

ORLANDO JOSÉ DA SILVA FERREIRA

Licenciado em Engenharia Física

DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS BASEADOS EM ZnO PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS MEMRISTIVOS

DISSERTAÇÃO EM ENGENHARIA FÍSICA

MESTRADO EM ENGENHARIA FÍSICA

Universidade NOVA de Lisboa

Setembro, 2022

DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS BASEADOS EM ZnO PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS MEMRISTIVOS

DISSERTAÇÃO EM ENGENHARIA FÍSICA

ORLANDO JOSÉ DA SILVA FERREIRA

Licenciado em Engenharia Física

Orientadora: Prof. Dra. Susana Isabel dos Santos Silva Sérgio Venceslau,
Professora Auxiliar, Universidade NOVA de Lisboa

Coorientador: Prof. Dr. Paulo António Martins Ferreira Ribeiro,
Professor Associado, Universidade NOVA de Lisboa

Júri:

Presidente: André João Maurício Leitão do Valle Wemans,
Professor Auxiliar, FCT-NOVA

Arguente: Joana Dória Vaz Pinto,
Professora Auxiliar Convidada, FCT-NOVA

Orientador: Susana Isabel dos Santos Silva Sérgio Venceslau
Professora Auxiliar, FCT-NOVA

MESTRADO EM ENGENHARIA FÍSICA

Universidade NOVA de Lisboa
Setembro, 2022

Desenvolvimento de filmes finos baseados em ZnO para aplicação em dispositivos memristivos

Copyright © Orlando José da Silva Ferreira, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que

Este documento foi criado com o processador de texto Microsoft Word e o template NOVAThesis Word [11].

Em memória dos meus familiares falecidos, que decerto ficarão orgulhosos onde quer que estejam.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, um agradecimento sentido à Professora Susana Sérgio e ao Professor Paulo Ribeiro, na qualidade de orientadores desta dissertação, mas também à Professora Maria de Fátima Raposo, não só pelo apoio prestado ao longo destes meses de trabalho a nível científico e académico, mas também e porventura sobretudo a nível pessoal. Foram uma preciosa ajuda para superar situações menos boas que fui encontrando na minha vida no decorrer deste trabalho. Provaram, se isso fosse necessário, que antes de serem docentes e investigadores, são pessoas, o que eu valorizo imenso.

Estendo os agradecimentos profissionais à Professora Sofia Pessanha, pela sua disponibilidade na realização das medidas de espectroscopia Raman, nas horas vagas, e pela sua simpatia de cada vez que nos cruzávamos nos corredores do Departamento. Aproveito também para agradecer aos profissionais do laboratório de instrumentação Afonso Moutinho e Fábio Evangelista, bem como ao antigo aluno de Engenharia Física João Araújo, por terem prestado uma valiosíssima ajuda na construção do circuito conversor corrente-tensão, sem o qual não seria possível obter os resultados que serão apresentados nesta dissertação.

A nível pessoal, quero agradecer aos meus amigos, tanto os que conheço pessoalmente e com quem me cruzo com frequência na faculdade, aqui na Caparica, mas também aos que deixei na minha terra natal, Portalegre, e também os que fiz através desta maravilhosa invenção que foi a Internet e que infelizmente ainda não pude conhecer pessoalmente, pela distância que nos separa. Com melhores ou piores relações e contactos mais ou menos regulares, sei que todos os que se lembrarem da minha existência estão a torcer pelo meu sucesso pessoal e profissional.

Quero agradecer também à família que ainda me resta, em particular à minha mãe, que me tem acompanhado sempre e que me tem dado todo o apoio que pode nos bons e maus momentos.

"I'd rather make mistakes than make nothing at all." (Autor desconhecido).

RESUMO

Neste trabalho foram depositados filmes de óxido de zinco (ZnO) em substratos de vidro com óxido de estanho e índio (substratos de ITO – *Indium-doped Tin Oxide*), através de pulverização catódica DC assistida por magnetrão, para aplicação em dispositivos com comportamento de memória resistiva (memrístores).

Os filmes de ZnO foram produzidos a partir de alvos metálicos de zinco numa descarga reativa utilizando diferentes parâmetros de deposição, nomeadamente potência aplicada e a pressão parcial de oxigénio, mantendo-se constantes a pressão de trabalho, o tempo de deposição e a distância entre os substratos e o alvo. Os filmes de ZnO foram sistematicamente caracterizados por espectroscopia UV-Vis, espectroscopia Raman e do ponto de vista elétrico, recorrendo a medidas de condutividade de superfície e de volume, assim como espectroscopia de impedância.

A caracterização por espectroscopia UV-Vis mostrou que a transmitância aumenta com o aumento da pressão parcial de oxigénio, o que demonstra a diminuição da espessura dos filmes produzidos com este parâmetro. A formação de ZnO com estrutura wurtzite foi evidenciada por espectroscopia de Raman para todos os filmes depositados.

As medidas de condutividade de superfície, assim como as medidas de condutividade de volume, através do método de quatro pontas revelaram que em todos os filmes testados, foi possível identificar transições entre estados de baixa resistência e estados de elevada resistência, confirmando assim a boa aplicabilidade deste método e materiais para a produção de memrístores.

Palavas chave: óxido de zinco, pulverização catódica DC assistida por magnetrão, memrístores, caracterização elétrica.

ABSTRACT

In this work, thin films of zinc oxide (ZnO) were deposited in conductive glass substrates (containing ITO – *Indium-doped Tin Oxide*), through DC magnetron sputtering, for application in devices with resistive memory behaviour (memristors).

The ZnO films were produced from metallic zinc targets in a reactive discharge using different deposition parameters, namely applied power and partial pressure of oxygen, while keeping constant the working pressure, the deposition time and the distance between the substrates and the target. The ZnO films were systematically characterized by UV-Vis spectroscopy, Raman spectroscopy, and, from the electrical point of view, using surface and volume conductivity measurements, as well as impedance spectroscopy.

The UV-Vis spectroscopy characterization showed that the transmittance increased with the increase of the partial pressure of oxygen, which demonstrated the decrease in the thickness of the films produced with the increase of this parameter. The formation of ZnO with wurtzite structure was evidenced by Raman spectroscopy for all deposited films.

The surface conductivity measurements, as well as the volume conductivity measurements, through the four probe method, revealed that in every film that was tested, it was possible to identify transitions between low-resistance states and high-resistance states, thus confirming the good applicability of this method for memristors production.

Keywords: zinc oxide, DC magnetron sputtering, memristors, electrical characterization.

ÍNDICE DE CONTEÚDOS

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Motivação	1
1.2	Objetivo	2
1.3	Estrutura da dissertação	3
2	REVISÃO TEÓRICA.....	5
2.1	Memristores ou resistências de memória.....	5
2.1.1	Tipos de memristores.....	8
2.2	Filmes finos de ZnO.....	9
2.2.1	Deposição por Pulverização Catódica assistida por cátodo magnetron.....	13
3	MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1	Materiais	17
3.2	Produção dos filmes finos.....	17
3.3	Técnicas de caracterização dos filmes finos.....	18
3.3.1	Espetroscopia UV-Vis	18
3.3.2	Espetroscopia Raman	19
3.4	Caracterização elétrica dos filmes finos.....	21
3.4.1	Condutividade de superfície	21
3.4.2	Condutividade de Volume.....	23
3.4.3	Espetroscopia de Impedância	24
4	CIRCUITO CONVERSOR CORRENTE-TENSÃO.....	29

4.1	Limitações do sistema automatizado	29
4.2	Conversor Corrente-Tensão	31
4.2.1	Primeira iteração	31
4.2.2	Circuito conversor corrente-tensão	31
4.3	Montagem experimental para medição de corrente de volume	36
5	ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	39
5.1	Caracterização dos filmes	39
5.1.1	Espetroscopia UV-Vis	39
5.1.2	Espetroscopia Raman	41
5.2	Caracterização elétrica das amostras.....	48
5.2.1	Condutividade de superfície	48
5.2.2	Condutividade de volume	51
5.2.3	Espetroscopia de impedância	54
6	CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS	57
6.1	Conclusões.....	57
6.2	Perspetivas futuras.....	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Relações entre as grandezas basilares dos circuitos eletrônicos. Adaptado de [9]	6
Figura 2.2 - Curva I-V típica de um memristor. A azul está representado o HRS e a vermelho o LRS. Adaptado de [10]	7
Figura 2.3 - Tipos de memristores existentes. Adaptado de [11]	8
Figura 2.4 - Curvas I-V para o dispositivo testado pelo grupo de V. Patil. De (a) a (f) variou-se o módulo da tensão limiar dos ensaios, de 1 a 6 V respetivamente. Adaptado de [14]	9
Figura 2.5 - Testes de características elétricas efetuados pelo grupo de V. Patil. Evolução dos valores de resistência ao longo de múltiplos ensaios (a) e tempo de retenção da informação (b). Adaptado de [14]	10
Figura 2.6 - Ciclos de histerese para os quatro dispositivos fabricados pelos dois investigadores (exibidos o primeiro e quinto ciclos). Nos dispositivos que continham um filme homogêneo de ZnO ((a) e (c)), foi necessário "ativar" o comportamento RS no primeiro ciclo, algo que não aconteceu nos outros dois dispositivos. Adaptado de [16]	12
Figura 2.7 - Razões entre os estados HRS e LRS para os quatro dispositivos testados. O que obteve o melhor desempenho, de longe, foi o dispositivo com Al/ZnO/Al de 30 nm de espessura de filme. Adaptado de [16]	12
Figura 2.8 - Esquema do processo de pulverização catódica DC. Adaptado de [22]	14
Figura 2.9 - Esquema do processo de pulverização catódica DC assistida por magnetron. Adaptado de [23]	15
Figura 3.1 - Componentes de um espectrofotómetro. Adaptado de [17]	19
Figura 3.2 - Esquematização das transições energéticas possíveis de um eletrão após interagir com um fóton. Da esquerda para a direita: Dispersão de Rayleigh; Dispersão de Stokes; Dispersão Anti-Stokes. Adaptado de materiais de estudo	20
Figura 3.3 - Ilustração da montagem para o método das quatro pontas. Adaptado de [24]	22

Figura 3.4 - Esquema da montagem experimental para medição da condutividade de volume. As zonas a laranja correspondem aos contactos metálicos que são encostados às amostras	23
Figura 3.5 - Relação vetorial entre a tensão e a corrente complexas para uma bobina	25
Figura 3.6 - Relação vetorial entre a tensão e a corrente complexas para um condensador	26
Figura 3.7 - Influência das tensões complexas resultantes das componentes indutiva e capacitiva na tensão total: comportamento mais indutivo (a), comportamento puramente resistivo (b) e comportamento mais capacitivo (c). Adaptado de materiais de estudo	26
Figura 4.1 - Exemplo de uma curva I-V de condutividade de volume obtida para uma das amostras com o sistema automatizado inicialmente utilizado	30
Figura 4.2 - Esquema do primeiro circuito que se pensou implementar, um aproveitamento de um circuito já existente no laboratório. Adaptado de [25]	31
Figura 4.3 - Esquematisação do funcionamento de um conversor corrente-tensão (amperímetro)	32
Figura 4.4 - Esquema do circuito conversor corrente-tensão que foi montado para a realização das medidas de condutividade de volume	33
Figura 4.5 - Esquema da montagem experimental para medidas de condutividade de volume	36
Figura 5.1 - Gráficos de transmitância para as amostras produzidas em atmosferas reativas de 100% O ₂ (a) e 80% O ₂ (b)	40
Figura 5.2 - Espectro Raman obtido para a amostra produzida com 150 W e 100% O ₂ na atmosfera reativa (laser verde)	41
Figura 5.3 - Espectro Raman obtido para a amostra produzida com 150 W e 80% O ₂ na atmosfera reativa (laser verde)	42
Figura 5.4 - Espectro Raman obtido para a amostra produzida com 200 W e 100% O ₂ na atmosfera reativa (laser verde)	42
Figura 5.5 - Espectro Raman obtido para a amostra produzida com 200 W e 80% O ₂ na atmosfera reativa (laser verde)	43
Figura 5.6 - Espectro Raman obtido para a amostra produzida com 250 W e 100% O ₂ na atmosfera reativa (laser verde)	44
Figura 5.7 - Espectro Raman obtido para a amostra produzida com 250 W e 80% O ₂ na atmosfera reativa (laser verde)	45
Figura 5.8 - Espectro Raman obtido para a amostra produzida com 300 W e 100% O ₂ na atmosfera reativa (laser verde)	45

Figura 5.9 - Espectro Raman obtido para a amostra produzida com 300 W e 80% O ₂ na atmosfera reativa (laser verde).....	46
Figura 5.10 - Curvas I-V de condutividade de superfície para as amostras mais resistivas (produzidas com 100% O ₂).....	48
Figura 5.11 - Corrente medida em função da tensão aplicada nas pontas exteriores pela fonte de alta tensão, para as amostras mais resistivas (de 100% O ₂)	49
Figura 5.12 - Curvas I-V de condutividade de superfície para as amostras mais condutoras (produzidas com 80% O ₂).....	49
Figura 5.13 - Curvas I-V de condutividade de volume para amostras produzidas com 80% O ₂ (a) e 100% O ₂ (b).....	52
Figura 5.14 - Correntes absolutas das amostras às tensões de -14 V e 14 V, separadas por potência de deposição (a) e concentração de O ₂ (b)	53
Figura 5.15 - Espectros de impedância das amostras produzidas com 80% O ₂ (a) e 100% O ₂ (b)	54

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Condições de deposição utilizadas do desenvolvimento dos filmes de ZnO	18
Tabela 4.1 - Valores das resistências utilizadas no seletor do conversor corrente-tensão.....	36
Tabela 5.1 - Síntese dos picos referidos na bibliografia com os valores que nela constam	47
Tabela 5.2 - Síntese dos modos associados aos picos e bandas presentes nos espectros.....	47

SIGLAS E ABREVIATURAS

FCT	Faculdade de Ciências e Tecnologia
UNL	Universidade NOVA de Lisboa
TC	Transistor Computer
SRAM	Static Random-Access Memory (Memória Estática de Acesso Aleatório)
CMOS	Complementary Metal-Oxide-Semiconductor (Semicondutor-Metal-Óxido Complementary)
IoT	Internet of Things (Internet das Coisas)
ML	Machine Learning (Aprendizagem de Máquina)
RS	Resistive Switching (Alternância de Resistência)
ITO	Indium-doped Tin Oxide (Óxido de estanho e índio)
MBE	Molecular Beam Epitaxy (Epitaxia por Feixe Molecular)
MOCVD	Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (Deposição Química em Fase de Vapor Metal-Orgânica)
RF	Radio Frequency (Rádio-Frequência)
DC	Direct Current (Corrente Contínua)
AC	Alternating Current (Corrente Alternada)
UV	Ultravioleta
IV	Infravermelho
Vis	Visível

LRS	Low Resistance State (Estado de Baixa Resistência)
HRS	High Resistance State (Estado de Elevada Resistência)
MIM	Metal-Insulator-Metal (Metal-Isolante-Metal)
AmpOp	Amplificador Operacional

SÍMBOLOS

q	Carga elétrica, expressa em Coulomb
ϕ	Fluxo de campo magnético, expresso em Weber
R	A grandeza Resistência elétrica, expressa em Ohm
I	A grandeza Corrente elétrica, expressa em Ampere, ou Intensidade de uma radiação
$i(t)$	Corrente elétrica variável no tempo
U	A grandeza Tensão elétrica
$u(t)$	Tensão elétrica variável no tempo
Z	A grandeza Impedância, expressa em Ohm
t	Tempo
ν	Frequência
α	Polarizabilidade
Q	Amplitude da vibração (molecular)
$\bar{\nu}$	Número de onda
Gnd	Ground (Terra)
L	A grandeza Indutância, expressa em Henry
C	A grandeza Capacitância, expressa em Farad
ω	Frequência angular, expressa em rad/s

f_c	Frequência de corte
V_s	Tensão de saída
V_A	Tensão no ponto A
G	Ganho do amplificador diferencial
V_{OUT}	Tensão à saída do amplificador diferencial
I_{MAX}	Corrente máxima
P	Potência elétrica

INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Pouco depois da invenção do primeiro transistor como hoje o conhecemos, ainda na década de 1940, este componente eletrônico começou a ser utilizado para fins de computação. Na década seguinte, foram criados vários dispositivos baseados neste componente, nomeadamente placas lógicas (circuitos impressos possuindo diversas portas lógicas) e computadores rudimentares (como o Manchester TC, da Universidade de Manchester, apresentado em 1953).

Com o desenvolvimento desta tecnologia, os preços foram reduzindo e o uso dos transistores começou a generalizar-se, com a maioria dos computadores a partir da década de 1960 a recorrer a eles. Na sequência desse fenómeno de massificação, em 1965, Gordon Moore, co-fundador da *Intel Corporation*, afirmou que acreditava que o número de transistores num circuito integrado iria duplicar a cada dois anos, aproximadamente, algo que eventualmente ficou conhecido como “Lei de *Moore*”. A afirmação surgiu da observação do próprio, ao verificar essa tendência nos dados que eram então conhecidos [1].

Desde então que os transistores são componentes fundamentais, por exemplo, em dispositivos de memória, nomeadamente (mas não em exclusivo) do tipo SRAM (*Static Random-Access Memory*). No entanto, numa era em que cada vez mais se avança para a otimização de consumos energéticos, bem como para a diminuição de escala, a tendência de redução das dimensões dos transistores imposta pela Lei de *Moore* pode estar comprometida uma vez que estão a ser atingidos limites físicos fundamentais, sendo necessário pensar em alternativas a estes componentes [2].

Uma delas passa pela utilização de um novo tipo de componente eletrônico, as resistências de memória, ou “memrístores”, cuja existência foi proposta pela primeira vez pelo professor Leon O. Chua, em 1971 [3]. Os memrístores revelam um baixo consumo energético, um grande potencial para aplicações em escalas dimensionais bastante reduzidas, operam a velocidades elevadas (em termos de leitura e escrita), apresentam uma boa capacidade de utilização prolongada, são não-voláteis (a informação contida não é perdida quando o fornecimento de energia é interrompido) e compatíveis com arquiteturas CMOS (*Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*), características que os tornam bons candidatos para protagonizar essa transição [2], [4], [5].

Atualmente existem propostas para empregar os memrístores em diversas aplicações, não só como substitutos dos atuais dispositivos de memória, mas também como parte da revolução tecnológica vindoura com a denominada *Internet of Things* (IoT) [4], [6], e também em sistemas de *Machine Learning* (ML) [7], para referir alguns exemplos.

Existem estudos na literatura que reportam a criação de memrístores e/ou dispositivos com capacidade de *resistive switching* (RS), com recurso à deposição de filmes finos de diversos óxidos metálicos, como o descrito por Patil et al. [8].

1.2 Objetivo

O objetivo deste trabalho é, assim, proceder à deposição de filmes finos de ZnO através de pulverização catódica assistida por magnetron, com o intuito de criar pequenos memrístores, como prova de conceito. A deposição dos filmes será otimizada ao longo do trabalho, através do controlo sistemático dos parâmetros de deposição (potência aplicada e pressões de trabalho, distância do alvo ao substrato, pressão parcial de oxigénio na câmara de deposição, entre outros), tendo em conta o propósito final de conferir a melhor capacidade de alteração de resistência possível aos dispositivos criados. A caracterização dos filmes será efetuada por espectroscopia UV-Vis e Raman, de forma a avaliar a influência dos parâmetros de deposição na formação de ZnO e as suas propriedades elétricas serão analisadas tanto em regime DC como em regime AC.

1.3 Estrutura da dissertação

Esta dissertação encontra-se dividida em 6 capítulos. No presente capítulo, é feita a introdução ao tema desta dissertação, através da exposição da motivação que suporta a sua realização bem como o objetivo principal que se pretende atingir.

No Capítulo 2, é feita uma breve revisão bibliográfica sobre os conceitos teóricos subjacentes ao tema dos memristores, explicando-se o que são e como funcionam do ponto de vista físico através de conceitos elementares de eletrónica. É aqui também explicada a escolha do óxido de zinco como material constituinte dos filmes finos que serão parte dos dispositivos criados.

No Capítulo 3 são descritos os materiais e métodos utilizados na realização deste trabalho, quer na parte da produção dos filmes finos, quer na sua caracterização, tanto do ponto de vista teórico como do ponto de vista experimental.

No Capítulo 4 é descrito o procedimento que permitiu a análise dos filmes no que diz respeito à sua condutividade em volume.

No capítulo 5 estão expostos os resultados obtidos na caracterização dos filmes finos, através das técnicas de espectroscopia, assim como a caracterização elétrica das amostras produzidas.

No Capítulo 6 são apresentadas as principais conclusões e algumas sugestões para trabalhos futuros.

REVISÃO TEÓRICA

2.1 Memrístores ou resistências de memória

Os memrístores são componentes eletrônicos passivos – considerados por alguns como o “quarto elemento passivo” em eletrônica – cuja atuação num circuito elétrico apresenta semelhanças com as resistências convencionais. Como já foi referido anteriormente, a previsão da sua existência remonta a 1971, embora os primeiros componentes que apresentavam as características de memorização típicas dos memrístores só tenham sido estudados já no presente século.

Os memrístores vêm colmatar uma lacuna que existia no campo da eletrônica. Até então, considerando quatro grandezas basilares em circuitos eletrônicos – tensão, corrente, carga e fluxo de campo magnético – sabia-se apenas da existência de três componentes passivos, cada qual estabelecendo uma relação entre duas dessas grandezas. As resistências relacionam tensão e corrente, os indutores relacionam fluxo de campo magnético e corrente, enquanto os condensadores relacionam a tensão com a carga [8]. A dependência do fluxo de campo magnético com a carga só foi estabelecida com os memrístores. A figura 2.1 ilustra essas mesmas dependências.

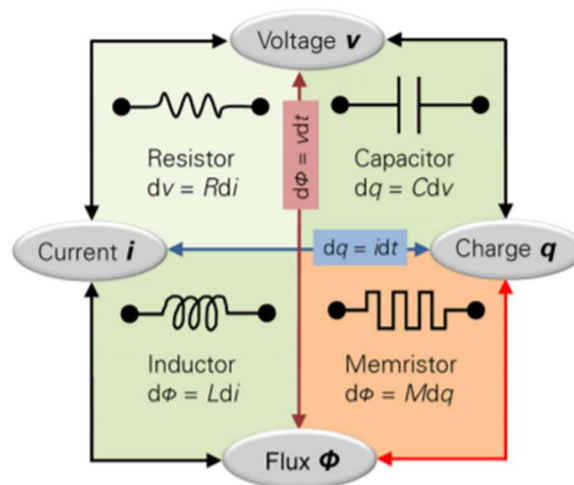


Figura 2.1 - Relações entre as grandezas basilaes dos circuitos eletrónicos. Adaptado de [9]

Tal como numa resistência, a unidade de “memristividade”, M , é o ohm (Ω). Como será explicado adiante, um memristor atua como uma resistência, mas o componente em si apresenta características próprias.

O termo “resistência de memória” deve-se ao facto de ser possível recuperar informação sobre as condições em que o memristor estava a operar, mesmo após a retirada do componente de um circuito, apenas ao analisar o valor de resistência que ele exhibe. Numa resistência convencional em bom estado, o valor de resistência (desprezando os efeitos causados pelas flutuações térmicas) mantém-se constante independentemente da tensão que é aplicada aos seus terminais. Considerando a Lei de Ohm, verifica-se uma dependência linear entre a tensão V e a corrente I , que é afetada apenas pelo valor de resistência R .

$$V = RI \Leftrightarrow I = \frac{1}{R} V \quad (2.1)$$

Num memristor, esta dependência continua a verificar-se. No entanto, o que distingue um memristor de uma resistência convencional é o facto de poder apresentar múltiplos valores de resistência, dependendo da tensão que lhe está a ser aplicada. Os memristores podem ser comparados a interruptores na medida em que tanto podem ser componentes que apresentem ou um baixo valor de resistência, dizendo-se que estão num estado LRS (*Low Resistance State*, ou Estado de Baixa Resistência), ou um valor bastante elevado por comparação ao estado LRS, dizendo-se que se encontram no estado HRS (*High Resistance State*, ou Estado de Alta Resistência). É por este motivo que também se diz que estes componentes apresentam um comportamento RS (*resistive switching*). A transição entre os dois estados ocorre a

determinados valores de tensão e pode, ou não, depender da polaridade do sinal aplicado, casos em que o comportamento RS se classifica como bipolar (se a transição entre o estado HRS e o estado LRS ocorrer com uma polaridade oposta à transição inversa) ou unipolar respectivamente [5].

Tipicamente, para se estudar o comportamento dos memrístores, recorre-se a uma arquitetura MIM (*Metal-Insulator-Metal*), em que um isolante (neste caso, o filme fino) é "ensanduichado" entre dois elétrodos metálicos. Inicialmente, o memristor encontra-se no estado HRS, a 0 V. À medida que a tensão aos terminais vai subindo, o valor de resistência mantém-se aproximadamente constante, até que é atingido um determinado valor de tensão, denominado V_{SET} . Aqui, o memristor muda para o estado LRS, o que é denunciado por um aumento súbito na corrente medida a um determinado valor de tensão, V_{SET} , e diz-se que passou para um estado ON ("ligado"), num processo chamado SET - quase como se o memristor ficasse "pronto" para entrar em funcionamento. Se a tensão baixar, podendo inclusivamente mudar a sua polaridade, o memristor permanece no estado LRS até ser atingido um outro valor de tensão, V_{RESET} . Agora, o memristor muda novamente para o estado HRS e passa para o seu estado OFF ("desligado"), num processo denominado RESET, como se o memristor tivesse terminado o seu período de funcionamento e regressasse ao seu estado inicial [8]. Outra maneira de perceber o fenómeno é o de considerar o memristor como se fosse um interruptor, que liga durante algum tempo e desliga, retornando ao seu estado inicial (daí dizer-se que os memrístores apresentam comportamento RS). A figura 2.2 mostra uma curva I-V típica de um memristor sujeito a estes processos.

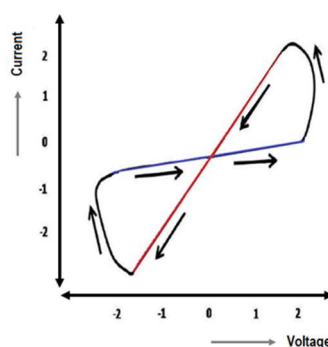


Figura 2.2 - Curva I-V típica de um memristor. A azul está representado o HRS e a vermelho o LRS. Adaptado de [10]

Fisicamente, a transição entre os dois estados pode ser explicada pela teoria filamentar referenciada em [5]. Tendo em conta que a resistência elétrica de um material é uma medida da oposição que ele apresenta à passagem de corrente, que por sua vez não é mais do que um movimento ordenado de elétrons, pode admitir-se que a transição entre os estados HRS e LRS seja devida a alterações no próprio material que promovam a passagem dos elétrons. Acredita-se que o estado LRS resulte da formação de filamentos através do isolante, ligando os dois elétrodos, que facilita enormemente a passagem dos elétrons de um lado para o outro. Esses filamentos são formados à custa do rearranjo dos defeitos e lacunas do isolante, bem como pela migração de cargas (por exemplo, iões de oxigénio no caso de filmes de ZnO).

2.1.1 Tipos de memristores

Embora o objetivo do trabalho não passe por construir diferentes tipos de memristores, é importante referir que nem todos os dispositivos exibem comportamento RS devido ao mesmo princípio físico (figura 2.3). Os memristores que vão ser desenvolvidos e estudados neste trabalho inserem-se no grupo dos memristores de filmes finos moleculares e iónicos, que fazem uso das propriedades físicas das redes atómicas dos materiais constituintes. Muitos dos trabalhos já realizados baseiam-se neste tipo. Já os memristores magnéticos e de spin devem o seu comportamento RS à manipulação da polarização do spin dos elétrons [11]. Exemplos de trabalhos realizados com este tipo de memristores encontram-se ilustrados nos estudos desenvolvidos por A. Goossens *et al* [12] e X. Zhang *et al* [13].

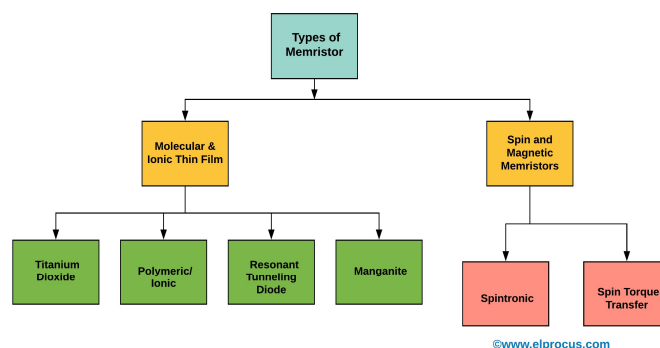


Figura 2.3 - Tipos de memristores existentes. Adaptado de [11]

2.2 Filmes finos de ZnO

Neste projeto de dissertação serão depositados filmes de óxido de zinco (ZnO), obtidos a partir de alvos metálicos, por pulverização catódica assistida por cátodo magnetron, sobre substratos de vidro com óxido de estanho e índio (substratos de ITO - Indium-doped Tin Oxide). Existem estudos que comprovam a utilização bem sucedida deste óxido metálico na criação de memristores, como descrito em [14], [15] e [16]. A escolha deste óxido também baseou-se no facto de haver experiência anterior ao nível do grupo de investigação em que este trabalho vai ser desenvolvido para aplicação noutro tipo de dispositivos, como por exemplo sensores de fibra ótica [17] e células solares [18].

Na área dos dispositivos com comportamento RS, o grupo de V. Patil [14] estudou as propriedades elétricas de filmes de ZnO depositados sobre um substrato condutor, usando também elétrodos de alumínio. Numa primeira fase, o dispositivo foi sujeito a seis ciclos de varrimento em tensão, de 0 V a 6 V a 0 V a -6 V a 0 V. Os varrimentos foram efetuados de forma consecutiva e obtiveram as curvas I-V mostradas na figura 2.4.

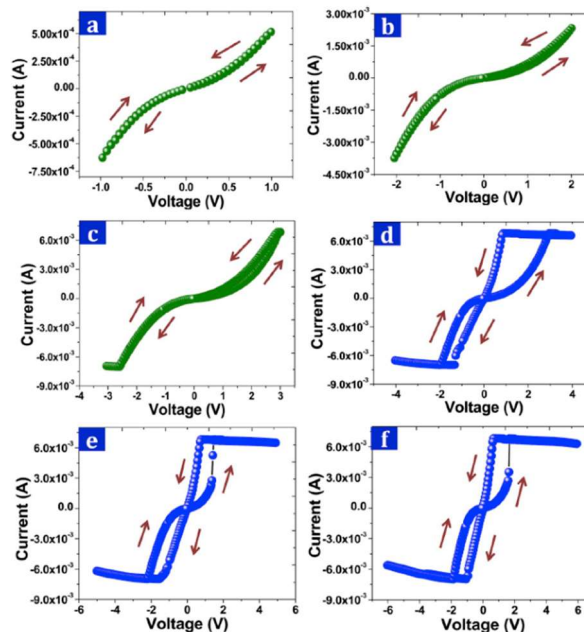


Figura 2.4 - Curvas I-V para o dispositivo testado pelo grupo de V. Patil. De (a) a (f) variou-se o módulo da tensão limiar dos ensaios, de 1 a 6 V respetivamente. Adaptado de [14]

O estudo mostrou que o aumento do módulo da tensão limiar aplicada ao dispositivo produziu alterações significativas no funcionamento do mesmo. Para tensões mais reduzidas (até ± 3 V, curvas (a) a (c)), o dispositivo apresentou um comportamento RS menos notório (definido nesse trabalho como comportamento do tipo analógico). O grupo determinou que a razão entre os valores de resistência correspondentes ao HRS e ao LRS crescia significativamente com o aumento da tensão limiar. Para além disso, a corrente medida quando os dispositivos se encontravam no seu estado "ligado" também cresceu com o aumento das tensões limiares, o que foi atribuído ao aumento da formação de lacunas de oxigénio causado pelo aumento da tensão. Nos restantes ensaios (curvas (d) a (f)), os autores observaram uma transição abrupta entre os estados HRS e LRS. Curiosamente, a transição do HRS para o LRS ocorreu a tensões (V_{SET}) diferentes consoante a tensão limiar do ensaio, com a transição para o ensaio a ± 4 V a dar-se a cerca de 3 V, enquanto que nos restantes ensaios isso ocorreu a cerca de 1,3 V. No entanto, não verificaram alterações para a transição contrária, com V_{RESET} a ser sempre cerca de -2 V. A longevidade do dispositivo no que diz respeito à sua capacidade de exibição de comportamento RS, bem como em termos de retenção da informação, também foi testada por este grupo de investigação (figura 2.5).

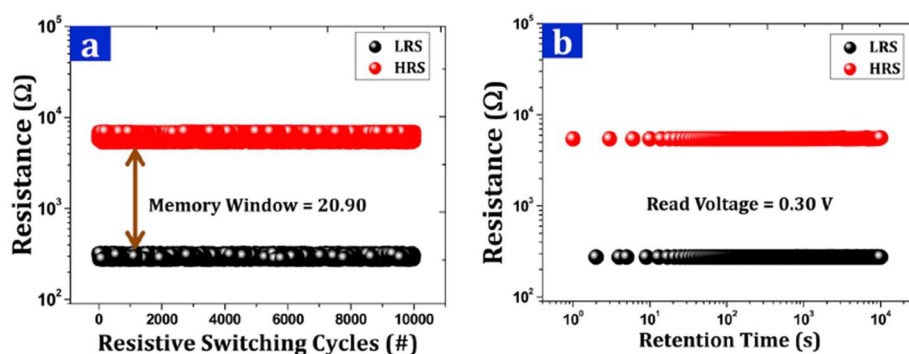


Figura 2.5 - Testes de características elétricas efetuados pelo grupo de V. Patil. Evolução dos valores de resistência ao longo de múltiplos ensaios (a) e tempo de retenção da informação (b). Adaptado de [14]

O dispositivo foi sujeito a múltiplos ciclos de transição entre estados e verificaram que a razão entre as resistências do HRS e do LRS se mantinha aproximadamente constante durante pelo menos 10^4 ciclos, com um valor de 20,90 (figura 2.5a). O dispositivo também foi capaz de armazenar informação durante um período longo de tempo, de pelo menos 10^4 segundos (figura 2.5b).

Já no trabalho de F. Gul e H. Efeoglu [16] foi estudado o efeito da espessura dos filmes, bem como da sua composição ao nível da rede cristalina, no comportamento RS. Como já foi referido anteriormente, a transição entre os diferentes estados resistivos pode ser explicada à luz da teoria filamentar exposta em [5], embora este trabalho venha introduzir um novo mecanismo de transição, em que o comportamento RS se deve à migração de lacunas de oxigénio como transportadores de carga maioritários (mecanismo homogéneo). A formação de filmes de ZnO sem nenhum outro procedimento tende a dar origem a redes cristalinas sem muitos defeitos. Esses têm de ser formados por aplicação de uma diferença de potencial nos filmes. O que os dois investigadores tentaram averiguar foi o efeito dessa mesma aplicação de tensão em filmes que já possuíam efeitos inerentes à sua estrutura (filmes de ZnO_{1-x}). No referido trabalho foram testados quatro dispositivos, de espessuras 30 e 300 nm e com estruturas Al/ZnO/Al e Al/ZnO/ ZnO_{1-x} /ZnO/Al (figura 2.6). A primeira conclusão a que os investigadores chegaram é que o comportamento RS pode ser algo que não é intrínseco do material. Nos dispositivos apenas com ZnO, foi necessário realizar um primeiro ciclo de varrimento de tensão para que estes exibissem o comportamento desejado (curvas (a) e (c)). Já nos dispositivos que continham ZnO_{1-x} , verificaram que este comportamento manifestou-se logo desde o primeiro ciclo. Significa isto que o processo para se chegar a um comportamento RS é influenciado pelo nível de deficiência de oxigénio na estrutura dos filmes, independentemente da sua espessura. Em particular, quanto maior a falta de oxigénio, menor a necessidade de processos de obtenção de comportamentos RS em dispositivos. O resultado mais significativo, porém, foi o que diz respeito ao mecanismo que provoca o comportamento RS nos dispositivos. O mecanismo homogéneo tende a ser mais prevalente em filmes de baixa espessura, quando a quantidade de lacunas de oxigénio aumenta. Já o mecanismo filamentar domina em filmes com espessuras maiores, aumentando também com a presença de lacunas de oxigénio na rede cristalina. Do ponto de vista puramente elétrico, o dispositivo de 30 nm apenas com ZnO foi o que revelou a melhor razão entre HRS e LRS, sendo mais de 10 vezes superior à de qualquer um dos outros dispositivos (figura 2.7).

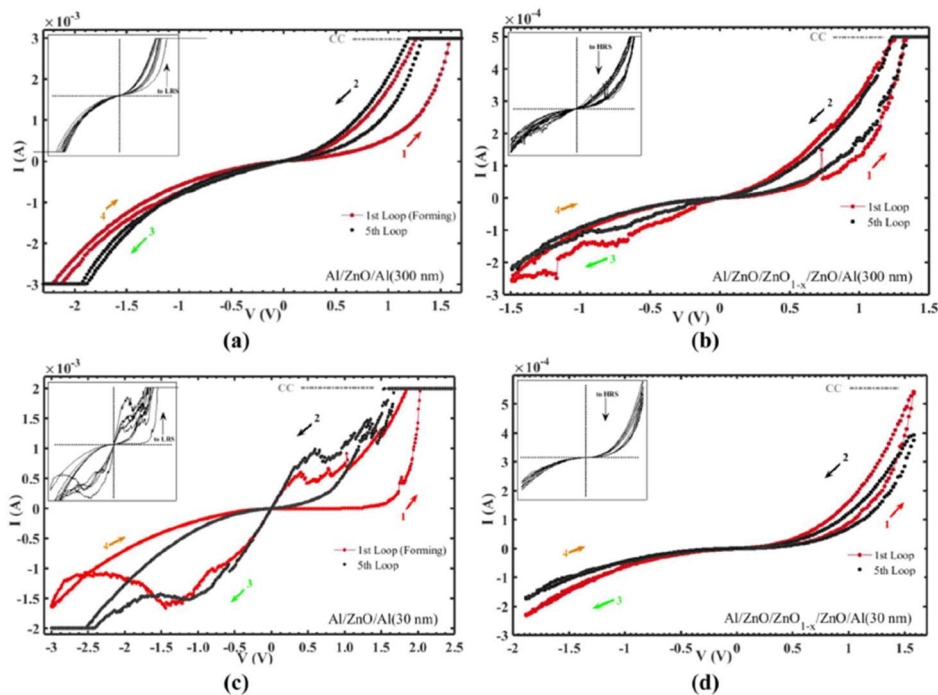


Figura 2.6 - Ciclos de histerese para os quatro dispositivos fabricados pelos dois investigadores (exibidos o primeiro e quinto ciclos). Nos dispositivos que continham um filme homogêneo de ZnO ((a) e (c)), foi necessário "ativar" o comportamento RS no primeiro ciclo, algo que não aconteceu nos outros dois dispositivos. Adaptado de [16]

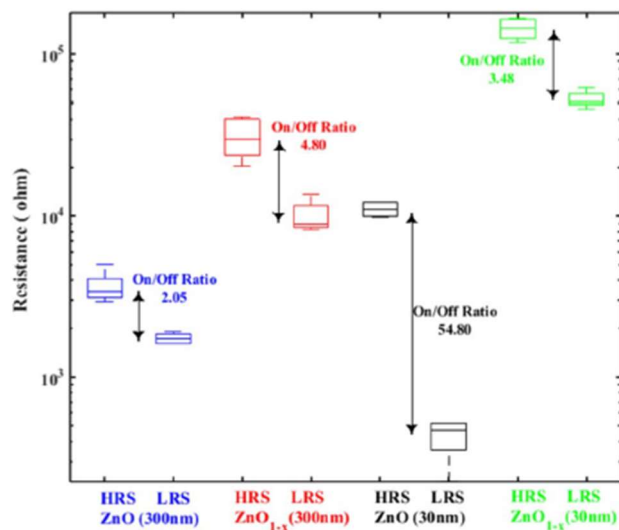


Figura 2.7 - Razões entre os estados HRS e LRS para os quatro dispositivos testados. O que obteve o melhor desempenho, de longe, foi o dispositivo com Al/ZnO/Al de 30 nm de espessura de filme. Adaptado de [16]

Outros óxidos metálicos, nomeadamente dióxido de titânio (TiO_2), já se revelaram também promissores para este tipo de aplicação [19].

Para a formação destes filmes há um conjunto de técnicas que podem ser utilizadas. No caso dos filmes de ZnO, pode-se utilizar deposição por sol-gel, epitaxia por feixe molecular (MBE), deposição química em fase de vapor metal-orgânica (MOCVD), pirólise por spray, deposição por laser pulsado, pulverização catódica RF ou DC (com ou sem assistência de magnetron), entre outras [20], [21]. No entanto, a pulverização catódica assistida por magnetron permite a formação de filmes finos com elevada resistência mecânica e boa adesão ao substrato sobre o qual são depositados, para além de ser fácil controlar a espessura, composição química e estrutural dos filmes tornando, assim, esta a técnica preferencial para esta aplicação [21].

2.2.1 Deposição por Pulverização Catódica assistida por cátodo magnetron

A deposição dos filmes finos sobre os substratos de vidro foi feita com recurso à técnica de pulverização catódica (*sputtering*) assistida por cátodo magnetron. É uma técnica de deposição física a partir da fase de vapor (PVD), na qual é necessária, na sua configuração mais simples, uma câmara (em vácuo), onde é injetado um gás inerte (por exemplo, argon), um ânodo, onde será colocado o substrato sobre o qual o filme será depositado, e um cátodo, onde estará um alvo, sólido ou em pó, do qual será ejetado o material a depositar. O ânodo e o cátodo têm polaridade elétrica oposta e fazem parte de um circuito alimentado por uma fonte de tensão DC.

Quando é aplicada uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo, começam a ser gerados eletrões livres que, graças à ação do campo elétrico, são acelerados em direção ao ânodo. Durante a trajetória, os eletrões vão colidir com os átomos do gás inerte, ionizando-o. À medida que essas colisões vão ocorrendo, cada vez mais iões vão sendo formados, até que exista um equilíbrio entre a taxa de produção dos mesmos e a de aniquilação dos eletrões livres necessários para os formar. Surge assim um plasma, que pode ser visto como um gás de partículas carregadas. Mesmo que a carga total desse gás seja nula, como num gás convencional, aqui essa neutralidade é atingida pela existência de separação de partículas com cargas de sinal oposto (iões do gás, positivamente carregados, e eletrões ejetados, de carga negativa), e não pelo facto de os átomos do gás serem eletricamente neutros. De novo, pela ação do

campo elétrico, as partículas carregadas são aceleradas: os iões vão seguir para o cátodo, onde está o alvo, enquanto que os eletrões seguem para o ânodo, interagindo de novo com os átomos do gás. A colisão dos iões com o alvo faz com que os átomos da sua superfície sejam ejetados, sem direção preferencial, seguindo alguns deles na direção do substrato, onde condensam e formam um filme fino. Todo este processo está esquematizado na figura 2.8.

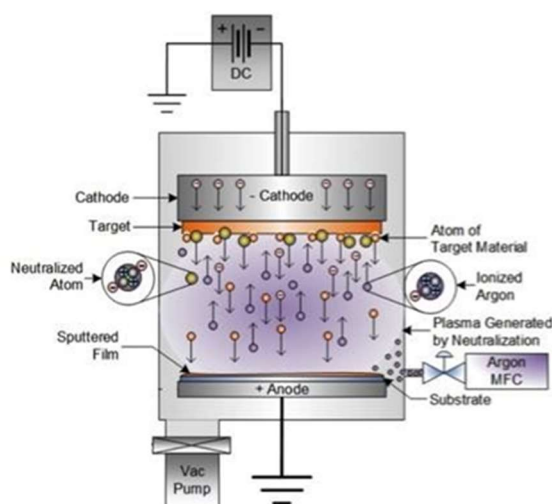


Figura 2.8 - Esquema do processo de pulverização catódica DC. Adaptado de [22]

Este processo apresenta uma limitação ao nível da velocidade a que ocorre. A geração dos iões que possibilitam a ejeção de material do alvo depende exclusivamente da taxa a que ocorrem colisões entre os eletrões livres e os átomos do gás. Não havendo controlo da direção de saída desses eletrões ou da posição dos mesmos ou dos átomos do gás em cada instante, é necessário tentar eliminar uma destas variáveis, e isso consegue-se com recurso a um campo magnético. São colocados magnetos por detrás do alvo que vão gerar um campo magnético capaz de confinar o plasma numa determinada zona, próxima do alvo. Isto permite aumentar a probabilidade de colisões entre os eletrões e os átomos do gás, o que se traduz numa taxa de pulverização maior, para além de permitir que se trabalhe com tensões e pressões mais baixas. A figura 2.9 ilustra este processo.

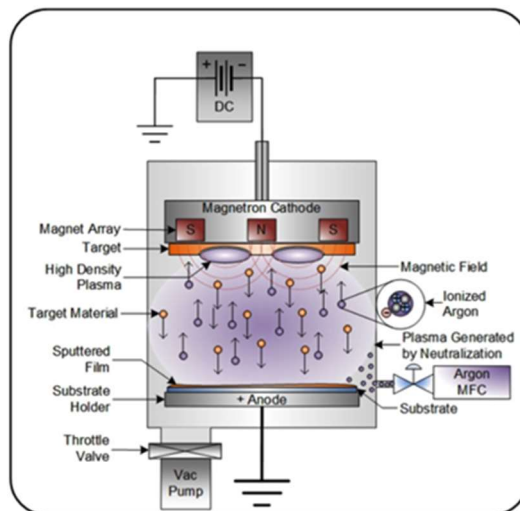


Figura 2.9 - Esquema do processo de pulverização catódica DC assistida por magnetrão. Adaptado de [23]

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizados substratos de vidro condutores, com dimensões 20 mm por 10 mm, com espessura de 1 mm cobertos com um filme de óxido de estanho e índio (substratos de ITO - *Indium-doped Tin Oxide*). Também foram usados substratos não condutores, com as mesmas dimensões, de vidro ótico BK7 (assim denominado por conter cerca de 70% de SiO_2), que foram usados como controlo das deposições realizadas e para possibilitar as caracterizações por espectroscopia de UV-Vis e Raman. Os dois tipos de substratos são fabricados pela *Präzisions Glas & Optik GmbH*. Quanto aos alvos metálicos de zinco, estes possuem uma pureza de 99,99% garantida pelo fabricante, *Goodfellow*, sendo circulares com um diâmetro de 64,5 mm e espessura de 3 mm.

3.2 Produção dos filmes finos

Em cada deposição, as amostras foram alinhadas visualmente por debaixo do alvo metálico de zinco, tentando-se garantir que se encontravam o mais próximas possível do centro da projeção do cátodo sobre a superfície de deposição. Os substratos foram lavados sequencialmente com isopropanol, acetona e água ultrapura, sendo posteriormente secos com jato de azoto industrial (*Air Liquide*, 99%).

Foram fabricadas várias amostras em diversas condições de deposição. Em cada ensaio, foram produzidas duas amostras, uma em substrato de vidro condutor, para caracterizações

elétricas, e a outra em substrato de vidro normal BK7, para caracterizações por espectroscopia de UV-Vis e Raman.

As condições de deposição no que diz respeito à composição da atmosfera de gás no interior da câmara, bem como à potência de deposição, que foram os parâmetros de deposição que foram alterados encontram-se sumariados na tabela 3.1. Os dados das colunas correspondentes aos parâmetros de deposição que foram alterados ao longo do fabrico das amostras encontram-se com uma escala de cores para uma mais fácil leitura. Deve ser referido também que todas as amostras foram produzidas com um alvo de Zn novo, o qual foi montado no cátodo magnetron para este projeto de dissertação.

Tabela 3.1 - Condições de deposição utilizadas do desenvolvimento dos filmes de ZnO

Potência (W)	% O ₂	Pressão de trabalho (Pa)	Tempo de deposição (s)
150	100	1	900
150	80	1	900
200	100	1	900
200	80	1	900
250	100	1	900
250	80	1	900
300	100	1	900
300	80	1	900

3.3 Técnicas de caracterização dos filmes finos

3.3.1 Espectroscopia UV-Vis

Este tipo de técnica espectroscópica recorre a radiação na região do ultravioleta ou até mesmo luz visível. Esta radiação possui uma energia relativamente baixa, o que faz com que apenas se consiga provocar a excitação dos eletrões mais externos dos átomos, que são os que intervêm nas ligações que permitem a formação de moléculas. A radiação ao incidir numa superfície e interagir com os átomos da mesma, pode ser absorvida, refletida ou, aquilo que

se pretende estudar neste caso, transmitida. Para que isso aconteça, a energia da radiação deve ser tal que corresponda exatamente à diferença entre dois níveis energéticos dos átomos. Se isso se verificar, os átomos passam para estados energéticos acima do estado fundamental, o que pode ser comprovado se for verificada uma alteração na distribuição da densidade eletrônica.

Estes estados, no entanto, não são estáveis. Eventualmente, os átomos retornam ao seu estado fundamental, libertando a energia em excesso que possuem, podendo essas transições ser radiativas (com emissão de radiação), não-radiativas ou por outros tipos de processos [17].

Fisicamente, o espectrofotômetro analisa a maneira como a radiação é afetada ao encontrar um obstáculo. O espectrofotômetro possui internamente uma fonte de radiação. Essa radiação é selecionada, a cada momento, com recurso a um monocromador, antes de incidir na amostra. Aquando da interação da radiação com a amostra, a radiação resultante segue para um detetor, antes de o computador processar a informação obtida. Neste trabalho constam espectros de transmitância (a fração da radiação que consegue atravessar a amostra) para todas as amostras. Foram feitos estudos de transmitância na gama de comprimentos de onda entre 900 a 200 nm, em intervalos de 0,5 nm, com um espectrofotômetro *Shimadzu UV-2101PC*. A figura 3.1 ilustra de forma simplificada a estrutura interna de um espectrofotômetro genérico.



Figura 3.1 - Componentes de um espectrofotômetro. Adaptado de [17]

3.3.2 Espetroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que permite retirar conclusões sobre a composição de uma determinada amostra, no que diz respeito ao tipo de moléculas constituintes da amostra (ou, mais especificamente, ao tipo de ligações químicas existentes na amostra), bem como a forma como elas se encontram.

Esta técnica baseia-se num efeito que o físico C. V. Raman descobriu pela primeira vez em 1928. Quando uma amostra é exposta a um feixe monocromático de radiação, parte da mesma é absorvida, antes de ser transmitida através da amostra. No entanto, uma pequena

parte da radiação sofre dispersão, em todas as direções, causada pela interação com os elétrons responsáveis pelas ligações químicas nas moléculas da amostra. Estes elétrons são excitados até um nível energético superior, instável, antes de libertarem a energia em excesso sob a forma de fótons.

Aquando desta interação, os fótons secundários que são detetados possuem, como seria de esperar, uma determinada energia (e, por conseguinte, uma determinada frequência). Se a energia destes fótons for igual à energia dos fótons da radiação incidente (i.e. se os elétrons libertarem exatamente a mesma energia que eles absorveram), estamos perante a denominada dispersão de *Rayleigh*, que é uma dispersão elástica. Quando isto acontece, não é possível retirar informações. Uma pequena parte dos fótons, porém, sofre dispersão inelástica, sem conservação de energia. Mais concretamente, os elétrons podem libertar mais ou menos energia do que a que absorveram. Se, após o processo, o elétron ficar num estado energético superior ao estado inicial, ou seja, se o elétron absorver alguma energia e o fóton secundário possuir uma energia (ou frequência) menor do que a do fóton incidente, diz-se que ocorreu uma dispersão de *Stokes*. Se, pelo contrário, o elétron libertar energia face ao seu estado inicial, o que significa que a energia do fóton secundário excede a energia do fóton incidente, ocorreu uma dispersão *Anti-Stokes*. Neste último caso, o elétron já começará num estado excitado e retornará ao estado fundamental (figura 3.2).

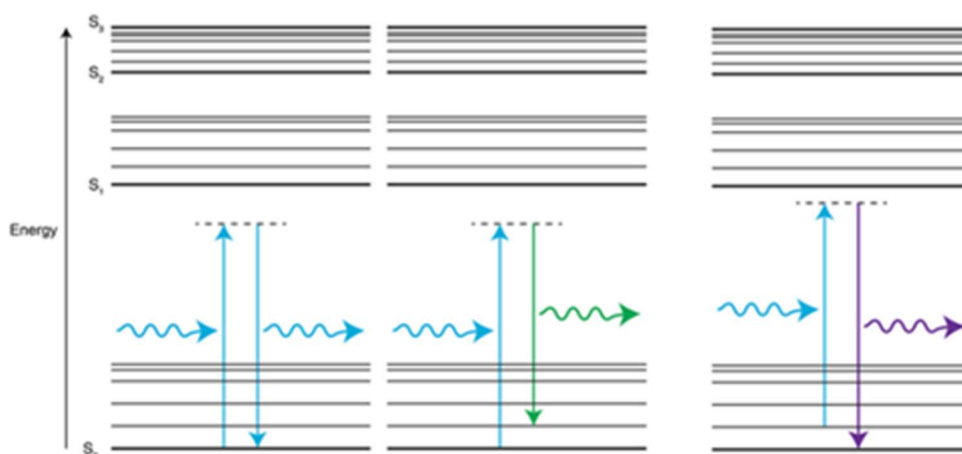


Figura 3.2 - Esquematização das transições energéticas possíveis de um elétron após interagir com um fóton. Da esquerda para a direita: Dispersão de Rayleigh; Dispersão de Stokes; Dispersão Anti-Stokes. Adaptado de materiais de estudo

Num espectro, a informação acerca destes deslocamentos energéticos aparece de forma indireta e sempre em relação a uma referência, que neste caso, é o valor correspondente à dispersão de *Rayleigh*. No eixo das abcissas aparecem números de onda, $\bar{\nu}$ (unidade: cm^{-1}) e, normalmente, está representado o “deslocamento de Raman” (ou *Raman shift*), ou seja, $\Delta\bar{\nu}$. Se um espectro contiver bandas Stokes e Anti-Stokes, a banda central, de enorme intensidade, encontrar-se-á a $\Delta\bar{\nu} = 0 \text{ cm}^{-1}$ e será a banda correspondente à dispersão de *Rayleigh* – o que faz sentido dado que a variação energética na dispersão de *Rayleigh* é nula. As bandas que se encontram com um Raman shift positivo são as bandas de Stokes, sendo que as bandas Anti-Stokes têm um *Raman shift* negativo.

Estas bandas são, no fundo, uma assinatura dos modos vibracionais das moléculas constituintes de uma amostra. Um determinado *Raman shift* denota a excitação de um modo vibracional específico de uma determinada molécula. No entanto, nem todos os modos são visíveis. Para que tal aconteça, é necessário que exista variação da polarizabilidade (α) da nuvem eletrónica da molécula (matematicamente, $\frac{d\alpha}{dQ} \neq 0$, em que Q representa a amplitude da vibração), ou seja, é necessário que essa nuvem seja capaz de alterar a sua forma na presença de um campo elétrico externo.

Para além da informação qualitativa, os espectros Raman também permitem efetuar uma quantificação dos compostos detetados, através da intensidade dos picos.

Neste trabalho, foram obtidos vários espectros para cada amostra, em diferentes posições das mesmas, havendo dados para *Raman shifts* de 200 cm^{-1} até 3500 cm^{-1} em relação à banda central, da dispersão de *Rayleigh*.

3.4 Caracterização elétrica dos filmes finos

3.4.1 Condutividade de superfície

Para efetuar as medidas de condutividade de superfície utilizou-se o denominado “método das quatro pontas”. Os substratos de vidro com os filmes finos de ZnO foram colocados sobre um porta-amostras regulável em altura, tentando-se garantir que a amostra ficava centrada com as pontas. Isto é crucial para o cálculo da resistência-folha, que tem em conta um fator de forma decorrente do facto de se poderem verificar efeitos de fronteira na circulação de corrente. Este suporte foi ajustado de modo a permitir o contacto entre as amostras e as quatro pontas de cabeça redonda com mola, o que permite não só que as pontas

acompanhem o movimento vertical da amostra sem a danificar, mas também uma menor área de contacto das pontas com o filme derivado do formato das mesmas. Na figura 3.3 encontra-se uma representação esquemática da montagem. [24]

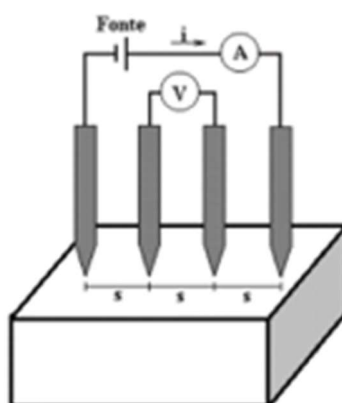


Figura 3.3 - Ilustração da montagem para o método das quatro pontas. Adaptado de [24]

Nas pontas exteriores injeta-se corrente, em valor fixo (através da aplicação de uma diferença de potencial), que deverá ser medida com um amperímetro. Nas pontas interiores, mede-se uma diferença de potencial.

Inicialmente pensou-se em usar uma fonte de tensão programável, o modelo DP811A da RIGOL, aproveitando um software que tinha sido desenvolvido para a controlar e registar de forma automática as medidas efetuadas. Esta fonte é regulável até tensões de 40 V. No entanto, algumas amostras revelaram um carácter extremamente resistivo, não sendo possível medir a corrente que circulava através dos filmes com o equipamento disponível. Como tal, para essas amostras foi necessário usar uma fonte de tensão de 20 kV (*Fug HCN 14-20000*), aplicando tensões não muito superiores a 1 kV, de forma a não danificar as amostras e por uma questão de segurança. Para as restantes amostras, foi usada a fonte programável. Estas amostras eram bastante mais condutoras, sendo possível medir correntes na ordem de algumas dezenas de miliamperes com tensões muito baixas. Para uniformizar as medidas, todas as amostras, independentemente da resistência-folha que poderiam vir a apresentar, foram sujeitas a tensões não superiores a 1,5 V, porque tensões superiores revelaram risco de danificar algumas das amostras em medições anteriormente efetuadas (o que pode ser inferido pela

descida abrupta da corrente medida após alguns instantes de aplicação da diferença de potencial nessas medições).

Quando necessário, recorreu-se a um picoamperímetro analógico de bancada. Nessas medições, adotou-se a estratégia de fixar um valor de corrente, lido no mostrador, e registrar o valor de tensão. Nos restantes casos, adotou-se a estratégia contrária, fixando-se um valor de tensão e medindo-se a corrente que circulava pelos filmes.

3.4.2 Condutividade de Volume

Recorrendo ao mesmo suporte da condutividade de superfície, as amostras foram colocadas de modo a contactar com outras pontas de prova, também com mola. Desta vez, a disposição das pontas é diferente, como se mostra na figura 3.4.

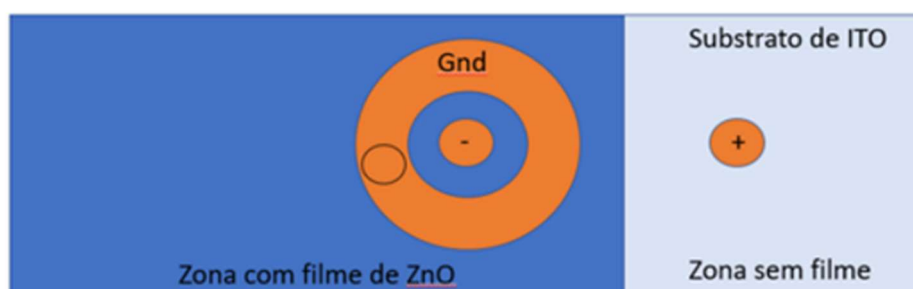


Figura 3.4 - Esquema da montagem experimental para medição da condutividade de volume. As zonas a laranja correspondem aos contactos metálicos que são encostados às amostras

O sistema é composto por um total de 3 pontas, com uma delas ligada a um anel de guarda. A ponta sujeita a uma tensão positiva é colocada sobre uma zona sem filme, enquanto que a ponta de tensão negativa se coloca sobre o filme de ZnO. O anel de guarda, que se encontra ligado à terra da fonte através de uma terceira ponta, serve para garantir que as correntes de superfície sejam coletadas e não sejam medidas pelo sistema.

Os dados foram inicialmente recolhidos de forma sistemática e automática, com recurso ao mesmo software de controlo da fonte que deveria ser usado nas medidas de superfície. Em todas as amostras, foi feito um varrimento em tensão (valores em módulo) entre 0 V e 20 V e de volta a 0 V. Em cada sequência de varrimento, foram definidos 80 pontos (40 na subida e 40 na descida), o que corresponde a um passo de 0,5 V. O varrimento foi feito para ambas as

polaridades de tensão (por exemplo, 0 a 20 a 0 a -20 a 0 V). No fim, os dados foram guardados numa folha de cálculo que continha várias medições para cada ponto.

No entanto, os resultados obtidos com esta montagem experimental foram descartados, tendo-se utilizado apenas o porta-amostras e o componente com as pontas metálicas (ver Figura 3.4). Os motivos para essa decisão serão descritos no capítulo seguinte, bem como a solução encontrada para a recolha das medidas de condutividade de volume.

3.4.3 Espectroscopia de Impedância

Quando, numa amostra, se estabelece uma diferença de potencial entre dois pontos, haverá passagem de corrente elétrica entre os mesmos – em particular, haverá movimento físico de eletrões. Esse movimento é dificultado pela própria estrutura da amostra, ou seja, esta apresenta resistência à passagem de corrente.

Fazendo uma analogia com o mundo da eletrónica, em regime DC, as amostras atuam como se fossem resistências. Para isto, basta sujeitar as amostras a uma diferença de potencial causada por uma fonte de tensão de bancada. No entanto, nada impede que essas mesmas amostras não possam apresentar comportamentos indutivos e, sobretudo, capacitivos, para além do comportamento resistivo característico, desde que as condições sejam propícias a tal, nomeadamente quando as amostras são sujeitas a tensões variáveis no tempo.

Neste último caso, a amostra continua a opor-se à passagem de corrente, não se falando em resistência da amostra, mas sim em impedância. A impedância de uma amostra é uma grandeza complexa e é representada por vetores num plano de *Argand*. A relação entre a tensão complexa $\bar{U}$ e a corrente complexa $\bar{I}$, mesmo em regime alternado, é semelhante à que existe em regime contínuo:

$$\bar{U} = \bar{Z} \bar{I} \Leftrightarrow \bar{Z} = \frac{\bar{U}}{\bar{I}} \quad (3.1)$$

Em que Z é a impedância da amostra, expressa em ohm (Ω).

Para cada uma das contribuições (resistiva, indutiva e capacitiva), assume-se que a amostra é sujeita a um sinal sinusoidal de frequência angular ω . Como tal, a tensão u e a corrente i , variáveis no tempo, podem ser dados por:

$$\begin{aligned} u(t) &= \bar{U} e^{j\omega t} \\ i(t) &= \bar{I} e^{j\omega t} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Para uma resistência de valor R , e aplicando as relações (3.2) obtém-se:

$$u(t) = R i(t) \Leftrightarrow \bar{U} e^{j\omega t} = R \bar{I} e^{j\omega t} \quad (3.3)$$

Segundo a equação (3.1), conclui-se que $\bar{Z} = R$, que é um número real e, como tal a tensão e a corrente encontram-se em fase uma com a outra, como seria expectável.

Analogamente, para uma bobina com valor de indutância L , recorrendo de novo às equações (3.2):

$$u(t) = L \frac{d[i(t)]}{dt} \Leftrightarrow \bar{U} e^{j\omega t} = L \frac{d(\bar{I} e^{j\omega t})}{dt} \Leftrightarrow \bar{U} e^{j\omega t} = j\omega L \bar{I} e^{j\omega t} \quad (3.4)$$

Através da equação (3.1), verifica-se que, $\bar{Z} = j\omega L$, que é um número puramente imaginário e positivo, o que significa que a tensão se encontra com um avanço de 90° em relação à corrente. Graficamente, obtém-se uma relação como a ilustrada na figura 3.5:

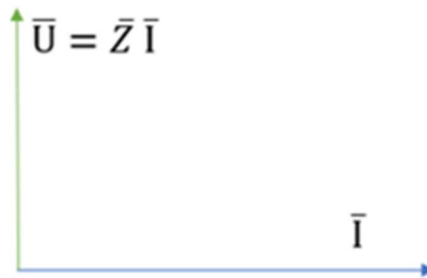


Figura 3.5 - Relação vetorial entre a tensão e a corrente complexas para uma bobina

Para um condensador, o caso que será, à partida, mais interessante nesta aplicação, vem:

$$i(t) = C \frac{d[u(t)]}{dt} \Leftrightarrow \bar{I} e^{j\omega t} = C \frac{d(\bar{U} e^{j\omega t})}{dt} \Leftrightarrow \bar{I} e^{j\omega t} = j\omega C \bar{U} e^{j\omega t} \quad (3.5)$$

De onde se tira que $\bar{Z} = -j\omega C = -j \frac{1}{\omega C}$, por aplicação da equação (3.1). Como este é um número puramente imaginário e negativo, a tensão encontra-se sempre 90° em atraso face à corrente. Graficamente fica-se com uma relação vetorial como a ilustrada na figura 3.6:

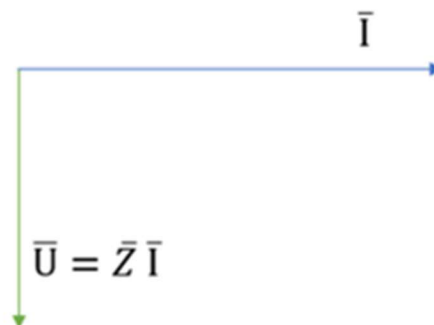


Figura 3.6 - Relação vetorial entre a tensão e a corrente complexas para um condensador

Nestes dois casos, a impedância é um número complexo. Se esta for representada num plano de *Argand*, a parte real do vetor resultante será correspondente apenas à resistência da amostra, tal e qual como se ela estivesse sujeita a uma tensão contínua com a máxima magnitude. A parte imaginária terá contribuições da componente indutiva e da componente capacitiva, como se pode ver na figura 3.7.

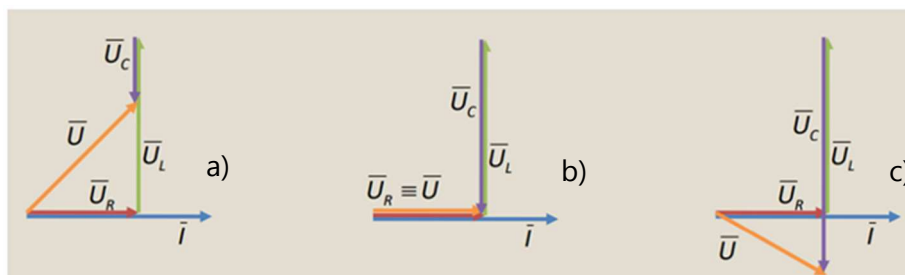


Figura 3.7 - Influência das tensões complexas resultantes das componentes indutiva e capacitiva na tensão total: comportamento mais indutivo (a), comportamento puramente resistivo (b) e comportamento mais capacitivo (c). Adaptado de materiais de estudo

Numa primeira análise, mesmo sem recurso à espectroscopia de impedância, sabe-se que uma amostra exhibe comportamentos não-resistivos se, estando sujeita a uma tensão alternada e fazendo-se variar apenas a frequência do sinal, a corrente medida sofrer alterações. A resposta da amostra em função da frequência é analisada com recurso a esta técnica, ao aplicar uma diferença de potencial entre dois pontos da amostra e medindo o comportamento

elétrico da mesma, sendo que já é devolvido o valor de impedância, bem como a sua representação no plano complexo.

Em termos experimentais, as amostras sujeitas aos testes de condutividade de volume foram ligadas ao sistema de medição de impedâncias, um analisador *Solartron* SI 1260, juntamente com o módulo 1296, também da *Solartron* (para medições a correntes muito baixas), utilizando o mesmo porta-amostras dos referidos ensaios. Foi aplicado um sinal AC com amplitude de 1 V e fez-se variar a frequência do sinal entre 1 MHz e 1 Hz. A amplitude relativamente elevada do sinal prende-se com o facto de as amostras em estudo apresentarem um carácter resistivo previamente conhecido que, para tensões muito baixas, poderia significar a não obtenção de resultados mensuráveis.

CIRCUITO CONVERSOR CORRENTE-TENSÃO

4.1 Limitações do sistema automatizado

O sistema automatizado ao qual se recorreu numa primeira fase para proceder à caracterização elétrica de volume das amostras produzidas conseguiu produzir resultados traduzíveis em curvas I-V. Estas curvas, no entanto, acabaram por não permitir retirar conclusões detalhadas sobre o comportamento elétrico das amostras, em grande parte devido à resolução limitada do sistema, que devolvia valores com até quatro casas decimais. Para correntes muito baixas (menores que $100\ \mu\text{A}$), o sistema registava valores de corrente de 0 A que, logicamente, não correspondiam à realidade, porque garantidamente havia sempre corrente a circular pelas amostras. Para além disso, os varrimentos em tensão (independentemente da polaridade) eram feitos de forma discreta, com um passo previamente definido pelo utilizador ao definir o intervalo de tensão a aplicar e o número de patamares de tensão produzidos idealmente em rampa. No entanto, uma vez que é através da fonte que se define a diferença de potencial que vai-se aplicar aos seus terminais de saída, o utilizador não tem um controlo direto sobre o passo dos patamares – mesmo que, por definição, se pretenda ter um passo de, por exemplo, 0,5 V, a fonte pode colocar valores de tensão que não correspondem a essa variação, às vezes com uma incerteza maior que 10%.

Tendo estes fatores em conta, o que se verificou nas curvas obtidas, para todas as amostras, foi uma região de aumento sensivelmente linear da corrente com a tensão aplicada, até um certo valor – sempre longe do valor máximo da rampa de tensão. Nesta região, poderiam ser bem visíveis as transições de regime das amostras que se esperam obter nestas amostras, como na curva apresentada na figura 4.1, onde uma dessas transições se encontra a uma tensão pouco inferior a 5 V. Os valores de corrente observados com este sistema são relativamente elevados em todas as amostras, sempre superando os 100 mA e, em certas amostras,

superando os 300 mA. A partir daí, o valor da corrente cai abruptamente para menos de 1 mA, de onde geralmente nunca mais sai, mesmo quando o varrimento em tensão é efetuado da mesma forma, mas com polaridade inversa.

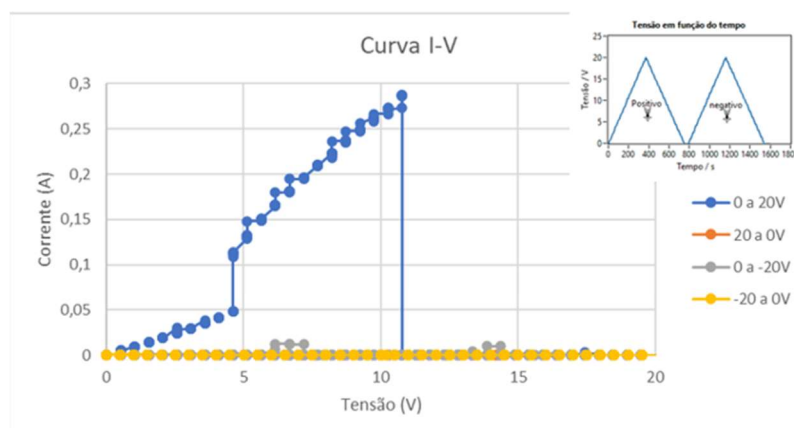


Figura 4.1 - Exemplo de uma curva I-V de condutividade de volume obtida para uma das amostras com o sistema automatizado inicialmente utilizado

Assim, tornou-se necessário recorrer a um método diferente. Esse método deveria ser capaz de solucionar, ou pelo menos mitigar, os problemas encontrados nestas primeiras medições. Quanto ao sinal ao qual as amostras deverão ser sujeitas, a solução foi relativamente simples. Como nestes ensaios se pretende que seja aplicada uma verdadeira rampa de tensão, sem passo discreto (ou, pelo menos, com um passo de tal forma pequeno que possa ser considerado como uma variação contínua de tensão), para ambas as polaridades, usou-se um gerador de sinais configurado para devolver um sinal triangular, com um valor máximo de tensão de cerca de 15 V de amplitude.

No que diz respeito à medição de corrente, recorreu-se a um circuito auxiliar conversor corrente tensão e a um osciloscópio *LeCroy Wavesurfer422* para registo dos valores.

4.2 Conversor Corrente-Tensão

4.2.1 Primeira iteração

A ideia de converter corrente em tensão não é nova e já tinha sido utilizada numa ocasião anterior, também no âmbito de uma dissertação de mestrado [25].

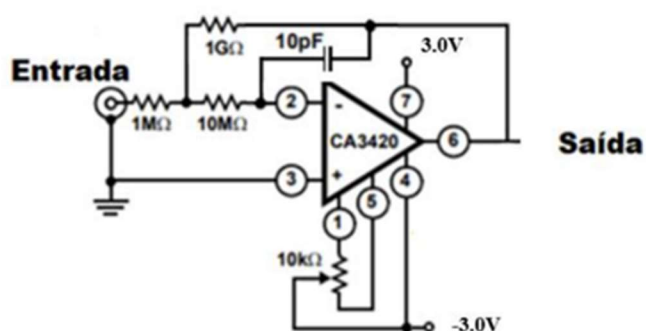


Figura 4.2 - Esquema do primeiro circuito que se pensou implementar, um aproveitamento de um circuito já existente no laboratório. Adaptado de [25]

O circuito da figura 4.2 chegou a ser implementado em placa perfurada. No entanto, não tendo passado nos testes de stress efetuados, rapidamente foi descartado e uma nova solução foi encontrada.

4.2.2 Circuito conversor corrente-tensão

Uma vez que o objetivo é registar valores de corrente a ideia do circuito desenvolvido surgiu dos amperímetros que vulgarmente se utilizam. A corrente que flui através de um circuito, para um dado valor de tensão, é determinada pela resistência total que ela encontra ao longo do circuito. Qualquer resistência que se encontre no mesmo, por muito pequena que seja, irá diminuir a corrente que por ela passe (como se verifica pela Lei de Ohm). Localmente, entre os terminais de cada resistência, haverá sempre uma queda de potencial. No entanto, se os valores de resistência forem muito díspares, em primeira aproximação, pode considerar-se que a corrente que flui através do circuito é determinada pela resistência de maior valor.

Internamente, um amperímetro funciona ao registar a queda de potencial entre os terminais de uma resistência interna do instrumento, que se ajusta consoante uma escala

adequada. Como o valor dessa resistência interna é conhecido, o amperímetro devolve uma leitura do valor de corrente, através da Lei de Ohm. A corrente que passa por essa resistência é a corrente que flui através do circuito ao qual o amperímetro se encontra ligado. Conforme referido anteriormente, qualquer resistência que se coloque vai alterar a medida. Por isso, a resistência do amperímetro tem sempre um valor extremamente baixo por comparação com a resistência total do circuito. Isto garante que a influência do amperímetro sobre o circuito é mínima e a leitura devolvida se aproxima o mais possível do valor real de corrente.

A solução encontrada passou precisamente pela aplicação deste princípio, ilustrado na figura 4.3.

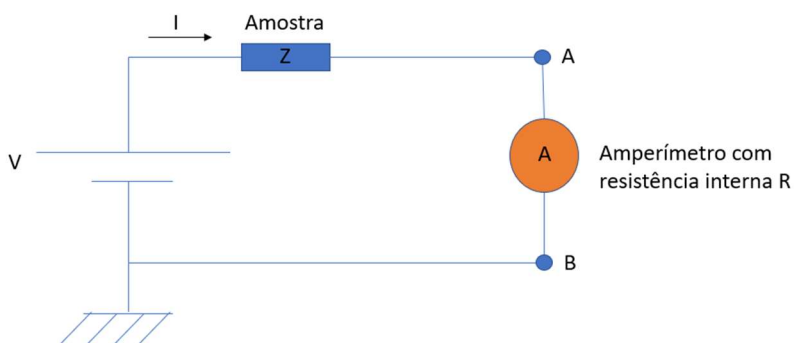


Figura 4.3 - Esquematização do funcionamento de um conversor corrente-tensão (amperímetro)

A amostra de impedância Z (que neste caso terá praticamente apenas a contribuição do valor de resistência da amostra, visto que se está a trabalhar com frequências muito baixas) é sujeita a uma dada diferença de potencial de valor V , o que provoca a passagem de corrente com valor I . Pela Lei de Ohm:

$$V = (Z + R)I \Leftrightarrow I = \frac{V}{Z + R} \quad (4.1)$$

Como o amperímetro deverá ter a mínima influência possível no circuito, o valor de corrente medido com ele incorporado no circuito e o que efetivamente se registaria sem ele deverão ser o mais próximos possível. No limite, os valores seriam coincidentes se $R = 0 \, \Omega$, o que levaria a:

$$V = ZI \Leftrightarrow I = \frac{V}{Z} \quad (4.2)$$

E, como já foi referido, isso acontece se $Z \gg R$. Porém, isto levanta uma outra questão. Como o circuito passa a ter, para todos os efeitos, duas resistências, então fica-se com um divisor de tensão no ponto A. Sabendo que $V_B = 0$ V, pela expressão de um divisor de tensão:

$$V_A = \frac{R}{Z + R} V \xrightarrow[Z \gg R]{:R} V_A = \frac{1}{Z + 1} V \quad (4.3)$$

E, uma vez que Z deverá ser sempre muito superior a 1Ω , conclui-se que V_A é sempre um valor muito baixo, que o osciloscópio poderá ter problemas para ler. Assim, é necessário amplificar essa diferença de potencial aos terminais da resistência do amperímetro, o que se faz com um amplificador diferencial.

Um amplificador operacional (AmpOp) diferencial tem a capacidade de amplificar a diferença de potencial entre as suas entradas inversora e não-inversora, multiplicando-a por um valor constante. Nesta montagem, esquematizada na Figura 4.4, foi utilizado o AD620 porque é um componente já bastante conhecido para este tipo de aplicações.

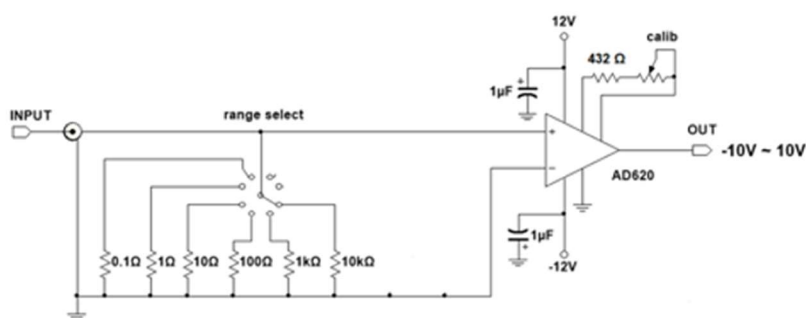


Figura 4.4 - Esquema do circuito conversor corrente-tensão que foi montado para a realização das medidas de condutividade de volume

O ganho do amplificador é definido, para este AmpOp nesta montagem, pela expressão:

$$G = 1 + \left(\frac{49,4 \text{ k}\Omega}{R_G} \right) \quad (4.4)$$

Para se obter um ganho de 100, determinou-se que $R_G = 499 \Omega$. Essa calibração foi feita com recurso a uma resistência de 432Ω (valor nominal) e um *trimmer* de 200Ω , medindo-se a tensão de saída até se obter o valor teórico calculado para uma determinada condição de teste: resistência de $100 \text{ k}\Omega$, sujeita a uma diferença de potencial de 10 V, o que resulta numa corrente de $100 \mu\text{A}$. Colocando-se a resistência de $1 \text{ k}\Omega$ do amperímetro, a diferença de potencial entre os seus terminais seria de 100 mV . Para um ganho de 100, a tensão medida na saída

do amplificador deveria ser $100 \times 100 \times 10^{-3} = 10$ V. Este ajuste foi único, uma vez que o valor desse conjunto de resistências não deverá sofrer alterações. De modo geral:

$$V_{OUT} = G R I \Leftrightarrow I = \frac{V_{OUT}}{G R} \quad (4.5)$$

Em que I é a corrente que está a passar pela resistência do amperímetro, de valor R .

A expressão anterior permite calcular aproximadamente os valores máximos de corrente de cada escala. Assumindo uma tensão de saída máxima de 10 V (ainda dentro do intervalo de alimentação do amplificador), e considerando-se a escala que permite o valor mais elevado de corrente ($R = 0,1 \Omega$), verifica-se que:

$$I_{MAX} = \frac{10}{100 \times 0,1} = 1 \text{ A} \quad (4.6)$$

Estes cálculos podem repetir-se para qualquer escala. Em particular, para esta escala, pode dizer-se que se no osciloscópio for efetuada uma leitura de 1 V, isso corresponde a uma corrente de 100 mA, ou seja, nominalmente, nesta escala, temos uma relação de 1 V/100 mA.

Face ao circuito anterior, decidiu-se alimentar simetricamente o amplificador a +12 V e -12 V, com a fonte externa regulável. Os condensadores de 1 μF servem para proteger o circuito contra eventuais picos de corrente.

As resistências de menor valor devem ser usadas para medir correntes maiores, pelo que terão de ser capazes de dissipar potências maiores. Suponha-se o cenário em que o utilizador tem uma amostra de $Z = 12 \Omega$ ligada ao gerador de sinais, em que $V_{MAX} = 12$ V. Isto significa que por ela passaria uma corrente de 1 A. Se, por descuido, o utilizador seleccionasse uma escala desadequada, como por exemplo a de 10Ω , em vez da escala de $0,1 \Omega$ que deveria usar, iria influenciar bastante a corrente que flui pelo circuito (já não seria 1 A, mas sim $\frac{12}{10+12} = \frac{12}{22} = 0,545$ A). Para além disso é importante lembrar que a potência dissipada por uma resistência é dada por:

$$P = R I^2 \quad (4.7)$$

E que, para esta resistência de 10Ω , ter-se-ia uma potência dissipada de $10 \times 0,545^2 = \sim 3$ W. Como tal, nas resistências de menor valor, soldadas ao seletor, encontram-se paralelos de várias resistências que, em cada conjunto, deverão ser equivalentes a uma única resistência com o respetivo valor nominal do esquema, eliminando-se o problema da dissipação de potência.

Ao medir os valores exatos das resistências, descobriu-se que, não só nenhuma tinha o valor exato (o que seria de esperar tendo em conta as tolerâncias dos fabricantes e, sobretudo, os paralelos de resistências), como também, em particular para resistências muito baixas (as de 1Ω e $0,1 \Omega$), as resistências parasitas introduzidas pelas soldaduras de liga de Pb-Sn e pelos

próprios cabos de ligação podem ter um impacto considerável. Quanto às soldaduras, há que tentar melhorar a sua qualidade evitando-se pontos de soldadura demasiado volumosos. Quanto ao efeito dos cabos, com a ajuda de um medidor LCR de bancada (assim designado porque é um instrumento capaz de medir valores de indutância, L, capacidade, C e resistência, R), verificou-se que, para estas resistências, os valores medidos diferiam demasiado para ser considerados aceitáveis (diferenças na ordem de 40% a mais para a resistência de 1 Ω e mais de 500% para a resistência de 0,1 Ω). As medições foram efetuadas no próprio circuito, sem o amplificador, que estava a influenciar negativamente os resultados obtidos neste teste. Num processo de eliminação de causas, os cabos blindados originalmente usados foram sujeitos à passagem de diferentes valores de corrente, para aferir o seu valor de resistência em diferentes condições. Verificou-se que este valor, nas diversas condições de teste, se manteve sensivelmente constante, o que significa que a resistência dos cabos que ia sendo registada era intrínseca dos mesmos e não resultava de efeitos provocados pela corrente. Tentou-se ainda substituir a resistência de 0,1 Ω por apenas um fio de cobre, na esperança de que a resistência total, entre soldaduras e cabos de ligação, ficasse suficientemente próxima do valor nominal pretendido. Esta tentativa foi um passo na direção certa, mas revelou-se, ainda assim, insuficiente, dado que a resistência medida ainda era cerca de duas vezes e meia superior ao valor suposto. A solução para este problema foi simplesmente a substituição dos cabos originais por outros de menor calibre e, por consequência, menor resistência.

Por fim, é importante perceber que a medição de resistências com um multímetro não é totalmente fidedigna, uma vez que o multímetro, mesmo nesse modo, introduz uma resistência interna adicional. Na medição de resistências maiores, esse valor adicional é perfeitamente desprezável, mas pode ser significativo sobretudo quando se tem em conta que é necessário medir uma resistência de 0,1 Ω , que pode ser, em valor, comparável a essa resistência adicional.

Assim sendo, os valores certos das resistências, que entram nos cálculos da conversão da tensão em corrente, foram registados, encontrando-se organizados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Valores das resistências utilizadas no seletor do conversor corrente-tensão

Resistências de Escala (Ω)		Fator de conversão (face ao valor nominal)
Nominal	Real	
0,1	0,113	1 V/100 mA
1	1,01	1 V/ 10 mA
10	9,49	1 V/ 1 mA
100	100,2	1 V/ 100 μ A
1000	1000	1V/ 10 μ A
10000	9890	1V/ 1 μ A

Quanto aos testes ao circuito conversor corrente-tensão, foram efetuados tanto com este ligado a um osciloscópio, como recorrendo apenas a multímetros. Consistiram sempre na ligação de uma resistência de valor conhecido a uma fonte de tensão ajustada para devolver 10 V à saída (o que é, na prática, fazer uma fonte de corrente), medindo a corrente exata com um amperímetro ligado em série antes do circuito e verificando a tensão que se mede à saída do amplificador do circuito, esperando que os valores concordem um com o outro. Foram testadas todas as escalas e, em todos os testes, obtiveram-se sempre resultados satisfatórios, tornando o circuito conversor apto para ser utilizado nas medidas de condutividade de volume. De destacar que mesmo correntes inferiores a 1 μ A podiam ser medidas com recurso a este circuito (pelo menos 500 nA), estimando-se que este possa ser usado para medir correntes a partir de cerca de 50 nA, tendo em conta que o fabricante diz que a corrente de entrada do amplificador AD620 é de 2 nA, isto é, poderiam ser medidas correntes com alguma segurança desde que estas fossem algumas vezes superiores à corrente de entrada do amplificador.

4.3 Montagem experimental para medição de corrente de volume

A montagem experimental utilizada para proceder à caracterização elétrica das amostras no que diz respeito à condutividade de volume encontra-se esquematizada na figura 4.5:

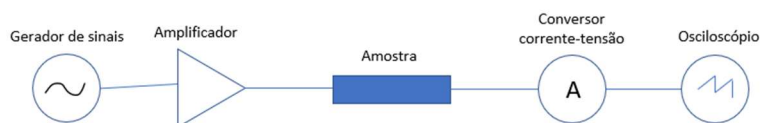


Figura 4.5 - Esquema da montagem experimental para medidas de condutividade de volume

O sinal proveniente do gerador de sinais (LG FG-7002 C) tem de ser amplificado (com recurso a um amplificador PASCO CI-6502), já que o gerador não consegue fornecer corrente suficiente para esta aplicação, a avaliar pelas medidas preliminares efetuadas. Este amplificador permite trabalhar com correntes até 1 A. O sinal que polariza a amostra é medido no osciloscópio num dos seus canais. A entrada do circuito amperímetro recebe o sinal proveniente da amostra, sendo que o amperímetro possui uma saída com conector BNC para o osciloscópio e uma saída normal para fechar o circuito completo. Quanto às condições experimentais, as amostras foram polarizadas com um sinal alternado triangular de frequência 6 Hz e valor máximo de 15 V.

ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

5.1 Caracterização dos filmes

5.1.1 Espectroscopia UV-Vis

Para todas as amostras obtiveram-se espectros de transmitância na gama de comprimentos de onda da radiação incidente entre 200 e 900 nm, com passo de 0,5 nm entre cada ponto de medida, os quais estão apresentados na figura 5.1. Através das medidas de transmitância é possível estudar a influência dos parâmetros de deposição, nomeadamente da concentração relativa de O₂ na atmosfera reativa e da potência aplicada e inferir sobre a sua influência na espessura dos filmes depositados.

Analisando os espectros observa-se uma diminuição abrupta dos valores de transmitância para aproximadamente comprimentos de onda inferiores a 375 nm, observado em todos os filmes desenvolvidos no âmbito deste projeto. Este efeito é causado pelas transições de eletrões interbandas, dando uma indicação aproximada do valor do hiato ótico deste óxido metálico, que neste caso dá um valor ~3,3 eV, o que se encontra próximo do valor esperado para o ZnO (3,37 eV) [26].

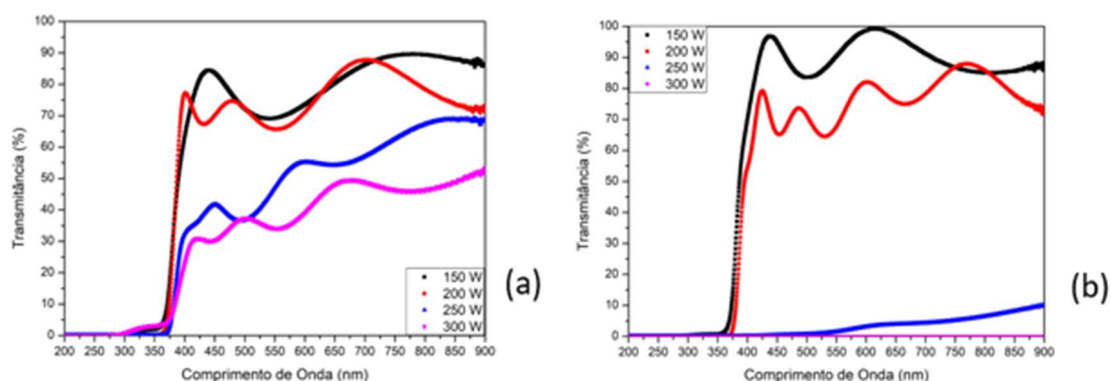


Figura 5.1 - Gráficos de transmitância para as amostras produzidas em atmosferas reativas de 100% O₂ (a) e 80% O₂ (b)

Os espectros de transmitância revelam uma tendência de diminuição desta grandeza (transmitância) com a potência de deposição, independentemente da concentração de O₂ na atmosfera reativa, o que pode ser indicativo de um aumento da espessura destes filmes. Para além disso, para as amostras produzidas com 80 % de oxigénio, verifica-se uma diminuição significativa dos valores de transmitância comparativamente com as amostras depositadas com 100% de oxigénio na região do visível, sobretudo nas amostras depositadas a potências maiores (250 W e 300 W) para valores muito baixos, de pouco menos de 10% para o primeiro caso e valores quase nulos no segundo. Este fenómeno foi acompanhado, ao nível da aparência visual dos filmes, por um aumento da opacidade dos mesmos, o que permite afirmar com alguma certeza que estes dois filmes são consideravelmente mais espessos do que os restantes.

Um dos fatores que pode contribuir para a diminuição da espessura dos filmes com o aumento da percentagem de oxigénio resulta do aumento da oxidação do alvo, sendo mais difícil para os iões ejetarem material do alvo, diminuindo assim a taxa de deposição. Outra razão deve-se à massa dos iões que incidem no alvo de zinco, de massas atómicas ~ 40 u e 32 u, para o árgon e oxigénio, respetivamente. Como a massa atómica do oxigénio é menor que a do árgon vai ejetar uma menor quantidade de material do alvo, havendo uma taxa de deposição menor.

5.1.2 Espetroscopia Raman

Todas as amostras depositadas nas diferentes condições de deposição foram analisadas por espectroscopia Raman de forma a identificar a excitação de modos vibracionais típicos do ZnO. Tendo em conta ensaios anteriores e, lembrando que a intensidade de um pico também se relaciona com a frequência da radiação incidente, decidiu-se que todas as amostras seriam submetidas a radiação de cor verde (532 nm) e também a um laser vermelho (637,33 nm), embora os espectros resultantes da análise com este último não tenham revelado informação adicional face aos espectros obtidos com laser verde. Os espectros, já depois de terem sido tratados pelo programa *NGS LabSpec* apresentam-se nas figuras 5.2 a 5.9.

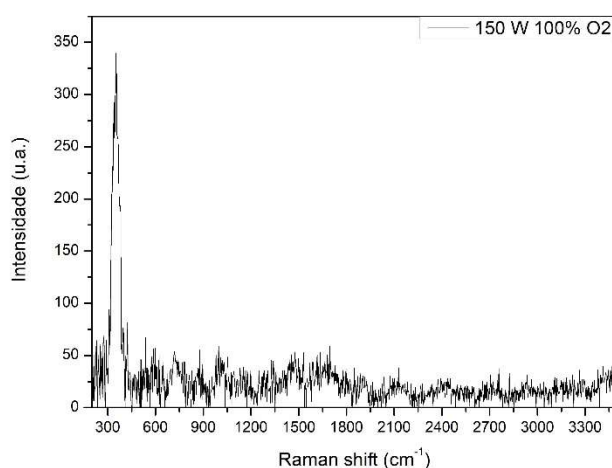


Figura 5.2 - Espectro Raman obtido para a amostra produzida com 150 W e 100% O₂ na atmosfera reativa (laser verde)

Para a amostra produzida com 150 W e 100% O₂ (figura 5.2), a análise com recurso a laser verde mostra uma banda bem visível na região dos 350 cm⁻¹ aproximadamente. Esta banda parece ser resultado da convolução de dois outros picos, anteriormente documentados por Dong et al [27], correspondentes aos modos de vibração A₁ (330 cm⁻¹) e A_{1T} (378 cm⁻¹).

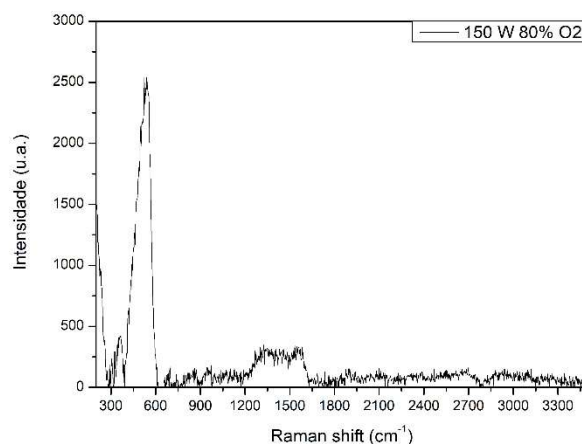


Figura 5.3 - Espectro Raman obtido para a amostra produzida com 150 W e 80% O₂ na atmosfera reativa (laser verde)

Na amostra de 150 W e 80% O₂ (figura 5.3), é possível distinguir um pico aos 371 cm⁻¹ que, mais uma vez de acordo com [27], pode corresponder ao modo A_{1T}. A banda maior, cujo pico se encontra em torno dos 530 cm⁻¹, pode ser resultado da convolução de vários outros picos documentados por Bernik et al [28], nomeadamente os que correspondem aos modos de vibração E_{1T} (410 cm⁻¹), E₂^{high} (438 cm⁻¹), 2LA (483 cm⁻¹) e 2B₁^{low}; 2LA (536 cm⁻¹), A₁ (LO) (574 cm⁻¹) e E₁ (LO) (590 cm⁻¹).

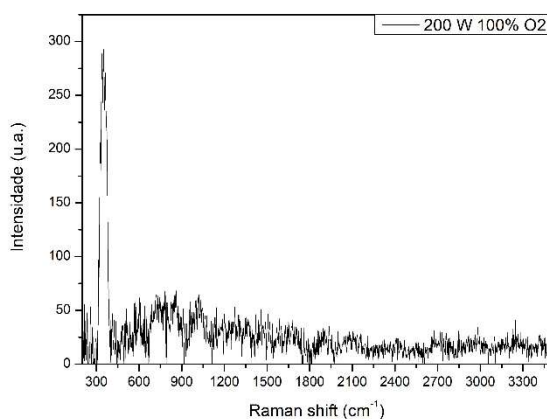


Figura 5.4 - Espectro Raman obtido para a amostra produzida com 200 W e 100% O₂ na atmosfera reativa (laser verde)

Na amostra produzida com 200 W e 100% O₂ na atmosfera reativa (figura 5.4), existe um pico mais ou menos bem definido aos 358 cm⁻¹. À semelhança da amostra de 150 W e 100% O₂ (figura 5.2), esse pico pode resultar da convolução dos picos mencionados nesse parágrafo.

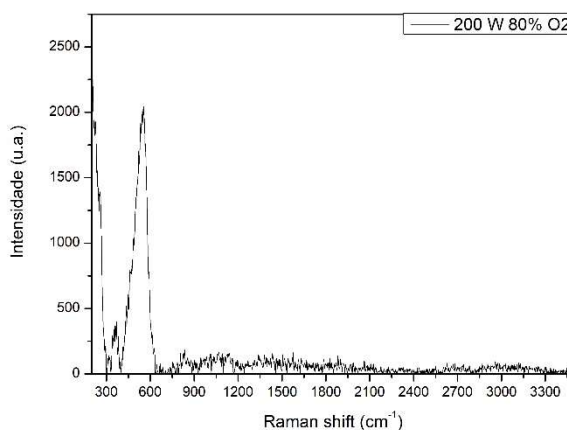


Figura 5.5 - Espectro Raman obtido para a amostra produzida com 200 W e 80% O₂ na atmosfera reativa (laser verde)

A amostra de 200 W e 80% O₂ (figura 5.5) apresenta uma banda de grande intensidade em redor dos 560 cm⁻¹, que pode resultar da convolução dos picos mencionados para a banda de 530 cm⁻¹ da amostra de 150 W e 80% O₂ (figura 5.3). Também é possível distinguir a presença de uma banda mais pequena aos 358 cm⁻¹ (aproximadamente), que deverá ter contribuições dos modos A₁ e A_{1T}.

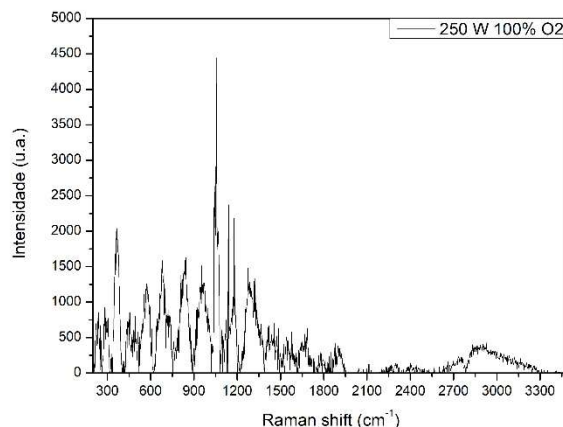


Figura 5.6 - Espectro Raman obtido para a amostra produzida com 250 W e 100% O₂ na atmosfera reativa (laser verde)

A amostra de 250 W e 100% O₂ (figura 5.6), deu origem a resultados mais distintos face às restantes amostras. Aqui, é possível identificar um pico a cerca de 371 cm⁻¹, que pode corresponder ao modo A_{1T}, um pico em torno dos 575 cm⁻¹, que deverá resultar da excitação do modo A₁ (LO), uma banda mais larga aos cerca de 680 cm⁻¹, que poderá resultar da combinação dos picos referidos em [28] como TA + LO (666 cm⁻¹) e LA + TO (700 cm⁻¹), e uma banda aos 841 cm⁻¹, de origem desconhecida (embora seja plausível admitir, indo de encontro à informação veiculada em [27], que se possa estar a ver sinal causado por defeitos ou impurezas, quer do filme, quer do próprio vidro).

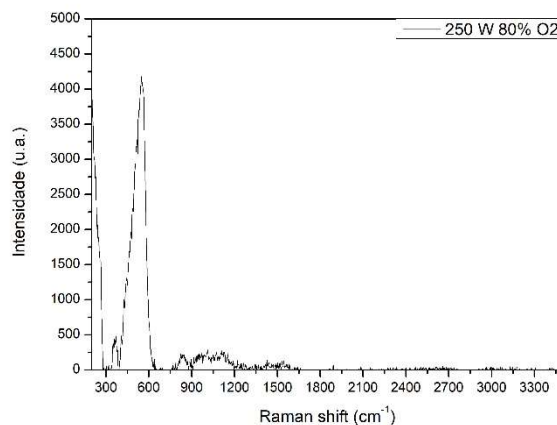


Figura 5.7 - Espectro Raman obtido para a amostra produzida com 250 W e 80% O₂ na atmosfera reativa (laser verde)

Nesta amostra de 250 W e 80% O₂ (figura 5.7), vê-se de novo um pico aos cerca de 360 cm⁻¹ e uma banda mais larga e intensa aos 547 cm⁻¹, de forma semelhante à amostra de 200 W e 80% O₂ (figura 5.5). Pensa-se que esta banda pode ter contribuições semelhantes às da banda localizada aos 560 cm⁻¹ nesse mesmo espectro.

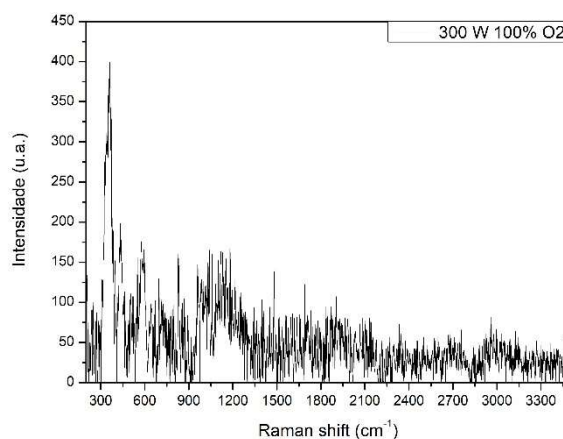


Figura 5.8 - Espectro Raman obtido para a amostra produzida com 300 W e 100% O₂ na atmosfera reativa (laser verde)

Na amostra de 300 W e 100% O₂ (figura 5.8), o espectro apresenta bastante ruído, sendo apenas possível identificar o pico aos 360 cm⁻¹, bem como um pico aos 434 cm⁻¹, do modo E₂^{high} e uma banda mais larga aos 573 cm⁻¹ que corresponde à excitação do modo A₁ (LO).

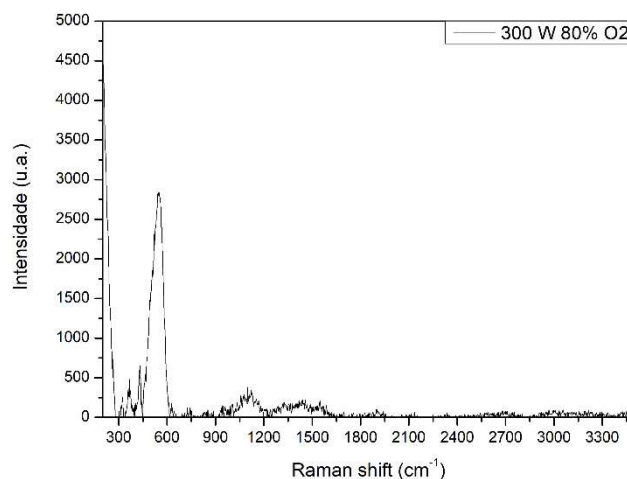


Figura 5.9 - Espectro Raman obtido para a amostra produzida com 300 W e 80% O₂ na atmosfera reativa (laser verde)

Por fim, na amostra de 300 W e 80% O₂ (figura 5.9), existe um pico aos 364 cm⁻¹ (modos A₁ e A_{1T}), outro mais adiante aos 433 cm⁻¹ (modo E₂^{high}) e uma banda mais larga aos 550 cm⁻¹, que pode resultar da combinação da excitação dos modos identificados em [28] como 2B₁^{low}; 2LA (536 cm⁻¹) e A₁ (LO) (574 cm⁻¹), não se excluindo uma contribuição mais pequena do modo 2LA (483 cm⁻¹).

A análise efetuada com esta técnica permitiu evidenciar que todos os filmes produzidos apresentam modos de vibração compatíveis com a presença da fase ZnO com estrutura wurtzite.

As tabelas 5.1 e 5.2 permitem sumariar a informação relativa aos espectros.

Tabela 5.1 - Síntese dos picos referidos na bibliografia com os valores que nela constam

Modo de vibração	Posição do pico (cm ⁻¹)	
	Ref. [27]	Ref. [28]
A ₁	330	N/A
A _{1T}	378	378
E _{1T}	410	410
E ₂ ^{high}	437	438
2LA	N/A	483
2B ₁ ^{low} ; 2LA	N/A	536
A ₁ (LO)	N/A	574
E ₁ (LO)	N/A	590
TA + LO	N/A	666
LA + TO	N/A	700
Defeitos e impurezas (filme e/ou Si)	860	N/A

Tabela 5.2 - Síntese dos modos associados aos picos e bandas presentes nos espectros

Potência (W)	%O ₂	Posição do pico (cm ⁻¹)	Modo de vibração
150	100	350	A ₁ + A _{1T}
150	80	371	A _{1T}
		530	E _{1T} /E ₂ ^{high} /2LA/2B ₁ ^{low} ; 2LA/A ₁ (LO)/E ₁ (LO)
200	100	358	A ₁ + A _{1T}
200	80	358	A ₁ + A _{1T}
		560	E _{1T} /E ₂ ^{high} /2LA/2B ₁ ^{low} ; 2LA/A ₁ (LO)/E ₁ (LO)
250	100	371	A _{1T}
		575	A ₁ (LO)
		680	TA + LO/ LA + TO
		841	Defeitos e impurezas (filme e/ou Si)
250	80	360	A ₁ + A _{1T}
		547	E _{1T} /E ₂ ^{high} /2LA/2B ₁ ^{low} ; 2LA/A ₁ (LO)/E ₁ (LO)
300	100	360	A ₁ + A _{1T}
		434	E ₂ ^{high}
		573	A ₁ (LO)
300	80	364	A ₁ + A _{1T}
		433	E ₂ ^{high}
		550	2LA + 2B ₁ ^{low} ; 2LA + A ₁ (LO)

5.2 Caracterização elétrica das amostras

5.2.1 Condutividade de superfície

Para todas as amostras, recorrendo ao método das quatro pontas, foram aplicados sinais DC, com recurso a duas fontes de tensão distintas - a fonte de tensão programável RIGOL DP 811A, para tensões mais reduzidas, e uma fonte de alta tensão *Fug HCN 14-20000*, quando foi necessário aplicar tensões mais elevadas. Os resultados das medições efetuadas encontram-se nas figuras 5.10 a 5.12.

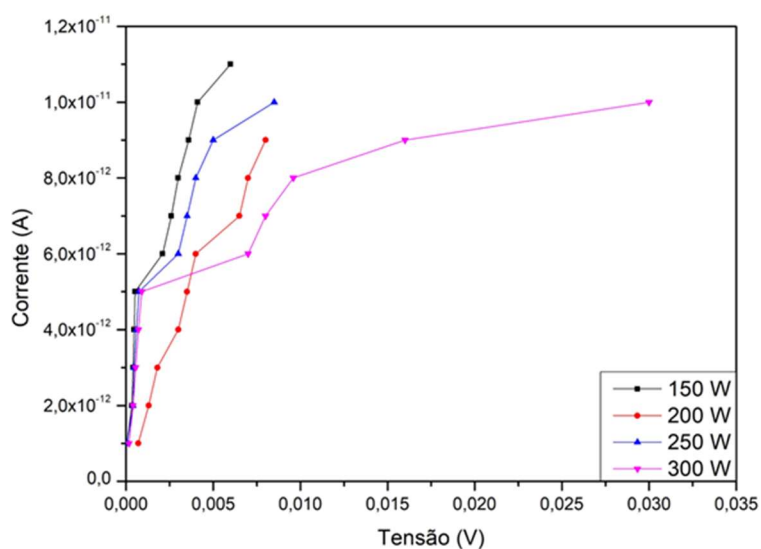


Figura 5.10 - Curvas I-V de condutividade de superfície para as amostras mais resis-
tivas (produzidas com 100% O₂)

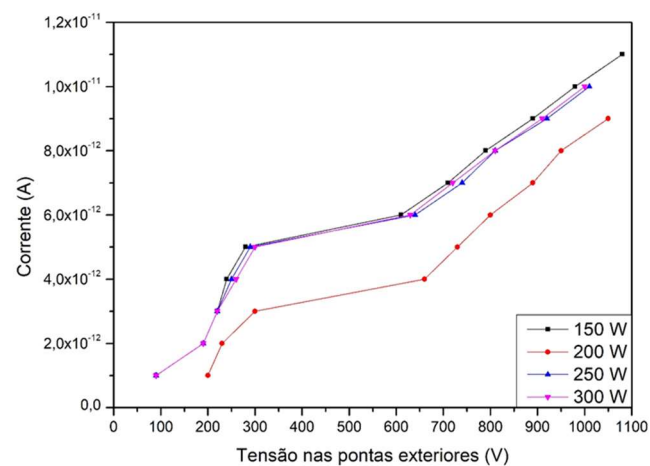


Figura 5.11 - Corrente medida em função da tensão aplicada nas pontas exteriores pela fonte de alta tensão, para as amostras mais resistentes (de 100% O₂)

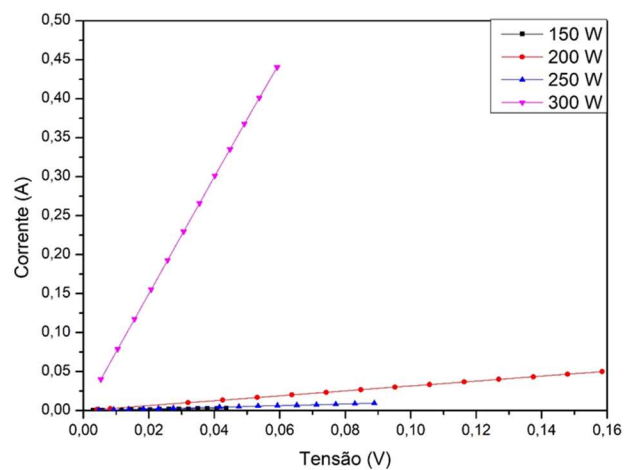


Figura 5.12 - Curvas I-V de condutividade de superfície para as amostras mais condutoras (produzidas com 80% O₂)

O primeiro dado relevante que se consegue retirar da análise dos resultados obtidos é o facto de as amostras estarem agrupadas de acordo com o seu carácter mais ou menos resistivo. Em particular, as amostras produzidas numa atmosfera reativa com 100% O₂ (figuras 5.10 e 5.11) revelaram ser extremamente resistivas. Tal pode ser afirmado uma vez que, em todas elas, foram medidas correntes na ordem dos picoamperes, sendo para isso necessário sujeitar as amostras a tensões extremamente elevadas de várias centenas de volts. As restantes amostras (figura 5.12) conseguiram devolver resultados mensuráveis com o equipamento disponível quando sujeitas a tensões consideravelmente mais baixas, registando-se mesmo correntes mínimas na ordem dos miliamperes, estando as amostras sujeitas a uma diferença de potencial de apenas 0,1 V.

Em relação às amostras mais resistivas, estas apresentam um comportamento que não é linear ao longo de todo o varrimento em corrente – o parâmetro cuja variação se garantiu ser imutável em todas as medições para este grupo de amostras. Em todas as amostras (com exceção da amostra produzida com 200 W) verifica-se que, em primeiro lugar, para obter valores de corrente semelhantes em amostras diferentes, regra geral, é necessário aplicar valores de tensão nas pontas exteriores também eles semelhantes (como se pode observar na figura 5.11).

Para além disso, todas as amostras apresentaram uma transição significativa sensivelmente na mesma região: para se obter um aumento de 1 pA na corrente medida, a tensão aplicada tinha de variar um valor mais ou menos definido, que era sensivelmente igual para todas as amostras – daí a sobreposição das curvas no respetivo gráfico. No entanto, a certa altura (quando a tensão aplicada era cerca de 300 V), o valor seguinte de corrente só foi atingido com tensões consideravelmente superiores, de mais de 600 V, com uma variação muito superior ao que se registou em todos os outros casos. Esta subida abrupta pode indiciar uma alteração na condutividade do filme que ocorre a este valor de tensão e que, sobretudo, é dependente da tensão aplicada, o que vai de encontro ao objetivo desta dissertação.

Nas curvas I-V, uma região de transição ainda está presente, sendo particularmente bem visível na curva da amostra de 300 W produzida com 100 %O₂. Essa amostra parece ser a mais resistiva de todas, sendo bem visível um comportamento interessante que é uma potencial segunda transição a tensões ainda mais elevadas, algo que não pôde ser comprovado com o equipamento disponível por uma questão de segurança e de preservação da integridade das amostras.

Para as restantes amostras, mais condutoras, observa-se um comportamento linear ao contrário das medições anteriores.

Em todas as amostras, após aplicar tensões em rampa crescente, fez-se um novo varrimento em tensão, com o mesmo passo, em sentido decrescente. Nenhuma das amostras parece apresentar efeitos de histerese.

Considerando os dois parâmetros de deposição relevantes (potência e concentração relativa de oxigênio na atmosfera reativa), verificou-se que, para a mesma concentração de oxigênio:

- Com uma atmosfera com 100% O₂, a potência de deposição não produz variações significativas na condutividade dos filmes - todos eles são extremamente resistivos, embora a amostra de 300 W se destaque das restantes pelo que já foi referido anteriormente.
- Com uma atmosfera com 80% O₂, a potência de deposição já tem efeitos significativos na condutividade dos filmes. Com exceção da amostra de 250 W, a condutividade das amostras parece aumentar com o aumento da potência, algo que é bem visível sobretudo na amostra de 300 W.

Para a mesma potência, como foi bem notório, a diminuição da percentagem de oxigênio na atmosfera reativa teve um efeito importante na condutividade das amostras, com as amostras produzidas numa atmosfera mais pobre em O₂ a serem bastante mais condutoras do que as restantes. Este estudo parece evidenciar, então, que a concentração de O₂ na atmosfera reativa parece ser o fator preponderante na condutividade das amostras e que o aumento da potência de deposição afeta a condutividade de forma distinta consoante a concentração de oxigênio - as amostras tornam-se mais resistivas com concentrações de O₂ maiores e mais condutoras com concentrações menores.

5.2.2 Condutividade de volume

Recorrendo à peça ilustrada na figura 3.4, colocada no porta-amostras, que foi incorporado numa montagem como a esquematizada na figura 4.5, obtiveram-se curvas I-V de condutividade de volume para todas as amostras. Estas foram sujeitas a um sinal triangular de 15 V de amplitude e frequência de 6 Hz, tendo os resultados sido visualizados num osciloscópio. Os dados retirados do mesmo correspondem a cerca de três períodos do sinal. As curvas I-V apresentam-se na figura 5.13.

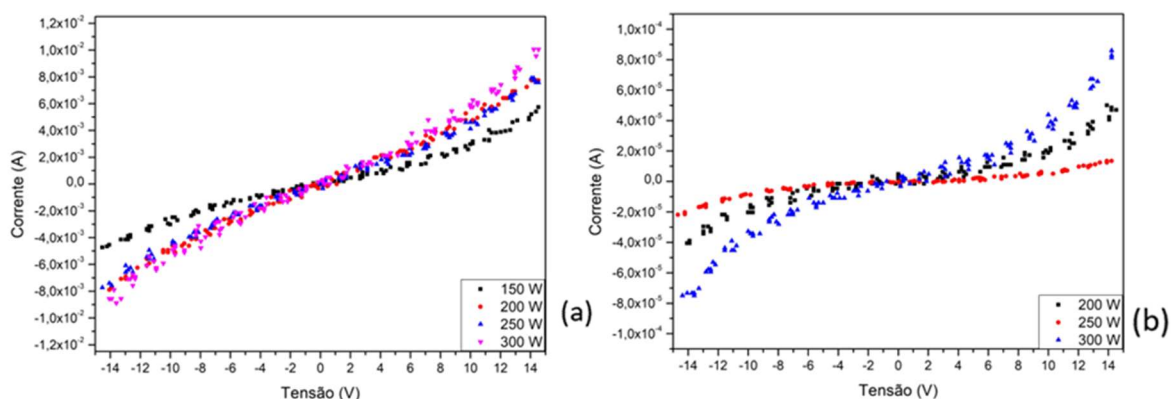


Figura 5.13 - Curvas I-V de condutividade de volume para amostras produzidas com 80% O₂ (a) e 100% O₂ (b)

Em relação à condutividade de volume verifica-se que, em todas as amostras testadas, são visíveis as transições entre estados de resistência que se esperava obter. Isso é facilmente observado pelo facto de as curvas I-V nunca serem retas perfeitas. Essas transições são sempre suaves, o que significa que não é possível determinar com exatidão em que valores de tensão essas transições ocorrem, estando-se limitado a meras estimativas. Outro facto que se pode observar é o de as transições serem, aparentemente, reversíveis. Quer isto dizer que, se no flanco ascendente do varrimento em tensão houver uma transição num dado valor de tensão, essa transição ocorre no sentido contrário no valor de tensão correspondente no flanco descendente do varrimento, e vice-versa. Isto é algo que, teoricamente, pode acontecer, mas não é necessariamente verdade em todas as situações. Os gráficos da figura 5.14, compostos por apenas dois pontos para cada uma das curvas anteriores (valores de corrente a 14 V e -14 V, próximo do final das curvas), ajudam a verificar o aspeto aparentemente "espelhado" das curvas.

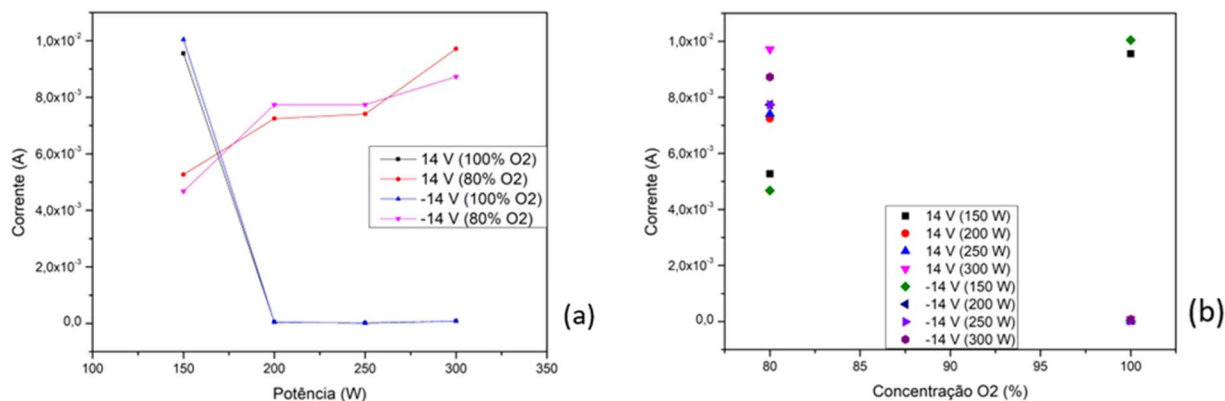


Figura 5.14 - Correntes absolutas das amostras às tensões de -14 V e 14 V, separadas por potência de deposição (a) e concentração de O₂ (b)

Como os pontos referentes às mesmas amostras se encontram relativamente próximos e, por vezes, sobrepostos uns aos outros, pode afirmar-se que as curvas são aproximadamente simétricas em torno da origem do referencial.

Em relação aos estados de resistência, são bem visíveis, sempre, pelo menos duas regiões em que a amostra se encontra num estado de menor resistência (declive mais elevado, tal como previsto pela Lei de Ohm). Na região de tensões "intermédias" (graficamente), a resistência das amostras é sempre superior. Em algumas das amostras, a diferença entre estes regimes é bem mais visível do que noutras. Com base nos resultados apresentados em [14], conclui-se que as amostras fabricadas apresentam um comportamento RS do tipo analógico, em que não existe uma transição abrupta entre os estados HRS e LRS e vice-versa, sendo esses estados atingidos de forma gradual. Possivelmente, e ainda tendo em conta esse mesmo trabalho, poderiam ser observadas transições mais abruptas (e um comportamento RS do tipo digital) se fossem aplicadas tensões de limiar ainda mais elevadas, o que com o equipamento disponível não é possível fazer de forma segura.

Já no que diz respeito à condutividade das amostras, as medições efetuadas revelaram que as amostras produzidas com uma atmosfera mais pobre em oxigénio são consideravelmente mais condutoras do que as restantes. Comparando as amostras entre si, independentemente da concentração de O₂ na atmosfera reativa, o aumento da potência de deposição parece promover o aumento de condutividade das amostras. Não deve ser descartado, no entanto, o efeito da espessura dos filmes. Uma vez mais, espera-se que os filmes produzidos

com uma atmosfera com 80% O₂, possam ser consideravelmente mais espessos do que os restantes.

5.2.3 Espectroscopia de impedância

Por fim, o comportamento elétrico das amostras, sujeitas a sinais AC de diversas frequências, foi estudado através da espectroscopia de impedância. Todas as amostras foram sujeitas a sinais AC com amplitude de 1 V, tendo sido efetuado um varrimento em frequência desde 1 MHz até 1 Hz. Os resultados obtidos encontram-se na figura 5.15.

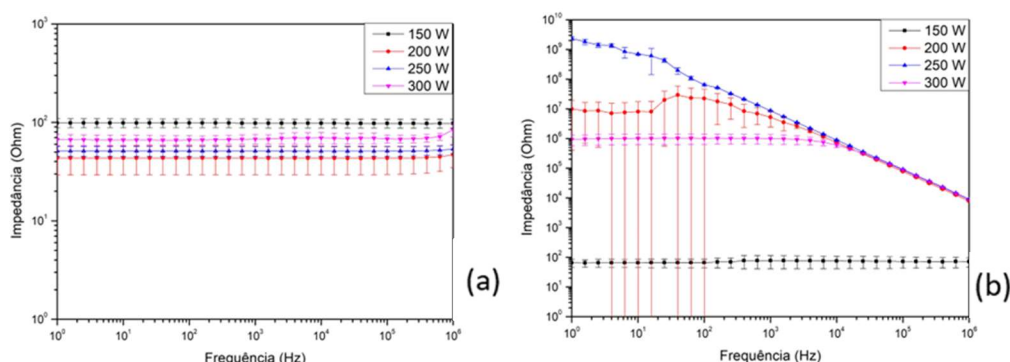


Figura 5.15 - Espectros de impedância das amostras produzidas com 80% O₂ (a) e 100% O₂ (b)

Confirmando o que foi referido na subsecção anterior, (cf. figura 5.13), as amostras produzidas com 100% O₂ (figura 5.15b) são muito mais resistivas do que as restantes, com estes resultados a permitir alargar essa afirmação para sinais até 1 MHz. As amostras isolantes apresentam impedâncias sempre superiores a megaohms (exceção para a amostra de 150 W), sendo que em todas elas existe uma tendência de crescimento mais ou menos linear da impedância com a diminuição da frequência, pelo menos até um dado valor que varia (cerca de 10 kHz para a amostra de 300 W, 100 Hz para a amostra de 200 W e, na amostra de 250 W), essa tendência parece ser aproximadamente transversal à gama de frequências analisada). Nas amostras mais condutoras (figura 5.15a), a impedância parece manter-se mais ou menos constante ao longo da gama de frequências analisada.

Quer isto dizer que, se forem feitos dispositivos eletrônicos com filmes finos de ZnO, é necessário ter em conta o efeito da frequência do sinal ao qual esses dispositivos estarão sujeitos. Em particular, os resultados obtidos mostram que os filmes produzidos com atmosferas reativas mais pobres em oxigênio parecem não ser muito afetados pela variação da frequência do sinal, ao contrário dos filmes idênticos produzidos em atmosferas mais ricas em O₂.

Observando as barras de erro, consegue-se comprovar que, pelo menos do ponto de vista da resposta elétrica, as amostras produzidas com uma percentagem menor de oxigênio parecem ser mais uniformes. Aliás, no decorrer das medições, zonas diferentes das amostras apresentavam valores de impedância, para uma dada frequência, que nunca diferiam em demasia uns dos outros. Ainda assim, essas discrepâncias são mais acentuadas a baixas frequências. Nas amostras mais isolantes, as diferenças nas impedâncias de pontos diferentes da mesma amostra, nas mesmas condições de medição, podiam superar os megaohms. Este efeito é particularmente bem visível na amostra de 200 W. Estas diferenças podem dever-se ao facto de elas terem sido sujeitas, ao longo deste trabalho, a vários ensaios de condutividade podendo ter havido degradação dos filmes causada pela aplicação dos sinais elétricos nas amostras de forma repetida e a alguma ligeira heterogeneidade resultante da sua posição relativamente ao cátodo magnetron aquando da deposição do filme em questão.

Assim, tendo em conta a resposta ao nível da impedância a diferentes frequências, bem como as medidas de condutividade de volume que mostraram que as amostras produzidas com uma percentagem de oxigênio menor na atmosfera reativa são bastante mais condutoras do que as restantes e que parecem preservar melhor as suas propriedades elétricas espacialmente, este trabalho evidencia que um dispositivo memristivo deverá ser concebido com filmes finos de ZnO depositados em atmosferas mais pobres em oxigênio.

CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

6.1 Conclusões

Este trabalho consistiu na deposição de filmes finos de óxido de zinco sobre substratos de vidro condutores (substratos de ITO – *Indium-doped Tin Oxide*), para desenvolver dispositivos com memória resistiva (os “memristores”). As deposições foram efetuadas com recurso à técnica de pulverização catódica (ou *sputtering*) assistida por magnetrão. A escolha do material baseou-se no facto dos óxidos metálicos e, em particular, o óxido de zinco, apresentarem propriedades elétricas que os tornam aptos para o fim pretendido. Relativamente à técnica de pulverização catódica assistida por magnetrão esta foi escolhida por ser uma técnica que não só é rápida, relativamente económica e eficiente, mas sobretudo por ser possível controlar as características dos filmes, através de alterações na composição da atmosfera reativa, tempo de deposição, pressão de trabalho e potência aplicada.

No que diz respeito à deposição dos filmes finos, estes foram produzidos com recurso a uma câmara de deposição em vácuo, utilizando-se pressões de limpeza sempre inferiores a $6,0 \times 10^{-5}$ mbar (6 mPa) e uma pressão de trabalho em torno de $1,0 \times 10^{-2}$ mbar (1 Pa). Em todas as amostras a exposição ao plasma de oxigénio e árgon decorreu durante 15 minutos. Os parâmetros alterados foram, assim, a potência aplicada (com ensaios de 150, 200, 250 e 300 W) e a composição da atmosfera reativa (ensaios com 80% e 100% O₂).

Todos os filmes de ZnO produzidos foram sistematicamente caracterizados, com recurso às técnicas de espectroscopia UV-Vis e espectroscopia Raman. A primeira técnica revelou que a transmitância das amostras parece ser fortemente afetada pela composição da atmosfera

reativa e também pela potência aplicada. As amostras produzidas com uma atmosfera de 100% O_2 apresentam transmitâncias de valor considerável, que vão diminuindo com o aumento da potência na região dos infravermelhos e do visível. Essa tendência de diminuição acentuou-se nas amostras produzidas com uma atmosfera de 80% O_2 , cuja opacidade aumentou com o aumento da potência, apresentando transmitâncias quase nulas para as amostras produzidas com potências de deposição de 250 W e 300 W. Pensa-se que isso se pode dever à diferença de espessuras dos filmes. A espectroscopia Raman revelou que os filmes produzidos através de um alvo metálico de zinco numa descarga reativa de oxigénio e árgon apresentam as bandas características de ZnO com estrutura wurtzite.

A caracterização elétrica dos filmes, em particular as medidas de condutividade de volume, mostraram que os filmes produzidos possuem a característica de variação acentuada do valor de resistência com a alteração do valor de tensão aplicada, dado que nenhuma das curvas I-V obtidas é uma reta. Para além disso, foi possível constatar que em todos os filmes, a condutividade dos mesmos era, regra geral, influenciada pela composição da atmosfera reativa, com os filmes produzidos em atmosferas de 100% O_2 a serem muito mais resistentes do que os demais, numa diferença de aproximadamente duas ordens de grandeza.

Os resultados da espectroscopia de impedância vieram corroborar as medidas de condutividade de volume, acrescentando ainda dados que permitem afirmar que a resposta das amostras perante sinais alternados só é aproximadamente constante ao longo de várias frequências para as amostras produzidas em atmosferas mais pobres em O_2 . Estas amostras também parecem preservar melhor as suas características elétricas em pontos diferentes das mesmas. Por conseguinte, este trabalho de dissertação parece evidenciar que dispositivos memristivos que venham a ser fabricados à base de filmes finos de ZnO terão um funcionamento mais adequado se esses filmes forem depositados em atmosferas mais pobres em oxigénio.

6.2 Perspetivas futuras

O trabalho desenvolvido nesta dissertação é um exemplo de uma forma de produção de dispositivos com comportamento de memória resistiva. Nesse aspeto, sugere-se para trabalhos futuros:

- Utilização de alvos metálicos distintos (por exemplo de titânio), dado que existem trabalhos que comprovam que o TiO_2 pode apresentar um comportamento elétrico semelhante ao ZnO e também de filmes de nanotubos de carbono,

independentes das deposições de óxidos metálicos, o que possibilita estudos de amostras com filmes puramente de carbono e/ou filmes com uma camada de carbono e uma de óxido metálico.

- Utilização de substratos diferentes, por exemplo o FTO (*Fluorine-doped Tin Oxide*).
- Produção de filmes de ZnO com percentagens de oxigénio diferentes.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Mike Gianfagna, «What is Moore's Law?», Jun. 30, 2021. <https://www.synopsys.com/glossary/what-is-moores-law.html> (accedido Fev. 07, 2022).
- [2] J. Jimenez-Leon, A. Sarmiento-Reyes, e P. Rosales-Quintero, «A Two-Level Modeling Methodology for Memristive Devices», Dez. 2021, pp. 1–6. doi: 10.1109/cce53527.2021.9633071.
- [3] L. Chua, «Memristor-The missing circuit element», *IEEE Transactions on Circuit Theory*, vol. 18, n. 5, pp. 507–519, 1971, doi: 10.1109/TCT.1971.1083337.
- [4] S. K. Mohanty, P. K. Reddy, O. K. Prasad, C. H. Wu, K. M. Chang, e J. C. Lin, «Interface Engineering for 3-Bit per Cell Multilevel Resistive Switching in AlN Based Memristor», *IEEE Electron Device Letters*, vol. 42, n. 12, pp. 1770–1773, Dez. 2021, doi: 10.1109/LED.2021.3125151.
- [5] M. Laurenti, S. Porro, C. F. Pirri, C. Ricciardi, e A. Chiolerio, «Zinc Oxide Thin Films for Memristive Devices: A Review», *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 42, n. 2. Taylor and Francis Inc., pp. 153–172, Mar. 04, 2017. doi: 10.1080/10408436.2016.1192988.
- [6] J. Xu *et al.*, «In Situ Aging-Aware Error Monitoring Scheme for IMPLY-Based Memristive Computing-in-Memory Systems», *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers*, vol. 69, n. 1, pp. 309–321, Jan. 2022, doi: 10.1109/TCSI.2021.3095545.

- [7] S. Wang *et al.*, «Optimization Schemes for In-Memory Linear Regression Circuit with Memristor Arrays», *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers*, vol. 68, n. 12, pp. 4900–4909, Dez. 2021, doi: 10.1109/TCSI.2021.3122327.
- [8] A. R. Patil, T. D. Dongale, S. S. Nirmale, R. K. Kamat, e K. Y. Rajpure, «Bipolar resistive switching and memristive properties of sprayed deposited Bi₂WO₆ thin films», *Mater Today Commun*, vol. 28, Set. 2021, doi: 10.1016/j.mtcomm.2021.102621.
- [9] A. S. Vidhyadharan e S. Vidhyadharan, «Memristor–CMOS hybrid ultra-low-power high-speed multivibrators», *Analog Integr Circuits Signal Process*, vol. 110, n. 1, pp. 47–53, Jan. 2022, doi: 10.1007/s10470-021-01856-5.
- [10] R. Jagan Mohan Rao, «What is a Memristor? Principle, Advantages, Applications». <https://instrumentationtools.com/memristor/> (acedido Fev. 08, 2022).
- [11] T. Agarwal, «What is a Memristor? Types of Memristors and their Applications», 2018. <https://www.elprocus.com/what-is-a-memristor-types-of-memristors-and-their-applications/> (acedido Fev. 10, 2022).
- [12] A. S. Goossens, M. A. T. Leiviskä, e T. Banerjee, «Anisotropy and Current Control of Magnetization in SrRuO₃/SrTiO₃ Heterostructures for Spin-Memristors», Mai. 2021, [Em linha]. Available: <http://arxiv.org/abs/2105.00269>
- [13] X. Zhang *et al.*, «Spin-Torque Memristors Based on Perpendicular Magnetic Tunnel Junctions for Neuromorphic Computing», *Advanced Science*, vol. 8, n. 10, Mai. 2021, doi: 10.1002/advs.202004645.
- [14] V. L. Patil *et al.*, «Bipolar resistive switching, synaptic plasticity and non-volatile memory effects in the solution-processed zinc oxide thin film», *Mater Sci Semicond Process*, vol. 106, Fev. 2020, doi: 10.1016/j.mssp.2019.104769.
- [15] P. Mainali, L. D. Bastatas, E. Echeverria, P. Wagle, P. Sankaran, e D. N. McIlroy, «Addressing crosstalk in crossbar memory arrays with a resistive switching ZnO homojunction diode», *J Appl Phys*, vol. 129, n. 20, Mai. 2021, doi: 10.1063/5.0050564.
- [16] F. Gul e H. Efeoglu, «ZnO and ZnO_{1-x} based thin film memristors: The effects of oxygen deficiency and thickness in resistive switching behavior», *Ceram Int*, vol. 43, n. 14, pp. 10770–10775, Out. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.05.090.
- [17] D. Silva, «Desenvolvimento de filmes finos de ZnO e TiO₂ por pulverização catódica para sensores de fibra ótica», Tese de Mestrado, FCT-UNL, 2021.
- [18] D. Carreira, «Células solares de heterojunções híbridas», Tese de Mestrado, FCT-UNL, 2019.

- [19] N. S. Kamarozaman *et al.*, «Effect of film thickness on the memristive behavior of spin coated titanium dioxide thin films», em *Proceedings - RSM 2013: 2013 IEEE Regional Symposium on Micro and Nano Electronics*, 2013, pp. 155–158. doi: 10.1109/RSM.2013.6706496.
- [20] V. Şenay *et al.*, «ZnO thin film synthesis by reactive radio frequency magnetron sputtering», em *Applied Surface Science*, Nov. 2014, vol. 318, pp. 2–5. doi: 10.1016/j.apusc.2013.10.044.
- [21] B. Wang *et al.*, «Effect of deposition parameters on properties of TiO₂ films deposited by reactive magnetron sputtering», *Ceram Int*, vol. 43, n. 14, pp. 10991–10998, Out. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.05.139.
- [22] Matt Hughes, «What is PVD Gold Sputtering?», Fev. 10, 2017. <http://www.semi-core.com/news/96-what-is-pvd-gold-sputtering> (acedido Fev. 08, 2022).
- [23] Norm Hardy, «What are Planar Magnetrons in PVD Coatings?», Abr. 13, 2013. <http://www.semicore.com/news/66-planar-magnetron-pvd-coating> (acedido Fev. 08, 2022).
- [24] E. M. Giroto e I. A. Santos, «MEDIDAS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA DC EM SÓLIDOS: COMO EFETUÁ-LAS CORRETAMENTE», 2002.
- [25] T. Santos, «Desenvolvimento de um Sistema para Medição de Correntes de Descarga Fotoinduzida em Fotoeletretes», Tese de Mestrado, FCT-UNL, 2020.
- [26] M. Kwoka *et al.*, «Surface properties of nanostructured, Porous ZnO thin films prepared by direct current reactive magnetron sputtering», *Materials*, vol. 11, n. 1, Jan. 2018, doi: 10.3390/ma11010131.
- [27] Z. W. Dong, C. F. Zhang, H. Deng, G. J. You, e S. X. Qian, «Raman spectra of single micrometer-sized tubular ZnO», *Mater Chem Phys*, vol. 99, n. 1, pp. 160–163, Set. 2006, doi: 10.1016/j.matchemphys.2005.10.005.
- [28] M. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, K. Vojislavljević, S. Bernikc, e T. Srećković, «Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders», *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 41, n. 9, pp. 914–921, Set. 2010, doi: 10.1002/jrs.2546.



2022

ORLANDO FERREIRA

DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS BASEADOS EM ZnO PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS MEMRISTIVOS