um filamento condutor, e os espectros de impedância são ajustados a um circuito composto por uma resistência em série com uma bobina, um circuito que modela um fio elétrico. A componente imaginária da impedância é positiva, ao contrário do observado neste trabalho. Esta diferença poderá dever-se à utilização de óxidos de metais de transição nas estruturas, com a criação de filamentos metálicos.

### Dependência com a temperatura

Mediu-se a dependência dos espectros de impedância da amostra de  $\text{SiO}_x$  com a temperatura nas amostras do conjunto 1. É também observável, comparando os espectros das figuras 3.7 e 3.8 (à temperatura ambiente), a menor resistência nos estados LRS e HRS nestas amostras, comparativamente às amostras do conjunto 2.

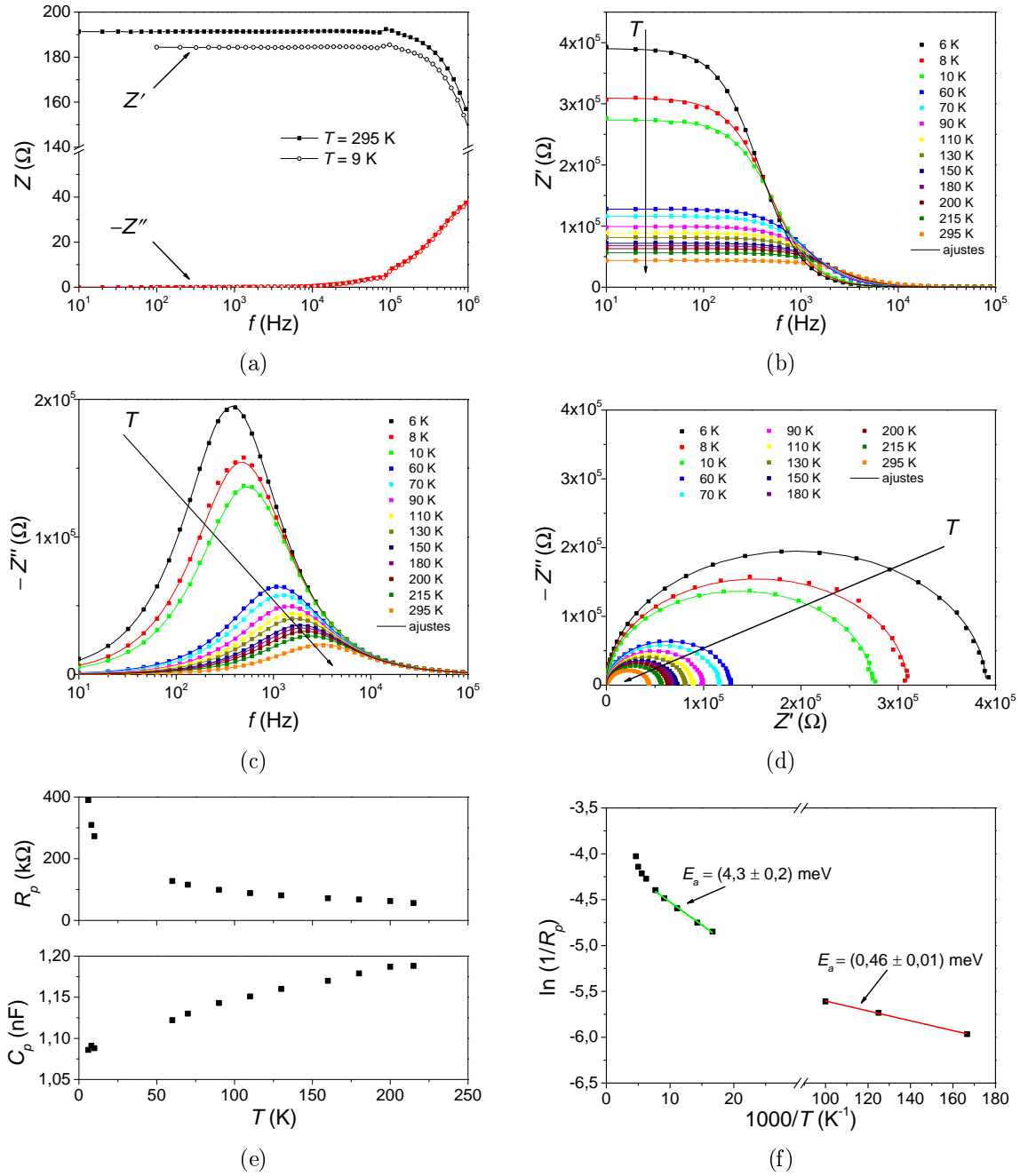


Figura 3.8: Efeito da temperatura na impedância das amostras com SiO<sub>x</sub>: (a) Espectros de impedância do estado LRS para  $T = 295$  K e  $T = 9$  K (b) Componente real da impedância do estado HRS em função da frequência para várias temperaturas (c) Componente imaginária da impedância do estado HRS em função da frequência para várias temperaturas (d) Gráfico de Nyquist para o estado HRS em função da temperatura (e) Parâmetros  $R_p$  e  $C_p$ , resultantes do ajuste ao circuito A efetuado aos espectros de impedância, em função da temperatura (f) Logaritmo de  $R_p$  em função do inverso da temperatura, com a determinação de diferentes energias de ativação. Os espectros de impedância foram medidos com um sinal de referência de 100 mV de amplitude.



Os espectros de impedância do estado LRS apresentam uma dependência fraca com a temperatura, com a componente real da impedância a diminuir cerca de 4% com a diminuição da temperatura de 295 K (temperatura ambiente) para 9 K. Na figura 3.8a apresentam-se os espectros de impedância para o estado LRS à temperatura ambiente e à temperatura de 9 K. Observa-se uma constância do valor da componente real da impedância até frequências da ordem da centena de kHz, valor correspondente à condutividade DC. Acima dos 100 kHz a condutividade AC começa a evidenciar-se. Isto acontece devido ao baixo valor da resistência medido, cerca de 190  $\Omega$ . Esta variação indica que a resistência da amostra no estado LRS diminui com a diminuição da temperatura, evidenciando um comportamento tipicamente metálico.

O comportamento difere, no entanto, para o estado HRS. Como se pode observar nas figuras 3.8b-3.8d, a magnitude de ambas as componentes da impedância diminui com o aumento da temperatura. Observa-se também o desvio do máximo de  $Z''$  para maiores frequências com o aumento da temperatura. Estes resultados foram ajustados ao circuito A, já que se obteve um bom ajuste com este circuito. A variação da impedância com a temperatura reflete-se na variação dos parâmetros do ajuste, observando-se uma diminuição da resistência  $R_p$  com o aumento da temperatura, enquanto que a capacidade  $C_p$  varia pouco, como se evidencia na figura 3.8e. A capacidade aumentou de  $(1,086 \pm 0,006)$  nF à temperatura de 6 K para  $(1,188 \pm 0,007)$  nF a 215 K, o que corresponde a um aumento de sensivelmente 9%. O comportamento observado para a resistência  $R_p$  é típico de isoladores e semicondutores, com a resistência a diminuir com o aumento da temperatura, devido à ativação térmica de portadores de carga. Esta ativação térmica pode ser descrita pela equação

$$\frac{1}{R_p} = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (3.3)$$

onde  $E_a$  corresponde à energia de ativação. As energias de ativação podem então ser obtidas através de um ajuste linear num gráfico de  $\ln(1/R_p)$  vs.  $1/T$ , como se mostra no gráfico da figura 3.8f, onde estão também representadas as energias calculadas. Distinguem-se várias regiões com energias de ativação diferentes, tendo-se realçado as duas mais evidentes. O intervalo de temperaturas entre os 10 e os 60 K forneceria mais informação relativamente à dependência da impedância com a temperatura, no entanto, não foi possível medir neste intervalo.

### 3.1.4 Discussão de um possível modelo físico

O processo de eletroformação é necessário para a obtenção de RS nas amostras de  $\text{SiO}_x$  estudadas. Na literatura refere-se que este processo pode permitir um aumento da concentração de lacunas de oxigénio no óxido através da quebra de ligações Si-O e do movimento dos iões de oxigénio induzido pelo campo elétrico aplicado [30, 36, 40]. A polaridade da tensão aplicada para conseguir eletroformação define o estado obtido posteriormente, facto já reportado para estruturas com  $\text{TiO}_2$  que exibem RS bipolar (do tipo VCM), mas que também podem exibir RS unipolar [70]. Esta dependência da polaridade concorda com o movimento dos iões de oxigénio. Independentemente da polaridade, algum processo é desencadeado pela aplicação desta tensão, que permite a obtenção de um campo elétrico de cerca de 100 MV/m, assumindo um cálculo simplista em que toda a tensão aplicada cai aos terminais do óxido. A eletroformação não depende da exposição do eletrodo de Au à atmosfera, já que foi possível induzi-la com a máscara de  $\text{SiO}_2$  a cobrir o eletrodo, por isso o processo de iniciação ocorre no óxido.

O mecanismo ECM não é o responsável pelo RS obtido, pois este necessitaria da utilização de um eletrodo ativo ou de um filme de  $\text{SiO}_x$  dopado, como foi descrito na secção 1.2.5. Na estrutura utilizada, os eletrodos de Au e TiN não são eletroquimicamente ativos, e não se dopou intencionalmente o filme de  $\text{SiO}_x$  na sua deposição, logo não será expectável a criação de um filamento de um dopante metálico no óxido que explique o RS. Então, no caso de se verificar um modelo filamentar, o filamento deverá ser composto por Si.

Observou-se a dependência da operação SET com o tempo de aplicação da tensão, com a necessidade de aplicar uma tensão  $V_{\text{SET}}$  de módulo superior para tempos de aplicação da tensão inferiores (como por exemplo, com pulsos de  $\Delta t_p = 500 \mu\text{s}$ ). Isto pode indicar que a transição de HRS→LRS se deve a um processo de transporte de carga, possivelmente iões de oxigénio, ou a um efeito térmico, como o responsável por RS unipolar. A relação entre o tempo dos pulsos e a tensão necessária para induzir esta transição é reportada para amostras que exibem RS baseado nos mecanismos ECM, TCM e VCM, constituindo o "dilema tensão-tempo"[17, 71]. Observa-se normalmente uma não-linearidade acentuada na cinética do RS, com o mesmo comportamento observado nas amostras de  $\text{SiO}_x$ , ou seja, uma necessidade de aplicar  $V_{\text{SET}}$  maior para menores tempos de aplicação da tensão. Para o RS baseado no mecanismo VCM em óxidos, esta não-linearidade é atribuída a um aumento local da temperatura, que induz um aumento da mobilidade das lacunas de oxigénio [71]. A operação SET depende também da temperatura a que está a estrutura, já que a 12 K se observa que  $V_{\text{SET}}$  tem um módulo superior ao registado à temperatura ambiente. Isto sucede porque a mobilidade iónica dos iões de oxigénio no  $\text{SiO}_x$  é inferior a baixa temperatura, considerando a descrição de Mott e Gurney, em que a mobilidade iónica depende exponencialmente da temperatura:  $\mu(T) \propto \exp(-E_{a,\mu}/k_B T)$ , sendo  $E_{a,\mu}$  a energia de ativação das lacunas de oxigénio [52, 72]. Este resultado pode indicar a importância da migração assistida pelo campo elétrico destas espécies no RS obtido. Ressalva-se, no entanto, o facto de se ter medido poucas características  $I-V$  a baixa temperatura, o que aliado à variabilidade observada nas mesmas pode inviabilizar uma conclusão mais assertiva.

Como não se observou uma diferença significativa da resistência no estado LRS para as duas áreas do eletrodo de Au utilizadas, o mecanismo subjacente ao RS observado para estas amostras com  $\text{SiO}_x$  poderá ser de carácter filamentar. A transição RESET ocorre normalmente com um salto de corrente único, ou relativamente bem definido, e não gradualmente com vários degraus, por isso o mecanismo pode envolver a criação e disrupção de um filamento único. Após a operação SET, que ocorre com tensão de polaridade negativa, o filamento conecta eletricamente os dois eletrodos, permitindo assim a passagem de corrente com baixa resistência. A aplicação de tensão positiva induz a disrupção deste filamento. A variabilidade observada nos valores de corrente, para os dois estados obtidos após a eletroformação, ao longo dos vários ciclos de medição é observada para muitas estruturas MIM que exibem RS, e surge porque a criação e disrupção de filamentos condutores envolve processos estocásticos. A criação (e/ou restabelecimento) e disrupção de filamentos em locais diferentes, ao longo de vários ciclos de medição, resulta na distribuição de caminhos de percolação orientados aleatoriamente, que influenciam a condutividade no óxido nos vários estados [73].

A capacidade obtida nos ajustes efetuados aos espectros de impedância não varia muito entre os vários estados observados. Esta deve-se ao condensador constituído pelos eletrodos e pelo óxido, que serve de dielétrico, hipótese verificada com cálculos simples, utilizando o modelo do condensador de placas paralelas. Esta relativa constância do valor da capacidade é indicadora de um mecanismo filamentar. Se o mecanismo fosse de carácter homogéneo, por exemplo interfacial, seria de esperar uma variação mais acentuada no valor da capacidade.

Esta variação seria acompanhada por um circuito equivalente mais complexo que os circuitos A e B (figura 2.3a), possivelmente com mais um paralelo de uma resistência e uma capacidade em série com um dos circuitos referidos, de forma a modelar as várias camadas diferentes (por exemplo, a interface e o óxido restante) [74]. O filamento condutor deve ocupar uma pequena percentagem do volume do óxido, não interferindo com o condensador referido, e surge portanto em paralelo com a resistência oferecida pelo filamento, como nos circuitos considerados. A pequena diferença no valor da capacidade que se observa pode dever-se às alterações que ocorrem no óxido com o restabelecimento e disrupção do filamento condutor.

Como o RS depende da exposição do elétrodo de Au do topo à atmosfera, nomeadamente para a operação RESET, deverá ocorrer uma incorporação de oxigénio através do elétrodo ou na sua periferia. A necessidade de oxigénio é indicadora da ocorrência de reações de oxidação e redução nos processos de disrupção e restabelecimento dos filamentos, respetivamente. Esta necessidade é também reportada noutros estudos, nomeadamente para RS do tipo unipolar [36]. Encontram-se também casos na literatura em que se verifica a situação oposta, com o RS unipolar a ser conseguido apenas em vácuo [30, 37, 38]. A impossibilidade de obter um bom desempenho em ambientes com pouco oxigénio (por exemplo, em satélites de telecomunicações) constitui uma desvantagem na conceção de dispositivos, que estarão desta forma limitados na sua aplicabilidade.

Para além do elétrodo de Au, também o elétrodo de TiN pode desempenhar uma função importante na obtenção do RS nestas estruturas. O elétrodo de TiN tem a capacidade de atuar como um reservatório de oxigénio e assim permitir a modulação da concentração de lacunas de oxigénio no óxido com a aplicação de um campo elétrico e, conseqüentemente, a criação e disrupção de filamentos condutores [75]. Neste último artigo, o elétrodo de TiN é, de facto, destacado como o mais importante para a obtenção de RS, em detrimento do elétrodo de Pt. A interface  $\text{SiO}_x/\text{TiN}$  pode ainda ser mais complexa e envolver a presença de uma camada dielétrica adicional composta por oxinitreto de silício ( $\text{SiO}_x\text{N}_{1-x}$ ), como mostram estudos desta interface através de espectroscopia de efeito fotoelétrico de raios-X (XPS) [76]. Uma situação semelhante foi observada em estruturas  $\text{TiN}/\text{TiO}_2/\text{TiN}$ , com a formação de uma camada de oxinitreto de titânio ( $\text{TiO}_x\text{N}_{1-x}$ ) na interface  $\text{TiO}_2/\text{TiN}$  [77]. A camada de  $\text{TiO}_x\text{N}_{1-x}$  foi interpretada como uma barreira à passagem dos iões de oxigénio para o elétrodo de TiN, que mais uma vez funciona como um reservatório de oxigénio. Esta barreira, no entanto, permite a obtenção de RS nestas estruturas, embora diminua a corrente relativamente a amostras sem a mesma. A polaridade dos ciclos de RS apresentados por estas estruturas concorda com os resultados obtidos no âmbito desta dissertação (considerando a polaridade relativamente ao elétrodo de TiN).

Através das medições de espectroscopia de impedância em função da temperatura, observou-se uma dependência distinta da resistência nos dois estados, LRS e HRS, com a temperatura. A resistência no estado LRS tem uma dependência fraca na temperatura e é menor a baixa temperatura. A resistência no estado HRS diminui com o aumento da temperatura (de 6 K até à temperatura ambiente), evidenciando um comportamento típico de isoladores e semicondutores. A capacidade variou pouco com a temperatura. Foram obtidas várias energias de ativação, realçando-se as energias de 0,46 e 4,3 meV, nas regiões de baixa temperatura. Estas energias são demasiado baixas para representarem processos iónicos, sendo por isso atribuídas a processos eletrónicos.

Um modelo que explique os resultados obtidos nas amostras estudadas tem de ser compatível com a operação a baixas temperaturas, já que se observou RS a temperaturas de 9 e 12 K.

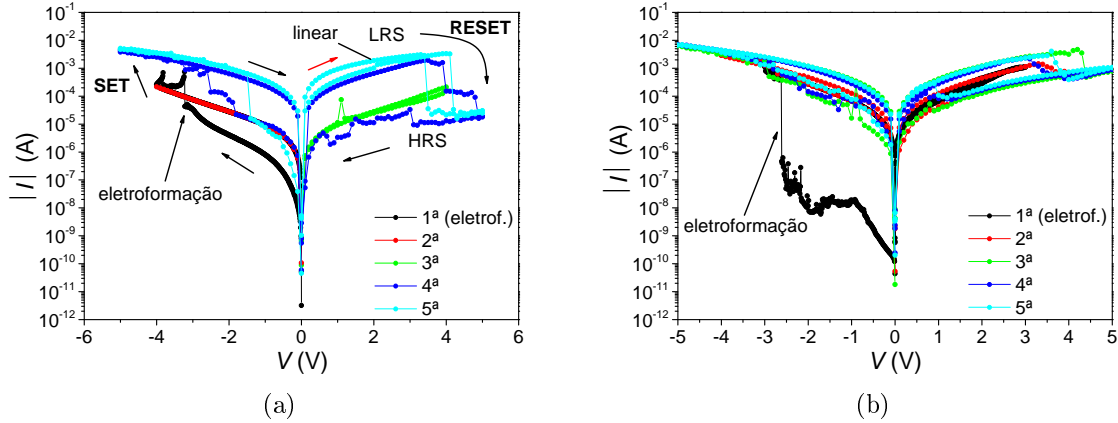


Figura 3.9: Característica  $I - V$  com a eletroformação para uma amostra com  $ZrO_2$  (preto) e algumas características  $I - V$  subsequentes evidenciando RS bipolar para amostras do conjunto 2 a  $T = 300$  K: (a) com máscara de  $SiO_2$  (b) sem máscara de  $SiO_2$ . As medições foram efetuadas no regime contínuo.

## 3.2 Óxido de zircônio ( $ZrO_2$ )

### 3.2.1 Eletroformação

A eletroformação é possível, no regime contínuo, nas amostras cobertas e nas amostras não cobertas pela camada de  $SiO_2$ , como se pode observar na figura 3.9. A eletroformação ocorre com uma transição da amostra do estado virgem para o estado HRS ou para um estado de resistência intermédia e não para o estado LRS. A figura 3.9a ilustra um processo de eletroformação para uma amostra coberta (curva a preto), bem como medições efetuadas posteriormente. Após a eletroformação, um varrimento de tensão com polaridade negativa não permite obter o estado LRS, como previsto. No entanto, a aplicação de um varrimento de tensão positiva antes de voltar a aplicar tensão negativa, permite observar a transição SET. A aplicação de tensão positiva pode complementar o processo de eletroformação, possibilitando depois a ocorrência de RS.

A figura 3.9b mostra a eletroformação numa amostra não coberta pela camada de  $SiO_2$  e ciclos subsequentes que exibem RS de má qualidade. Esta redução da qualidade deve-se à diminuição da resistência do estado HRS, que ocorre devido à exposição ao ar.

As tentativas de obter a eletroformação no regime pulsado, com  $\Delta t_p = 500 \mu s$ , falharam. Isto indica que o tempo de aplicação da tensão é importante para desencadear este processo.

### 3.2.2 Características $I - V$

À semelhança do que sucede para as estruturas com  $SiO_x$ , o RS nas estruturas com  $ZrO_2$  tem aspecto bipolar. A análise de vários ciclos de medição permite apontar algumas características do RS nestas estruturas. Como se pode observar na figura 3.10a, a transição SET é mais gradual que a transição RESET e apresenta por vezes alguns degraus, envolvendo provavelmente estados intermédios (IRS). As características  $I - V$  nos estados LRS e HRS são não lineares nas amostras do conjunto 2, como se pode observar na figura 3.10b a preto. No entanto, por vezes observa-se uma transição HRS→LRS com tensão de polaridade positiva,

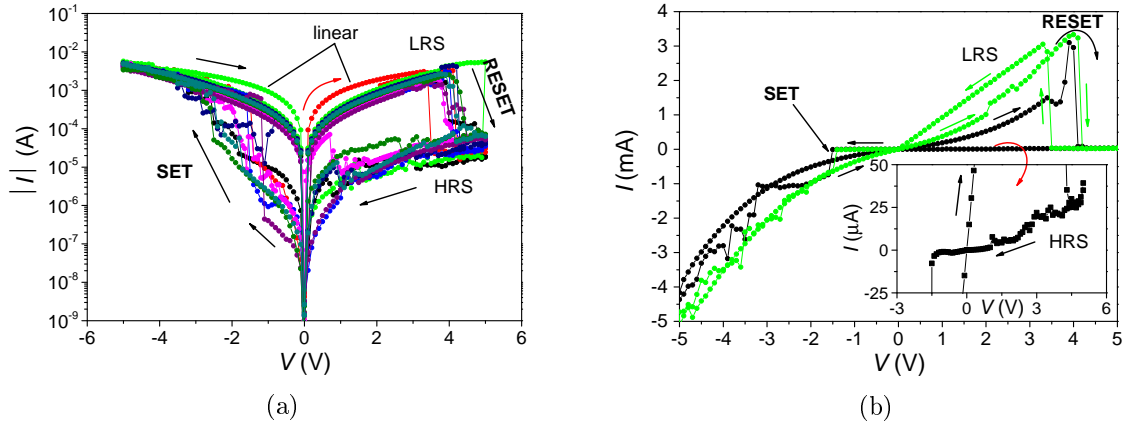


Figura 3.10: (a) Características  $I - V$  com RS de aspecto bipolar medidas para uma amostra com  $ZrO_2$  (conjunto 2) a  $T = 300$  K no regime contínuo. (b) Característica  $I - V$  com a corrente em escala linear para um dos ciclos apresentados em (a), evidenciando o carácter não linear nos estados LRS e HRS (a preto), e para um ciclo que mostra uma transição do estado HRS para um estado de característica  $I - V$  linear ainda na região de tensão com polaridade positiva (a verde).

com a qual se obtém um estado LRS claramente linear, como no ciclo representado a verde na figura 3.10b. Em medições seguintes volta-se a obter um estado LRS com uma característica não linear. Estas observações sugerem a possibilidade de também ser possível observar RS unipolar nestas estruturas.

A existência, ou não, da máscara de  $SiO_2$  influencia o desempenho da estrutura MIM. Medindo no regime contínuo, para as amostras que contêm a máscara, obtêm-se razões entre a corrente no estado LRS e no estado HRS de cerca de 100,  $I_{LRS}/I_{HRS} \simeq 100$  (cálculos a partir dos gráficos da figura 3.10a à tensão de 1 V), enquanto que para as amostras que não a contêm,  $I_{LRS}/I_{HRS} \simeq 10$  (cálculos a partir dos gráficos da figura 3.9b à tensão de 1 V). Por isso, considera-se que as amostras de  $ZrO_2$  não cobertas pela máscara de  $SiO_2$  exibem RS de baixa qualidade, o que inclui as amostras do conjunto 1. Este resultado é importante na discussão do mecanismo de RS para estas estruturas e no possível papel que o oxigénio poderá ter no fenómeno.

Nas amostras sem a máscara de  $SiO_2$  consegue-se obter RS de melhor qualidade através de medições no regime pulsado. As características  $I - V$  apresentadas na figura 3.11a permitem a comparação entre o RS obtido no regime contínuo e o RS obtido no regime pulsado, com  $\Delta t_p = 500 \mu s$ . Obtém-se uma diferença claramente superior entre a corrente medida no estado LRS e no estado HRS nas medições efetuadas no regime pulsado. Este resultado pode ser indicativo da existência de dois processos concorrenciais: um que contribui para o aumento da resistência e outro que contribui para a sua diminuição, com tempos característicos distintos. Se não for o tempo *per se* o fator determinante, poderão ser as diferenças na carga transportada ou no aquecimento devido ao efeito de Joule os responsáveis pela diferença observada, não esquecendo o papel da exposição à atmosfera, nomeadamente ao oxigénio. A aplicação de tensão durante um intervalo de tempo maior favorece o processo que induz a diminuição da resistência do estado HRS. No regime pulsado observa-se ainda que a operação SET ocorre a tensões de maior módulo, à semelhança do que se observou nas amostras com  $SiO_x$ .

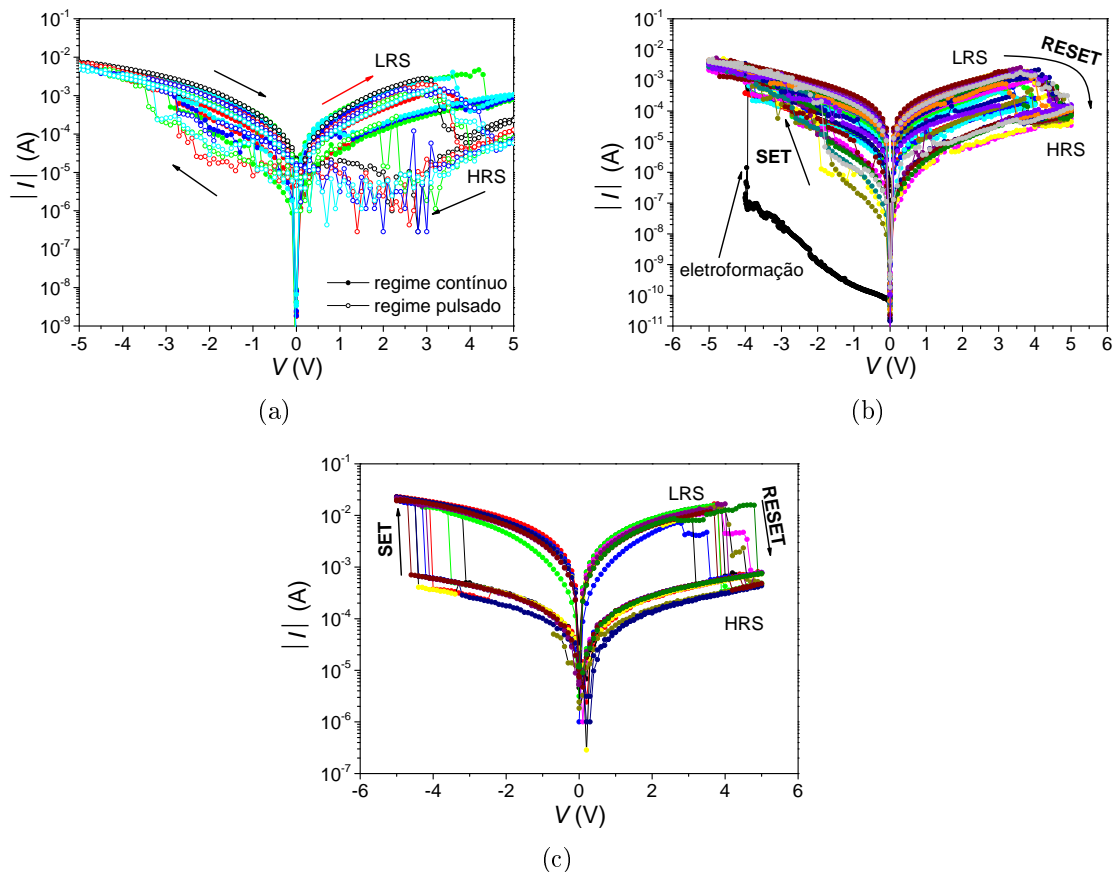


Figura 3.11: (a) Características  $I-V$  obtidas a  $T = 300$  K numa amostra com  $ZrO_2$  (conjunto 2), sem máscara de  $SiO_2$ , no regime contínuo (símbolos a cheio) e no regime pulsado (símbolos sem preenchimento). No regime pulsado obtém-se um estado HRS de maior resistência. (b) Características  $I-V$  medidas no regime contínuo e obtidas a  $T = 300$  K numa amostra com  $ZrO_2$  (conjunto 2) com menor área do elétrodo de Au, onde se observa uma maior variabilidade no RS comparativamente às características obtidas para as amostras com elétrodo de área maior. (c) Características  $I-V$  obtidas no regime pulsado e a  $T = 300$  K para uma amostra com uma camada de  $GeO_x$  entre o filme de  $ZrO_2$  e o elétrodo de Au do topo (estrutura das amostras do conjunto 1). Observa-se RS bipolar, mais simétrico que nas amostras sem a camada adicional de  $GeO_x$  e uma maior repetibilidade nas características  $I-V$ .

Mostram-se, na figura 3.11b, as características  $I - V$  medidas num dos eléctrodos de Au de menor área. Após a eletroformação, a corrente nos estados LRS e HRS varia bastante de ciclo para ciclo, com a ocorrência de muitos estados intermédios entre o estado LRS de menor resistência e o estado HRS de maior resistência. O RS obtido nos contactos de menor área apresenta, por isso, uma pior repetibilidade comparativamente ao RS obtido nas amostras com uma maior área do eléctrodo de Au do topo, constatável através da comparação das figuras 3.10a e 3.11b. No entanto, individualmente, as características  $I - V$  medidas num eléctrodo de menor área exibem RS razoável.

Efetuarão-se algumas medições em amostras iguais às do conjunto 1 mas com uma camada de óxido de germânio ( $\text{GeO}_x$ ) de 16 nm entre o filme de  $\text{ZrO}_2$  e o eléctrodo de Au do topo. Com estas amostras obteve-se RS bipolar mais simétrico, com a tensão de SET semelhante à tensão de RESET, mas de polaridade invertida, como se pode observar na figura 3.11c. A repetibilidade das características  $I - V$  melhora significativamente, quando comparadas com as amostras do conjunto 2 (por exemplo, figura 3.10a). A transição SET ocorre mais rapidamente, com um salto de corrente único do estado HRS para o estado LRS, o que não acontece nas amostras sem a camada adicional de  $\text{GeO}_x$ . Esta camada deve então ter alguma influência no mecanismo de RS, especialmente no controlo dos parâmetros que o induzem e que lhe estão associados.

### Mecanismos de condução

Para testar os vários mecanismos de condução que podem explicar a forma das características  $I - V$  obtidas, os dados experimentais medidos para as amostras com  $\text{ZrO}_2$  foram transformados de forma a se obterem as dependências gráficas entre a tensão e a corrente da terceira coluna da tabela 1.2. Dos mecanismos listados foram descartados, à partida, o mecanismo óhmico e o iónico, porque se observa uma não-linearidade nas curvas  $I - V$  em ambos os estados. O mecanismo de efeito de túnel e a emissão de Poole-Frenkel não descrevem bem os resultados. Com os dados transformados para o teste do mecanismo SCLC (lei de Mott-Gurney), observa-se em muitos dos casos testados uma dependência linear nos gráficos, tanto no estado LRS, como no estado HRS, para as amostras do conjunto 2. Na figura 3.12 apresenta-se um exemplo para o estado LRS (3.12a) e outro para o estado HRS (3.12b), em que o mecanismo SCLC ajusta razoavelmente bem os resultados experimentais. Na região de tensões mais elevadas, observa-se por vezes uma dependência típica do mecanismo de emissão termiónica. A dependência quadrática da corrente com a tensão na maioria das características  $I - V$  medidas é, no entanto, evidente. Esta dependência pode ainda estar relacionada com efeitos interfaciais nos contactos eléctrodo/ $\text{ZrO}_2$ .

Comparando os parâmetros resultantes do ajuste linear efetuado e mostrado na figura 3.12, verifica-se que o declive é cerca de 100 vezes maior no estado LRS que no estado HRS. Esta diferença deverá estar relacionada com diferenças na região onde se dá condução nos dois estados, tanto em termos de composição como em termos de secção total de condução, que pode variar bastante se se considerar a condução através de filamentos condutores no estado LRS.

O mecanismo de SCLC é normalmente observado quando se verifica uma elevada injeção de corrente na interface eléctrodo/ $\text{ZrO}_2$ , o que pode indicar que não se verifica um carácter retificador nesta interface. Sendo este o caso, a condução não é determinada pela interface, o que aconteceria se existisse uma barreira de Schottky. Em amostras constituídas por estruturas Pt/ $\text{TiO}_2$ /Pt reporta-se um comportamento semelhante, com a condução no estado LRS e no

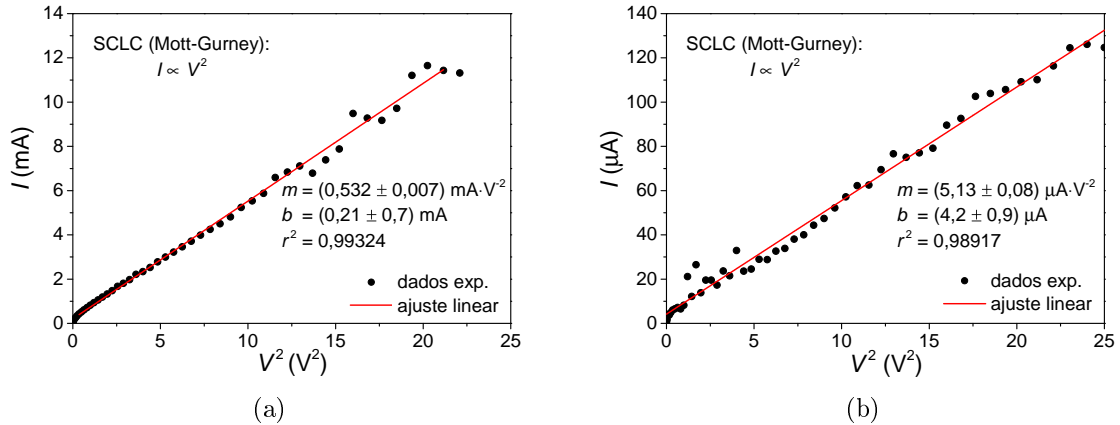


Figura 3.12: Corrente em função do quadrado da tensão para uma amostra de  $ZrO_2$  do conjunto 2, medida a  $T = 300$  K no regime contínuo, evidenciando um comportamento típico de condução através da lei de Mott-Gurney (SCLC): (a) estado LRS (b) estado HRS. Apresentam-se também os parâmetros resultantes do ajuste linear efetuado aos dados experimentais, sendo  $m$  o declive da recta e  $b$  a respetiva ordenada na origem.  $r^2$  é o coeficiente de correlação linear.

estado HRS a ser dominada pelo mecanismo de SCLC. A diferença nos valores de corrente, ou equivalentemente na resistência, é explicada através da existência ou não de *traps* (para os elétrons), entendidas como lacunas de oxigênio, na região onde se dá a condução por SCLC. No estado HRS a condução é mediada por *traps*, enquanto que no estado LRS a região de condução não contém *traps*. Isto conduziu a um modelo eletrónico para explicar o RS, distinto dos modelos baseados em processos de oxidação e redução, mais comuns [78].

Nas amostras do conjunto 1, nas poucas medições em que se observou RS, o comportamento é semelhante ao medido para as amostras de  $SiO_x$  do conjunto 1. Em alguns ciclos medidos, observa-se uma dependência linear da corrente com a tensão, quando a amostra está no estado LRS, enquanto noutros se observa uma dependência ligeiramente não linear, mas com uma dependência não descrita pelos mecanismos considerados.

### 3.2.3 Espectroscopia de impedância

Mediu-se a espectroscopia de impedância para as amostras de  $ZrO_2$  do conjunto 2. Na figura 3.13 estão dispostos espectros típicos, com os respetivos diagramas de Nyquist. Estes espectros foram medidos num contacto de pequena área, para três estados distintos: estado virgem, estado HRS e estado LRS. Os resultados do ajuste com o método CNLS ao circuito B (ver figura 2.3a) a estes espectros estão apresentados na tabela 3.3. Ajustou-se o circuito B aos espectros nos três estados, por descrever mais fielmente os dados experimentais do que o circuito A.

A resistência  $R_p$  é o parâmetro que mais varia entre os três estados, decrescendo cerca de duas ordens de grandeza do estado virgem para o estado HRS e cerca de três ordens de grandeza deste para o estado LRS. O parâmetro  $\varphi$  diminui da mesma forma entre os estados, mas não apreciavelmente. Esta diminuição poderá estar relacionada com modificações pontuais nas interfaces eletrodo/ $ZrO_2$  relacionadas com o processo de eletroformação e consequentes modificações que induzem o RS. Já a capacidade é idêntica no estado virgem e no estado HRS,



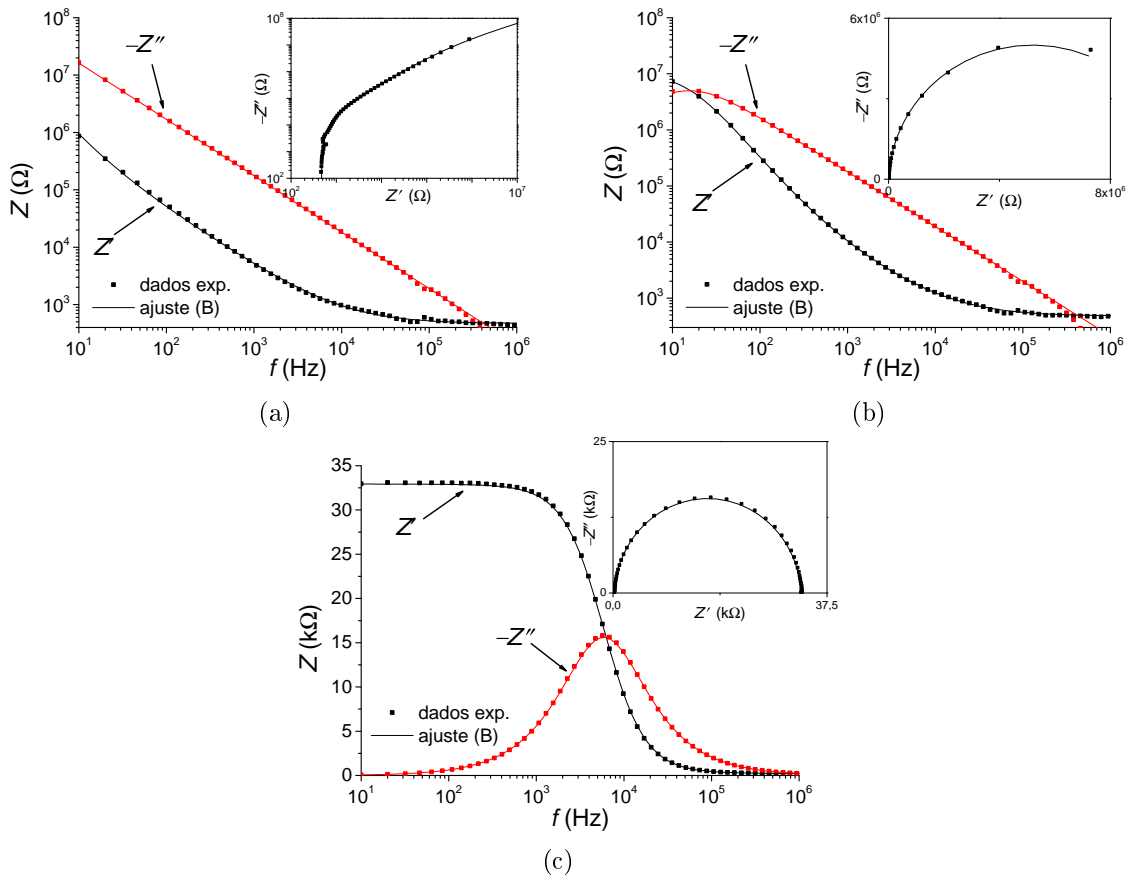


Figura 3.13: Espectros de impedância típicos, medidos à temperatura ambiente e com um sinal de referência de 100 mV de amplitude, das amostras de  $\text{ZrO}_2$  e respetivos ajustes com o método CNLS. Os resultados dizem respeito a uma amostra do conjunto 2 e foram medidos num elétrodo de menor área. Em cada gráfico incluiu-se ainda o respetivo diagrama de Nyquist. (a) Antes da eletroformação. (b) No estado HRS. (c) No estado LRS.

Tabela 3.3: Parâmetros obtidos, através do ajuste com o método CNLS aos dados experimentais de espectros de impedância de uma amostra de  $\text{ZrO}_2$  (conjunto 2) apresentados na figura 3.13c, para os vários estados: virgem, HRS e LRS. Os espectros foram medidos num elétrodo de menor área.

| Parâmetros         | virgem                         | HRS                              | LRS                                |
|--------------------|--------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| $R_s$ ( $\Omega$ ) | $(4,7 \pm 0,1) \times 10^2$    | $(4,8 \pm 0,1) \times 10^2$      | $214 \pm 1$                        |
| $R_p$ ( $\Omega$ ) | $(5,2 \pm 0,4) \times 10^8$    | $(10,4 \pm 0,2) \times 10^6$     | $(32,72 \pm 0,05) \times 10^3$     |
| $\tau$ (s)         | $(5,4 \pm 0,5) \times 10^{-1}$ | $(1,03 \pm 0,02) \times 10^{-2}$ | $(2,707 \pm 0,005) \times 10^{-5}$ |
| $\varphi$          | $0,9829 \pm 0,0003$            | $0,9751 \pm 0,0006$              | $0,9696 \pm 0,0005$                |
| $C$ (nF)           | $1,0 \pm 0,2$                  | $0,99 \pm 0,04$                  | $0,827 \pm 0,003$                  |

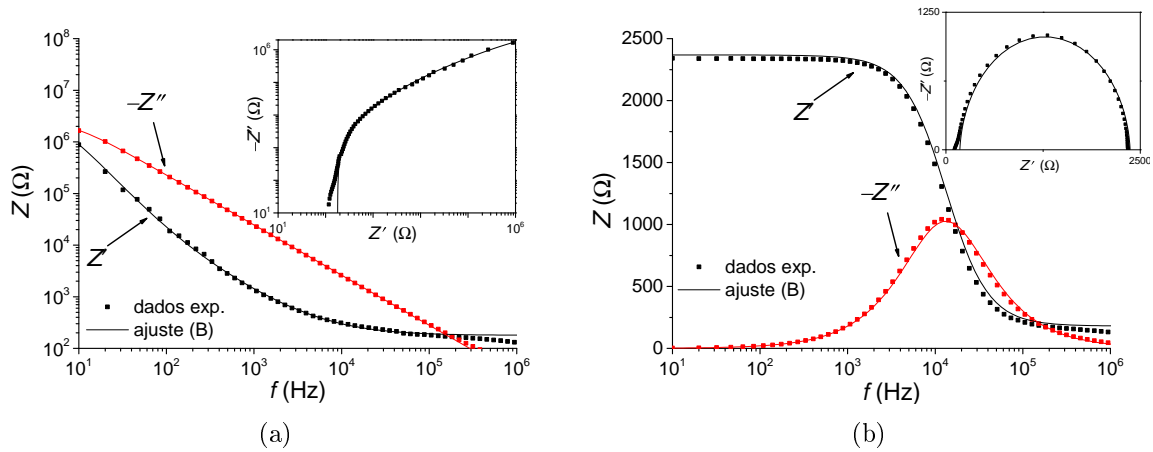


Figura 3.14: Espectros de impedância, medidos à temperatura ambiente e com um sinal de referência de 100 mV de amplitude, das amostras de  $\text{ZrO}_2$  e respetivos ajustes com o método CNLS. Os resultados dizem respeito a uma amostra do conjunto 2, num elétrodo de maior área. Em cada gráfico incluiu-se ainda o respetivo diagrama de Nyquist. (a) No estado HRS. (b) No estado LRS.

Tabela 3.4: Parâmetros obtidos através do ajuste com o método CNLS aos dados experimentais de espectros de impedância de uma amostra com  $\text{ZrO}_2$  (conjunto 2) apresentados na figura 3.14b, medidos num elétrodo de maior área, relativos aos estados HRS e LRS.

| Parâmetros         | HRS                              | LRS                                |
|--------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| $R_s$ ( $\Omega$ ) | $179 \pm 3$                      | $142 \pm 2$                        |
| $R_p$ ( $\Omega$ ) | $(4,4 \pm 0,1) \times 10^6$      | $(2,19 \pm 0,01) \times 10^3$      |
| $\tau$ (s)         | $(3,33 \pm 0,09) \times 10^{-2}$ | $(1,201 \pm 0,009) \times 10^{-5}$ |
| $\varphi$          | $0,9709 \pm 0,0005$              | $0,959 \pm 0,003$                  |
| $C$ (nF)           | $7,6 \pm 0,4$                    | $5,48 \pm 0,06$                    |

mas o estado LRS apresenta uma capacidade cerca de 17% inferior à destes estados. A diminuição da capacidade pode estar relacionada com uma alteração das propriedades geométricas ou da constante dielétrica do condensador de placas paralelas (em aproximação). A alteração da área útil, por exemplo, com a existência de vários filamentos condutores no estado LRS, pode ser a razão.

Para testar o efeito da alteração da área dos elétrodos nos espectros de impedância, mediram-se os espectros apresentados na figura 3.14 num elétrodo de  $1 \text{ mm}^2$  de área de uma amostra de  $\text{ZrO}_2$ . O ajuste com o método CNLS ao circuito B devolveu os parâmetros da tabela 3.4. A capacidade aumentou com a área, sendo cerca de 7,7 vezes superior no estado HRS e cerca de 6,6 no estado LRS, comparando com os valores da tabela 3.3. Para além da capacidade, também a resistência  $R_p$  do circuito B é diferente consoante a área dos eletrodos. Este facto é bastante visível na comparação dos valores de  $R_p$  obtidos para o estado LRS para uma área do elétrodo de Au e para outra. Para os valores apresentados nas tabelas 3.3 e 3.4,  $R_p$  no estado LRS é aproximadamente 15 vezes superior na amostra com o elétrodo de menor

área. Outras medições corroboram estas observações, embora a razão entre as resistências para as duas áreas seja menor. A dependência da resistência  $R_p$  com a área dos elétrodos pode indicar o carácter interfacial do mecanismo responsável pelo RS nestas amostras.

### 3.2.4 Discussão de um possível modelo físico

Uma comparação entre o RS obtido com as estruturas de  $ZrO_2$ , e o RS obtido com as estruturas de  $SiO_x$ , permite encontrar algumas semelhanças. Ambas apresentam RS com aspecto bipolar com a mesma polaridade nas operações SET e RESET, e os comportamentos observados através dos espectros de impedância são qualitativamente semelhantes. Algumas observações sugerem a possibilidade de observar RS unipolar em medições com tensões mais elevadas. O mecanismo ECM não se aplica também nas estruturas com  $ZrO_2$ . No entanto, existem duas diferenças relevantes. Nas estruturas com  $SiO_x$  a exposição do elétrodo de Au à atmosfera é essencial na obtenção de RS, enquanto que nas estruturas com  $ZrO_2$  esta exposição prejudicou a qualidade do RS, pelo menos com a operação no regime contínuo. Outra diferença é o maior impacto da alteração da área do elétrodo de Au na resistência do estado LRS na estrutura com  $ZrO_2$ . Isto é uma indicação que modelos que expliquem o RS nestes dois tipos de estruturas apresentam diferenças, nomeadamente no papel do oxigénio no RS. A necessidade de cobrir o elétrodo para a obtenção de um RS melhor pode ser útil na medida em que a amostra fica imune à atmosfera em que está inserida.

A exposição à atmosfera do elétrodo de Au do topo inibe parcialmente o RS no regime de medição contínuo, mas no regime pulsado é possível melhorar o RS obtido. O processo possibilitado pela exposição à atmosfera e, portanto, ao oxigénio, é dependente do tempo de aplicação da tensão e deve concorrer com o processo que induz o RESET, sendo favorecido com um maior tempo de aplicação da tensão.

O ajuste das características  $I-V$  ao mecanismo de SCLC mostra uma injeção de portadores de carga no óxido eficiente, possibilitando a dependência entre a corrente e a tensão inerente a este mecanismo. Esta injeção não é, normalmente, possível quando se tem uma barreira de potencial entre o elétrodo e o óxido e, portanto, um contacto retificador.

Sun *et al.* [47] reportam RS semelhante ao observado neste trabalho em estruturas TiN/ $ZrO_2$ /Pt. Estas diferem das estruturas estudadas na utilização de um elétrodo de Pt e no método de crescimento do filme de  $ZrO_2$ , obtido por um método de sol-gel, e posteriormente aquecido a 600 °C. Embora tanto o elétrodo de Pt como o elétrodo de Au sejam inertes do ponto de vista eletroquímico, a utilização de um ou de outro pode induzir efeitos diferentes, como é possível concluir pela vasta literatura acerca do efeito dos elétrodos, não só em estruturas com  $ZrO_2$  mas em estruturas com outros óxidos (ver secção 1.2.6 e, por exemplo, [27, 43, 79]). O modelo apresentado por Sun *et al.* para explicar o RS envolve a capacidade de o TiN funcionar como um reservatório de oxigénio. Esta capacidade permite a modulação da concentração de lacunas de oxigénio no óxido. Aplicando tensão com a polaridade certa, ou seja, que permita o movimento dos iões de oxigénio na direcção do elétrodo de TiN (este tem de se encontrar a um potencial eléctrico superior relativamente ao outro elétrodo), é possível aumentar a concentração de lacunas de oxigénio no óxido. Estas lacunas formam filamentos condutores que são responsáveis pelo estado LRS. A aplicação de tensão de polaridade contrária induz a migração dos iões de oxigénio de volta ao óxido e a consequente dissolução dos filamentos condutores [47]. Em termos de polaridade, este modelo concorda com os resultados obtidos neste trabalho, já que as operações de SET e RESET ocorrem com tensão de polaridade negativa e positiva, respetivamente, com o elétrodo de TiN ligado à terra. Este efeito não

se cinge apenas a estruturas com  $\text{ZrO}_2$ , sendo reportado para outros óxidos metálicos como o  $\text{TiO}_2$  [77] e o  $\text{ZnO}$  [80], bem como para o  $\text{SiO}_x$  (como já foi referido) [75]. No entanto, a dependência da resistência no estado LRS com a área do elétrodo de Au não parece corroborar com um modelo de filamento único.

A espectroscopia de impedância é útil na determinação do carácter filamentar ou homogêneo do RS. Jeong et al. [74] estudaram estruturas Pt/ $\text{TiO}_2$ /Pt através de espectroscopia de impedância e análise de elementos finitos e concluíram, por comparação entre os resultados experimentais e os numéricos, que o RS que observaram é de carácter filamentar. Esta conclusão foi retirada com base no facto de o RS influenciar pouco as propriedades dielétricas do óxido (capacidade) e de os dados serem bem descritos por um circuito equivalente como os considerados neste trabalho (figura 2.3a). A ocorrência de RS homogêneo, por exemplo, ao longo de uma das interfaces elétrodo/ $\text{ZrO}_2$ , implicaria um circuito equivalente mais complexo, em que se modelasse pelo menos duas regiões. Uma destas regiões é condutora (mais espessa) e outra é menos condutora, mais fina e cobre toda a área do elétrodo ativo onde se dá o RS. Um circuito que modele estas regiões deve incluir em série dois circuitos com um paralelo entre uma resistência e uma capacidade [74]. Os resultados parecem enquadrar-se no modelo filamentar, no entanto, salvaguarda-se a possibilidade de os circuitos referidos poderem apresentar respostas em frequência semelhantes e ser difícil discernir um do outro a partir dos resultados. Para além disso, a dependência da resistência nos vários estados com a área do elétrodo de Au é relevante, especialmente no caso da resistência no estado LRS. Nos modelos em que o RS se baseia na criação e disrupção de um único filamento, a resistência no estado LRS, em que a condução elétrica ocorre ao longo do filamento, é obviamente independente da área do elétrodo. Por outro lado, se o RS ocorrer ao longo da interface Au/ $\text{ZrO}_2$  ou da interface  $\text{ZrO}_2/\text{TiN}$ , com a modificação de alguma das suas propriedades, a dependência da resistência com a área do elétrodo é expectável. A criação/disrupção de múltiplos filamentos pode também ser um cenário em que exista uma dependência com a área do elétrodo. Neste caso, considerando a situação mais simples, em que todos os filamentos oferecem a mesma resistência à passagem de corrente, um maior número de filamentos corresponde a uma menor resistência equivalente. Uma menor área do elétrodo pode corresponder a um menor número de filamentos e, conseqüentemente, a uma maior resistência total.

No caso de o RS se dever a um efeito interfacial, a resistência pode variar com a modificação da altura de uma barreira de Schottky existente numa das interfaces elétrodo/ $\text{ZrO}_2$ , que ocorre homogeneamente ao longo da interface [17].

As amostras que contêm a camada adicional de  $\text{GeO}_x$ , entre o elétrodo de Au e o  $\text{ZrO}_2$ , apresentam melhor repetibilidade das características  $I - V$ . Nestas amostras deixa de existir a interface Au/ $\text{ZrO}_2$ , mas o RS continua a ser possível, o que pode indicar que esta interface não é essencial para a obtenção de RS, a não ser que a interface Au/ $\text{GeO}_x$  a substitua. Para além disso, a camada de  $\text{GeO}_x$  pode ter um papel semelhante ao desempenhado pela máscara de  $\text{SiO}_2$ , ou seja, servir como uma barreira ao oxigénio, embora a sua espessura não seja comparável, pois permitiu obter um RS de melhor qualidade que o obtido nas amostras expostas ao ar. A repetibilidade obtida desta forma nas características  $I - V$  é relevante para uma possível aplicação comercial destas estruturas em memórias ReRAM, já que a repetibilidade dos parâmetros do RS é um critério desejável.

# Conclusões e trabalho futuro

Estudou-se o fenómeno de *resistive switching* (RS) em estruturas do tipo metal-isolador-metal com óxidos de silício ( $\text{SiO}_x$ ) e de zircónio ( $\text{ZrO}_2$ ) entre elétrodos de ouro (Au) e nitreto de titânio (TiN). Ambas as estruturas exibem RS de carácter bipolar na gama de tensões utilizada durante o estudo efetuado. Observam-se, no entanto, algumas características normalmente associadas a RS unipolar, como a importância do calor gerado por efeito de Joule. Isto pode indicar a coexistência dos dois tipos de RS nas estruturas estudadas, em que a observação de um ou de outro tipo de RS é dependente da magnitude da tensão utilizada nas medições, com o RS bipolar a ocorrer no regime de tensões mais baixas. Outra possibilidade é a observação de RS unipolar com aspecto bipolar, sendo necessários estudos para tensões mais elevadas para clarificar esta situação. O RS é conseguido após um processo de iniciação conhecido como eletroformação. Os resultados obtidos com o estudo efetuado permitiram reunir um conjunto de informações acerca do processo de RS nas estruturas consideradas.

No que diz respeito às estruturas com  $\text{SiO}_x$ :

- O RS é obtido após a eletroformação, independentemente da polaridade da tensão utilizada. O estado obtido após a eletroformação depende, no entanto, desta polaridade. Obtém-se o estado de baixa resistência (LRS) se a polaridade for negativa e o estado de alta resistência (HRS) se for positiva, relativamente ao eletrodo de TiN, ligado à terra.
- Existe uma dependência tempo-tensão no RS observado, especialmente na tensão de SET. Quanto maior o tempo de aplicação da tensão, menor é a tensão necessária para despoletar a transição.
- A dependência fraca da resistência com a área dos elétrodos e a relativa invariância da capacidade entre os estados sugerem que o RS é explicado por um mecanismo filamentar.
- A exposição à atmosfera é crucial na obtenção de RS com uma razão entre a resistência no estado HRS e a resistência no estado LRS superior a 100. O oxigénio tem então um papel importante no RS observado, o que indica a existência de reações de oxidação e redução. Estes processos devem ocorrer numa região junto ao eletrodo de Au do topo, através do qual o oxigénio é capaz de entrar na estrutura.
- A impedância no estado LRS diminui ligeiramente com a diminuição da temperatura, enquanto que no estado HRS a impedância revela um comportamento típico de um isolador ou semicondutor, com uma maior resistência a baixa temperatura. Os processos de ativação da condutividade no estado HRS são dependentes da temperatura, com várias energias de ativação a serem obtidas para diferentes regiões de temperatura desde 6 K até 130 K, como 0,46 e 4,3 meV, associadas a processos eletrónicos.

Quanto às estruturas com  $\text{ZrO}_2$ :

- A exposição à atmosfera, nomeadamente ao oxigénio, prejudica o RS. A influência é acentuada com o aumento do tempo de aplicação da tensão necessária para desencadear o RS, sugerindo a existência de pelo menos dois processos concorrenciais, um que favorece e outro que não favorece o RS.
- A condução nos estados LRS e HRS é governada pelo mecanismo de *space-charge limited current* (SCLC), evidenciando uma elevada injeção de portadores de carga no isolador.
- Através de espectroscopia de impedância concluiu-se que a resistência nos estados LRS e HRS é dependente da área dos elétrodos de Au e a capacidade varia cerca de 17% entre os dois estados, inviabilizando um mecanismo de filamento único. No entanto, não se observam algumas características diferenciadoras relacionadas com o modelo homogéneo.
- A introdução de uma camada de  $\text{GeO}_x$  entre o eletrodo de Au do topo e filme de  $\text{ZrO}_2$  aumenta a repetibilidade do RS.

Embora o estudo efetuado não tenha permitido obter um modelo final concreto para explicar o RS obtido em cada uma das duas estruturas, os resultados apresentados ao longo desta dissertação reúnem informação importante que, com estudos adicionais, poderão ajudar à elaboração de um modelo.

O trabalho iniciado no âmbito desta dissertação permitiu ganhar experiência em investigação, nomeadamente respeitante ao fenómeno de RS. Como perspectivas de trabalho futuro, espera-se estender a investigação iniciada. Primeiro, será importante alargar a gama de tensões utilizada nas medições das características  $I - V$ , para testar a ocorrência ou não de RS unipolar com tensões mais elevadas. A medição de características  $I - V$  com pulsos mais curtos permitirá não só encontrar um limite de operação das estruturas, a partir do qual para pulsos mais curtos não é possível observar RS, mas também para explorar melhor a dependência dos parâmetros que induzem o RS com o tempo de aplicação da tensão. O estudo com a temperatura efetuado para as estruturas com  $\text{SiO}_x$  será repetido para completar as regiões não abarcadas pelo atual trabalho. Para além disso, é interessante submeter as estruturas com  $\text{ZrO}_2$  à mesma experiência, de forma a investigar os efeitos da descida da temperatura no RS e avaliar a possibilidade de conseguir RS a baixa temperatura também nestas estruturas. Um estudo mais profundo poderá ser conseguido com a utilização de técnicas microscópicas, como microscopia TEM e AFM, em amostras iniciadas e posteriormente desconstruídas para possibilitar a inspeção do filme de óxido em termos composicionais, estruturais e obter informação vital para a clarificação do modelo que explique o RS observado. Para além destas técnicas, a espectroscopia de efeito fotoelétrico de raios-X (XPS) poderá ser útil na investigação das interfaces existentes nas estruturas e do seu papel no RS. Neste sentido, estudar o efeito de vários elétrodos diferentes é também interessante. A funcionalidade de dispositivos baseados nos materiais estudados será testada com testes de durabilidade, em que se promove RS um número elevado de vezes, e com testes de retenção, em que se estuda a capacidade de os dispositivos reterem cada um dos estados ao longo do tempo. Espera-se, deste modo, contribuir para a compreensão do fenómeno memristivo e para a sua possível aplicação em dispositivos comerciais, que poderão vir a suplantam as tecnologias atuais de memórias de semicondutores.

# Bibliografia

- [1] G. E. Moore. "Cramming More Components onto Integrated Circuits". *Proc. IEEE* **86**(1): 82–85, 1998.
- [2] T. W. Hickmott. "Low Frequency Negative Resistance in Thin Anodic Oxide Films". *J. Appl. Phys.* **33**(9): 2669–2682, 1962.
- [3] L. Chua. "Memristor - The missing circuit element". *IEEE Trans. circuit theory* **CT-18**(5): 507–519, 1971.
- [4] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart e R. S. Williams. "The missing memristor found." *Nature* **453**(7191): 80–83, 2008.
- [5] *McClean Report 2014: Contents and Summaries*. URL: <http://www.icinsights.com/services/mcclean-report/report-contents/> (acedido em 17/07/2014).
- [6] D. S. Jeong, R. Thomas, R. S. Katiyar, J. F. Scott, H. Kohlstedt, A. Petraru e C. S. Hwang. "Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status". *Rep. Prog. Phys.* **75**(7): 076502, 2012.
- [7] A. Sawa. "Resistive switching in transition metal oxides". *Mater. Today* **11**(6): 28–36, 2008.
- [8] R. Waser e M. Aono. "Nanoionics-based resistive switching memories." *Nat. Mater.* **6**(11): 833–40, 2007.
- [9] L. O. Chua e S. M. Kang. "Memristive Devices and Systems". *Proc. IEEE* **64**(2): 209–223, 1976.
- [10] K. Szot, M. Rogala, W. Speier, Z. Klusek, A. Besmehn e R. Waser. "TiO<sub>2</sub>—a prototypical memristive material." *Nanotechnology* **22**(25): 254001, 2011.
- [11] L. Chua. "Resistance switching memories are memristors". *Appl. Phys. A* **102**(4): 765–783, 2011.
- [12] I. Valov, E. Linn, S. Tappertzhofen, S. Schmelzer, J. van den Hurk, F. Lentz e R. Waser. "Nanobatteries in redox-based resistive switches require extension of memristor theory". *Nat. Commun.* **4**, 1771, 2013.
- [13] L. Chua. "Memristor, hodgkin-huxley, and edge of chaos." *Nanotechnology* **24**(38): 383001, 2013.
- [14] Y. Pershin, S. La Fontaine e M. Di Ventra. "Memristive model of amoeba learning". *Phys. Rev. E* **80**(2): 021926, 2009.
- [15] M. Di Ventra, Y. V. Pershin e L. O. Chua. "Circuit Elements With Memory : Memristors, Memcapacitors and Meminductors". *Proc. IEEE* **97**(10): 1717–1724, 2009.
- [16] M. Di Ventra e Y. V. Pershin. "On the physical properties of memristive, memcapacitive and meminductive systems." *Nanotechnology* **24**(25): 255201, 2013.
- [17] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov e K. Szot. "Redox-Based Resistive Switching Memories - Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges". *Adv. Mater.* **21**, 2632–2663, 2009.
- [18] Y.-C. Huang, P.-Y. Chen, K.-F. Huang, T.-C. Chuang, H.-H. Lin, T.-S. Chin, R.-S. Liu, Y.-W. Lan, C.-D. Chen e C.-H. Lai. "Using binary resistors to achieve multilevel resistive switching in multilayer NiO/Pt nanowire arrays". *NPG Asia Mater.* **6**(2): e85, 2014.
- [19] J. Y. Seok, S. J. Song, J. H. Yoon, K. J. Yoon, T. H. Park, D. E. Kwon, H. Lim, G. H. Kim e D. S. Jeong. "A Review of Three-Dimensional Resistive Switching Cross- Bar Array Memories from the Integration and Materials Property Points of View". *Adv. Funct. Mater.* **24**(34): 5316–5339, 2014.
- [20] J. J. Yang, D. B. Strukov e D. R. Stewart. "Memristive devices for computing." *Nat. Nanotechnol.* **8**(1): 13–24, 2013.
- [21] Z. Xu, L. Yu, X. Xu, J. Miao e Y. Jiang. "Effect of oxide/oxide interface on polarity dependent resistive switching behavior in ZnO/ZrO<sub>2</sub> heterostructures". *Appl. Phys. Lett.* **104**(19): 192903, 2014.

- [22] D. Ielmini, R. Bruchhaus e R. Waser. “Thermochemical resistive switching: materials, mechanisms, and scaling projections”. *Phase Transitions* **84**(7): 570–602, 2011.
- [23] D.-H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X.-S. Li, G.-S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim e C. S. Hwang. “Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO<sub>2</sub> resistive switching memory”. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 148–153, 2010.
- [24] D. M. Smyth. *The defect chemistry of metal oxides*. New York: Oxford University Press, 2000.
- [25] J. J. Yang, J. P. Strachan, F. Miao, M.-X. Zhang, M. D. Pickett, W. Yi, D. A. A. Ohlberg, G. Medeiros-Ribeiro e R. S. Williams. “Metal/TiO<sub>2</sub> interfaces for memristive switches”. *Appl. Phys. A* **102**(4): 785–789, 2011.
- [26] J. J. Yang, M. D. Pickett, X. Li, D. a. a. Ohlberg, D. R. Stewart e R. S. Williams. “Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices.” *Nat. Nanotechnol.* **3**(7): 429–33, 2008.
- [27] W.-G. Kim e S.-W. Rhee. “Effect of the top electrode material on the resistive switching of TiO<sub>2</sub> thin film”. *Microelectron. Eng.* **87**(2): 98–103, 2010.
- [28] K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer e R. Waser. “Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO<sub>3</sub>”. *Nat. Mater.* **5**(4): 312–20, 2006.
- [29] I. Valov, R. Waser, J. R. Jameson e M. N. Kozicki. “Electrochemical metallization memories - fundamentals, applications, prospects.” *Nanotechnology* **22**(25): 254003, 2011.
- [30] J. Yao, Z. Sun, L. Zhong, D. Natelson e J. M. Tour. “Resistive switches and memories from silicon oxide.” *Nano Lett.* **10**(10): 4105–10, 2010.
- [31] C. Schindler, G. Staikov e R. Waser. “Electrode kinetics of Cu-SiO<sub>2</sub>-based resistive switching cells: Overcoming the voltage-time dilemma of electrochemical metallization memories”. *Appl. Phys. Lett.* **94**(7): 072109, 2009.
- [32] K.-C. Chang, T.-M. Tsai, H.-H. Wu, J.-H. Chen, Y.-E. Syu, G.-W. Chang, T.-J. Chu, G.-R. Liu, Y.-T. Su, M.-C. Chen e J.-H. Pan. “Characteristics and Mechanisms of Silicon-Oxide-Based Resistance Random Access Memory”. *IEEE Electron Device Lett.* **34**(3): 399–401, 2013.
- [33] K.-C. Chang, T.-M. Tsai, T.-C. Chang, Y.-E. Syu, S.-L. Chuang, C.-H. Li, D.-S. Gan e S. M. Sze. “The Effect of Silicon Oxide Based RRAM with Tin Doping”. *J. Electrochem. Soc.* **15**(3): H65, 2012.
- [34] K.-C. Chang, T.-M. Tsai, T.-C. Chang, Y.-E. Syu, C.-C. Wang, S.-L. Chuang, C.-H. Li, D.-S. Gan e S. M. Sze. “Reducing operation current of Ni-doped silicon oxide resistance random access memory by supercritical CO<sub>2</sub> fluid treatment”. *Appl. Phys. Lett.* **99**(26): 263501, 2011.
- [35] Y. Wang, K. Chen, X. Qian, Z. Fang, W. Li e J. Xu. “The  $x$  dependent two kinds of resistive switching behaviors in SiO <sub>$x$</sub>  films with different  $x$  component”. *Appl. Phys. Lett.* **104**(1): 012112, 2014.
- [36] Y. Wang, X. Qian, K. Chen, Z. Fang, W. Li e J. Xu. “Resistive switching mechanism in silicon highly rich SiO <sub>$x$</sub>  ( $x < 0.75$ ) films based on silicon dangling bonds percolation model”. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 042103, 2013.
- [37] J. Yao, L. Zhong, D. Natelson e J. M. Tour. “In situ imaging of the conducting filament in a silicon oxide resistive switch.” *Sci. Rep.* **2**, 242, 2012.
- [38] J. Yao, L. Zhong, D. Natelson e J. M. Tour. “Intrinsic resistive switching and memory effects in silicon oxide”. *Appl. Phys. A* **102**(4): 835–839, 2011.
- [39] Y. Wang, Y.-T. Chen, F. Xue, F. Zhou, Y.-F. Chang, B. Fowler e J. C. Lee. “Memory switching properties of e-beam evaporated SiO <sub>$x$</sub>  on N<sup>++</sup> Si substrate”. *Appl. Phys. Lett.* **100**(8): 083502, 2012.
- [40] A. Mehonic, S. Cueff, M. Wojdak, S. Hudziak, O. Jambois, C. Labbe, B. Garrido, R. Rizk e A. J. Kenyon. “Resistive switching in silicon suboxide films”. *J. Appl. Phys.* **111**(7): 074507, 2012.
- [41] A. Mehonic, S. Cueff, M. Wojdak, S. Hudziak, C. Labbe, R. Rizk e A. J. Kenyon. “Electrically tailored resistance switching in silicon oxide.” *Nanotechnology* **23**(45): 455201, 2012.
- [42] D. Panda e T.-Y. Tseng. “Growth, dielectric properties, and memory device applications of ZrO<sub>2</sub> thin films”. *Thin Solid Films* **531**, 1–20, 2013.
- [43] C.-Y. Lin, C.-Y. Wu, C.-Y. Wu, T.-C. Lee e F.-L. Yang. “Effect of Top Electrode Material on Resistive Switching Properties of ZrO<sub>2</sub> Film Memory Devices”. *IEEE Electron Device Lett.* **28**(5): 366–368, 2007.



- [44] C.-Y. Lin, C.-Y. Wu, C.-Y. Wu, T.-Y. Tseng e C. Hu. “Modified resistive switching behavior of ZrO<sub>2</sub> memory films based on the interface layer formed by using Ti top electrode”. *J. Appl. Phys.* **102**(9): 094101, 2007.
- [45] S.-Y. Wang, C.-H. Tsai, D.-Y. Lee, C.-Y. Lin, C.-C. Lin e T.-Y. Tseng. “Improved resistive switching properties of Ti/ZrO<sub>2</sub>/Pt memory devices for RRAM application”. *Microelectron. Eng.* **88**(7): 1628–1632, 2011.
- [46] G.-Y. Zhang, D.-Y. Lee, I.-C. Yao, C.-J. Hung, S.-Y. Wang, T.-Y. Huang, J.-W. Wu e T.-Y. Tseng. “Unipolar Resistive Switching in ZrO<sub>2</sub> Thin Films”. *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 041101, 2013.
- [47] B. Sun, Y. X. Liu, L. F. Liu, N. Xu, Y. Wang, X. Y. Liu, R. Q. Han e J. F. Kang. “Highly uniform resistive switching characteristics of TiN/ZrO<sub>2</sub>/Pt memory devices”. *J. Appl. Phys.* **105**(6): 061630, 2009.
- [48] S. Long, Q. Liu, H. Lv, Y. Li, Y. Wang, S. Zhang, W. Lian, K. Zhang, M. Wang, H. Xie e M. Liu. “Resistive switching mechanism of Ag/ZrO<sub>2</sub>:Cu/Pt memory cell”. *Appl. Phys. A* **102**(4): 915–919, 2011.
- [49] Q. Liu, C. Dou, Y. Wang, S. Long, W. Wang, M. Liu, M. Zhang e J. Chen. “Formation of multiple conductive filaments in the Cu/ZrO<sub>2</sub>:Cu/Pt device”. *Appl. Phys. Lett.* **95**(2): 023501, 2009.
- [50] W. Guan, S. Long, R. Jia e M. Liu. “Nonvolatile resistive switching memory utilizing gold nanocrystals embedded in zirconium oxide”. *Appl. Phys. Lett.* **91**(6): 062111, 2007.
- [51] Q. Liu, W. Guan, S. Long, M. Liu, S. Zhang, Q. Wang e J. Chen. “Resistance switching of Au-implanted-ZrO<sub>2</sub> film for nonvolatile memory application”. *J. Appl. Phys.* **104**(11): 114514, 2008.
- [52] J. J. O’Dwyer. *The Theory of Electrical Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics*. London: Oxford University Press, 1973.
- [53] S. M. Sze e K. K. Ng. “Silicon MOS Capacitor”. *Physics of Semiconductor Devices*. 3<sup>a</sup> ed. John Wiley & Sons, 2007. Cap. 4, pp. 227–229.
- [54] M. P. Houngh, Y. H. Wang e W. J. Chang. “Current transport mechanism in trapped oxides: A generalized trap-assisted tunneling model”. *J. Appl. Phys.* **86**(3): 1488, 1999.
- [55] S. Yu, X. Guan e H.-S. P. Wong. “Conduction mechanism of TiN/HfO<sub>x</sub>/Pt resistive switching memory: A trap-assisted-tunneling model”. *Appl. Phys. Lett.* **99**(6): 063507, 2011.
- [56] M. A. Lampert e P. Mark. *Current Injection in Solids*. New York e London: Academic Press, 1970.
- [57] J. R. Macdonald. “Impedance Spectroscopy”. *Ann. Biomed. Eng.* **20**, 289–305, 1992.
- [58] J. R. Macdonald e W. B. Johnson. “Fundamentals of Impedance Spectroscopy”. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. Ed. por E. Barsoukov e J. R. Macdonald. 2<sup>a</sup> ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. Cap. 1.
- [59] M. C. H. McKubre e D. D. Macdonald. “Impedance Measurement Techniques”. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. Ed. por E. Barsoukov e J. R. Macdonald. 2<sup>a</sup> ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. Cap. 3.
- [60] *4294A Precision Impedance Analyzer, 40 Hz to 110 MHz*. URL: <http://www.home.agilent.com/pt/pd-1000000858:epsg:pro-pn-4294A/precision-impedance-analyzer-40-hz-to-110-mhz?%5C&cc=PT%5C&lc=eng> (acedido em 02/07/2014).
- [61] J. R. Macdonald. “Data Analysis”. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. Ed. por E. Barsoukov e J. R. Macdonald. 2<sup>a</sup> ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. Cap. 3.
- [62] J. R. Macdonald. *LEVM/LEVMW Manual (version 8.12)*. 2013. URL: <http://www.jrossmacdonald.com/LEVM/LEVMMANUAL.pdf> (acedido em 06/01/2014).
- [63] J. R. Macdonald. *How to Get the LEVM/LEVMW -Version 8.12 Program Complex Nonlinear Least Squares Fitting Program*. URL: <http://www.jrossmacdonald.com/levminfo.html> (acedido em 07/07/2014).
- [64] G. J. Brug, A. L. G. Van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach e J. H. Sluyters. “The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element”. *J. Electroanal. Chem.* **176**, 275–295, 1984.

- [65] I. D. Raistrick, D. R. Franceschetti e J. R. Macdonald. “Theory”. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. Ed. por E. Barsoukov e J. R. Macdonald. 2<sup>a</sup> ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. Cap. 2.
- [66] C. H. Hsu e F. Mansfeld. “Technical Note: Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter  $Y_0$  into a Capacitance”. *Corrosion* **57**(9): 747–748, 2001.
- [67] *HF2 User Manual (revision 15296)*. Zurich Instruments AG, 2012. Cap. 10.
- [68] C.-R. Park, S.-Y. Choi, Y.-H. You, M. K. Yang, S.-M. Bae, J.-K. Lee e J.-H. Hwang. “Impedance Spectroscopy Characterization in Bipolar Ta/MnO<sub>x</sub>/Pt Resistive Switching Thin Films”. *J. Am. Ceram. Soc.* **96**(4): 1234–1239, 2013.
- [69] Y.-H. You, B.-S. So, J.-H. Hwang, W. Cho, S. S. Lee, T.-M. Chung, C. G. Kim e K.-S. An. “Impedance spectroscopy characterization of resistance switching NiO thin films prepared through atomic layer deposition”. *Appl. Phys. Lett.* **89**(22): 222105, 2006.
- [70] C. Nauenheim, C. Kuegeler, A. Ruediger e R. Waser. “Investigation of the electroforming process in resistively switching TiO<sub>2</sub> nanocrosspoint junctions”. *Appl. Phys. Lett.* **96**(12): 122902, 2010.
- [71] S. Menzel, M. Waters, A. Marchewka, U. Böttger, R. Dittmann e R. Waser. “Origin of the Ultra-nonlinear Switching Kinetics in Oxide-Based Resistive Switches”. *Adv. Funct. Mater.* **21**(23): 4487–4492, 2011.
- [72] K. Fleck, U. Böttger, R. Waser e S. Menzel. “Interrelation of Sweep and Pulse Analysis of the SET Process in SrTiO<sub>3</sub> Resistive Switching Memories”. *IEEE Electron Device Lett.* **35**(9): 924–926, 2014.
- [73] I. Salaoru, A. Khiat, Q. Li, R. Berdan, C. Papavassiliou e T. Prodromakis. “Origin of the OFF state variability in ReRAM cells”. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **47**(14): 145102, 2014.
- [74] D. S. Jeong, H. Schroeder e R. Waser. “Impedance spectroscopy of TiO<sub>2</sub> thin films showing resistive switching”. *Appl. Phys. Lett.* **89**(8): 082909, 2006.
- [75] Y.-T. Chen, T.-C. Chang, J.-J. Huang, H.-C. Tseng, P.-C. Yang, A.-K. Chu, J.-B. Yang, M.-J. Tsai, Y.-L. Wang e S. M. Sze. “Thermal Impact on the Activation of Resistive Switch in Silicon Oxide Based RRAM”. *ECS Solid State Lett.* **1**(4): P57–P59, 2012.
- [76] A. R. Chourasia e D. R. Chopra. “X-ray photoelectron study of TiN/SiO<sub>2</sub> and TiN/Si interfaces”. *Thin Solid Films* **266**(2): 298–301, 1995.
- [77] J. S. Kwak, Y. H. Do, Y. C. Bae, H. S. Im, J. H. Yoo, M. G. Sung, Y. T. Hwang e J. P. Hong. “Roles of interfacial TiO<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub> layer and TiN electrode on bipolar resistive switching in TiN/TiO<sub>2</sub>/TiN frameworks”. *Appl. Phys. Lett.* **96**(22): 223502, 2010.
- [78] K. M. Kim, B. J. Choi, M. H. Lee, G. H. Kim, S. J. Song, J. Y. Seok, J. H. Yoon, S. Han e C. S. Hwang. “A detailed understanding of the electronic bipolar resistance switching behavior in Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt structure.” *Nanotechnology* **22**(25): 254010, 2011.
- [79] E. Hernández-Rodríguez, A. Márquez-Herrera, E. Zaleta-Alejandre, M. Meléndez-Lira, W. de la Cruz e M. Zapata-Torres. “Effect of electrode type in the resistive switching behaviour of TiO<sub>2</sub> thin films”. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **46**(4): 045103, 2013.
- [80] N. Xu, L. F. Liu, X. Sun, C. Chen, Y. Wang, D. D. Han, X. Y. Liu, R. Q. Han, J. F. Kang e B. Yu. “Bipolar switching behavior in TiN/ZnO/Pt resistive nonvolatile memory with fast switching and long retention”. *Semicond. Sci. Technol.* **23**(7): 075019, 2008.