

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de ciências exatas e tecnologia

Departamento de física

NanOLaB

Desenvolvimento e estudo de  
memristores baseados em redes de  
nanofios de  $SnO_2$

Tese de doutorado

Nome: Lucas Augusto Moisés

Orientador: Adenilson José Chiquito

São Carlos, janeiro de 2024.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de ciências exatas e tecnologia

Departamento de física

NanOLaB

# Desenvolvimento e estudo de memristores baseados em redes de nanofios de $SnO_2$

Tese apresentada ao  
programa de pós-graduação  
em Física da Universidade  
Federal de São Carlos para  
obtenção do título de Doutor  
em Física.

Nome: Lucas Augusto Moisés

Orientador: Adenilson José Chiquito

São Carlos, janeiro de 2024.

*À minha amada esposa Luana, aos meus pais, Maria do Carmo e Djalma, e aos meus  
irmãos Isaias e Daniel.*

# Agradecimentos

Agradeço à Deus por tudo, agradeço aos meus pais pelo apoio incondicional em toda minha trajetória de estudos e também pelo exemplo de dedicação naquilo que se propõe a fazer.

Agradeço ao professor Adenilson José Chiquito por aceitar me orientar nesse trabalho de doutorado e por fazê-lo com grande zelo. Agradeço por ter acompanhado de perto todas as etapas transcorridas, estando sempre aberto a discussões, instruções e até para uma conversa informal e divertida. Agradeço pelos constantes e notáveis esforços realizados para manter o laboratório em pleno funcionamento. Agradeço, por fim, pela amizade e confiança em mim depositadas.

Agradeço à minha esposa Luana pelo apoio durante esse doutorado, me oferecendo amor, carinho e palavras de ânimo nos momentos mais difíceis. Agradeço pela paciência e compreensão nos dois anos em que estive ausente trabalhando no laboratório, morando em outra cidade.

Agradeço ao meu irmão Isaias pela inspiração em estudar e ao meu irmão Daniel por me mostrar que a vida pode acontecer com leveza.

Agradeço às pessoas que estiveram comigo em São Carlos durante a trajetória desse trabalho, a amiga de pós-graduação Ana Luiza, aos amigos de laboratório Estácio, Ivani, Edgar, Dryca, André Aleixo, André Beretta, Manuela, Simone, João e Giovanni.

Agradeço à Universidade Federal de São Carlos e ao Departamento de Física pelas condições oferecidas para eu concluir esse doutorado.

Agradeço ao professor Lucas Fugikawa (UNESP - Rio Claro) pela ajuda nas medidas elétricas em umidades controladas.

Agradeço às agências de fomento CAPES, CNPq e FAPESP pelo aporte financeiro.

*“Só sei que nada sei”*

*(Frase atribuída a Sócrates, que resume sua interpretação sobre o saber).*

## Publicações

Trabalhos publicados ao longo desse doutoramento:

1: Lucas Moisés; Adenilson J. Chiquito, *Enhancing the memristive effects in SnO<sub>2</sub> nanowire networks*, *Current Applied Physics*, 2023, 53, 165-171.

2: Estácio P. de Araújo; Murilo P. Paiva; Lucas Moisés; Gabriel S. do Espírito Santo; Kate C. Blanco; Adenilson J. Chiquito; Cleber Alexandre de Amorim, *Improving Hazardous Gas Detection Behavior with Palladium Decorated SnO<sub>2</sub> Nanobelts Networks*, *Sensors*, 2023, 23, 4783.

3: João P. Braga; Lucas A. Moises; Giovanni Gozzi; Lucas Fugikawa-Santos, *Prediction of the electrical response of solution-processed thin-film transistors using multifactorial analysis*, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30, 16939.

Trabalhos em processo de escrita e submissão na data de defesa dessa tese:

1: Lucas Moisés; Adenilson J. Chiquito, *Resistive switching present on the surfaces of SnO<sub>2</sub> nanowires: surface conduction process through water molecules*.

2: Ana Luiza C. Silva, Rafael S. Wengenroth Silva, Lucas Moisés, Adenilson J. Chiquito, Marcio P. F. Godoy, Victor Lopez-Richard. *Exploiting the resistive memory of sequential REDOX reactions in Na-doped ZnO surfaces*.

## Resumo

Nesse trabalho foram produzidos memristores baseados em redes de nanofios de dióxido de estanho ( $SnO_2$ ). Esses nanofios foram sintetizados pelo método VLS (Vapor-líquido-Sólido). Uma análise estrutural via difração de raio-X (DRX) desses nanofios mostraram uma fase única do dióxido de estanho na fase rutila com simetria tetragonal e grupo espacial  $P4_2/m$ . Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram perfis variados de tamanhos e espessuras (desde nano até micrométricas) dos fios obtidos, variação essa oriunda do processo de automontagem na síntese. Três diferentes tipos de memristores foram produzidos; o primeiro e mais simples deles é baseado numa rede de nanofios obtida da síntese, sem nenhum tipo de manipulação nos fios, apenas com eletrodos de prata sobre as nanoestruturas. Esse dispositivo mostrou comportamento memristivo fortemente depende da atmosfera em que se encontrava e os dados de um estudo detalhado dessa dependência indicaram que a comutação resistiva desse memristor estava atrelada à variação de dois tipos de potenciais existentes na rede. O primeiro potencial se dá na região de contato entre os nanofios que compõe a rede, já o segundo advém das junções metal-semicondutor do tipo Schottky existentes entre os nanofios e eletrodos. A variação desses potenciais se dá por mudanças na configuração de cargas nessas regiões, mudanças essas oriundas do fluxo de portadores guiados por um campo elétrico aplicado. Foi feito uma variação desse dispositivo adicionando uma camada polimérica sobre a rede de nanofios. Essa variação do dispositivo apresentou um efeito memristivo mais proeminente e esta melhora foi atribuída ao aprisionamento das moléculas nas superfícies das nanoestruturas pelo polímero, gerando um congelamento do estado de cargas nessa região. Os dados de retenção desse memristor mostrou comportamento congruente com a curva de esquecimento de Ebbinghaus, indicando potencial de aplicação desse dispositivo em redes neuromórficas. Foram realizadas emulações dos ciclos de aprendizagem e esquecimento nesse dispositivo e esse potencial foi confirmado. O segundo tipo de dispositivo produzido, baseado em apenas um fio (microfio), foi feito a fim de estudar comportamentos anômalos observados em alguns dispositivos do primeiro tipo (especificamente aqueles sem a camada polimérica). Esse comportamento anômalo foi reproduzido nesse segundo dispositivo, que mostrou tratar-se de um memristor, e foi atribuído à condução de prótons guiada por moléculas de água adsorvidas em vacâncias de oxigênio superficiais. Diferentemente do primeiro dispositivo, o dispositivo de fio único apresentou estados resistivos constantes, apresentando retenção de dois estados resistivos por mais de 18 Ks e uma razão ON/OFF de 4,6 entre eles. O terceiro tipo de dispositivo desenvolvido nesse trabalho é constituído de uma rede de nanofios depositados via *drop-casting* sobre um substrato. A posição preferencial dos nanofios na rede obtida foi perpendicular ao substrato, diferentemente dos fios presentes na rede do primeiro dispositivo, e esta posição favoreceu a interação das nanoestruturas com o ambiente, aumentando assim o nível de adsorção de moléculas de água. Essa maior adsorção de água levou esse terceiro tipo a mostrar comportamento elétrico idêntico ao dispositivo memristor de fio único. Assim como o dispositivo fio único, esse dispositivo mostrou estados de resistência constantes no decorrer do tempo. Dados obtidos nas medidas de retenção de dois estados resistivos, com relação ON/OFF de 27,8 entre eles, mostraram a conservação destes por mais de 1400 s. Os dados de retenção do segundo e terceiro tipo de dispositivo os candidataram para aplicações em memórias eletrônicas.

**Palavras-Chave:** Memristor, Rede de nanofios, Dióxido de Estanho, Aprendizagem sináptica, memórias eletrônicas.

## Abstract

In this work, memristors were produced based on tin dioxide nanowire networks ( $\text{SnO}_2$ ). These nanowires were synthesized by the VLS (Vapor-Liquid-Solid) method. The nanowire structural analysis via X-ray diffraction (XRD) showed a single phase of tin dioxide in the rutile phase with tetragonal symmetry and spatial group  $P42/m$ . Scanning electron microscopy (SEM) images showed varying profiles of sizes and thicknesses (from nano to micrometric) of the obtained wires, a variation arising from the self-assembly process in the synthesis. Three different types of memristors devices have been developed; the first and simplest one is based on a nanowire network obtained directly from synthesis, without any kind of wire manipulation, just adding silver electrodes on the nanostructures. This device showed memristive behavior that strongly depends on the atmosphere in which it was located and data from a detailed study of that dependence indicated the resistive switching was linked to the variation of two types of potentials existing in the network. The first one occurs at the contact region between the nanowires that make up the network, while the second comes from the Schottky-type metal-semiconductor junctions existing at the contact region between the nanowires and electrodes. The variation of these potentials occurs due to charge configuration changes at these contact regions, changes arising from carriers' flow guided by an applied electric field. A variation of the first device was made by adding a polymeric layer over the nanowire network. This device variation presented a more prominent memristive effect and that improvement was attributed to the molecules trapping on the nanostructure surfaces by the polymer, generating a charge state freezing at surface region. The retention data acquired from this memristor showed behavior congruent with the Ebbinghaus forgetting curve, indicating potential of this device in synaptic learning application. Emulations of the learning and forgetting cycles were carried out on this device and that potential was confirmed. The second type of device produced, based on just one wire (microwire), was made in order to study anomalous behaviors observed in some first type devices (specifically those without the polymeric layer). This anomalous behavior was reproduced in this second device, which proved to be a memristor, and was attributed to the protons conduction guided by water molecules adsorbed on surface oxygen vacancies. Unlike the first device, the single-wire device presented constant resistive states, presenting two resistive states retention for more than 18 Ks and an ON/OFF ratio of 4.6 between them. The third type device developed in this work consists of a nanowire network deposited via drop-casting on a substrate. The preferred position of the nanowires in that network obtained was perpendicular to the substrate, unlike the wire network present in the first device memristor, and this position favoured the nanostructures interaction with the environment, thus increasing the water molecules adsorption level. This greater water adsorption led this third type to show an electrical behaviour identical to the single-wire memristor device. Like the single-wire device, the third type device showed constant resistance states over time. Data obtained from retention measurements of two resistive states, with an ON/OFF ratio of 27.8 between them, showed its conservation for more than 1400 s. The retention data from the second and third device types made them candidates for applications in electronic memories.

**Keywords:** Memristor, Nanowire network, Tin dioxide, Synaptic learning, electronic memories.

## Lista de figuras

- Figura 1: (a) formação da nanopartícula catalisadora; (b) processo de supersaturação/nucleação levando ao (c)(d) crescimento axial dos nanofios. (Adaptado de [58]). \_\_\_\_\_ 7
- Figura 2: Variação da energia livre de Gibbs do núcleo em função do raio da nanopartícula para  $\Delta G_v < 0$ . (Traduzido de [59]). \_\_\_\_\_ 8
- Figura 3 a) Célula convencional do dióxido de estanho. b) estrutura de bandas do dióxido de estanho (adaptado de [60]), apresentando GAP direto com energia de  $\sim 3,6$  eV situado no ponto de simetria  $\Gamma$ . \_\_\_\_\_ 9
- Figura 4: Mecanismo de condução de prótons na superfície de materiais do tipo rutila. Em a) se vê a trajetória de uma molécula de água até ser adsorvida num sítio com ausência de oxigênio (vacância). Após ser adsorvida, essa molécula se dissocia em hidroxila e um  $H^+$ . Esse último se liga à um oxigênio vizinho resultando num par de hidroxilas (destacado pelo círculo branco. c) Com a presença de uma nova molécula de água próximo a esse par, um dos prótons ( $H^+$ ) de uma das hidroxilas salta para uma linha de oxigênio mais próxima. A condução na superfície através desse mecanismo se dá por sucessivos desses saltos. Adaptado de [76]. \_\_\_\_\_ 12
- Figura 5: Rede definida por: a) sítios desocupados; b) sítios ocupados e desocupados, com a presença de alguns aglomerados; c) sistema percolado. \_\_\_\_\_ 13
- Figura 6: a) Sistema com distribuição aleatória de segmentos, onde aqueles que se trocam formam pequenos aglomerados (em destaque na imagem b). c) Sistema com maior quantidade segmentos onde sucessivos aglomerados (em destaque) possibilitam a percolação do sistema. \_\_\_\_\_ 14
- Figura 7: Estrutura de bandas de um metal e um semiconductor ideal do tipo-n antes do contato. b) Estrutura de bandas desses dois materiais em contato e em equilíbrio termodinâmico. \_\_\_\_\_ 16
- Figura 8: Estrutura de bandas na região superficial de um semiconductor real, com estados de superfície, na situação em que o nível neutro ( $\phi_0$ ) possui: a) a mesma energia do nível de Fermi, b) uma energia maior que o nível de Fermi e c) uma energia menor que o nível de Fermi. \_\_\_\_\_ 18

Figura 9: Estrutura de bandas de uma junção metal-semicondutor considerando a existência dos estados de superfície em um semicondutor real. \_\_\_\_\_19

Figura 10: Relações entre as grandezas eletromagnéticas e os dispositivos passivos. \_\_\_20

Figura 11: a) Curvas teóricas de corrente e tensão vs. tempo para um dispositivo regido pelos princípios do memristor; b) curva corrente vs. tensão desse mesmo dispositivo (histerese comprimida). \_\_\_\_\_22

Figura 12: Curvas de Histerese com diferentes frequências. É direta a conclusão de a área do lóbulo é inversamente proporcional à frequência. \_\_\_\_\_23

Figura 13: a) Substrato de silício com camada de ouro (1 nm) utilizado na síntese. b) Disposição do material precursor e dos substratos no cadinho de alumina. c) Representação esquemática (corte transversal) do reator durante o processo de síntese. Esse processo se dá sequencialmente por: substrato com a fina camada de ouro (desenho presente em d) que, ao atingir temperaturas de cerca de 450 °C, começa o processo de coalescência (figura e). O detalhe dessa figura (imagem de MEV retirada de [86]) mostra gotas formadas num substrato submetido à procedimentos similares aos utilizados nesse trabalho. Em 950 °C e com a inserção de oxigênio inicia-se a síntese das nanoestruturas, guiada pelas partículas catalizadoras metálicas (detalhe dessa figura, retirada de [86]). Em g), dois substratos recobertos com um filme de nanofios após a síntese. Fios maiores e mais espessos (microfios) também são formados, como os presentes na região inferior do substrato superior (retângulo pontilhado verde). \_\_\_\_\_25

Figura 14: Esquema da produção dos dispositivos de rede de nanofios, que se inicia com um substrato obtido direto da síntese VLS (imagem a). Para a produção do dispositivo não revestido, apenas se adiciona eletrodos circulares de prata sobre a rede (imagem b). Em c) está presente uma imagem de um dispositivo desse pronto para uso. Para a produção do dispositivo revestido, acrescenta-se uma camada polimérica (fotorresiste AZ-5214) (imagem d) e, após isso, adiciona-se os eletrodos circulares de prata. f): imagem de um dispositivo revestido pronto para uso. \_\_\_\_\_27

Figura 15: a) Imagem obtida em microscópio óptico do dispositivo de fio único. Em b), se nota que o microfio apenas está em contato mecânico com ambos os eletrodos. \_\_\_\_28

Figura 16: a) Esquema dos processos realizados na síntese do dispositivo de rede depositada. Em I: dispersão em etanol dos nanofios presentes num substrato com rede de nanofios via banho ultrassônico. II: béquer contendo o substrato de vidro com eletrodos submerso na solução de etanol com nanofios. III: A produção é finalizada com a

evaporação do etanol, em que a rede aleatória é prontamente estabelecida sobre o substrato. b) Substratos pronto para uso. c) Par de eletrodos com a rede aleatória depositada, estabelecendo assim um dos numerosos dispositivos disponíveis num substrato. \_\_\_\_\_29

Figura 17: a) Esquema do setup utilizado nas caracterizações elétricas. b) Micromanipulador utilizado nas medidas em temperatura e atmosfera ambientes. c) Exemplo de dispositivo (indicado pela seta vermelha) pronto para ser medido nesse micromanipulador. d) Equipamento utilizado para medidas com umidade relativa controlada. \_\_\_\_\_30

Figura 18: Tipos de caracterizações elétricas realizadas: a) voltametria cíclica (sinal tipo dente-de-serra), b) simulação de aprendizagem sináptica, com as duas fases separadas: aprendizagem (cinza) e esquecimento (rosa). c) Medida de retenção. \_\_\_\_\_31

Figura 19: Padrão de raios-X obtido através do material sintetizado, onde há uma boa concordância com o padrão descrito pela ficha JCPDS 41-1445: dióxido de estanho com simetria tetragonal do tipo rutila. \_\_\_\_\_32

Figura 20: a) e b): Imagens MEV mostrando a aleatoriedade dos fios numa rede de nanofios quanto ao tamanho, espessura e orientação dos fios. c) Imagem MEV mostrando, como exemplo, o perfil retangular de um fio. d) Imagem MET um nanofio de  $SnO_2$  semelhante aos sintetizados nesse trabalho indicando um interior com alto nível de cristalinidade e camada superficial (indicado pelas setas vermelhas, canto superior esquerdo) bastante irregular. No detalhe #1 se vê os planos cristalográficos bem definidos com distância calculada de 0,26 nm (na direção 101). Em #2 se vê a transformada de Fourier da imagem MET para o espaço recíproco (FFT). Imagem retirada de [86]. \_\_\_\_\_34

Figura 21: Sinal aplicado nos dispositivos, dividido por regiões, em duas sucessivas voltametrias cíclicas. \_\_\_\_\_35

Figura 22: a) Voltametria cíclica do dispositivo divididos em regiões, onde se observa uma histerese pinçada. b) Voltametrias (apenas pol. positiva) aplicados em diferentes temperaturas. \_\_\_\_\_36

Figura 23: a) Ciclo voltamétrico aplicado na amostra sob vácuo, com ausência total de histerese. b) Sucessivos ciclos aplicados no dispositivo recém colocado em atmosfera de  $O_2$ , onde se observa a diminuição do nível de corrente a cada ciclo. c) Ciclos realizados em 3 temperaturas diferentes nas mesmas condições atmosféricas, com comportamento contrário do esperado de um semicondutor. \_\_\_\_\_37

Figura 24: a) Voltametria cíclica realizada no dispositivo em equilíbrio com a atmosfera de  $O_2$ . b) Voltametrias realizadas em temperaturas de 298 a 400 K nas mesmas condições atmosféricas de a). \_\_\_\_\_39

Figura 25: Voltametria cíclica do dispositivo sob atmosfera de nitrogênio em temperatura ambiente (298 K) \_\_\_\_\_40

Figura 26: a) Esquema do dispositivo de rede de nanofios: uma rede aleatória entre dois eletrodos. A resistência equivalente desse circuito ( $R_{Total}$ ) é composta pela soma das resistências individuais dos fios ( $R_{nanfios}$ - imagem b), a resistência de todas as junções entre os fios ( $R_{junções\ nanofio/nanofio}$ - imagem c) e a resistência à passagem de corrente existente nas interfaces nanofios/eletrodo ( $R_{junções\ nanofio/eletrodo}$ - imagem d). \_\_\_\_\_41

Figura 27: a) Voltametria cíclica no dispositivo de rede de nanofios revestida separada em regiões, com uma histerese bastante pronunciada. b) Ajuste, pela teoria da Emissão termiônica, de curvas  $I \times V$  obtidas nos dispositivos não revestido e revestido. \_\_\_\_\_47

Figura 28: a) Dados de ciclos com diferentes frequências aplicados no dispositivo revestido. Em b) vê-se que a área da histerese é inversamente proporcional a frequência. 49

Figura 29: Dez ciclos voltamétricos sucessivos realizados no dispositivo revestido, indicando um acréscimo do nível de corrente com o aumento do número de ciclos. \_\_\_\_50

Figura 30: a) Dados de retenção do dispositivo revestido: nos primeiros 50 s (sem estimulação elétrica contínua) a resistência do dispositivo permanece em 908  $M\Omega$  (1). A seguir, uma rampa contínua de tensão de 5 a 20 V provoca uma diminuição da resistência (2), seguida de um aumento da resistência quando a rampa é desligada, atingindo estabilidade em torno de 670  $M\Omega$  (3). A variação na resistência nesse último momento foi estudada analisando o decaimento exponencial da condutância associada, conforme indicado no painel b). \_\_\_\_\_51

Figura 31: a) Curva de esquecimento de Ebbinghaus (em inglês, retirado de [96]). b) Pulsos sucessivos de tensão contínua ( $V_{aprendizagem}$  de 20 V e 40 V) seguidos de pequenos pulsos (5 V) e a variação da resistência em ambos os casos mostram a aplicabilidade do dispositivo em redes neuromórficas. \_\_\_\_\_54

Figura 32: a) Voltametria cíclica no dispositivo de rede de nanofios mostrando o comportamento diferente em pequenas tensões no dispositivo não revestido (em cinza

quadriculado no gráfico e no detalhe). Como se observa em b), o dispositivo revestido não apresenta esse comportamento. \_\_\_\_\_56

Figura 33: a) Voltametria cíclica (dividida em 7 regiões) aplicada no dispositivo fio único mostrando um comportamento memristivo pronunciado. b) Diferença observadas entre o primeiro e segundo ciclo: o primeiro possui resistência inicial baixa (LRS), enquanto no segundo ciclo essa resistência é alta (HRS). Em c) nota-se a dependência da taxa de variação da tensão no tempo com o comportamento memristivo do dispositivo. \_59

Figura 34: a) Ciclos voltamétricos aplicados no dispositivo de fio único em atmosferas com diferentes níveis de umidade relativa. Esses dados mostram uma dependência direta do comportamento memristivo com a umidade. \_\_\_\_\_61

Figura 35: Na imagem a), as vacâncias estão distribuídas igualmente ao longo do fio. No início do semiciclo positivo, devido ao campo elétrico, essas vacâncias se movem gradativamente em direção ao eletrodo negativo (b e c), diminuindo gradativamente os “caminhos” possíveis para condução superficial de prótons (processo RESET) até que eles passem a não mais existir (HRS). No início do semiciclo negativo, a nova direção do movimento das vacâncias leva o dispositivo a um processo SET: HRS (d) para LRS (e). Então, todo processo ocorrido no semiciclo positivo se repete, porém, no eletrodo oposto (f e g). No semiciclo positivo do ciclo seguinte, ainda em HRS (h), ocorre um processo SET (i) e, a partir daí, todas as etapas anteriores são repetidas. \_\_\_\_\_62

Figura 36: Retenção do dispositivo fio único, em que apresentou razão ON/OFF de 4,6 por mais de 18 Ks. \_\_\_\_\_63

Figura 37: Dados da voltametria cíclica aplicada no dispositivo de rede depositada, que apresenta o mesmo comportamento do dispositivo de fio único. Em b), se vê um exemplo de um dispositivo diferente (rede de nanofios diferente) apresentando mesmo comportamento com nível de corrente diferente. \_\_\_\_\_65

Figura 38: a) Dados do experimento 1, onde se observa a conservação do estado resistivo entre semiciclos com a aplicação de um ciclo assimétrico. Em b), se tem os dados obtidos no experimento 2, onde apenas no primeiro semiciclo se observa comportamento memristivo. \_\_\_\_\_66

Figura 39: a) Resistência de HRS e LRS no decorrer de 25 ciclos, indicando boa estabilidade dos estados resistivos. Em b) estão presentes os dados de retenção do dispositivo de rede depositada, que assim como no dispositivo de fio único, mostra potencial para aplicações em memórias eletrônicas. \_\_\_\_\_67

## Lista de tabelas

Tabela 1: Valores de ganho obtidos em diferentes atmosferas com o dispositivo de rede de nanofio. ....	40
--	----

# Sumário

1	Introdução .....	1
1.1	Objetivos.....	5
2	Revisão bibliográfica .....	6
2.1	Produção de Nanofios: a técnica VLS.....	6
2.2	Dióxido de Estanho ( $SnO_2$ ) .....	9
2.3	Transporte em nanofios.....	10
2.4	Redes de nanofios e percolação.....	12
2.5	Junção metal-semicondutor .....	14
2.6	Memristor .....	19
3	Materiais e métodos .....	24
3.1	Síntese dos nanofios de $SnO_2$ .....	24
3.2	Caracterização estrutural e morfológica.....	26
3.3	Produção dos dispositivos .....	26
3.3.1	Produção dos dispositivos de rede de nanofios.....	26
3.3.2	Produção dos dispositivos de fio único.....	27
3.3.3	Dispositivos de rede depositada.....	28
3.4	Medidas elétricas .....	29
4	Resultados e discussões .....	32
4.1	Análise estrutural e morfológica .....	32
4.2	Dispositivo baseados em rede de nanofios de $SnO_2$ não revestidos .....	34

4.3	Dispositivo de rede de nanofios revestido .....	47
4.4	Dispositivo de fio único e o efeito memristor guiado por vacâncias de oxigênio superficiais .....	55
4.5	Dispositivo baseado numa rede de nanofios depositada via <i>drop-casting</i> .....	63
5	Conclusões .....	69
6	Bibliografia .....	72

# 1 Introdução

A descoberta do memristor se deu em 1971 quando L.Chua, analisando grandezas fundamentais do eletromagnetismo e suas relações com dispositivos passivos, percebeu por simetria que estava “faltando” um dispositivo [1]. Através de estudos teóricos, ele concluiu que esse dispositivo se comportaria como um resistor de resistência variável controlada pela carga e apresentaria comportamento de histerese num ciclo voltamétrico. Porém, ao contrário das histereses convencionais (a magnética por exemplo), um memristor apresentaria histerese denominada de pinçada, onde as curvas sempre passam pela origem (0,0) do gráfico [2]. Apesar de ter sido proposto há quase 50 anos, o primeiro relato na literatura de um dispositivo memristor aconteceu apenas em 2008 [3], 37 anos depois da descoberta teórica de L. Chua.

Memristor é composto por uma estrutura simples, composta por uma camada ativa entre dois eletrodos. O comportamento elétrico que classifica determinado dispositivo como memristor, denominado comportamento memristivo, é amplamente conhecido e presente em diferentes classes de materiais [4]. Nessas diferentes classes, diferentes mecanismos físicos e químicos são responsáveis pela comutação resistiva (*resistive switching*) [5] que é, em outras palavras, a variação da resistência do memristor oriunda da aplicação de um campo elétrico. Mudanças de fase do material induzidas por efeito Joule [6], reações redox em eletrodos metálicos [7], migração de íons sob ação de um campo elétrico são exemplos de alguns desses mecanismos [8]. Nesse último exemplo citado há relatos na literatura de dois tipos de íons que, ao se movimentarem, levam ao comportamento memristivo: íons metálicos (oriundos dos eletrodos) [9-12] e vacâncias de oxigênio.

Vacâncias de oxigênio são originárias da não estequiometria da rede cristalina de um óxido, que causam perturbações na estrutura de bandas do material e geralmente leva ao surgimento de estados eletrônicos dentro do *gap* de energia, incrementando significativamente a condutividade elétrica do material. Essas vacâncias têm o comportamento de cargas móveis [13, 14] e o seu movimento, resultado da aplicação de um campo elétrico, pode dar origem a três diferentes tipos de comutação resistiva [15]. A primeira ocorre na interface eletrodo/camada ativa (junção metal - semicondutor) de um

dispositivo, onde a presença de novas vacâncias altera o equilíbrio de cargas local diminuindo/aumentando o potencial interno desta junção, alterando significativamente a corrente elétrica do dispositivo [16]. O segundo tipo de comutação resistiva orientado por vacâncias ocorre quando esses portadores se agrupam no formato de filamentos condutores no interior de um material pouco condutor [17], diminuindo a “distância” entre os eletrodos do dispositivo ou até mesmo conectando-os [18-22]. O último tipo ocorre em materiais onde o processo de condução depende fortemente das vacâncias. Nesses casos, uma simples redistribuição destes portadores ao longo do material pode levar a regiões pobres (ou ricas) destas vacâncias, alterando totalmente a resistência do dispositivo [3].

Existem relatos na literatura de dispositivos memristores operando com base em vacâncias de oxigênio consistindo de diferentes materiais óxidos [23], como dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) [24], dióxido de silício ( $SiO_2$ ) [25], óxido de zinco ( $ZnO$ ) [26,27], dióxido de estanho ( $SnO_2$ ) [28-32], dentre outros. Este último, o  $SnO_2$ , possui condutividade relativamente alta com uma elevada contribuição das vacâncias de oxigênio nessa característica, fato que explica o grande interesse da comunidade científica na aplicação desse material em memristores. Esse material é facilmente sintetizado através da oxidação da forma metálica do estanho (Sn) e diferentes técnicas químicas são utilizadas para isso. O metal estanho é extraído da cassiterita, mineral cuja China possui as maiores reservas e é o maior produtor mundial. Nesse cenário o Brasil possui posição de destaque, onde possui a 4º maior reserva do planeta desse material disponível no seu território [33]. Os trabalhos disponíveis na literatura que relatam memristores baseados nesse material apresentam, majoritariamente, camada ativa no formato de filmes finos. Nesses dispositivos, os filmes são produzidos via diferentes técnicas, como *sputtering* [28-32], deposição por ablação à laser pulsado (PLD) [30], sol-gel [32], onde cada uma destas apresenta determinada complexidade de produção.

Devido ao dinamismo de seu comportamento elétrico, os memristores vêm recebendo especial atenção em diversas aplicações, dentre elas em processos neuromórficos [34-36] e comportamento de aprendizagem sináptica [37, 38]. Uma das aplicações mais pesquisadas para essa classe de dispositivo é em memórias de aparelhos eletrônicos como computadores, celulares, TVs dentre outros, equipamentos esses que vêm se tornando

cada vez mais indispensáveis para a sociedade. Nesse cenário, há uma constante busca de evolução, busca essa que emerge da necessidade mercadológica de equipamentos com eficiência energética e velocidades de operação cada vez maiores. A procura por novos tipos de dispositivos para desempenhar determinada função, diferentes dos já existentes que a desempenham, é uma das frentes possíveis para a evolução dessas tecnologias. Um exemplo disso é o estudo de memristores aplicado à memória eletrônica, citada acima. Outra frente possível que recebe bastante atenção é a pesquisa visando a diminuição dos dispositivos já consolidados. Essa busca está levando o tamanho dos componentes ao limite mínimo viável no processo de fabricação, que se dá em escala atômica. Um dos exemplos disso também é a memória eletrônica, especialmente as do tipo flash que são amplamente utilizadas e cuja evolução está próxima dos limites físicos. Neste cenário, a ciência aplicada aos nanomateriais emerge como uma alternativa. Diversas geometrias são pesquisadas para isso como o grafeno, nanofilmes, nanotubos, nanofolhas, nanofios, dentre outros. As vantagens dos nanofios sobre outras geometrias, comentadas a seguir, os colocam como alternativa viável nesse cenário.

Nanofios possuem espessuras nanométricas e podem atingir comprimentos na escala de milímetros. Devido a relativa facilidade de controlar suas propriedades durante o processo de síntese quando comparadas com outras nanoestruturas (como os nanotubos [39]) é possível a produção de um material condutor ou isolante, rígido ou maleável, dentre outras características. Por esse domínio em suas propriedades, os nanofios mostram-se bastante versáteis tanto para aplicações tecnológicas como também para estudos na ciência básica. Vários trabalhos na literatura dão conta de sua utilização em memórias não voláteis [40], Leds (emitindo desde infravermelho até ultravioleta) [41, 42], guias de luz [43], memristores [44], entre outros. Uma outra característica que destaca essa geometria é o seu diâmetro nanométrico, que lhe conferem propriedades elétricas de um material 1D (interessante para a ciência básica) e uma alta razão área superficial/volume, candidatando os para aplicações em sensores, como de gás [45], químicos [46] e biológicos [47].

Diversos métodos podem ser utilizados para a síntese de nanofios, como litografia, reações solvotérmicas, dentre outros [48]. O método mais usual, no entanto, é chamado de VLS (Vapor-Líquido-Sólido). Essa técnica foi proposta em 1964 [49] mas utilizada

para síntese de nanofios apenas em 1998 [50], em que foram sintetizadas nanoestruturas metálicas de silício e germânio. Além desses dois materiais, há relatos na literatura de nanofios constituídos de diferentes materiais [51-53] e também os *TCOs* (*transparent conductive oxides* - óxidos condutores transparentes) como o dióxido de estanho [54], dentre outros.

Como citado, os memristores baseados em  $SnO_2$  existem em grande número na geometria de filmes finos. Contudo, há poucas menções na literatura de memristores baseados em nanofios desse óxido. C.H. Nieh *et al* [16] e H. Zhou *et al* [55] publicaram os únicos trabalhos que relataram dispositivos desse tipo baseados em um só nanofio de dióxido de estanho. Já a falta de referências apresentando estudos de memristores compostos por redes de nanofios de  $SnO_2$  é ainda maior: há apenas um artigo publicado na literatura. Na ocasião, T. Herzog *et al* [56] sintetizaram uma rede de nanofios de  $SnO_2 / SnO_2: Sn$  (ATO) utilizando a técnica de deposição eletroquímica dentro de canais de óxido de alumínio anódico (AAO). Esta técnica de síntese envolve diversos processos e também a necessidade de um controle preciso das propriedades dos materiais em sua produção. Não há, no entanto, relatos na literatura de dispositivos memristores baseados em redes de nanofios de dióxido de estanho sintetizados via VLS.

Visando contribuir para o preenchimento dessa lacuna, o presente trabalho estudou dispositivos memristores constituídos redes de nanofios de dióxido de estanho sintetizados via VLS. Para melhor estudo dos mecanismos envolvidos, foram produzidos também dispositivos através de um único microfio de  $SnO_2$ . A ênfase desses estudos foi entender e descrever os princípios físicos que levam esses dispositivos a comutação resistiva e assim produzir dispositivos com melhores propriedades. Para isso, foi utilizado primeiramente um dispositivo baseado numa rede aleatória de nanofios, obtida diretamente de uma síntese e sem nenhuma manipulação. Esse dispositivo foi submetido a diferentes temperaturas e diferentes tipos de atmosfera. Com esse estudo, na sequência, foi possível produzir dispositivos mais eficientes adicionando uma camada polimérica sobre a rede. Foi observado também um comportamento elétrico diferente em alguns dispositivos e se descobriu que tal comportamento se relacionava com a umidade. Utilizando-se do dispositivo de microfio para melhor entender esse comportamento, foi possível construir dispositivos baseados num tipo diferente de rede com comutação

resistiva baseada em fenômenos físicos diferentes daqueles vistos no primeiro dispositivo. Os dispositivos aqui produzidos mostraram aplicabilidade em processos neuromórficos e memórias eletrônicas.

## 1.1 Objetivos

Os objetivos desse trabalho são:

- Construir diferentes tipos de dispositivos memristores baseados em nanofios de dióxido de estanho sintetizados via VLS.
- Estudar os fenômenos físicos que levam esses dispositivos a apresentarem comutação resistiva.
- Estudar a dependência da comutação resistiva desses dispositivos com a temperatura e parâmetros da atmosfera em que estão inseridos.
- Adicionalmente, descobrir possíveis aplicações para os memristores desenvolvidos.

## 2 Revisão bibliográfica

Neste capítulo serão apresentados os principais aspectos teóricos necessários para compreensão das discussões presentes nesse trabalho. Para isso, essa exposição começa com os processos físico-químicos ocorridos na síntese dos nanofios na seção 2.1. As características elétricas do material utilizado, o dióxido de estanho, são brevemente apresentadas na seção 2.2 e na sequência as particularidades no processo de condução elétrica na geometria de nanofios são exploradas (seção 2.3). Como a maioria dos dispositivos estudados nesse trabalho são baseados em redes dessas nanoestruturas, se faz necessária a exposição das particularidades fundamentais no processo de condução elétrica nesse tipo de arranjo, como será feito na seção 2.4. Os potenciais existentes nas junções entre os nanofios e os eletrodos metálicos exercem influência importante na corrente do dispositivo e os aspectos teóricos desse tipo junção são apresentados na seção 2.5. Por fim, por ser um dispositivo passivo relativamente novo e pouco conhecido, na seção 2.6 são apresentados os aspectos teóricos gerais de dispositivos desse tipo.

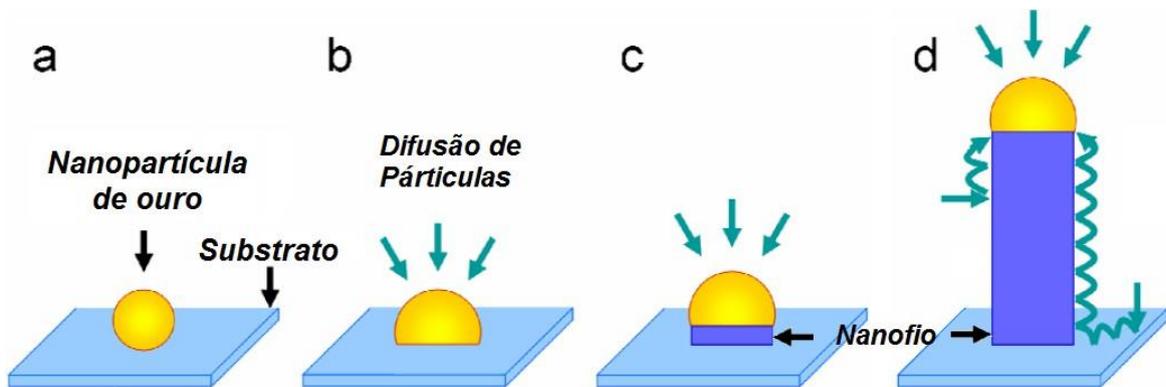
### 2.1 Produção de Nanofios: a técnica VLS

A técnica VLS (Vapor-Líquido-sólido) funciona pelo princípio da deposição controlada de um vapor químico em partículas catalisadoras (em geral um metal, nesse trabalho, o ouro - Au). Essas partículas possuem a função de adsorver o vapor do material de interesse e direcionar, de maneira ordenada, o crescimento unidimensional da nanoestrutura [57].

Para o caso específico utilizado aqui, um substrato com uma fina camada de ouro é posto num reator onde, em altas temperaturas, ocorre a formação de nanopartículas desse metal, que servirão como a superfície catalisadora do nanofio (Figura 1a). O próximo passo é, numa atmosfera inerte, ser inserido o vapor do material semiconductor (precursor) de interesse sobre as nanopartículas catalisadoras. Devido ao fato do metal possui maior coeficiente de acomodação em relação ao substrato, ocorre a deposição/difusão preferencial das partículas do gás nas nanopartículas (Figura 1b). Essa mistura do semiconductor com a nanopartícula metálica origina uma liga líquida eutética (proporção de solvente e soluto na qual o ponto de fusão se torna o mais baixo possível). Com a difusão de mais átomos semicondutores, a energia livre de Gibbs da nanopartícula ( $\mu_v$ ) é

incrementada, ou seja, se trata de um processo não espontâneo. Esse aumento se dá até a nanopartícula atingir seu ponto de saturação (supersaturação). A fim de diminuir a energia de Gibbs desse sistema, ocorre a segregação do soluto na interface sólido-líquido, dando o início a produção da nanoestrutura (nucleação). Essa diminuição é contrabalanceada pelo aumento da energia superficial da nanopartícula ( $\mu_s$ ). Vale ressaltar que inicialmente a interface sólido-líquido se dá entre a nanopartícula metálica e o substrato e após o início do crescimento do nanofio essa interface é entre a nanopartícula e o nanofio em si (Figura 1-c e Figura 1-d). O crescimento do nanofio se baseia nesse ciclo de saturação e precipitação do material semiconductor, onde à medida que a deposição de vapor ocorre, há a formação anisotrópica da nanoestrutura.

Figura 1: (a) formação da nanopartícula catalisadora; (b) processo de supersaturação/nucleação levando ao (c)(d) crescimento axial dos nanofios. (Adaptado de [58]).

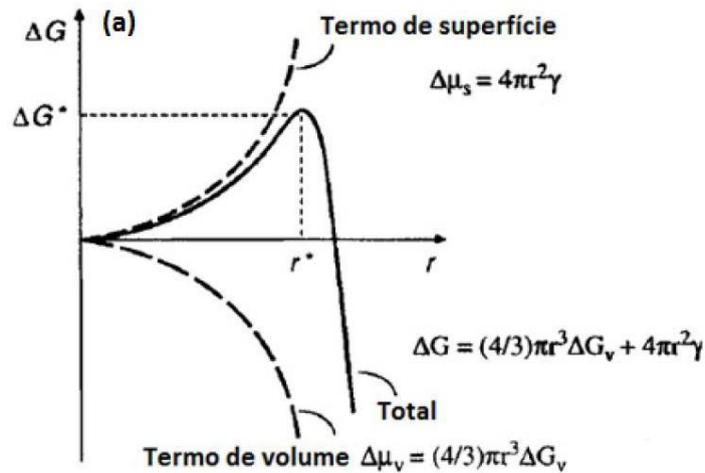


Assumindo que a nanopartícula metálica catalisadora possui formato esférico, a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) do sistema pode ser escrita por

$$\Delta G = \mu_v + \mu_s = \frac{4}{3}\pi r^3 + \Delta G_v + 4\pi r^2 \Delta\gamma, \quad (1)$$

em que  $r$  é o raio,  $G_v$  a energia livre por unidade de volume e  $\gamma$  a energia livre por unidade de área da superfície da nanopartícula. Vale ressaltar que nesse processo  $\Delta\gamma$  é sempre positivo. Quando  $\Delta G_v > 0$ , sempre  $\Delta G > 0$  e assim o núcleo se torna energeticamente desfavorável, o que leva a dissolução do mesmo. No gráfico da Figura 2 está representado o comportamento de  $\Delta G$  em função do raio do núcleo para quando  $\Delta G_v < 0$ .

Figura 2: Variação da energia livre de Gibbs do núcleo em função do raio da nanopartícula para  $\Delta G_v < 0$ . (Adaptado de [59]).



O raio do núcleo aumenta com a inserção de mais átomos semicondutores. Para raios pequenos, onde o termo superficial é preponderante na Equação 1, o incremento desse raio não é favorável energeticamente, uma vez que conforme isso acontece, a energia livre de Gibbs do sistema aumenta. Porém, acima de um raio crítico  $r^*$  o termo volumétrico da Equação 1 (que é negativo) passa a ter maior influência e  $\Delta G$  passa a diminuir conforme  $r$  aumenta e consequentemente se torna negativo em algum ponto, indicando assim um processo espontâneo. A partir desse raio crítico, inicia-se o processo de nucleação do soluto sobressaturado. Ou seja, é necessário que o núcleo formado pela gotícula nanométrica e os átomos do semiconductor atinjam um determinado raio ( $r^*$ ) para o início da nucleação do nanofio. Esse raio é obtido através da derivação da Equação 1 e é dado por

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2)$$

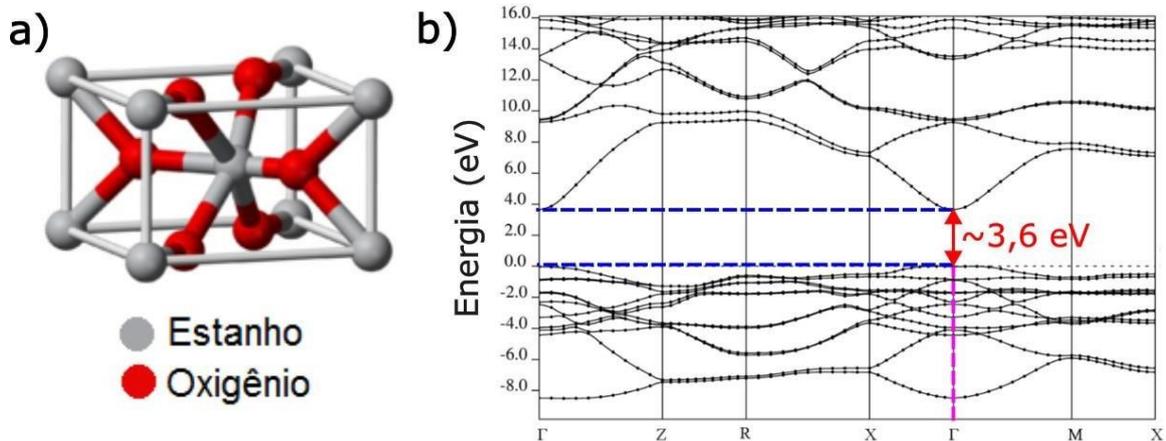
O valor correspondente de  $r^*$  na Equação 1 representa a barreira de ativação para nucleação do sistema ( $\Delta G^*$ ), e pode ser interpretada como a energia livre de Gibbs máxima em que o sistema (núcleo) precisa reter de forma não-espontânea (supersaturação) antes da “liberação” da mesma através da segregação do soluto. Seu valor é dado por

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{\Delta G_v^2} \quad (3)$$

## 2.2 Dióxido de Estanho ( $\text{SnO}_2$ )

O dióxido de estanho foi o único material utilizado como camada ativa nos dispositivos memristores estudados no presente trabalho. Se trata de um material cristalino de célula unitária tetragonal do tipo rutila. A Figura 3a mostra esquematicamente essa célula unitária com as respectivas posições dos átomos de estanho (Sn - em cinza) e oxigênio (O - em vermelho).

Figura 3 a) Célula convencional do dióxido de estanho. b) estrutura de bandas do dióxido de estanho (adaptado de [60]), apresentando gap direto com energia de  $\sim 3,6$  eV situado no ponto de simetria  $\Gamma$ .



A figura 3b mostra o cálculo da estrutura de bandas do material realizado por E. Ching-Prado *et al* [60], na qual foi utilizado uma técnica denominada de *PBE0 hybrid exchange–correlation functional* (Funcional de troca e correlação híbrida PBE0) a fim de obter resultados mais precisos. Nessa imagem se nota que o mínimo da banda de condução, resultado do orbital 5s do estanho, e o máximo da banda de valência, oriundo do orbital 2p do oxigênio, se dão ambos no ponto de simetria  $\Gamma$  se tratando assim de um material de GAP direto. A energia de *gap* obtida nesse cálculo é de 3,6 eV, típica de um material isolante. Porém o dióxido de estanho possui resistividade relativamente baixa ( $\rho \sim 10^{-3} - 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ) [61] e essa capacidade de conduzir é atribuída a defeitos presentes em sua estrutura cristalina, nomeadamente vacâncias de oxigênio ou átomos de estanho intersticiais [62], que dão origem a níveis de energia na região do *gap* do material. Um dos exemplos desses níveis, nesse caso provocado pelas vacâncias de oxigênio, está situado a um 1 eV do limite máximo da banda de valência e é um estado ocupado, o que favorece o processo de promoção de elétrons a essa banda [63].

Além da boa condutividade, o dióxido de estanho apresenta 97% de transparência na região do espectro visível devido à larga energia de *gap* [64], o que o coloca na classe dos *TCOs* (óxidos condutores transparentes). Com essas características, o  $\text{SnO}_2$  vem recebendo especial atenção para aplicações tecnológicas como eletrodos transparentes em células solares [65, 66], displays [67], dentre outros.

### 2.3 Transporte em nanofios

O nanofio, se crescido a partir de um semicondutor, se comporta eletricamente como um, que é o caso dos nanofios de  $\text{SnO}_2$  utilizados nesse trabalho. A não-estequiometria presente na rede cristalina da nanoestrutura (comentada na seção 2.2), oriunda principalmente do processo de automontagem em sua síntese, contribui para formação de estados estendidos no interior da região do *gap* alterando em muito as propriedades do material. Porém, deve-se considerar a existência de estados localizados que alteram o processo de condução uma vez que cargas podem ser ali presas, diminuindo assim a disponibilidade de portadores livres e conseqüentemente diminuindo a condutividade. Vale também dizer que portadores podem saltar entre estados localizados num processo denominado *hopping* [68]. Esses estados estão presentes tanto num nanofio como num semicondutor tridimensional, porém podem ser mais influentes na condução elétrica em nanoestruturas devido à sua seção transversal reduzida.

Outra influência no processo de condução dos nanofios advém dos estados de superfície. Estados de superfície são estados eletrônicos oriundos das camadas atômicas incompletas mais próximas da superfície do material e esses estados são originados pela quebra da periodicidade cristalina devido ao tamanho finito do material sólido. Como resultado, os átomos mais externos apresentam ligações químicas incompletas, gerando um potencial desordenado local. Esses estados de superfície são análogos aos estados localizados no interior do material, ou seja, podem influenciar na condução elétrica do material. Assim como no seu interior, existem também na superfície dos nanofios defeitos na rede cristalina oriundos do processo de automontagem ocorrido na síntese, que também leva a estados localizados influenciando no processo de condução na nanoestrutura.

Conforme descrito por Berengue O. *et al*, o processo de condução em nanofios se dá em uma única dimensão (1D) onde a interação dos portadores com o potencial

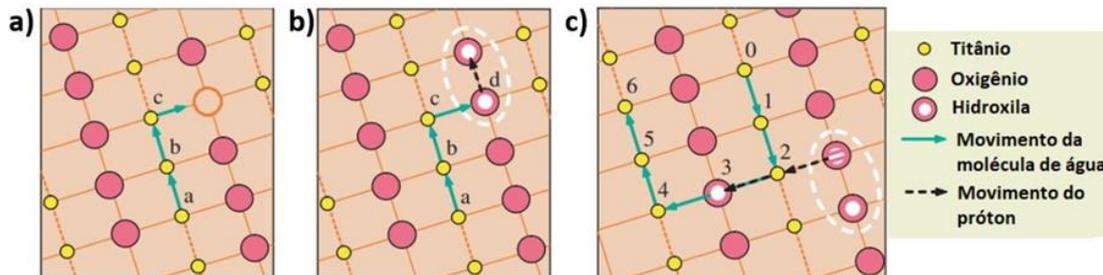
aleatório das superfícies (resultado de estados de superfície e defeitos) os “empurra” para o centro da nanoestrutura e o processo de condução se dá, preferencialmente, num canal central da nanoestrutura [69]. Entretanto o estado de cargas superficial, altamente influenciado pela interação de moléculas do ambiente com os estados de superfície, pode determinar e influenciar esse fluxo central de portadores.

Em óxidos, em independente da geometria, ocorre a adsorção de moléculas presentes no ambiente pela superfície do material, estabelecendo assim uma ligação física entre a molécula e um portador livre no material, que fica preso na região mais próxima à superfície. Uma vez capturado pela molécula, esse portador não mais participa do processo de condução no interior do material, diminuindo o número de portadores livres e conseqüentemente sua a condutividade [70]. Nesse contexto, é válida a relação de que a quantidade de moléculas adsorvidas na superfície é diretamente ligada à resistência do material, uma vez que essa quantidade influencia no número de portadores livres. São exemplos de moléculas adsorvidas superficialmente em óxidos o oxigênio molecular ( $O_2$ ) [71, 72], água [73], dióxido de carbono ( $CO_2$ ) [74, 75], dentre outros. Esse fenômeno de captura de portadores livres pode ser mais influente na condução elétrica no interior dos nanofios, quando comparado com outras geometrias, devido à sua alta razão superfície/volume que confere à nanoestrutura um maior nível de interação com o ambiente.

Vale ressaltar que a presença de estados de superfície nos óxidos pode levar a processos adicionais de condução elétrica nessa região, separada e independente daquele existente no interior do material. Uma das possibilidades é o transporte elétrico controlado por moléculas de água adsorvidas na superfície dos nanofios. A descrição e explicação desse fenômeno é bem estabelecida na literatura e foi descrita por S. Wendt *et al* (2006). Neste trabalho, os autores utilizaram o  $TiO_2$  (rutila), imagens de microscopia de varredura por tunelamento (STM) desse material e cálculos via teoria do funcional de densidade (DFT) [76]. A superfície de um óxido com célula unitária do tipo rutila é constituída por uma linha de átomos de oxigênio ao lado de uma linha de átomos de metal (Ti no caso de S. Wendt e Sn na presente tese), conforme esquematizado na Figura 4a. As moléculas de água se movimentam sobre a linha de átomos metálicos e as vacâncias superficiais, que são os sítios vazios na linha do oxigênio, são os sítios onde preferencialmente as

moléculas de água são adsorvidas. Ao ser adsorvida, esse tipo de molécula se dissocia em uma hidroxila ( $OH^-$ ) e um próton ( $H^+$ ), com a hidroxila ocupando a vacância e o próton se ligando a um oxigênio presente no sítio vizinho da vacância, originando uma nova hidroxila (Figura 4b). Lado a lado, essas duas hidroxilas formam um par e se separam apenas na presença de uma nova molécula de água (não adsorvida e em movimento na linha de átomos metálicos). Essa nova molécula de água serve como uma ponte na direção perpendicular às linhas de átomos, conectando as linhas de oxigênio mais próximas. Nessa ponte, um próton de uma das hidroxilas salta para uma linha vizinha de oxigênio, dando origem a uma nova hidroxila e desfazendo o antigo par, conforme esquematizado na Figura 4c. O processo de condução elétrica na superfície se dá por sucessivos desses transportes de prótons auxiliado por moléculas de água.

*Figura 4: Mecanismo de condução de prótons na superfície de materiais do tipo rutila. Em a) se vê a trajetória de uma molécula de água até ser adsorvida num sítio com ausência de oxigênio (vacância). Após ser adsorvida, essa molécula se dissocia em hidroxila e um  $H^+$ . Esse último se liga a um oxigênio vizinho resultando num par de hidroxilas (destacado pelo círculo branco). c) Com a presença de uma nova molécula de água próximo a esse par, um dos prótons ( $H^+$ ) de uma das hidroxilas salta para uma linha de oxigênio mais próxima. A condução na superfície através desse mecanismo se dá por sucessivos desses saltos. Adaptado de [76].*



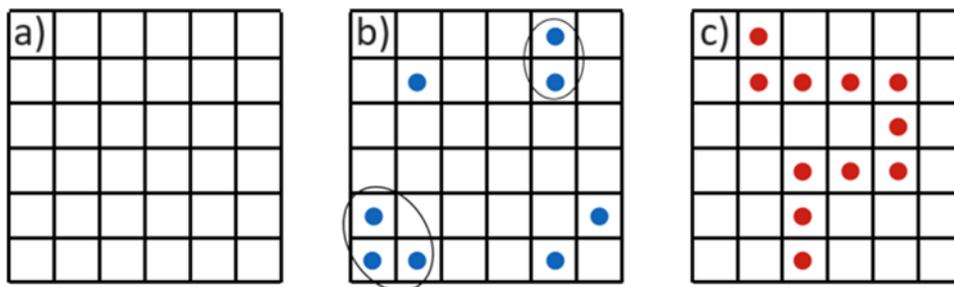
## 2.4 Redes de nanofios e percolação

Na seção anterior foram descritos, em linhas gerais, aspectos que envolvem a condução num único nanofio. Porém, foram utilizados neste trabalho dispositivos baseados em redes constituídas por muitas dessas nanoestruturas distribuídas aleatoriamente. Nesses dispositivos, um grande número de nanofios dispersos num substrato fazem conexão entre dois contatos elétricos, formando um caminho para passagem de corrente elétrica (embora em cada nanofio, isoladamente, a condução continue seguindo os mecanismos apresentados na seção anterior). Nesse tipo de estrutura, a condução se dá de maneira aleatória, uma vez que os nanofios possuem também posições

e orientações aleatórias. Devido a isso, esse processo é descrito pelo princípio estatístico da percolação.

Para apresentar esse conceito será considerada uma rede quadriculada formada por sítios quadrados, como indicado na Figura 5a. Esses sítios possuem uma probabilidade  $p$  de estarem ocupados (definição genérica) e, conseqüentemente,  $1-p$  de estarem vazios. No esquema, os sítios ocupados são representados por um círculo e os não ocupados nada possuem no seu interior.

Figura 5: Rede definida por: a) sítios desocupados; b) sítios ocupados e desocupados, com a presença de alguns aglomerados; c) sistema percolado.

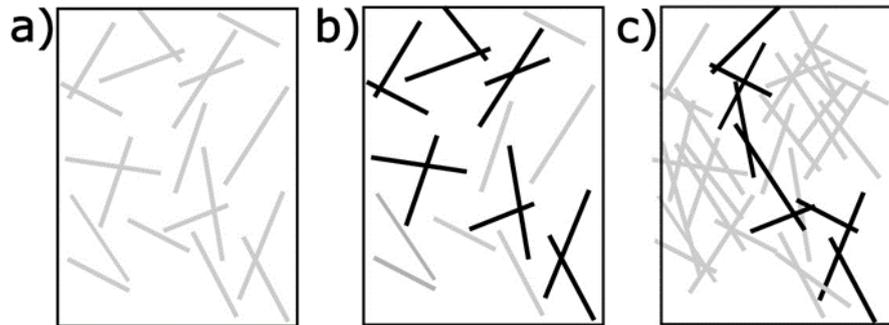


Sítios vizinhos ocupados podem ser agrupados em aglomerados, como mostrado na Figura 5b. Um sistema percola quando um aglomerado percorre toda sua extensão, unindo suas extremidades. Essa situação é representada na Figura 5c, na qual o topo é conectado com a parte inferior a partir de um aglomerado. O sistema percola a partir de uma probabilidade crítica de ocupação  $p_c$ . Isso significa que se  $p > p_c$ , sempre haverá um caminho percolativo que liga as extremidades do sistema. Para sistemas bidimensionais esse valor é de  $p_c \sim 0,593$  [77].

Numa rede de nanofios o processo de condução será descrito a partir do mesmo conceito, porém de uma forma um pouco diferente: a percolação por segmentos. Esse conceito vem sendo bastante utilizado em estudos teóricos sobre rede de nanofios com o objetivo de entender a influência de parâmetros como tamanho médio das nanoestruturas, a distribuição angular média dos fios em relação a uma dada direção, densidade, dentre outros parâmetros [78]. Ao invés de sítios, segmentos de retas com posições e tamanhos aleatórios compõe o sistema, como mostrado na Figura 6a. Nesse sistema, ocasionalmente, segmentos se cruzam criando um caminho entre eles e isso pode ser

comparado a um aglomerado (Figura 6b), citado anteriormente: o sistema percola quando sucessivos cruzamentos (aglomerados) ligam segmentos formando um caminho entre as extremidades, conforme indicado na Figura 6c.

*Figura 6: a) Sistema com distribuição aleatória de segmentos, onde aqueles que se trocam formam pequenos aglomerados (em destaque na imagem b). c) Sistema com maior quantidade de segmentos onde sucessivos aglomerados (em destaque) possibilitam a percolação do sistema.*



Conforme exposto na seção anterior, os defeitos na rede cristalina na região superficial dos nanofios originam potenciais desordenados que “empurram” o processo de condução para o centro axial da nanoestrutura. Na configuração de rede, esses potenciais de superfície surgem como barreiras para o fluxo de portadores na região de contato entre as nanoestruturas que a compõe. Assim, a corrente elétrica da rede como um todo é altamente influenciada/controlada por esses potenciais. O tamanho dessas barreiras de potenciais pode ser controlado alterando-se a configuração de cargas nessa região. Isso se dá, por exemplo, através da presença adicional de vacâncias nessa região direcionadas por um campo elétrico.

Outro fator que influencia no fluxo de portadores entre nanofios em contato numa rede é a quantidade de moléculas adsorvidas na superfície. Essa adsorção faz com que elétrons aprisionados pelos adsorvatos se acumulem próximo à interface dos materiais, originando assim uma região de depleção que dificulta o fluxo de portadores entre duas estruturas dessas em contato [79].

## 2.5 Junção metal-semicondutor

Um fator importante comum a todos os dispositivos produzidos nesse trabalho é a presença de barreiras de potencial do tipo Schottky nas regiões de contato entre os nanofios (semicondutores) e eletrodos (metais). A esse tipo de interface se dá o nome de

junção metal-semicondutor. Uma breve revisão desse tema se faz necessária pois as barreiras presentes nesse tipo de junção ditam o comportamento elétrico dos dispositivos, uma vez que controlam o fluxo de portadores nessas interfaces.

Uma junção metal-semicondutor pode apresentar diferentes comportamentos quando submetido a um campo elétrico, a depender das características dos materiais que constituem tal contato. A primeira característica importante do material a ser considerada é sua função trabalho ( $\phi$ ), que é calculada pela diferença entre o nível de vácuo ( $NV$ ) e o nível de Fermi ( $NF$ ) do mesmo ( $\phi_m$  - função trabalho do metal,  $\phi_{sc}$  - função trabalho do semicondutor). Outra característica importante nesse contexto é a afinidade eletrônica do semicondutor ( $\chi_{sc}$ ), definida pela diferença entre o nível de vácuo e o limite mínimo da banda de condução ( $BC$ ). Serão discutidas nessa seção as características do contato entre um metal e um semicondutor tipo-n cuja função trabalho é menor que a do metal, como é o caso particular dos materiais empregados no presente trabalho.

A Figura 7a a seguir apresenta a estrutura de bandas desses dois materiais quando separados. Colocando esses dois materiais em contato haverá um fluxo de elétrons do semicondutor para o metal a fim de se atingir o equilíbrio de cargas entre eles. Devido a essa perda de elétrons, o semicondutor terá cargas positivas (doadores ionizados) em excesso na interface, originando ali uma região de depleção de tamanho  $W$  e o curvamento das bandas de condução e valência nessa região, conforme mostrado na Figura 7b.

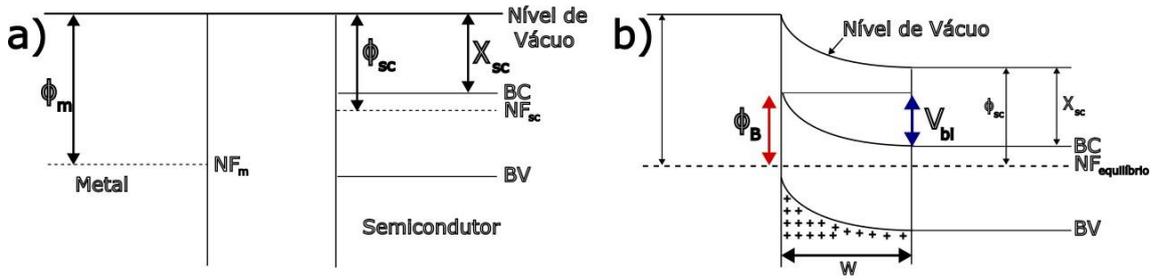
A nova configuração de cargas na junção dá origem a um potencial que bloqueia o fluxo de elétrons do metal para o semicondutor. A esse potencial, que se comporta como uma barreira, se dá o nome de barreira Schottky [80]. Graficamente (Figura 7b), é direto concluir que essa barreira é calculada pela diferença

$$\phi_B = \phi_m - \chi_{sc} \cdot \quad (4)$$

O fluxo de elétrons, por sua vez, do semicondutor para o metal também é limitado por um potencial, denominado de potencial intrínseco da barreira ( $V_{bi}$ ) que, graficamente, pode ser calculada por

$$V_{bi} = \phi_m - \phi_{sc} \cdot \quad (5)$$

Figura 7: Estrutura de bandas de um metal e um semiconductor ideal do tipo-n antes do contato. b) Estrutura de bandas desses dois materiais em contato e em equilíbrio termodinâmico.



O tamanho da região da depleção ( $W$ ) pode ser obtido aplicando a equação de Poisson nessa interface, levando em conta o potencial elétrico e difusivo em que as cargas são submetidas durante o contato [80]. O resultado obtido é dado por

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon V_{bi}}{en_d}}, \quad (6)$$

sendo  $\varepsilon$  a permissividade elétrica do meio,  $e$  a carga elétrica do elétron e  $n_d$  a densidade de portadores ionizados nessa região. Vale ressaltar também que ao aplicar um potencial externo nessa junção, haverá um fluxo de cargas no semiconductor de modo a aumentar (diminuir) o número de cargas positivas na região de depleção levando a um aumento (diminuição) da região de depleção, conforme a equação 7:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon(V_{bi}-V)}{en_d}}. \quad (7)$$

Essa variação na configuração de cargas na interface devido a aplicação de um potencial também altera a altura da barreira cuja elétrons fluindo do semiconductor para o metal são submetidos (potencial intrínseco -  $V_{bi}$ ) e, a depender da intensidade do potencial aplicado, essa barreira pode desaparecer. Essa característica confere a junção metal semiconductor a propriedade retificadora em que bloqueia o fluxo de elétrons no sentido metal para o semiconductor e, em polaridade oposta, permite o fluxo de elétrons do semiconductor para o metal (a partir de um determinado potencial). Essa característica é o princípio fundamental do diodo, dispositivo amplamente utilizado na eletrônica. O fluxo de elétrons do semiconductor para o metal, calculada através da teoria de emissão termiônica, é dado por

$$J(V) = A^*T^2 e^{(q\phi_B/KT)} (e^{(neV/KT)} - 1), \quad (8)$$

sendo  $V$  o potencial aplicado na junção,  $K$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura e  $A^*$  a constante de Richardson, definida como

$$A^* = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^2} em^* K^2 T^2, \quad (9)$$

em que  $m^*$  é a massa efetiva do elétron nesse potencial e  $\hbar$  é a constante de Planck dividido por  $2\pi$ . Por fim tem-se o termo  $n$  na equação 8, que é um termo adimensional denominado fator de idealidade que quanto mais próximo de 1, mais próximo do modelo teórico é o comportamento da junção. Na contramão do caso ideal, há na literatura trabalhos reportando dispositivos baseados em polímeros orgânicos altamente desordenados que apresentam fator de idealidade acima de 4 [81-83].

As considerações até aqui feitas a respeito de uma junção metal-semicondutor foram baseadas no caso ideal em que a superfície do semicondutor é perfeita do ponto de vista de sua rede cristalina. Embora os fios semicondutores utilizados nesse trabalho possuam alto grau de cristalinidade, suas interfaces possuem estados de superfície e defeitos oriundos do processo de automontagem. Assim, quando essa nanoestrutura entra em contato com um metal, as cargas presentes na superfície (oriundas desses defeitos) ditam as características da junção, que passa pouco depender da função trabalho do metal [84].

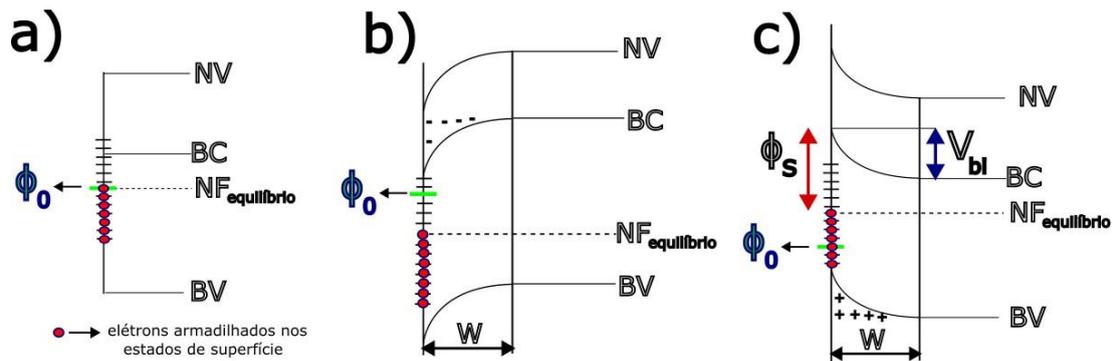
A junção metal-semicondutor considerando os estados de superfície foi estudada e teorizada por John Bardeen, onde desenvolveu um modelo que a descreve no ano de 1947 [80]. Antes se faz necessário uma descrição de uma superfície real considerando esses estados eletrônicos e a influência que estes exercem sobre o semicondutor. Numa junção ideal em equilíbrio, a soma algébrica dos elétrons doados ao metal ( $Q_m$ ) e das cargas positivas presentes na região de depleção ( $Q_{di}$ ) é nula ( $Q_m + Q_{di} = 0$ ). No entanto, numa junção mais realista são computados nessa equação as cargas aprisionadas nos estados de superfície ( $Q_{ss}$ ). Considerando o caso de equilíbrio de cargas apenas do semicondutor com sua superfície, antes do contato com o metal, se tem:

$$Q_{di} + Q_{ss} = 0 \quad (10)$$

Nessa condição de equilíbrio de cargas na superfície (superfície neutra), estes estados são preenchidos com elétrons até uma determinada energia, denominada de nível

neutro ( $\phi_0$ ). Esse nível possui grande influência nas características da junção, como será exposto adiante. Visando maior simplicidade na exposição desse modelo, será considerado aqui uma situação em que  $\phi_0$  se encontra na região do *gap* do material, conforme a Figura 8a.

Figura 8: Estrutura de bandas na região superficial de um semiconductor real, com estados de superfície, na situação em que o nível neutro ( $\phi_0$ ) possui: a) a mesma energia do nível de Fermi, b) uma energia maior que o nível de Fermi e c) uma energia menor que o nível de Fermi.

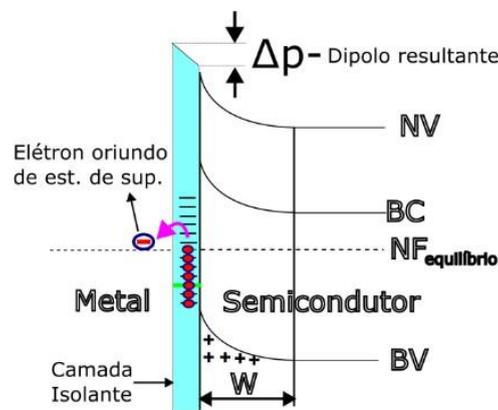


O equilíbrio de cargas do semiconductor com sua superfície ocorre com o alinhamento da ocupação dos níveis da superfície com o nível de Fermi do material. Deste modo, se  $\phi_0$  estiver localizado no mesmo nível de energia que o nível de Fermi do material não haverá trocas de cargas entre eles e não haverá nenhuma consequência nas bandas do material próximo a interface (Figura 8a). Porém se  $\phi_0$  estiver acima do nível de Fermi, a superfície cederá elétrons ao material para se estabelecer o equilíbrio e estes portadores se acumularão numa região de carga especial (depleção), conforme a Figura 8b. No caso em que  $\phi_0$  estiver abaixo do nível de Fermi, o material cederá elétrons à superfície ionizando doadores próximos criando também uma região especial de carga, desta vez positivamente carregada (Figura 8c) e, conseqüentemente, uma barreira de potencial na superfície ( $\phi_s$ ). Nessa análise apenas do semiconductor se concluiu que os estados de superfície e a configuração de cargas nessa região influenciam em muito nas características elétricas do material como um todo.

O modelo desenvolvido por Bardeen [80] considera que a desordem superficial leva a existência de uma fina camada isolante entre o metal e o semiconductor. Colocando um semiconductor desse tipo em contato com um metal, a diferença entre as funções trabalho dos materiais serão compensadas com trocas de cargas entre o metal e a

superfície (e não entre o metal e o *bulk* do semiconductor como no modelo ideal), “blindando” o semiconductor de trocas com o metal, conforme esquematizado na Figura 9. Como haverá uma diferença de cargas entre o metal e o semiconductor, um dipolo entre esses dois materiais é formado ( $\Delta p$  na Figura 9), o que favorece o tunelamento de elétrons nessa camada isolante existente entre os materiais. A possibilidade de tunelamento independe do tipo de metal utilizado. O tipo de metal influencia apenas na intensidade do dipolo, uma vez que a troca de cargas com os estados de superfície depende de sua função trabalho.

Figura 9: Estrutura de bandas de uma junção metal-semiconductor considerando a existência dos estados de superfície em um semiconductor real.



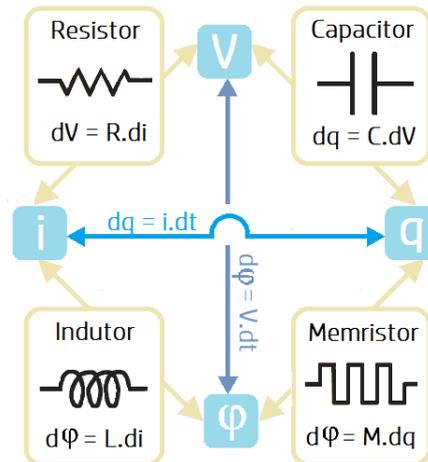
Em suma, uma junção metal-semiconductor real é amplamente dependente daquilo que acontece na superfície do semiconductor, em especial os estados de superfície e a quantidade de portadores aprisionados nesses níveis de energia. Vale destacar que os estados de superfície dos fios e nanofios utilizados nesse trabalho trocam cargas com moléculas presentes no ambiente constantemente, o que influencia a configuração de cargas local e, como consequência, as características elétricas da barreira ali existente.

## 2.6 Memristor

O memristor foi proposto em 1971, quando L. Chua [1] analisando a relação entre as grandezas fundamentais do eletromagnetismo (vtagem, corrente, carga elétrica e fluxo magnético) e os dispositivos passivos capacitor, indutor e resistor, percebeu, por simetria, que ainda não tinha sido encontrado (ou produzido), um elemento que relacionava as grandezas fluxo magnético e carga elétrica. A partir do desenvolvimento teórico dessa relação, foi observado que esse quarto dispositivo funcionaria como um

elemento de resistência variável controlada pela carga. No esquema da figura 10 temos o panorama completo das relações entre as grandezas eletromagnéticas e os dispositivos passivos. Vale notar que nessa figura também está inserido o símbolo proposto por L. Chua para esse dispositivo [1].

Figura 10: Relações entre as grandezas eletromagnéticas e os dispositivos passivos.



A expressão obtida pelo autor foi  $d\varphi = M.dq$ , onde  $M$  é a memresistência e possui unidade de Ohm ( $\Omega$ ). A relação entre tensão  $V$  e fluxo magnético  $\varphi$  é dada pela lei de Lenz; já a relação entre a corrente  $i$  e carga  $q$  é dada pela própria definição de corrente.

Para se obter essa expressão, primeiro serão relacionados o fluxo e a carga como sendo uma função um do outro:

$$\varphi = \varphi(q), \tag{11}$$

ou

$$q = q(\varphi). \tag{12}$$

Todo o desenvolvimento será feito partindo da Equação 11 (o desenvolvimento pela Equação 12 chegaria ao mesmo resultado prático). Derivando a Equação 11 em relação ao tempo temos

$$\frac{d\varphi}{dt} = V, \tag{13}$$

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{d\varphi}{dq} \frac{dq}{dt} = \frac{d\varphi}{dq} i(t) \tag{14}$$

e como  $d\varphi/dq$  possui unidade de Ohm, é direta a relação da Equação 14 com a lei de Ohm. Em resumo:

$$V(t) = M(q) i(t), \quad (15)$$

com

$$M(q) = \frac{d\varphi(q)}{dq}, \quad (16)$$

onde  $M(q)$  é a memristência. Através desse desenvolvimento algébrico simples se conclui que a relação entre o fluxo e a carga leva a uma resistência controlada pela carga.

L.Chua demonstrou também, de maneira teórica, que um dispositivo descrito por essas equações teria um comportamento de histerese comprimida num gráfico  $V$  vs.  $i$  [1]. Para comprovar isso de uma maneira direta, inicialmente propôs uma relação entre a carga e o fluxo ( $\varphi(q)$ ) e denominou-a de relação constitutiva, descrita como segue [85]:

$$\varphi = q + \frac{1}{3} q^3. \quad (17)$$

L. Chua propôs também que a corrente aplicada nesse dispositivo fosse alternada descrita por uma função senoidal, como expresso na Equação 18:

$$i(t) = A \sin(\omega t) \text{ com } t > 0, \quad (18)$$

com  $A$  sendo a amplitude e  $\omega$  a frequência. Para obter a tensão  $V(t)$  resultante da aplicação dessa corrente é necessário primeiramente encontrar a expressão para a carga, ou seja,

$$q(t) = \int_0^t i(\tau) d\tau = \int_0^t A \sin(\omega \tau) d\tau = \frac{A}{\omega} [1 - \cos(\omega t)]. \quad (19)$$

Substituindo  $q(t)$  na relação constitutiva (Equação 17),  $\varphi(t)$  fica escrita como:

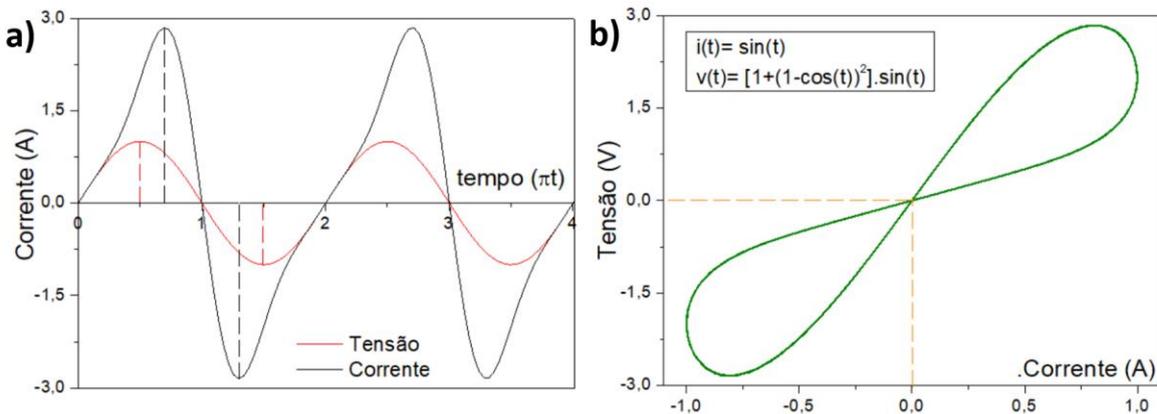
$$\varphi(t) = \frac{A}{\omega} (1 - \cos(\omega t)) \left[ 1 + \frac{1}{3} \frac{A^2}{\omega^2} (1 - \cos(\omega t))^2 \right], \quad (20)$$

derivando em relação ao tempo, obtém-se  $V(t)$

$$\frac{d\varphi}{dt} = V(t) = A \left[ 1 + \frac{A^2}{\omega^2} (1 - \cos(\omega t))^2 \right] \sin(\omega t). \quad (21)$$

Na Figura 11a estão presentes, graficamente, as funções  $i(t)$  e  $V(t)$ . Por simplicidade, foram utilizados  $A = 1 V$  e  $\omega = 1 Hz$  em todos os gráficos. Conforme pode se observar nessa figura, o pico da corrente é descompassado do pico da tensão, ou seja, há uma diferença de fase entre esses dois eventos. Já os pontos nulos das duas funções estão em fase ( $i(n\pi) = v(n\pi) = 0$ ). Isso ocasiona uma histerese comprimida no gráfico  $V(t)$  vs  $i(t)$ , conforme se observa na Figura 11b.

Figura 11: a) Curvas teóricas de corrente e tensão vs. tempo para um dispositivo regido pelos princípios do memristor; b) curva corrente vs. tensão desse mesmo dispositivo (histerese comprimida).



Utilizando a relação constitutiva e a definição de memristência obtemos

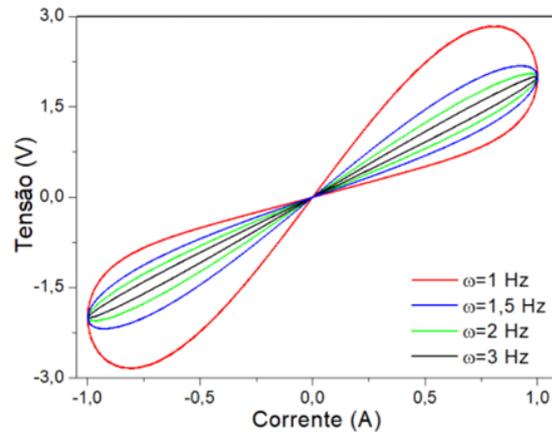
$$R(q) = \frac{d\varphi(q)}{dq} = \frac{d}{dq} \left( q + \frac{1}{3}q^3 \right) = 1 + q^2. \quad (22)$$

Através de uma análise direta da Equação 15 conclui-se que sempre  $R(q) > 0$ . Relacionando esse resultado com a relação de Ohm (Equação 15) conclui-se que se  $i = 0$ ,  $V$  necessariamente será nula e vice-versa. Todas as conclusões obtidas até aqui dão origem a primeira característica fundamental do memristor:

- i) Esse dispositivo possui histerese comprimida na curva  $V$  vs.  $i$ , ou seja, histerese com  $V = 0$  em  $i = 0$ .

O comportamento com histerese observado na curva  $V$  vs.  $i$  com o aumento da frequência ( $\omega$ ) está representado na Figura 12. Nela estão presentes 4 curvas com frequências variando entre  $\omega = 1 Hz$  e  $\omega = 3 Hz$ .

Figura 12: Curvas de Histerese com diferentes frequências. É direta a conclusão de a área do lóbulo é inversamente proporcional à frequência.



Através da análise desse gráfico é direta a conclusão da segunda característica fundamental do memristor:

- ii) Nesse dispositivo, as áreas dos lóbulos da histerese são inversamente proporcionais à frequência.

A tensão (Equação 21) calculada no limite em que  $\omega \rightarrow \infty$  é dada por

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} V(t) = \lim_{\omega \rightarrow \infty} A \left[ \underbrace{1 + \frac{A^2}{\omega^2} (1 - \cos(\omega t))^2}_{= 0} \right] \sin(\omega t) = A \sin(\omega t), \quad (23)$$

e assim

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} R(q) = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{V(t)}{i(t)} = \frac{A \sin(\omega t)}{A \sin(\omega t)} = 1. \quad (24)$$

Esse resultado leva à última característica fundamental de um memristor:

- iii) Quando  $\omega \rightarrow \infty$ , o memristor passa a ter um comportamento de um resistor comum.

### 3 Materiais e métodos

Neste capítulo são apresentados os processos e equipamentos utilizadas desde a síntese dos materiais até a caracterização elétrica dos diferentes dispositivos memristores produzidos nesse trabalho. Na primeira seção (3.1) são expostos os procedimentos e os equipamentos utilizados para síntese dos nanofios. Na seção seguinte (3.2), é detalhado os equipamentos utilizados para as caracterizações morfológica e estrutural das nanoestruturas produzidas. Na seção 3.3, os procedimentos para a produção de todos os tipos de dispositivos produzidos nesse doutorado são organizados e exibidos em subseções. Por fim, na seção 3.4 os equipamentos e a configuração utilizada nas caracterizações elétricas desses dispositivos são apresentados.

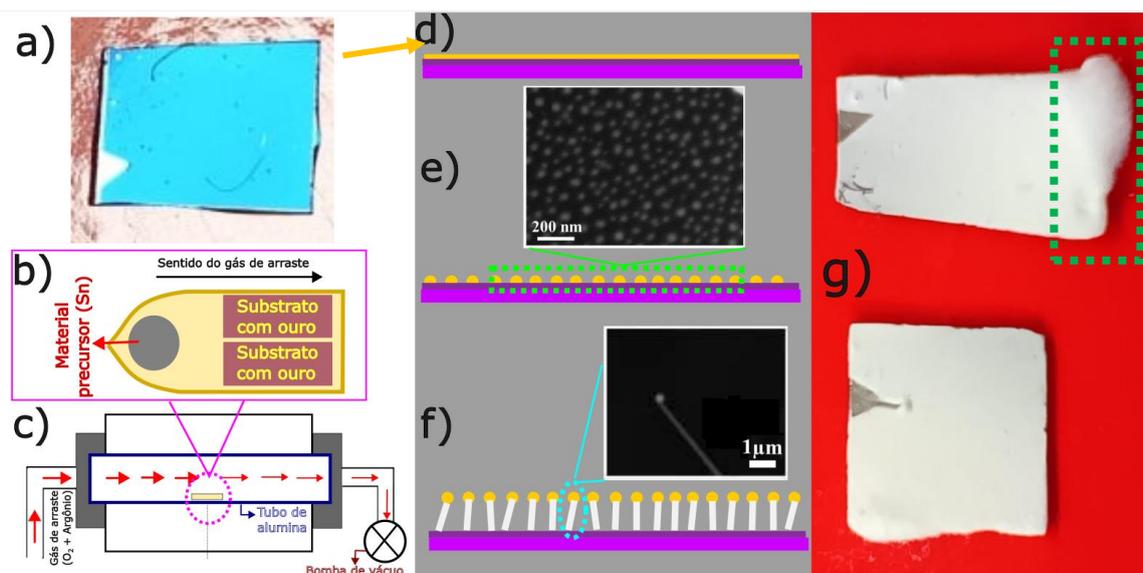
#### 3.1 Síntese dos nanofios de SnO<sub>2</sub>

Como já mencionado, a síntese dos nanofios foi realizada utilizando a técnica VLS (vapor - líquido - sólido), onde os processos físicos e químicos envolvidos estão detalhadamente descritos no capítulo de fundamentação teórica. Previamente à síntese, se faz necessário depositar uma fina camada (~1 nm) de ouro (Au) via evaporação térmica sobre substrato de silício recobertos com óxido de silício (Figura 13a). Sequencialmente, esses substratos foram postos num cadinho de alumina conjuntamente com estanho em pó (material precursor), na disposição esquematizada na Figura 13b. Para processo de síntese, o cadinho foi posto no centro de um reator tubular cuja câmara é evacuada ( $p \sim 500$  mTorr), conforme esquematizado na Figura 13c. Utilizou-se para isso o reator Lindberg Blue M, fabricado pela Thermo Scientific, que atinge temperaturas de maneira controlada até 1500 °C.

O processo da síntese acontece em 950 °C e a rampa de aquecimento até essa temperatura acontece em 50 minutos. Nessa rampa (em aproximadamente 450 °C), pequenas partículas nanométricas são termicamente formadas através da coalescência da camada de ouro presente na superfície dos substratos (Figura 13d e e). Essas partículas agem como catalisadoras no processo de crescimento dos nanofios. Quando o reator atinge a temperatura de síntese inicia-se a inserção controlada do gás de arraste constituído por uma mistura de argônio e oxigênio. Utilizou-se como unidade de fluxo de gás o sccm (*standard cubic centimeters per minute*), cuja o valor é fruto de uma correção

aplicada a uma medição de vazão normal com base em uma determinada temperatura e pressão. Essa correção é aplicada usando a lei do gás ideal. Os parâmetros mais utilizados nessa correção é 1 atmosfera (101,3 kPa) e 15 °C. A proporção do fluxo da mistura foi mantida fixa em todas as sínteses realizadas nesse trabalho: 50 sccm de argônio e 12 sccm de oxigênio. Isso foi feito com objetivo de obter redes o mais semelhantes possível, embora isso seja inviável devido à natureza aleatória de automontagem da síntese. Esse gás de arraste direciona o material precursor para o substrato onde estão as nanopartículas de ouro, iniciando-se assim o processo de crescimento dos nanofios (Figura 13f). O processo de síntese se deu durante uma hora e ao final, foi obtido uma rede de muitos nanofios (e alguns fios maiores, com espessura na ordem de micro, denominados microfios) dispostos de maneira randômica sobre o substrato com tamanhos e espessuras aleatórias, como mostrado na Figura 13g.

*Figura 13: a) Substrato de silício com camada de ouro (1 nm) utilizado na síntese. b) Disposição do material precursor e dos substratos no cadinho de alumina. c) Representação esquemática (corte transversal) do reator durante o processo de síntese. Esse processo se dá sequencialmente por: substrato com a fina camada de ouro (desenho presente em d) que, ao atingir temperaturas de cerca de 450 °C, começa o processo de coalescência (painel e). O detalhe dessa figura (imagem de MEV retirada de [86]) mostra gotas formadas num substrato submetido à procedimentos similares aos utilizados nesse trabalho. Em 950 °C e com a inserção de oxigênio inicia-se a síntese das nanoestruturas, guiada pelas partículas catalizadoras metálicas (detalhe dessa figura, retirada de [86]). Em g), dois substratos recobertos com um filme de nanofios após a síntese. Fios maiores e mais espessos (microfios) também são formados, como os presentes na região inferior do substrato superior (retângulo pontilhado verde).*



## 3.2 Caracterização estrutural e morfológica

Com o objetivo de estudar as propriedades estruturais dos fios sintetizados, uma das amostras obtidas foi submetida a uma medida de difração de raios-X (DRX) (40 kV, 30 mA,  $\theta$ -2 $\theta$ , modo de varredura contínua, radiação do Cu K $\alpha$ ) no intervalo angular de 20 até 68 ° (0,5 °/minuto, passo de 0,02 °). Para isso foi utilizado o equipamento da fabricante Shimadzu modelo XRD 6100 instalado nas dependências do Departamento de Física da UFSCar (São Carlos).

Já a morfologia dos fios obtidos foi estudada utilizando-se de imagens geradas via microscópio eletrônico de varredura (MEV), em que foi utilizado o equipamento modelo JEOL JSM 6510 (NanOLaB – DF/UFSCar). Para gerar as imagens o feixe de elétrons foi submetido à um potencial de 20 KV e o equipamento operou no modo SE (elétrons secundários).

## 3.3 Produção dos dispositivos

No presente trabalho foram produzidos três diferentes tipos de dispositivos baseados em microfios e nanofios. O primeiro, denominado dispositivo de rede de nanofios, é baseado nas redes de obtidas da síntese, sem nenhum processo de manipulação dos fios. O segundo tipo de dispositivo é baseado em microfios individuais e foi chamado de dispositivo de fio único. O terceiro, que envolve mais etapas para sua produção, foi baseado numa rede de nanofios planejada depositada via *drop-casting*. Esse último dispositivo recebeu o nome de dispositivo de rede depositada. Os detalhes da produção de cada um desses estão expostos nas subseções seguintes.

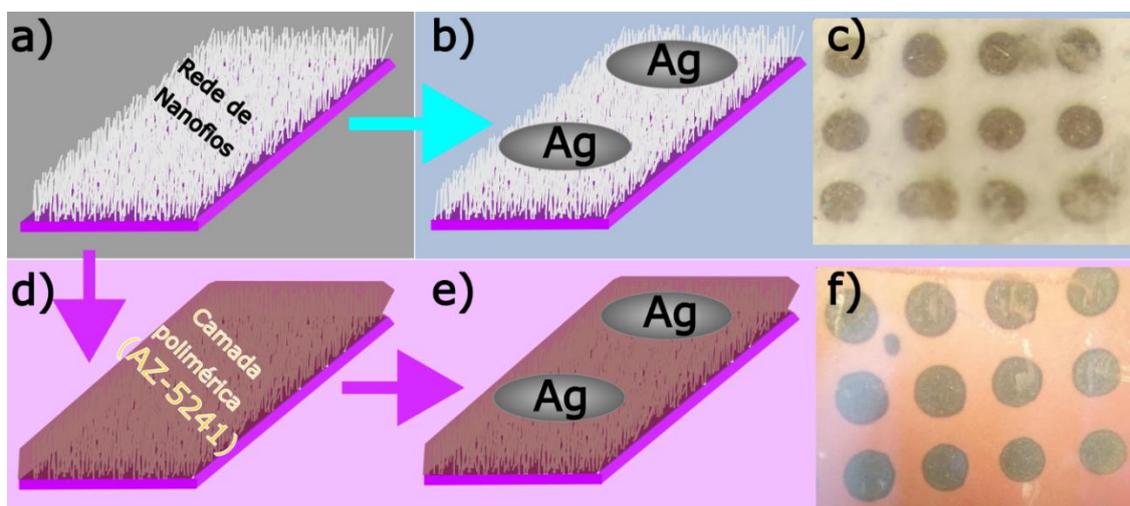
### 3.3.1 Produção dos dispositivos de rede de nanofios

Para a produção desses dispositivos utilizou-se de substratos oriundos direto da síntese (cobertos de nanofios, semelhante aos mostrados na Figura 13g e esquematizado na Figura 14a). Foram produzidas duas variações desse tipo de dispositivo em que na primeira, a mais simples, apenas se adicionou eletrodos de prata sobre a rede (Figura 14b). Essa variação recebeu o nome de dispositivo de rede de nanofios não revestido. A adição dos eletrodos se deu via evaporação térmica e foram utilizadas máscaras para se obter eletrodos circulares com diâmetro de 0,5 mm espaçados em 0,5 mm nas direções vertical

e horizontal. A espessura do eletrodo depositado foi de 100 nm. A Figura 14c mostra um dispositivo desse pronto para uso.

A segunda variação foi produzida revestindo a rede de nanofios, via *spin-coating*, com uma camada polimérica (fotorresiste AZ-5214) de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  (Figura 14d). Sobre essa camada, foram depositados os eletrodos (da mesma forma que foi feito no dispositivo sem o polímero – Figura 14e). Denominou-se esse último dispositivo de rede de nanofio revestido e a Figura 14f mostra uma amostra dessa finalizada.

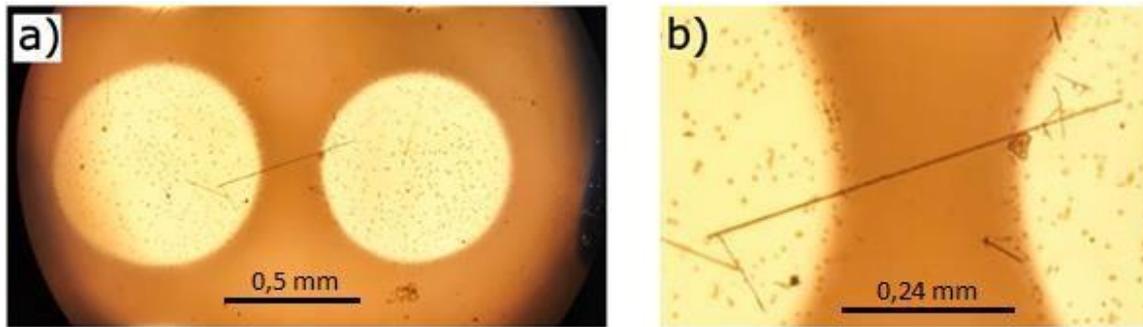
Figura 14: Esquema da produção dos dispositivos de rede de nanofios, que se inicia com um substrato obtido direto da síntese VLS (imagem a). Para a produção do dispositivo não revestido, apenas se adiciona eletrodos circulares de prata sobre a rede (imagem b). Em c) está presente uma imagem de um dispositivo desse pronto para uso. Para a produção do dispositivo revestido, acrescenta-se uma camada polimérica (fotorresiste AZ-5214) (imagem d) e, após isso, adiciona-se os eletrodos circulares de prata. f): imagem de um dispositivo revestido pronto para uso.



### 3.3.2 Produção dos dispositivos de fio único

Para a produção desses dispositivos, inicialmente foram depositados termicamente eletrodos circulares de prata (0.5 mm de diâmetro espaçados em 0.5 mm nas direções vertical e horizontal, mesmo padrão utilizado nos dispositivos de rede de nanofios) em substratos de vidro. A espessura aproximada desses eletrodos foi de 100 nm. Com os substratos prontos, a produção desse tipo de dispositivo foi concluída colocando-se um microfio em contato direto com dois eletrodos próximos, utilizando-se de pequenas pinças para isso. A Figura 15 mostra um dispositivo desse já concluído.

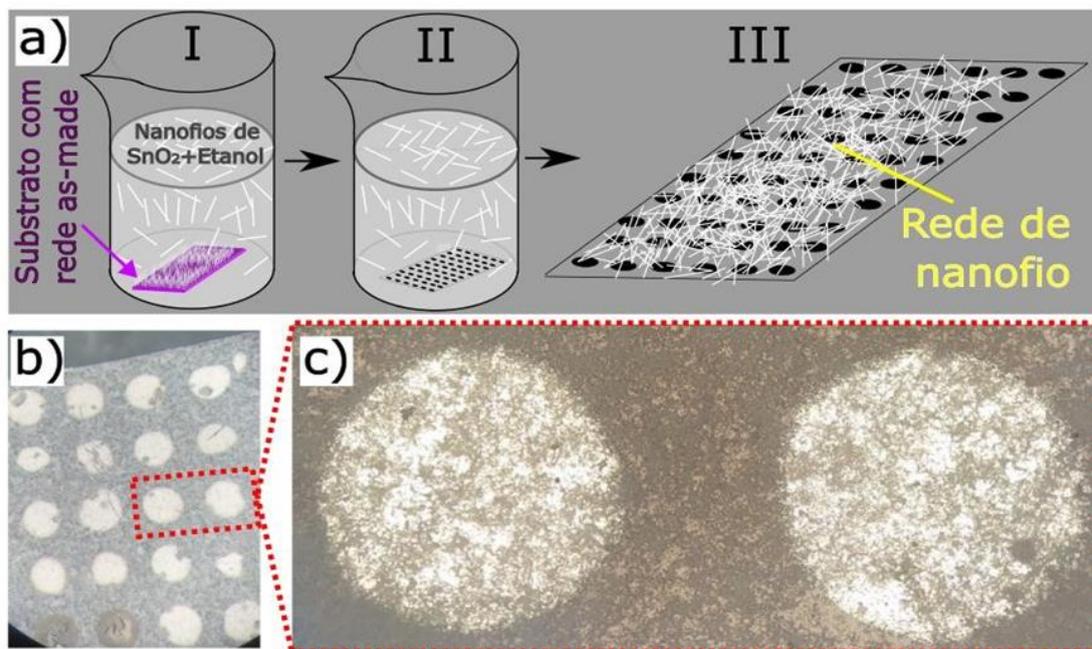
Figura 15: a) Imagem obtida em microscópio óptico do dispositivo de fio único. Em b), se nota que o microfio apenas está em contato mecânico com ambos os eletrodos.



### 3.3.3 Dispositivos de rede depositada

O primeiro passo para a manufatura desse dispositivo se deu dispersando nanofios em solução. Para isso, colocou-se um substrato oriundo da síntese (recoberto de nanofios) num béquer contendo etanol (Figura 16a-I). Na sequência o béquer foi posto em banho ultrassônico durante 10 minutos. Com o objetivo de separar os fios maiores dos menores, a solução descansou por cerca de 2 horas para os fios mais pesados (maiores) decantarem. O sobrenadante dessa solução, contendo os fios menores, foi separado em um segundo béquer, utilizando-se de uma pipeta. Ao fundo desse segundo béquer havia um substrato de vidro com eletrodos circulares de prata termicamente evaporados, distribuídos no mesmo padrão utilizado nos eletrodos do dispositivo fio único (diâmetro de 0,5 mm, espaçados em 0,5 mm nas direções horizontal e vertical). Por fim, esse béquer foi mantido aberto (Figura 16a-II) até que todo o etanol evaporasse estabelecendo assim prontamente uma rede sobre o substrato (Figura 16a-III) e, após isso, o dispositivo está pronto para o uso. As Figura 16b e c mostram um dispositivo desse tipo pronto para uso.

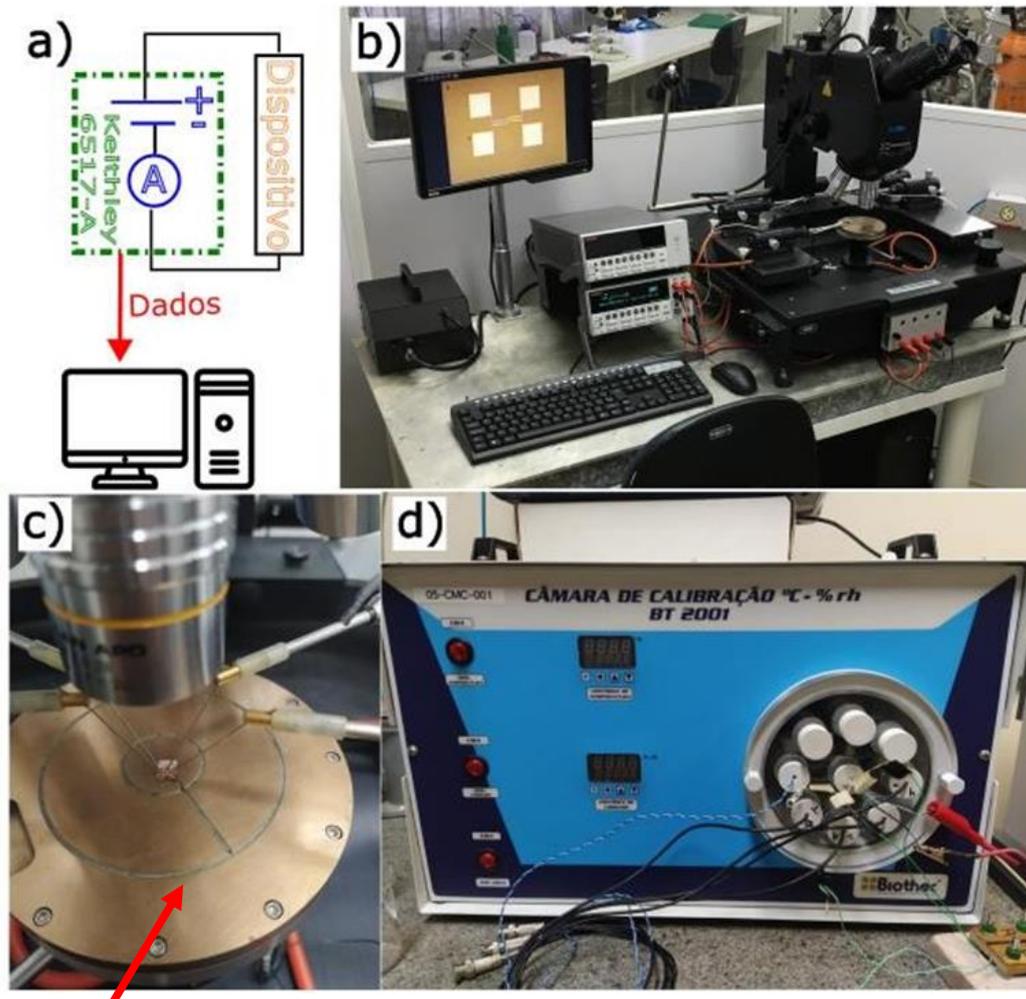
Figura 16: a) Esquema dos processos realizados na síntese do dispositivo de rede depositada. Em I: dispersão em etanol dos nanofios presentes num substrato com rede de nanofios via banho ultrassônico. II: béquer contendo o substrato de vidro com eletrodos submerso na solução de etanol com nanofios. III: A produção é finalizada com a evaporação do etanol, em que a rede aleatória é prontamente estabelecida sobre o substrato. b) Substratos pronto para uso. c) Par de eletrodos com a rede aleatória depositada, estabelecendo assim um dos numerosos dispositivos disponíveis num substrato.



### 3.4 Medidas elétricas

As aquisições de dados nas caracterizações elétricas foram realizadas através de um eletrômetro Keithley modelo 6517-A controlado via o software Agilent-VEE, conforme esquematizado na Figura 17a. Os experimentos em temperatura e atmosfera ambiente foram realizados em um micromanipulador modelo 6100, mostrado na Figura 17b. A Figura 17c mostra um exemplo de dispositivo utilizado nesse trabalho com os contatos elétricos estabelecidos e pronto para ser submetido a medidas nesse equipamento. Já em temperaturas e atmosferas controladas, os experimentos ocorreram no interior de uma câmara evacuada operando entre temperatura ambiente até 400 K. Foram realizados também experimentos variando a umidade relativa do ambiente em que o dispositivo estava inserido. Para isso, utilizou-se do equipamento BioThec BT2001 (Figura 17d), instalado nas dependências do laboratório E-Imp (Departamento de Física/UNESP – Rio Claro/SP).

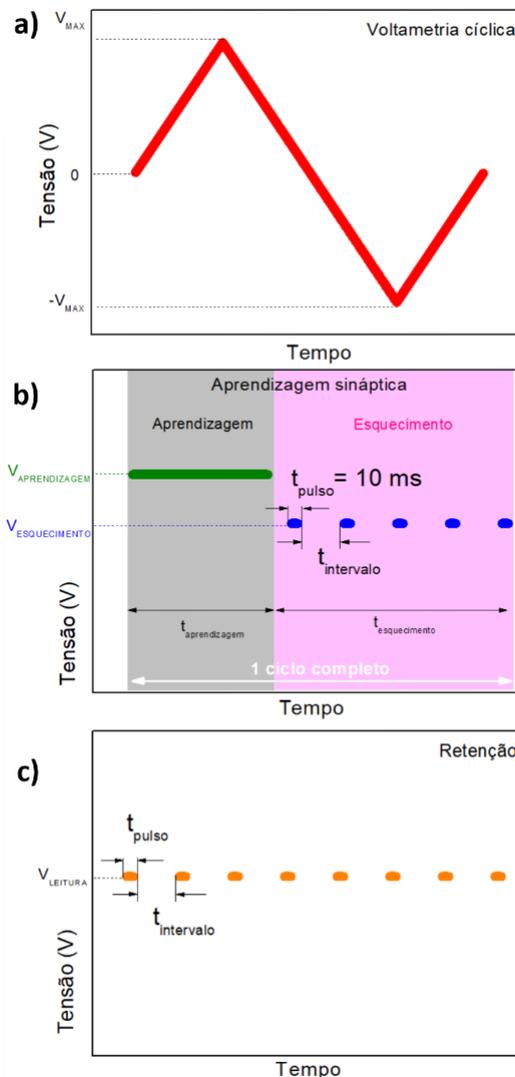
Figura 17: a) Esquema do setup utilizado nas caracterizações elétricas. b) Micromanipulador utilizado nas medidas em temperatura e atmosfera ambiente. c) Exemplo de dispositivo (indicado pela seta vermelha) pronto para ser medido nesse micromanipulador. d) Equipamento utilizado para medidas com umidade relativa controlada.



Foram realizados três diferentes tipos de medidas elétricas: voltametria cíclica, emulação de aprendizagem sináptica e medida de retenção. Em todos esses tipos de experimentos foram aplicadas tensões e obtidas correntes resultantes. Um ciclo voltamétrico constitui-se simplesmente da aplicação de um período de um sinal do tipo serra com amplitude  $V_{MAX}$  no dispositivo. Na figura 18a está representado o formato de um sinal desse tipo em função do tempo. A frequência desse sinal variou dependendo do tipo do dispositivo e do experimento em questão e este parâmetro está especificado em cada gráfico com esse tipo de medida. O segundo tipo, a emulação da aprendizagem sináptica (Figura 18b), se deu também em ciclos em que cada ciclo é constituído por duas

fases: aprendizagem e esquecimento. A fase de aprendizagem é composta por um único pulso contínuo de tensão ( $V_{aprendizagem}$ ). Já a fase de esquecimento é composta por sucessivos pulsos curtos ( $V_{esquecimento}$ ) com 10 ms de duração espaçados entre si em um tempo denominado  $t_{intervalo}$ . O tempo total de duração da fase de aprendizagem e da fase de esquecimento são dados por  $t_{aprendizagem}$  e  $t_{esquecimento}$  respectivamente. O terceiro tipo de medida elétrica realizada, a retenção (Figura 18c), é igual a fase de esquecimento da simulação de aprendizagem sináptica: pequenos pulsos de tensão, denominados  $V_{leitura}$ , com duração de 10 ms espaçados por um determinado tempo  $t_{intervalo}$ .

Figura 18: Tipos de caracterizações elétricas realizadas: a) voltametria cíclica (sinal tipo dente-de-serra), b) simulação de aprendizagem sináptica, com as duas fases separadas: aprendizagem (cinza) e esquecimento (rosa). c) Medida de retenção.



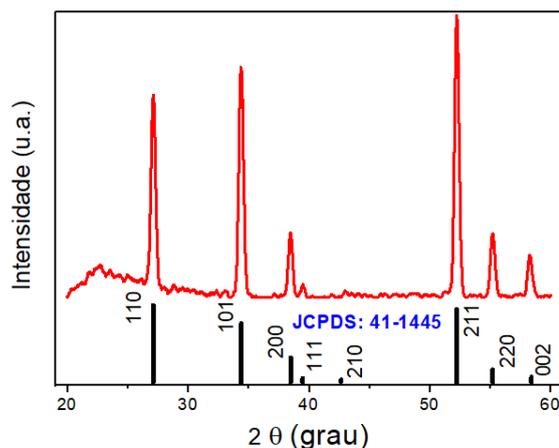
## 4 Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados e analisados os principais dados obtidos nas caracterizações do material sintetizado e nas caracterizações elétricas dos diferentes dispositivos produzidos. Esses dados serão avaliados mediante os aspectos teóricos apresentados no capítulo 2 e algumas referências adicionais relacionadas. Na primeira seção (4.1), o padrão de Raios-X e as imagens MEV das redes de nanofios e nanofios individuais são analisados. Na sequência, são apresentados os dados obtidos nas caracterizações elétricas, bem como a análise destes, do dispositivo de rede de nanofios não revestido (seção 4.2), do revestido (seção 4.3), do dispositivo fio único (seção 4.4) e, por fim, do dispositivos de rede depositada (seção 4.5).

### 4.1 Análise estrutural e morfológica

Os fios (nano e micro) de  $SnO_2$  que foram utilizados nesse trabalho foram produzidos utilizando sempre parâmetros padronizados no processo de síntese VLS de maneira a atingir amostras o mais semelhante possível entre as diferentes sínteses realizadas. A análise estrutural via difração de raios-X de uma de uma dessas amostras produziu o padrão presente na Figura 19 a seguir, que possui compatibilidade com a ficha JCPDS: 41-1445 (linhas pretas verticais nessa figura), caracterizando a presença de uma fase isomórfica de  $SnO_2$  com simetria tetragonal do tipo rutila pertencente ao grupo espacial  $P4_2/mnm$ .

Figura 19: Padrão de raios-X obtido através do material sintetizado, onde há uma boa concordância com o padrão descrito pela ficha JCPDS 41-1445: dióxido de estanho com simetria tetragonal do tipo rutila.

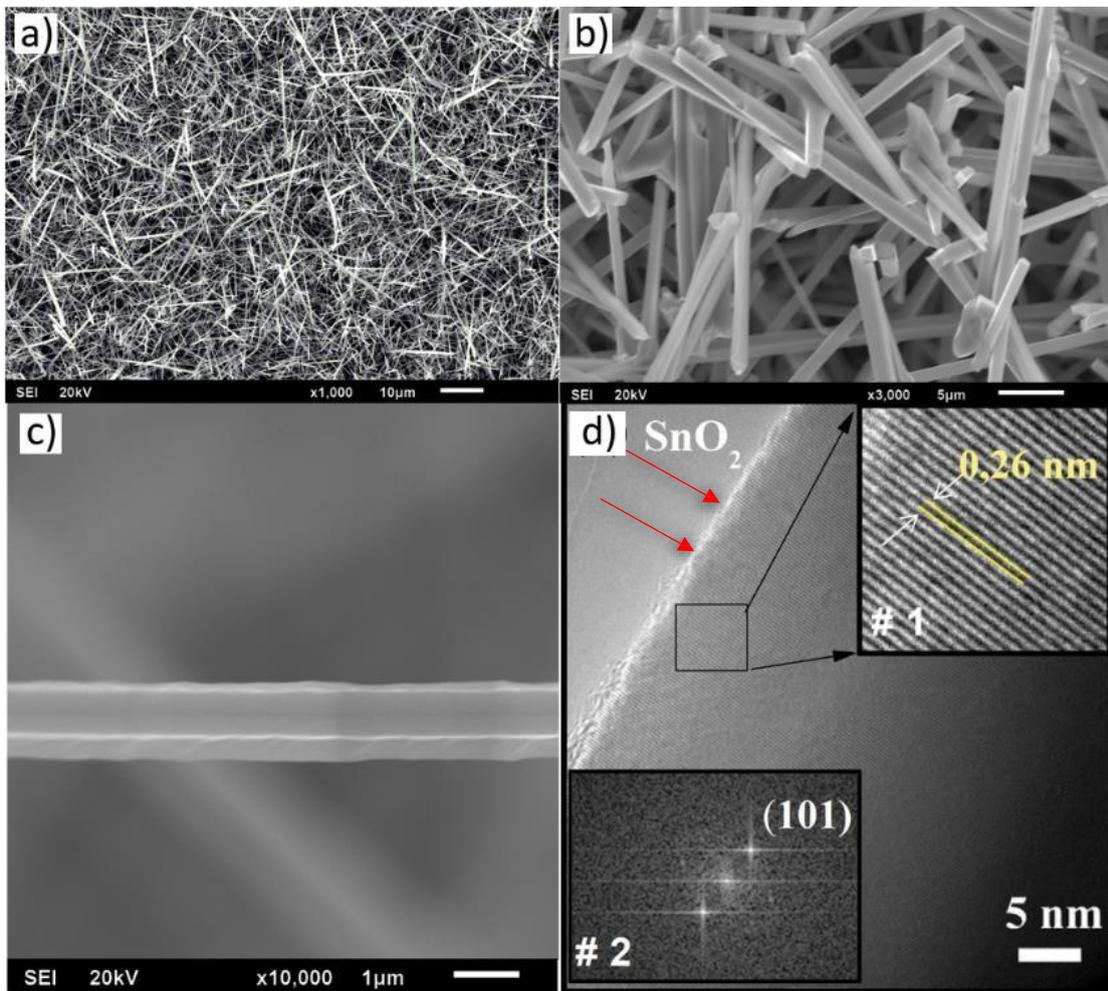


A caracterização morfológica dos fios (e redes de fios) se deu através de imagens de MEV. As Figuras 20a e b, com escala de 10 e 5  $\mu\text{m}$  respectivamente, mostram uma disposição aleatória dos fios e nanofios que compõe a rede. O tamanho, a espessura e a orientação dos segmentos que compõe essa rede são aleatórias, resultado da natureza de automontagem da síntese. As Figura 20c, com escala de 1  $\mu\text{m}$ , mostra que os nanofios em si possuem morfologia retangular.

Adicionalmente, vale mencionar que imagens de MET (microscopia de transmissão) obtidas em nanofios de dióxido de estanho sintetizados no NanOLaB (utilizando-se dos mesmos procedimentos e equipamentos usados nas sínteses dos nanofios desse trabalho) mostraram um alto nível de cristalinidade no interior e um considerável nível de desordem nas superfícies das nanoestruturas obtidas [86, 87]. A Figura 20d é um exemplo dessas imagens onde essas características são evidenciadas: o detalhe #1 dessa figura mostra o caráter cristalino no interior, já as setas em vermelho destacam a superfície irregular do material.

Em suma, a análise estrutural e morfológica dos materiais obtidos na síntese VLS realizadas nesse trabalho permitem afirmar que a grande quantidade de fios (nano e micro) produzidos são constituídos de  $\text{SnO}_2$  na fase rutila com elevado grau de pureza e cristalinidade, possuindo tamanhos e espessuras aleatórias. Análises de imagens MET de fios obtidos em sínteses semelhantes a aquelas realizadas nesse trabalho permitem reafirmar o caráter altamente cristalino no interior das nanoestruturas, porém se observa um significativo nível de desordem nas suas superfícies.

Figura 20: a) e b): Imagens MEV mostrando a aleatoriedade dos fios numa rede de nanofios quanto ao tamanho, espessura e orientação dos fios. c) Imagem MEV mostrando, como exemplo, o perfil retangular de um fio. d) Imagem MET um nanofio de  $\text{SnO}_2$  semelhante aos sintetizados nesse trabalho indicando um interior com alto nível de cristalinidade e camada superficial (indicado pelas setas vermelhas, canto superior esquerdo) bastante irregular. No detalhe #1 se vê os planos cristalográficos bem definidos com distância calculada de 0,26 nm (na direção 101). Em #2 se vê a transformada de Fourier da imagem MET para o espaço recíproco (FFT). Imagem retirada de [86].

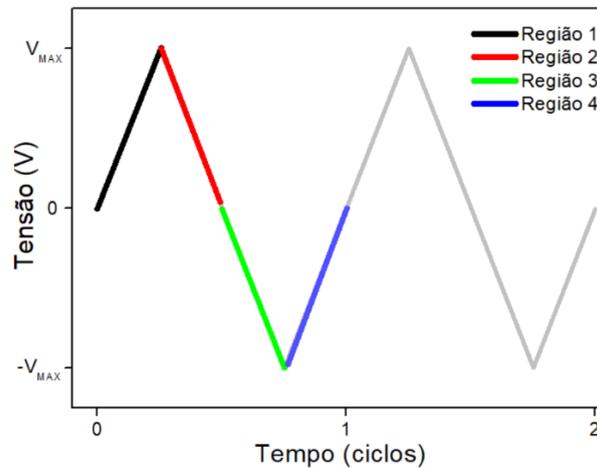


#### 4.2 Dispositivo baseados em rede de nanofios de $\text{SnO}_2$ não revestidos

A análise dos dados obtidos nas caracterizações elétricas será iniciada com o dispositivo mais simples produzido nesse trabalho de doutorado: dispositivo baseado numa rede de nanofios não-revestido que, recapitulando, é constituído por dois eletrodos circulares de prata depositados sobre uma rede de nanofios aleatória. As caracterizações elétricas de todos os dispositivos aqui apresentados foram feitas, na maioria das vezes, através de ciclos voltamétricos (seção 3.4). Nos dispositivos de redes de nanofios, a etapa

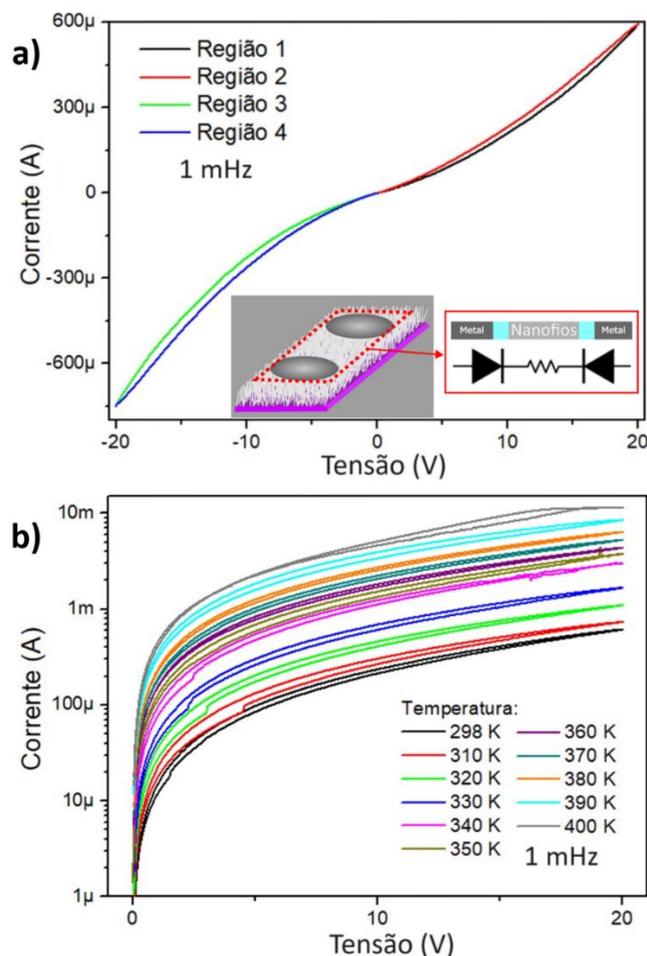
inicial do ciclo (0 V até a amplitude máxima positiva ( $V_{MAX}$ )) foi nomeada de região 1 nos ciclos aplicados. A continuação do ciclo, quando a tensão volta de  $V_{MAX}$  para 0 V foi denominada de região 2 e a região 3 constitui-se da etapa de 0 V até  $-V_{MAX}$  (amplitude máxima negativa). Por fim, o encerramento do ciclo ( $-V_{MAX}$  até 0 V) recebeu o nome de região 4 (a divisão das regiões para os outros dispositivos será apresentada nas suas respectivas seções). No tempo, o sinal aplicado nas amostras dividido por regiões é mostrado na Figura 21.

Figura 21: Sinal aplicado nos dispositivos, dividido por regiões, em duas sucessivas voltametrias cíclicas.



Os dados apresentados na Figura 22a a seguir são referentes a aplicação de um ciclo voltamétrico com  $V_{max} = 20 V$  no dispositivo. O primeiro aspecto importante a se observar é a natureza não-ôhmica da amostra, resultado da presença de barreiras Schottky nas interfaces nanofios/eletrodos. Uma vez que essas junções Schottky estão existentes nos dois eletrodos, um circuito elétrico equivalente ao conjunto eletrodo/rede/eletrodo são dois diodos em série na configuração *back-to-back* [88] representando as junções e uma resistência entre eles (oriunda da rede), conforme esquematizado no detalhe da Figura 22a. Isso condiz com a forma geral da curva obtida na voltametria cíclica. Analisando o ciclo como um todo, se observa um pequeno incremento na corrente do dispositivo comparando a região 1 com a 2 e a região 3 com a 4. Embora pouco pronunciada, isso dá origem a uma histerese na curva como um todo. Uma vez que a curva passa pela origem (0 V, 0 A) essa histerese é classificada como do tipo pinçada.

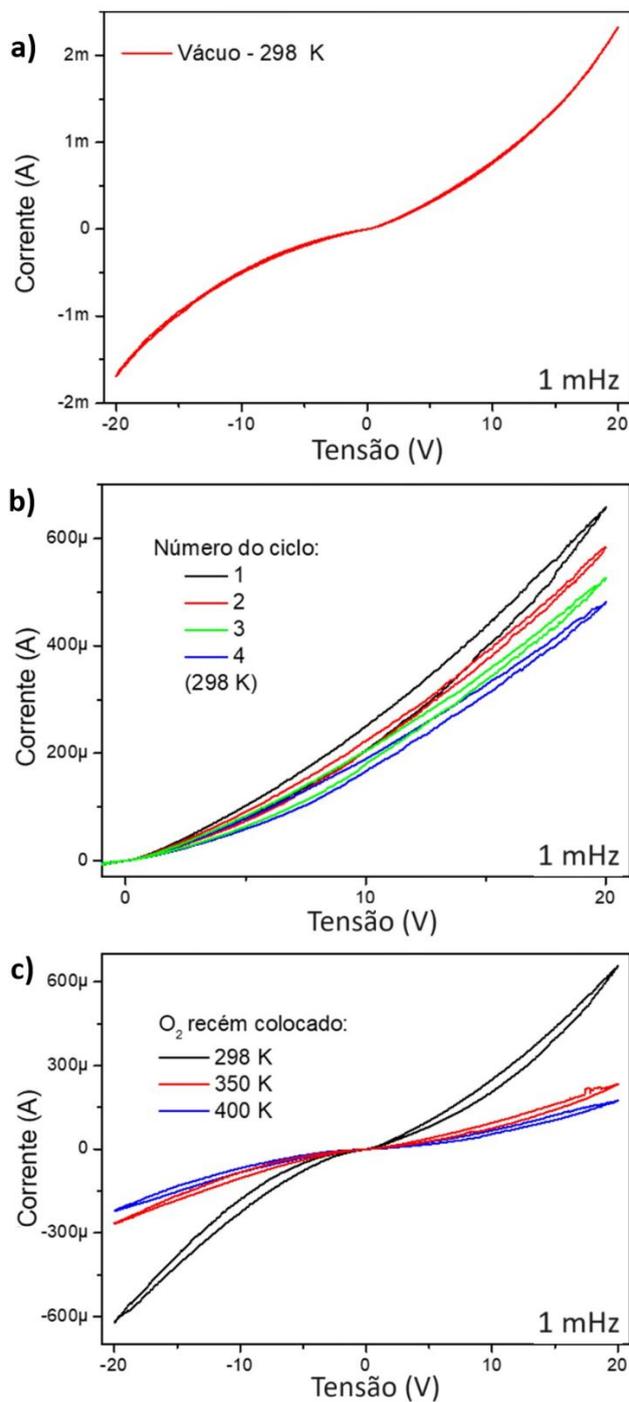
Figura 22: a) Voltametria cíclica do dispositivo divididos em regiões, onde se observa uma histerese pinçada. b) Voltametrias (apenas pol. positiva) aplicados em diferentes temperaturas.



Na Figura 22b, estão apresentados os dados de ciclos com o dispositivo em ar e em diferentes temperaturas. Como se observa, o nível de corrente das curvas aumentou com o aumento da temperatura, comportamento condizente com a natureza semicondutora do  $\text{SnO}_2$ . Porém o formato *back-to-back* e a abertura da curva (histerese) não apresentaram significativas alterações.

Conforme descrito na seção 2.3, as propriedades elétricas dos nanofios são fortemente influenciadas por moléculas presentes no ambiente. Assim se fez necessário experimentos em outras atmosferas com esse dispositivo para um estudo e entendimento mais detalhado de sua comutação resistiva em diferentes condições. O vácuo (pressão mantida em  $10^{-3}$  bar) foi a primeira atmosfera em que o dispositivo foi testado. A Figura 23a mostra os dados de voltametria cíclica obtidos nessa condição e em temperatura ambiente ( $\sim 298$  K).

Figura 23: a) Ciclo voltamétrico aplicado na amostra sob vácuo, com ausência total de histerese. b) Sucessivos ciclos aplicados no dispositivo recém colocado em atmosfera de  $O_2$ , onde se observa a diminuição do nível de corrente a cada ciclo. c) Ciclos realizados em 3 temperaturas diferentes nas mesmas condições atmosféricas, com comportamento contrário do esperado de um semicondutor.



Em uma observação direta se conclui que o comportamento elétrico do dispositivo no vácuo apresenta diferenças significativas, comparando com os dados obtidos na

atmosfera de ar. A primeira delas é o nível de corrente que aumentou de forma relevante. No ar, em 20 V, o dispositivo apresentou corrente de 600  $\mu\text{A}$  (Figura 22), já no vácuo a corrente foi de 2,3 mA para a mesma tensão (aumento de 283 %). A segunda diferença é a ausência total da histerese no ciclo voltamétrico. Isso indica que o comportamento memristor desse dispositivo possui uma correlação direta com a interação entre a atmosfera e a superfície dos nanofios.

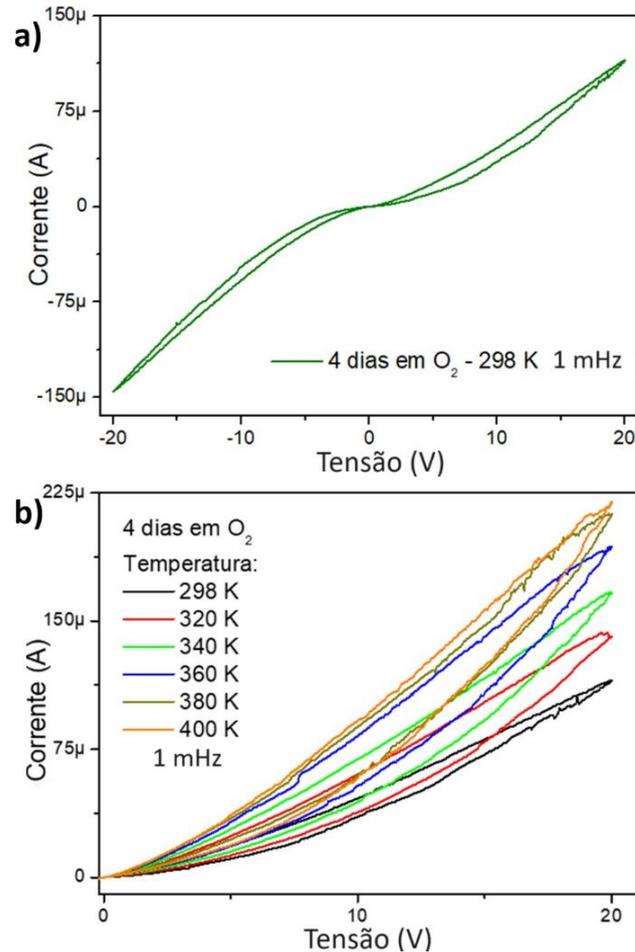
A diferença na histerese memristiva e no nível de corrente existente entre as voltametrias realizadas com o dispositivo no ar e no vácuo sugere uma grande influência do oxigênio ou do nitrogênio no dispositivo, uma vez que o ar é formado majoritariamente por esses gases (cerca de 78% de nitrogênio e 21% de oxigênio, sendo o 1% restante outros gases). Foi estudado então a influência separada de cada um desses gases colocando o dispositivo em atmosferas separadas. Como já mencionado, o oxigênio exerce grande influência nas propriedades elétricas de óxidos e, por esse fator, esse gás foi escolhido para se iniciar o estudo.

A câmara em que o dispositivo se encontrava foi “limpa” de moléculas do ar com ciclos constituídos de dois passos: 1 – vácuo na câmara e 2- inserção de oxigênio ultrapuro e vácuo novamente, reiniciando assim o ciclo. Isso garantiu um baixo nível de impurezas na atmosfera durante esse experimento. O primeiro conjunto de medidas com o dispositivo nessas condições se deu imediatamente após o fim do procedimento de inserção de  $O_2$  na câmara, em temperatura ambiente, em que foram realizados 4 sucessivos ciclos (Figura 23b). Os dados presentes nessa figura mostram que o nível de corrente caiu gradativamente ciclo após ciclo. Na sequência, foram realizados sucessivos ciclos aumentando gradativamente a temperatura da amostra e, como observado na Figura 23c, mesmo com esse aumento o nível de corrente continuou a diminuir. Esse comportamento não era o esperado, uma vez que contraria a natureza semicondutora do dióxido de estanho, indicando assim que o dispositivo estava entrando em equilíbrio com o novo ambiente que acabara de ser inserido.

Para atingir um completo equilíbrio com a atmosfera, o dispositivo ficou por 100 horas (~ 4 dias) sob atmosfera de  $O_2$  e apenas após esse período foram realizadas novas

medidas. Dados de voltametria cíclica com o dispositivo já em equilíbrio com a atmosfera de  $O_2$  são apresentados na Figura 24a.

Figura 24: a) Voltametria cíclica realizada no dispositivo em equilíbrio com a atmosfera de  $O_2$  b) Voltametrias realizadas em temperaturas de 298 a 400 K nas mesmas condições atmosféricas de a).



Como se observa, ocorre o exato oposto na atmosfera de oxigênio comparado com o resultado no vácuo: o nível de corrente foi o mais baixo observado (116  $\mu$ A em 20 V) e o efeito memristivo o maior obtido, sendo a histerese mais pronunciada entre as atmosferas testadas. A Figura 24b mostra o comportamento do dispositivo na atmosfera de oxigênio em diferentes temperaturas. Diferentemente da Figura 23c, o nível de corrente aumentou com o aumento da temperatura, estando de acordo com o esperado de um semicondutor em equilíbrio com o ambiente.

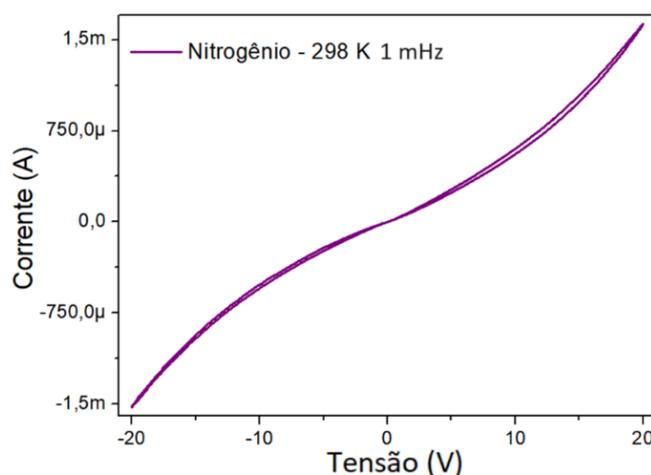
A fim de quantificar a abertura da histerese, a tabela 1 mostra o ganho percentual em corrente na região 2 em relação a região 1 numa tensão de referência que, por conveniência, será de 10 V (metade de  $V_{max}$ ).

Tabela 1: Valores de ganho obtidos em diferentes atmosferas com o dispositivo de rede de nanofio.

Atmosfera	Ganho em corrente (10 V)
Ar	10,4 %
Vácuo	2,3 %
Oxigênio	1,0 %

Por fim, foi testada a influência de uma atmosfera de nitrogênio no dispositivo (Figura 25) e esse gás não se mostrou muito atuante nas propriedades do memristor. Observa-se uma pequena abertura na histerese e um aumento significativo no nível de corrente do dispositivo em comparação com o ar, atingindo parâmetros com poucas diferenças comparados com aqueles obtidos na atmosfera de vácuo. A essa pequena diferença foi atribuída presença de impurezas no gás nitrogênio utilizado.

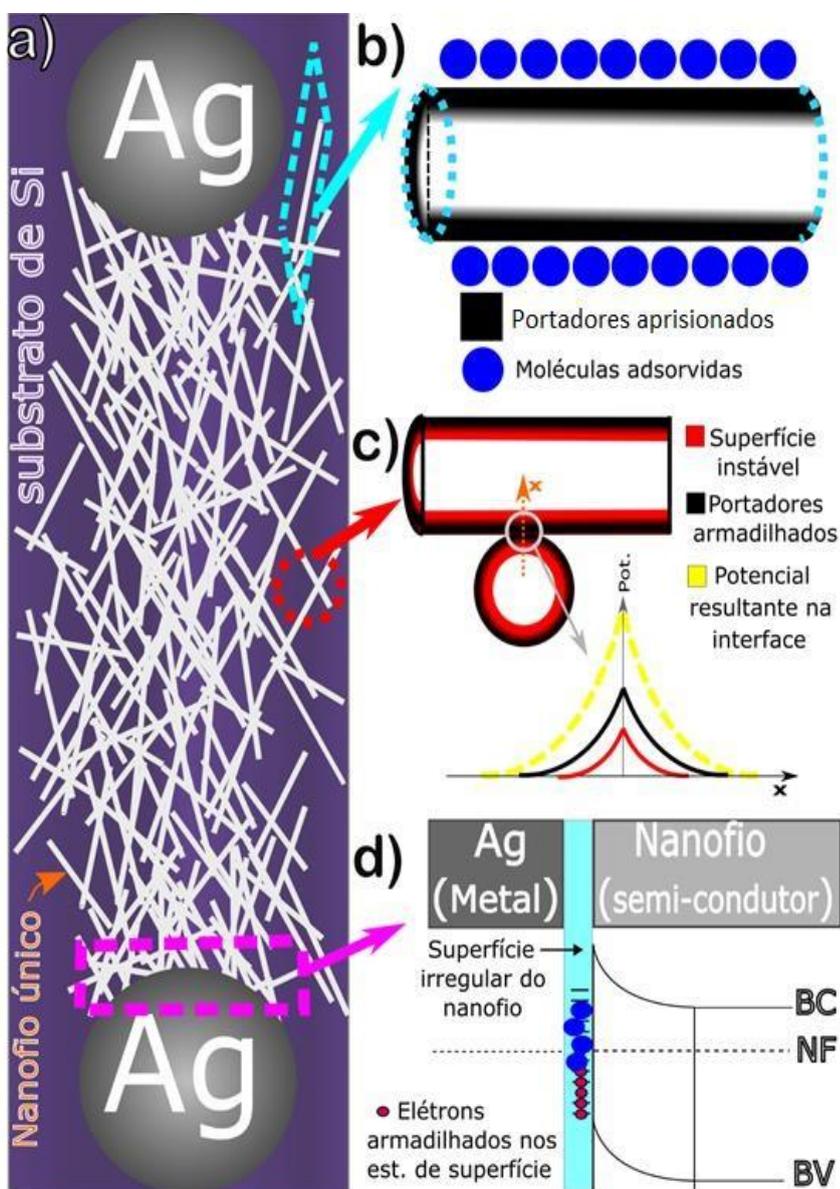
Figura 25: Voltametria cíclica do dispositivo sob atmosfera de nitrogênio em temperatura ambiente (298 K)



Para elucidar o mecanismo de comutação resistiva do dispositivo de rede de nanofios mostrado até aqui é preciso primeiramente analisar quais fatores determinam sua resistência equivalente, que será denominada resistência total ( $R_{Total}$ ). Esse dispositivo é formado por dois eletrodos posicionados acima de uma rede de nanofios. Essa rede é formada por vários nanofios que se tocam aleatoriamente e que formam caminhos que

percolam os eletrodos, conforme esquematizado no item (a) da Figura 26. Conjuntamente, a resistência de cada um dos nanofios que compõe a rede ( $R_{nanofio}$  – Figura 26b), as resistências existentes nas junções nanofios/nanofios ( $R_{junções\ nanofio/nanofio}$ – Figura 26c) e resistência existentes nas junções entre eletrodos e alguns nanofios ( $R_{junções\ nanofio/eletrodo}$ – Figura 26d) compõe a  $R_{Total}$ .

Figura 26: a) Esquema do dispositivo de rede de nanofios: uma rede aleatória entre dois eletrodos. A resistência equivalente desse circuito ( $R_{Total}$ ) é composta pela soma das resistências individuais dos fios ( $R_{nanofios}$ - imagem b), a resistência de todas as junções entre os fios ( $R_{junções\ nanofio/nanofio}$ - imagem c) e a resistência à passagem de corrente existente nas interfaces nanofios/eletrodo ( $R_{junções\ nanofio/eletrodo}$ -imagem d).



Assim, matematicamente,  $R_{Total}$  é uma soma simples dessas contribuições:

$$R_{Total} = R_{nanofios} + R_{Junções\ nanofio/nanofio} + R_{Junções\ nanofio/eletrodo} \quad (25)$$

$$R_{nanofios} = \sum_{i=1}^n R_{nanofio\ i} \quad (26)$$

$$R_{Junções\ nanofio/nanofio} = \sum_{i=1}^n R_{junção\ nanofio\ i/nanofio\ i+1} \quad (27)$$

$$R_{Junções\ nanofio/eletrodo} = \sum_{i=1}^m R_{junção\ nanofio\ i/eletrodo}, \quad (28)$$

em que  $n$  é o número total de nanofios e  $m$  é o número de fios que fazem contato direto com algum dos eletrodos. Assim:

$$R_{Total} = \sum_{i=1}^n R_{nanofio\ i} + \sum_{i=1}^n R_{junção\ nanofio\ i/nanofio\ i+1} + \sum_{i=1}^m R_{junção\ nanofio\ i/eletrodo} \quad (29)$$

Embora de maneira superficial, a equação 29 ilustra bem a quantidade de termos que influenciam na resistência do dispositivo como um todo: se uma rede possui  $n$  segmentos e  $m$  segmentos em contato com os eletrodos,  $2n+m$  termos compõe  $R_{Total}$ . Será feita a seguir uma discussão detalhada a fim de se ponderar o papel de cada um desses tipos de resistência em  $R_{Total}$  e elucidar a comutação resistiva observada.

Primeiramente serão avaliadas as contribuições das resistências dos nanofios em si ( $R_{nanofios}$ ). Devido ao processo aleatório de automontagem, diferentes espessuras, tamanhos e níveis de defeitos nas redes cristalinas são observados nos diferentes nanofios obtidos numa mesma síntese. Assim, a resistência dos nanofios variam dentro de um determinado patamar (que depende de cada síntese). Adicionalmente, como já exposto, os nanofios utilizados nesse trabalho apresentam desordem superficial devido à estados de superfície e defeitos cristalinos nessa região. Essa característica contribui para a adsorção de moléculas presentes no ambiente na superfície do material. Conforme apresentado na seção 2.3, esses adsorvatos se ligam à superfície através do aprisionamento de um portador livre do material o que diminui a disponibilidade de cargas para o processo de condução, aumentando a resistência da nanoestrutura. Sumarizando,  $R_{nanofio}$  depende de sua morfologia e do nível de moléculas adsorvidas na superfície.

Desconsiderando os potenciais de superfície nanofio/nanofio (comentados no próximo parágrafo), a associação em série de diversos nanofios num caminho percolado entre os eletrodos resulta numa resistência equivalente (equação 26) que varia a depender do nível de adsorvatos presentes na superfície de seus segmentos. Essa dependência ajuda a elucidar o aumento do nível de corrente observado quando foi trocada a atmosfera de ar para o vácuo (menor número de moléculas adsorvidas, maior número de portadores livres e maior corrente) e da abrupta diminuição do nível de corrente quando se passou da atmosfera de vácuo para a atmosfera de oxigênio (grande número de moléculas de  $O_2$  adsorvidas, grande número de portadores aprisionados resultando numa corrente menor). No entanto, não foram encontrados elementos que ligassem a resistência do nanofio com a histerese observada tanto nos experimentos realizados nesse trabalho tanto na literatura.

O segundo fator que influencia na resistência elétrica do dispositivo são os potenciais existentes nas interfaces nanofio/nanofio presentes no dispositivo, representado por  $R_{nanofio/nanofio}$  na equação 29, que se dá nos diversos contatos existentes entre os segmentos da rede. Nessa região superficial, existe novamente a contribuição dos estados de superfície e defeitos na rede que, conforme citado no capítulo 2, causa uma perturbação eletrônica local que leva o processo de condução mais ao centro da nanoestrutura. Assim, numa junção nanofio/nanofio o potencial resultante dessa desordem limita, em ambas as nanoestruturas, o fluxo de portadores entre elas. A Figura 26c ilustra uma junção desse tipo e no detalhe dessa figura está esquematizado uma possível forma para o potencial decorrente dessa desordem (linha vermelha).

Outro fenômeno que influencia a condutividade nessas junções nanofio/nanofio é oriundo da adsorção de moléculas presentes na atmosfera. A presença desses adsorvatos resulta numa região de depleção próxima à superfície que age como uma barreira à passagem de elétrons. Na junção em questão, ambos os nanofios possuem essa depleção de modo que portadores são submetidos duplamente à essa barreira para fluir entre as nanoestruturas. Na Figura 26c (em preto) estão representadas essas regiões e no detalhe dessa figura, a forma possível para o potencial resultante dessas cargas. É direta a relação de que quanto maior o número de moléculas absorvidas, maior será a barreira para o fluxo de corrente entre os nanofios e maior será a resistência da junção (maior  $R_{nanofio/nanofio}$ ).

Em suma, uma vez que resultam em potenciais, a presença de estados de superfície (vermelho na Figura 26c) e moléculas adsorvidas (preto na Figura 26c) são fatores que juntos ditam o fluxo de portadores nas interfaces nanofio/nanofio na rede de nanofios (linha amarela no detalhe da Figura 26c). Peter N. Nirmalraj *et al* mostraram que a presença de barreiras de energia na região de contato entre os segmentos de uma rede de nanofios pode levá-la a apresentar comportamento memristivo [89]. Para isso foi utilizada uma rede de nanofios de prata revestidos com uma fina camada do polímero PVP (Polivinilpirrolidona) e outra rede de nanofios de níquel e óxido de níquel na configuração *core/shell* (*core* (núcleo, região interna): níquel, *shell* (casca, parte externa): óxido de níquel). Na primeira rede o polímero age como uma barreira para o fluxo entre dois nanofios em contato e na segunda, a camada de óxido faz esse papel. Com a aplicação de um campo elétrico suficientemente grande, ocorreu a ruptura dielétrica dessas barreiras. Aplicando um potencial elétrico na rede como um todo, sucessivas rupturas dessas barreiras aconteceram resultando na diminuição gradativa da resistência de ambos os dispositivos. Essa variação da resistência levou as duas redes a apresentarem comportamento memristivo.

No caso do dispositivo aqui estudado, a barreira para passagem de corrente no contato nanofio/nanofio é oriunda de uma configuração local de cargas específica. Logo, a diminuição da resistência dessas junções pode ser atingida com a mudança dessa configuração, de duas maneiras. A primeira, alterando o número de moléculas adsorvidas nessa região e isso se atinge alterando a quantidade de moléculas adsorvíveis pelo  $SnO_2$  no ambiente em que o dispositivo se encontra. O aumento do nível de corrente ocorrido na troca de atmosferas do ar ambiente para vácuo (Oxigênio e moléculas de água presentes no ar adsorvem-se à superfície, no vácuo a quantidade dessas moléculas é irrisória) e a diminuição significativa deste nível quando trocado do vácuo para a atmosfera de oxigênio (alta quantidade de adsorvatos, região de depleção grande, causando alta resistência na junção). A segunda maneira de alterar a configuração de cargas nas interfaces nanofio/nanofio é através da inserção de novos portadores nessa região.

Um dos defeitos mais comuns nas estruturas cristalinas de óxidos é a presença de vacâncias de oxigênio. Como citado no capítulo anterior, estas vacâncias exercem grande

influência nas características elétricas do material e se comportam como portadores móveis. Como qualquer portador, esses defeitos se movimentam na presença de um campo. No caso do dispositivo de rede estudado nesse trabalho, num nanofio o movimento dessas vacâncias se dá até a região de contato deste com outra nanoestrutura, se acumulando nessa região. Esse acúmulo invariavelmente altera a configuração de cargas local levando a alterações na barreira de potencial ali existente. Assim, pode-se atribuir a ocorrência de abertura da histerese à variação da configuração de carga da superfície nanofio/nanofio. Na voltametria cíclica, aumentando o campo elétrico através do aumento da voltagem na região 1, mais e mais vacâncias atingem os locais de contato entre os nanofios, diminuindo gradativamente as barreiras entre eles devido a nova configuração de cargas. Essa diminuição permite o fluxo de uma corrente maior na região 2 no dispositivo, fato esse que resulta na abertura da histerese. Na polaridade inversa, o mesmo acontece na interface existente nas extremidades opostas dos nanofios, resultando no aumento de corrente da região 4 em relação a 3.

Por fim, as resistências nas interfaces nanofios/eletrodo ( $R_{\text{Junções nanofio/eletrodo}}$ ) são fundamentais para o nível de condução do dispositivo e para entender os dados obtidos. Essas resistências resultam das barreiras do tipo Schottky presentes nas interfaces do tipo metal (eletrodo) / semicondutor (nanofio), conforme esquematizado na Figura 26d. As características dessas barreiras dependem majoritariamente do nível de ocupação dos estados de superfície existentes na região do nanofio que faz contato com o eletrodo, pouco dependendo do metal que constitui esse eletrodo. Assim, como na barreira existente nas junções nanofio/nanofio, aqui a configuração de cargas na superfície do nanofio (ocupação dos estados de superfície e defeitos) determina o tamanho da barreira Schottky, consequentemente determinando a resistência da junção nanofio/eletrodo. Como já comentado, a adsorção de moléculas na superfície da nanoestrutura altera a configuração de cargas localmente e, numa região de contato com eletrodo, essa adsorção pode levar a mudanças na barreira Schottky. Devido a dependência exponencial da corrente através dessa barreira com o seu tamanho (equação 8), uma pequena variação nessa característica implica numa variação significativa na corrente.

Te-Yu Wei *et al*, utilizando de um nanofio de óxido de zinco ( $ZnO$ ) entre um eletrodo ôhmico e outro bloqueante (Schottky), demonstraram que a altura da barreira

Schottky deste último eletrodo era incrementada em um delta ( $\Delta$ ) quando moléculas de  $O_2$  eram adsorvidas na região da interface metal-semicondutor [90]. Isso foi atribuído à adição de cargas que os adsorvatos trouxeram para essa interface. No presente trabalho, essa certamente é uma das causas da significativa dependência do nível de corrente quando comparamos os dados do dispositivo de rede de nanofios nas atmosferas ambiente, vácuo e oxigênio. No primeiro caso, no ambiente, moléculas de água e oxigênio (dentre outras) alteram significativamente essas barreiras uma vez que ao retirar essas moléculas, colocando o dispositivo em vácuo, houve um acréscimo significativo no nível de corrente, o que se deduz uma diminuição dessas barreiras. O mesmo se aplica na situação de atmosfera de Oxigênio: alto nível de moléculas de  $O_2$  adsorvidas na interface gerando maiores barreiras Schottky e, conseqüentemente, menor nível de corrente.

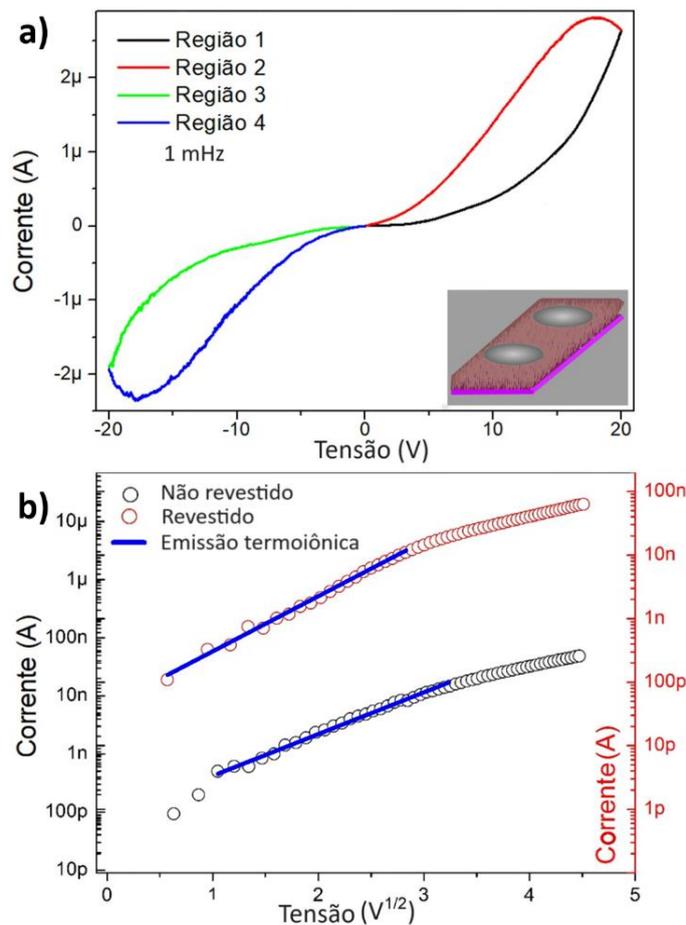
Outra característica de barreiras do tipo Schottky em alguns materiais é a alteração do seu tamanho através da aplicação de uma diferença de potencial sobre ela. Siqi Yin *et al* observaram esse comportamento num dispositivo memtransistor de dissulfeto de molibdênio ( $MoS_2$ ) [91]. Memtransistor (memristor + transistor) é um dispositivo que altera as características memristivas do canal dreno-fonte através da aplicação de diferentes tensões no terminal porta do transistor. Nesse trabalho foi observado, através de imagens obtidas via microscopia Kelvin (*Kelvin Probe Force Microscopy -KPFM*), que ao aplicar uma voltagem no dispositivo (no caso, no canal fonte-dreno) ocorria uma diminuição na barreira Schottky existente entre o eletrodo e a camada ativa. Observou-se também que quanto maior a voltagem aplicada, maior diminuição dessa barreira era observada. No trabalho em questão, o autor não fornece uma explicação fenomenológica específica do porquê essa diminuição acontece. Assim como no trabalho de Siqi Yin, a comutação de resistência durante o ciclo voltamétrico observada no dispositivo aqui estudado pode também estar associada à variação do tamanho das barreiras Schottky existentes entre alguns nanofios e os eletrodos. Essa variação pode estar associada a mudanças no potencial de superfície devido a presença de vacâncias direcionadas para essa região através do campo elétrico. No ciclo, isso se daria da seguinte forma: aumentando gradativamente o campo elétrico na região 1, mais e mais vacâncias são direcionadas para a região das interfaces do tipo nanofio/eletrodo alterando o status de cargas nessas regiões, podendo assim haver diminuição da barreira Schottky existente

nessa interface. Assim, uma corrente maior flui nessa região quando o ciclo se encontra na região 2. O mesmo vale para as regiões 3 e 4, porém todo esse fenômeno ocorre no eletrodo oposto. Em resumo, assim como na junção nanofio/nanofio, a comutação resistiva observada pode ser atribuída a variações nas configurações de cargas nas junções do tipo metal-semicondutor existentes no dispositivo.

### 4.3 Dispositivo de rede de nanofios revestido

Conforme detalhado no capítulo de materiais e métodos, esse dispositivo revestido se diferencia do não revestido apenas pela deposição de uma camada polimérica sobre a rede de nanofios. A Figura 27a a seguir mostra os dados obtidos através da aplicação da voltametria cíclica em um desses dispositivos. O ciclo foi dividido em regiões de 1 a 4, da mesma maneira que foi feito anteriormente no dispositivo não-revestido.

Figura 27: a) Voltametria cíclica no dispositivo de rede de nanofios revestida separada em regiões, com uma histerese bastante pronunciada. b) Ajuste, pela teoria da Emissão termoiônica, de curvas  $I \times V$  obtidas nos dispositivos não revestido e revestido.



Através de uma simples análise do ciclo obtido, se conclui que o dispositivo revestido apresenta uma histerese mais pronunciada comparada com aquelas apresentadas pelo dispositivo não revestido (em todas as atmosferas). O cálculo do ganho percentual da corrente, obtido através da comparação das correntes na região 2 e 1 (ambas em 10 V), resulta num ganho de 272 %. Esse ganho é 27 vezes maior que o obtido com o dispositivo não revestido no ar e 9 vezes maior que o ganho obtido com esse mesmo dispositivo na atmosfera de oxigênio.

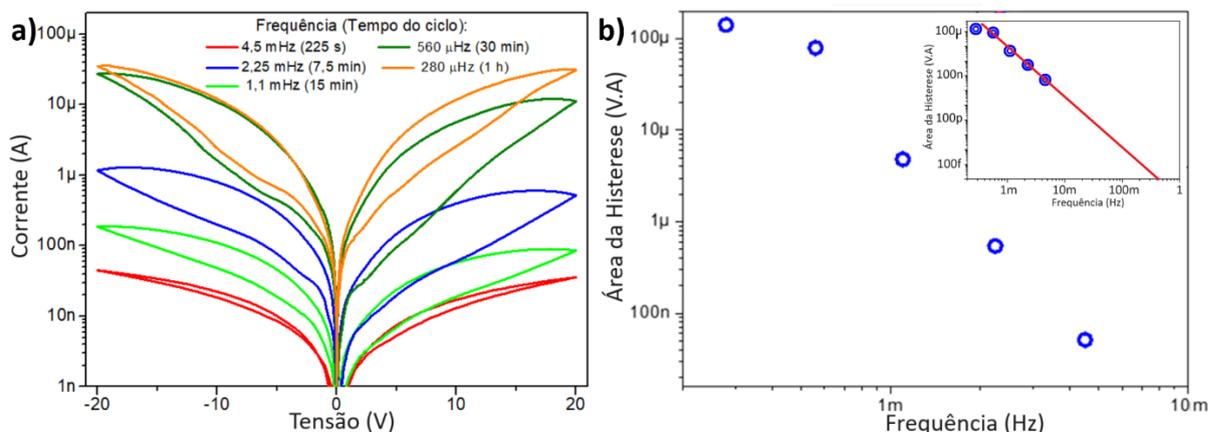
Conforme anteriormente discutido, as características memristivas do dispositivo não revestido, como nível de corrente e abertura da histerese, mostraram-se bastante dependente das moléculas presentes no seu entorno, que são adsorvidas na superfície do material. Como se trata de um processo dinâmico, o processo de adsorção e dessorção acontece constantemente. Esse relevante aumento na histerese do dispositivo revestido foi atribuído ao “congelamento” do estado de cargas (dependente dos adsorvatos presentes na superfície) com a adição do polímero, uma vez que esta camada limita as trocas gasosas entre os fios e o ambiente. Assim, não há saída de moléculas adsorvidas dos fios para o ambiente e nem moléculas desse tipo que fluam do ambiente para a superfície dos fios.

É interessante notar que embora os dispositivos revestidos possam ser descritos como um sistema metal-isolante-semicondutor no qual a camada polimérica atua como isolante, estes dispositivos apresentaram comportamento semelhante aos não revestidos quanto ao mecanismo de condução. A camada polimérica de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de espessura não atua como barreira túnel na junção metal-semicondutor. A Figura 27b mostra curvas  $I \times V$  de dispositivos dos dois tipos e se observa que a emissão termiônica é o mecanismo de condução dominante para ambos, independentemente da presença ou não da camada polimérica. Deve-se notar que a presença do mesmo mecanismo de condução em dispositivos revestidos pode ser considerada uma evidência de que não ocorreu nenhum aprisionamento de carga relevante na camada polimérica e, como consequência, o mecanismo de comutação resistiva não foi afetado por outros processos além da modulação por barreiras interfaciais como anteriormente descrito. Vale acrescentar que foram feitas medições em uma camada polimérica (sem os nanofios) com eletrodos distribuídos na mesma geometria dos dispositivos e esta não exibiu qualquer

evidência de comportamento memristivo, nem ao menos condução elétrica, comportando-se como isolante (como esperado).

Como esse trabalho mostrou até aqui, os princípios de funcionamento dos dispositivos revestidos e não revestidos são os mesmos. Entretanto, devido à histerese mais pronunciada, foi utilizado o revestido para um estudo mais detalhado das características memristivas dos dispositivos baseado em rede de nanofios, analisando-as com base na teoria básica de um memristor. A primeira característica importante de um memristor a ser analisada, conforme teorizado por L. Chua e apresentado no capítulo 2, é a histerese na voltametria cíclica ser pinçada (corrente em 0 V ser 0 A). Essa característica já foi mencionada nesse texto e em todas as voltametrias apresentadas esse comportamento se fez presente. A segunda característica a ser analisada é a dependência da área da histerese com a frequência do ciclo voltamétrico que, conforme a L. Chua, são inversamente proporcionais. Para verificação dessa característica foram aplicados ciclos com frequências entre 4,5 mHz e 280  $\mu$ Hz e os dados estão presentes na Figura 28a a seguir.

Figura 28: a) Dados de ciclos com diferentes frequências aplicados no dispositivo revestido. Em b) vê-se que a área da histerese é inversamente proporcional a frequência.

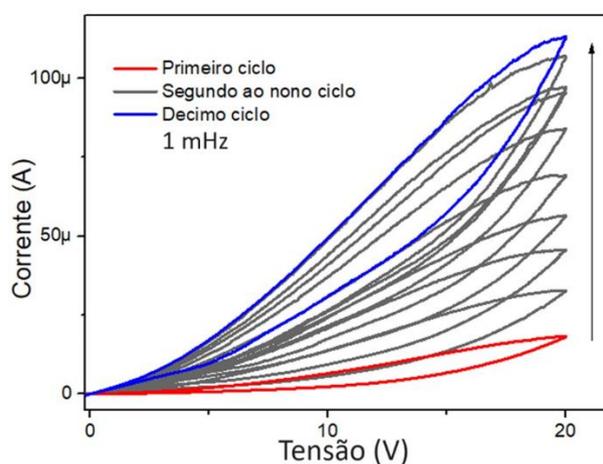


Uma análise visual simples dos dados obtidos indica que essa segunda característica está presente nos dispositivos de rede de nanofios. Na Figura 28b estão especificadas as áreas das histereses obtidas para cada frequência utilizada e a relação de proporcionalidade inversa é prontamente observada. A terceira característica de um memristor é a ausência de histerese em ciclos com altas frequências. Por uma interpolação

dos dados, apresentados no detalhe da Figura 28b, é possível afirmar que essa característica também está presente no dispositivo.

As voltametrias presentes na Figura 28a foram feitas sequencialmente da maior para a menor frequência. Observa-se nessa figura que o nível de corrente dos ciclos também aumenta seguindo essa ordem, indicando uma conservação da diminuição da resistência obtida em ciclos anteriores. A Figura 29 apresenta 10 ciclos voltamétricos de mesma frequência (1,1 mHz) realizados sequencialmente e exemplifica melhor esse comportamento em que, notadamente, uma constante diminuição do nível de resistência é observado. Aos diferentes níveis de resistência atingidos por um memristor se dá o nome de estados de resistências. Todos esses gráficos evidenciam uma característica muito importante dos dispositivos de rede de nanofios aqui estudados: o estado de resistência após uma polarização é diferente daquele em que o dispositivo se encontrava antes desse processo. Esse comportamento é denominado de efeito memória e é inerente aos memristores em maior ou menor grau. De maneira geral, esse comportamento é observado ao interromper a aplicação de um campo elétrico no memristor, em que parte da (ou toda) diminuição da resistência permanece retida por determinado período

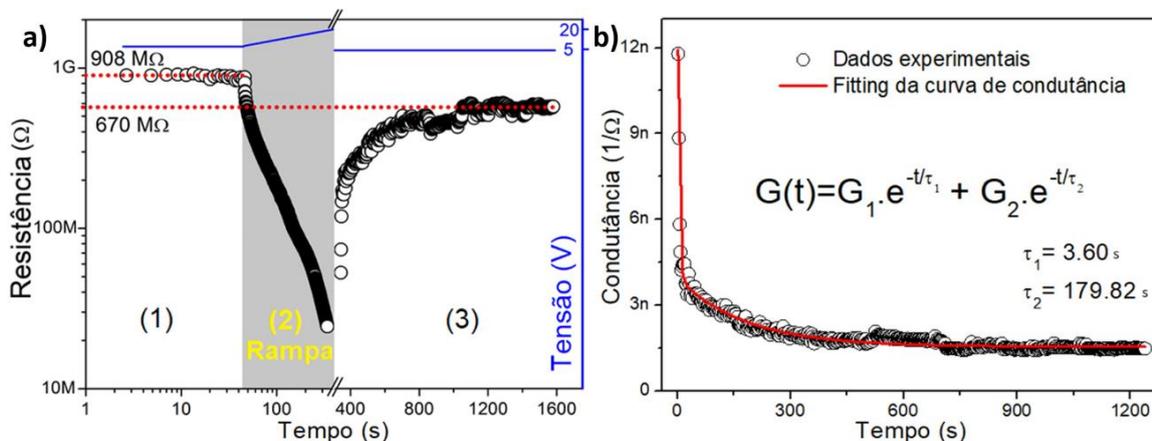
*Figura 29: Dez ciclos voltamétricos sucessivos realizados no dispositivo revestido, indicando um acréscimo do nível de corrente com o aumento do número de ciclos.*



Visando estudar melhor esse comportamento, foram realizadas medidas de retenção nos dispositivos baseados em redes de nanofios. Como o nome sugere, medidas de retenção mede o tempo em que o dispositivo retém determinada informação (no caso de memristores, o estado resistivo). No capítulo de materiais e métodos, especificamente

na seção de medidas elétricas, foi apresentado a metodologia utilizada nas medidas de retenção realizadas nesse trabalho (tipo de medidas esse presente nas próximas seções). Porém, devido as características do dispositivo de rede de nanofios, se fez necessário medir a retenção desse memristor de maneira diferente, detalhada adiante. Para uma melhor compreensão e estudo dos dados, essa medida foi dividida em três diferentes momentos: antes da rampa (1), rampa (2), que altera a resistência do dispositivo de uma resistência alta para uma mais baixa, e depois da rampa (3). No primeiro momento a resistência do dispositivo foi lida com sucessivos pulsos de 5 V com duração de 10 ms espaçados em 10 s entre eles. Foi utilizado essa configuração de pulsos de maneira a não influenciar na resistência da amostra. Nessa fase o dispositivo apresentou uma resistência de 908 MΩ (Figura 30a). No segundo momento (2), foi aplicado uma rampa de 5 a 20 Volts no dispositivo com objetivo de diminuir sua resistência. Na Figura 30a, na região em cinza, vê-se um significativo decréscimo nesse parâmetro: de 908 MΩ para cerca de 2,5 MΩ. Por fim, no momento 3, foi coletada a resistência após a rampa aplicando pulsos da mesma configuração daqueles aplicados no momento (1). Na Figura 30a se observa que nesse momento ocorre um rápido aumento da resistência seguido de uma estabilização em cerca de 670 MΩ. Uma comparação direta dos estados de resistência do dispositivo nos momentos (1) e (3) fornece uma diminuição de 26,2 % na resistência.

Figura 30: a) Dados de retenção do dispositivo revestido: nos primeiros 50 s (sem estimulação elétrica contínua) a resistência do dispositivo permanece em 908 MΩ (1). A seguir, uma rampa contínua de tensão de 5 a 20 V provoca uma diminuição da resistência (2), seguida de um aumento da resistência quando a rampa é desligada, atingindo estabilidade em torno de 670 MΩ (3). A variação na resistência nesse último momento foi estudada analisando o decaimento exponencial da condutância associada, conforme indicado no painel b).

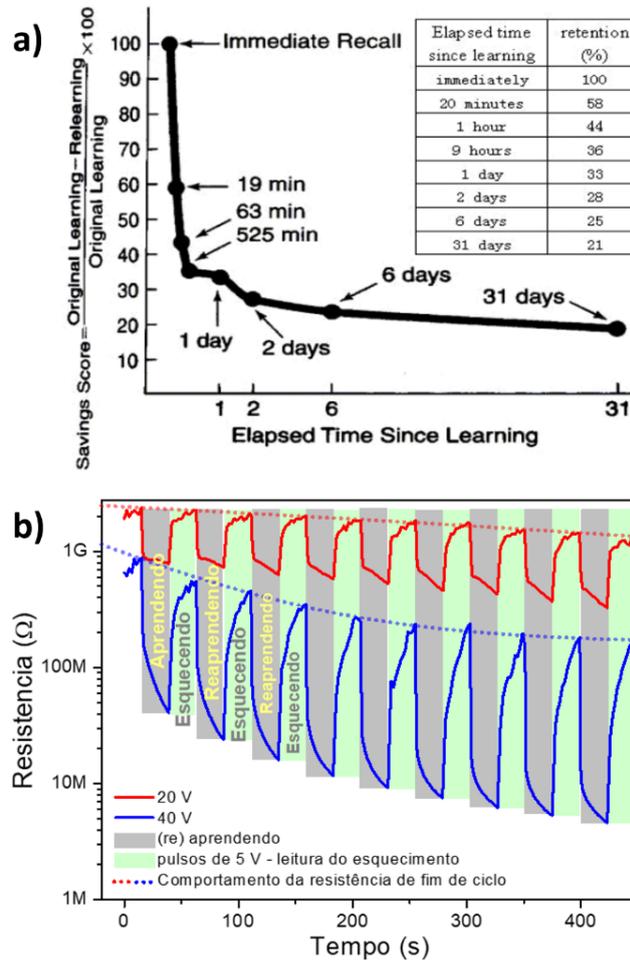


A análise desse ganho de resistência apresentado pelo dispositivo no momento (3) é feita, em geral na literatura, utilizando-se da condutância. Os dados presentes na Figura 30b referem-se a condutância do dispositivo nesse momento, onde se observa um decaimento do tipo exponencial. A dependência da condutância com o tempo nessa situação é satisfatoriamente ajustada por uma função duplo decaimento exponencial, como mostrado na Figura 30b. Os tempos característicos obtidos no ajuste desses dados diferem em duas ordens de grandeza nos seus valores:  $\tau_1 = 3,6$  s sendo o menor e  $\tau_2 = 179,82$  s, o maior. Diferentes fenômenos foram atribuídos a cada um desses tempos e estes serão discutidos a seguir.

Ao aplicar um campo elétrico num óxido não estequiométrico, vacâncias se movimentam no seu interior formando um gradiente de distribuição desses portadores. Esse gradiente de cargas no material dá origem a um campo difusivo que age sobre as vacâncias empurrando as na direção contrária à direção do movimento causado pelo campo elétrico, agindo para reestabelecer a distribuição pré-existente, na condição de equilíbrio do material. Assim, o movimento das vacâncias é governado por uma soma vetorial de campos em direções opostas e ocorre até que o campo difusivo freie esse movimento e entre em equilíbrio com o campo elétrico. A partir desse momento, novos deslocamentos desses portadores podem ocorrer se a intensidade do campo elétrico for alterada ou se este campo for desligado. No caso em que o campo é desligado, a redistribuição dessas vacâncias reflete em um decaimento exponencial na condutividade elétrica de óxidos em que o processo de condução depende fortemente de vacâncias [92-95]. Como é o caso do  $\text{SnO}_2$ , o comportamento da condutância do dispositivo observado na Figura 30b parece estar relacionado majoritariamente a esse reordenamento de vacâncias decorrente do desligamento do campo elétrico. As vacâncias, que estão “acumuladas” nas regiões de interfaces durante a aplicação do campo (2), deixam essa região durante o processo de migração difusiva e favorecem assim as barreiras de potenciais ali existentes, diminuindo a condutância do dispositivo como um todo. Acredita-se que essa seja a principal razão do comportamento observado, assim  $\tau_1$  foi atribuído a esse fenômeno. Foi atribuído a  $\tau_2$ , o tempo característico maior e menos influente, a combinação de algumas vacâncias presentes no material com moléculas de oxigênio aprisionadas na camada polimérica [96].

A despeito da recuperação parcial da resistência, o decréscimo de cerca de 27% da resistência do dispositivo depois da rampa (momento 3 na Figura 30) o candidata para aplicações em aprendizagem sináptica. Esse tipo de aprendizagem vem recebendo especial atenção em dispositivos memristores pela capacidade deste em emular o comportamento das conexões entre neurônios. O cérebro humano possui uma numerosa rede destas células (cerca de 86 milhões delas) e a aprendizagem se dá pela formação de novas conexões e caminhos entre esses elementos. Inicialmente a conexão elétrica entre dois neurônios é bastante fraca ou inexistente, com alta resistência. Se um pulso for dado entre eles essa resistência diminui. Porém parte dessa diminuição obtida pela aplicação de um pulso é perdida e parte fica retida na conexão neural. Para uma conexão bem estabelecida a conexão deve ser submetida a sucessivos ciclos em que, pulso a pulso, essa resistência diminui progressivamente. A aprendizagem humana é governada por essa dinâmica em que ao se entrar em contato com determinada nova habilidade por alguns instantes (uma aula, por exemplo), novas conexões neurais são formadas armazenando a nova informação aprendida. Porém, quando esse contato acaba (depois da aula, no exemplo citado) o processo de aprendizagem é interrompido e se entra no processo de esquecimento, em que parte daquilo que se aprendeu se perde. Biologicamente isso se dá pelo enfraquecimento das novas conexões neurais estabelecidas no processo de aprendizagem comentado acima. O psicólogo alemão Hermann Ebbinghaus, dentre suas diversas pesquisas, em 1885 estudou o processo de esquecimento no cérebro humano fazendo testes simples de memorização consigo mesmo e os dados obtidos por ele são referência até os dias atuais [97]. Nestes testes ele quantificou o número de informações que conseguia reter no decorrer do tempo e os dados são impressos na conhecida Curva de Esquecimento de Ebbinghaus (Figura 31a a seguir). Nessa curva se observa que depois de um mês, apenas 21% da informação aprendida ainda permanecia no seu cérebro. Assim, para uma aprendizagem efetiva é preciso entrar em contato com a habilidade diversas vezes (a depender da pessoa) para que se compense as perdas causadas pelo esquecimento e estabeleça conexões neurais duradouras.

Figura 31: a) Curva de esquecimento de Ebbinghaus (em inglês, retirado de [96]). b) Pulsos sucessivos de tensão contínua ( $V_{aprendizagem}$  de 20 V e 40 V) seguidos de pequenos pulsos (5 V) e a variação da resistência em ambos os casos mostram a aplicabilidade do dispositivo em redes neuromórficas.



A emulação de todo esse processo neural por um memristor se dá pela aplicação de pulsos contínuos e periódicos para emular a aprendizagem (aprendizagem = diminuição da resistência do dispositivo) alternados com períodos em que o pulso é desligado, para emular o esquecimento (esquecimento = aumento da resistência do dispositivo após a aprendizagem). No esquecimento, pequenos e curtos pulsos são aplicados para monitoramento da resistência. A emulação da aprendizagem foi feita no dispositivo de rede de nanofios revestido utilizando pulsos de 20 e 40 V ( $V_{aprendizagem}$ ) pelo tempo de 20 segundos ( $t_{aprendizagem}$ ). Na fase de esquecimento foram aplicados pulsos de 5 V ( $V_{leitura}$ ) de 10 ms de duração para não interferir na resistência da amostra. A fase de esquecimento durou 20 segundos ( $t_{esquecimento}$ ). Conforme detalhado no capítulo

de materiais e métodos, um processo de aprendizagem e um de esquecimento, juntos, compõem um ciclo. Foram aplicados vários ciclos no dispositivo nesse experimento e os dados estão apresentados na Figura 31b.

Os dados obtidos mostram que em todos os ciclos o comportamento observado na Figura 30a foi reproduzido: a resistência cai com a aplicação de tensão (aprendizagem) e cresce quando  $V$  é desligada (esquecimento), atingindo um nível um pouco menor que a resistência final do ciclo anterior, indicando uma pequena diminuição efetiva da resistência num ciclo. As linhas tracejadas em azul ( $V_{aprendizagem} = 40\text{ V}$ ) e em vermelho ( $V_{aprendizagem} = 20\text{ V}$ ) indicam o comportamento da resistência do dispositivo ao final de cada ciclo. Se observa, nessas duas linhas, que o processo de aprendizagem sináptica é emulado uma vez que a resistência ao final do ciclo gradativamente diminui conforme o número de ciclos aumenta.

Outro fator a se destacar, analisando as linhas tracejadas do gráfico, é que o experimento com  $V_{aprendizagem}$  de 40 V apresentou diminuições maiores de resistência quando comparado com  $V_{aprendizagem}$  de 20 V e isso é justificável, pois maiores tensões fornecem maiores energias para a comutação resistiva do dispositivo. Esse comportamento encontra paralelos na aprendizagem sináptica em que, quanto maior o estímulo recebido para aprender ou maior o tempo de duração do estímulo, maior a aprendizagem efetivamente obtida.

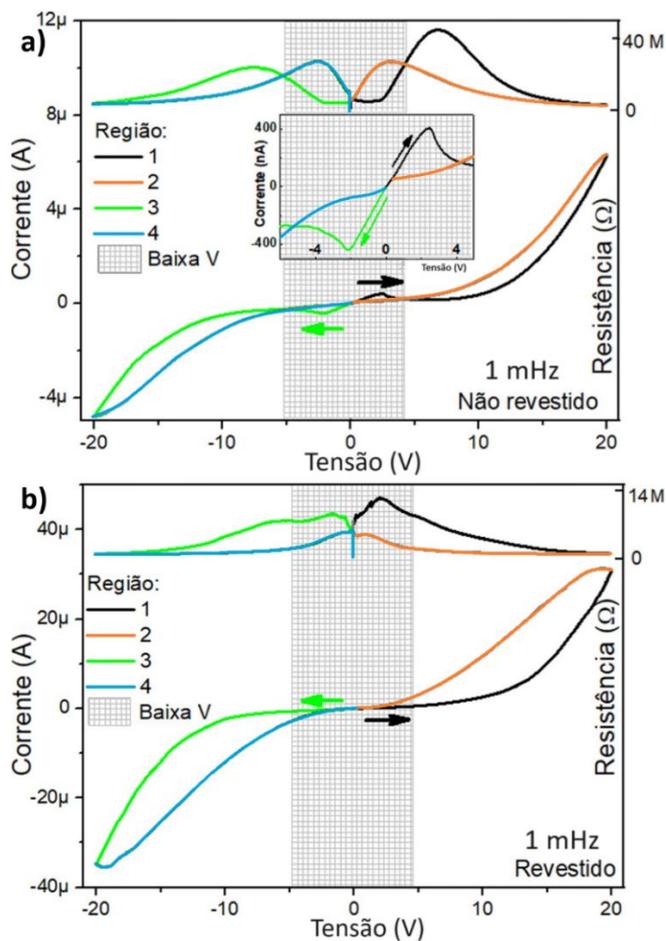
O entendimento dos processos que governam a comutação resistiva e a emulação do processo de aprendizagem sináptica indicam um potencial para futuras pesquisas visando o desenvolvimento do dispositivo de rede de nanofios para aplicações nesse campo, que vem recebendo especial atenção nos cenários científico e tecnológico atuais [98].

#### 4.4 Dispositivo de fio único e o efeito memristor guiado por vacâncias de oxigênio superficiais

Somado com a comutação resistiva discutida na seção anterior, foi observado um comportamento diferente da corrente no ciclo voltamétrico em alguns dispositivos não revestidos, especificamente em pequenas tensões. A Figura 32a apresenta um desses ciclos para ilustrar esse comportamento onde, na região 1, de 0 até  $\sim 2,5\text{ V}$  o

comportamento da corrente é ôhmico e de 2,5 até ~ 4 V apresenta variação negativa com o aumento da tensão (detalhe dessa figura). Na região 2, a corrente não passa por alterações nesta mesma faixa de tensão e é bem menor que no início do ciclo (maior resistência). O mesmo acontece no semiciclo negativo, comparando as regiões 3 e 4. É importante mencionar que esse comportamento nunca foi observado nos dispositivos revestidos (Figura 32b) de modo que essa diferença certamente está associada a fenômenos ocorridos na superfície das nanoestruturas. Esse comportamento foi inicialmente tratado como uma anomalia, uma vez que o seu aparecimento era intermitente e altamente dependente do dia em que se fazia a medida. Ao se analisar os dados e as circunstâncias das medidas, a umidade surgiu como candidata a governar esse processo.

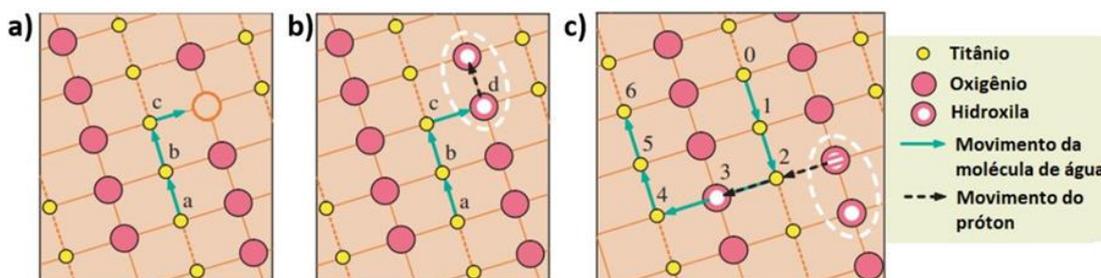
Figura 32: a) Voltametria cíclica no dispositivo de rede de nanofios mostrando o comportamento diferente em pequenas tensões no dispositivo não revestido (em cinza quadriculado no gráfico e no detalhe). Como se observa em b), o dispositivo revestido não apresenta esse comportamento.



As nanoestruturas sintetizadas nesse trabalho possuem superfícies irregulares e, como repetidas vezes já mencionado, essas irregularidades são oriundas de defeitos na rede cristalina como ligações incompletas e vacâncias de oxigênio. Até aqui, foram estudados os efeitos oriundos da superfície sobre fluxo de corrente existente no interior da nanoestrutura: quantidade de moléculas adsorvidas ditando a quantidade de portadores livres no nanofio, tamanho da região de depleção nas junções nanofio/nanofio e características de junções Schottky existentes nas interfaces nanofio/eletrodo. Adicionalmente, porém, os defeitos superficiais dão origem a estados eletrônicos que podem levar a uma dinâmica local de condução elétrica, separada e independente daquela existente no centro cristalino da nanoestrutura.

Uma aplicação decorrente dessa dinâmica superficial é em sensores de umidade. Diferentemente do sensoriamento de gases que advém da diminuição de portadores livres e aumento/diminuição de regiões de depleção, moléculas de água e vacâncias de oxigênio superficiais combinadas permitem a condução de prótons pela superfície do material. Conforme descrito no capítulo anterior, moléculas de água se aloca nas vacâncias e se dissociam, dando origem a duas hidroxilas que permitem a condução de prótons na superfície do material. Esse processo é esquematizado na Figura 4 (capítulo 2) e essa figura será novamente mostrada aqui (com o mesmo nome e legenda), devido sua importância para o entendimento das próximas discussões.

*Figura 4: Mecanismo de condução de prótons na superfície de materiais do tipo rutila. Em a) se vê a trajetória de uma molécula de água até ser adsorvida num sítio com ausência de oxigênio (vacância). Após ser adsorvida, essa molécula se dissocia em hidroxila e um  $H^+$ . Esse último se liga à um oxigênio vizinho resultando num par de hidroxilas (destacado pelo círculo branco). c) Com a presença de uma nova molécula de água próximo a esse par, um dos prótons ( $H^+$ ) de uma das hidroxilas salta para uma linha de oxigênio mais próxima. A condução na superfície através desse mecanismo se dá por sucessivos desses saltos. Adaptado de [76].*

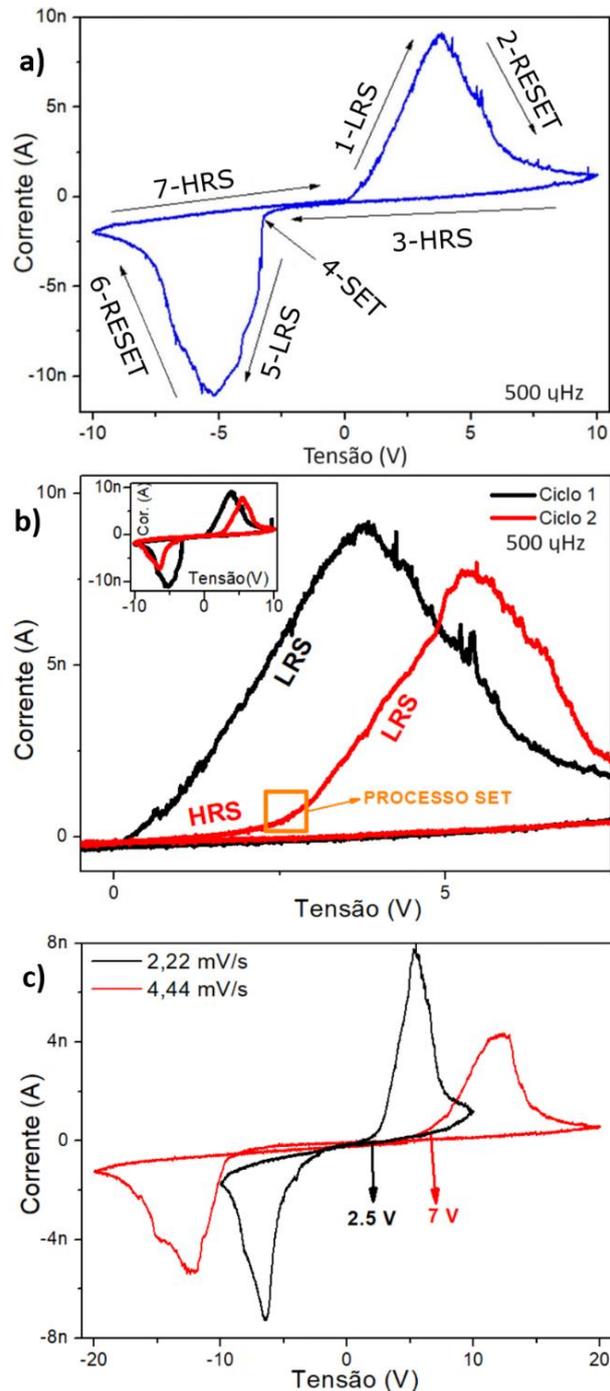


O fato deste comportamento diferente ser observado em tensões menores quando comparado com o efeito memristivo estudado na seção anterior também possui respaldo na literatura. Utilizando de um filme fino de dióxido de titânio ( $TiO_2$  - rutila) policristalino, F. Hossein- Babaei *et al* estudaram o movimento de vacâncias no interior e na superfície dos grãos e concluíram que o campo elétrico necessário para o movimento de portadores ocorrer no interior cristalino é 3 ordens de grandeza maior comparado com o mesmo movimento na superfície amorfa do grão [99]. Embora numa geometria diferente, podemos traçar um paralelo entre o material utilizado por F. Hossein-Babaei *et al* e os nanofios desse trabalho, uma vez que ambos os óxidos possuem a mesma estrutura cristalina (tetragonal do tipo rutila) e possuem camada interna cristalina e externa amorfa. Com essas considerações, vê-se mais um indício de que o padrão observado em baixas tensões está associado à superfície.

A fim de eliminar fatores presentes numa rede aleatória que pudessem causar interferência, foi feito um dispositivo baseado em apenas um fio (microfio) para um estudo mais direcionado e controlado desse comportamento (dispositivo de fio único). A Figura 33a exibe os dados da primeira voltametria cíclica aplicada nesse dispositivo e os dados mostram o mesmo padrão obtido em baixas tensões nos dispositivos de redes de nanofios, com uma histerese bastante pronunciada e comportamento memristivo evidente.

No dispositivo baseado em redes de nanofios há vários níveis (estados) de resistência possíveis de serem acessados e quanto maior polarização aplicada menores níveis de resistência se atingia. Na contramão disso, o dispositivo de fio único apresenta níveis de resistência mais bem definidos e serão destacados dois deles com objetivo de estudar detalhadamente sua histerese. Para facilitar, pode-se denominar o estado resistivo de menor resistência de LRS (*Low Resistance State* – Estado de baixa resistência) e o de maior recebe o nome de HRS (*High Resistance State* – Estado de alta resistência). Num ciclo ocorrem transições entre esses dois estados que recebem o nome de processo. A transição de HRS para LRS é denominada processo SET e do LRS para HRS chama-se processo RESET. O ciclo voltamétrico será dividido em regiões de 1 a 7 e essas regiões não se relacionam com as regiões de 1 a 4 utilizadas nos dispositivos de redes de nanofios.

Figura 33: a) Voltametria cíclica (dividida em 7 regiões) aplicada no dispositivo fio único mostrando um comportamento memristivo pronunciado. b) Diferença observadas entre o primeiro e segundo ciclo: o primeiro possui resistência inicial baixa (LRS), enquanto no segundo ciclo essa resistência é alta (HRS). Em c) nota-se a dependência da taxa de variação da tensão no tempo com o comportamento memristivo do dispositivo.



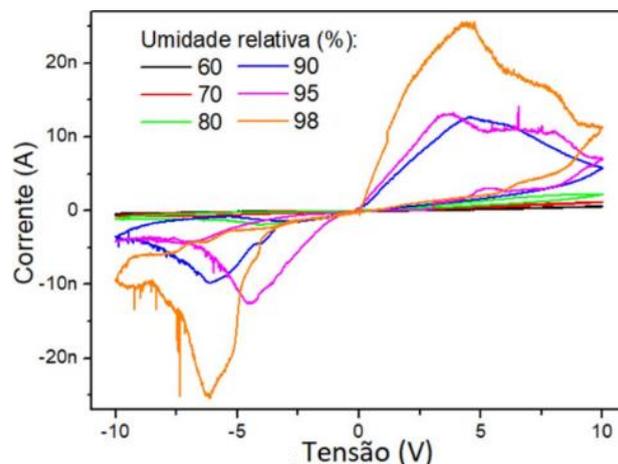
O primeiro ciclo voltamétrico aplicado no dispositivo fio único (Figura 33a) se inicia no nível LRS (região 1). Na sequência, durante toda a região 2, acontece uma

transição RESET resultando numa região 3, que perdura de  $+V_{max}$  até o início do semiciclo negativo ( $\sim -3$  V), toda em HRS. Na região 4 ocorre uma transição SET, que ao contrário do RESET, é bastante rápida. O ciclo segue na região 5 com o dispositivo em LRS até que este passa por uma nova transição RESET no decorrer de toda região 6. Por fim, na região 7, o ciclo encerra com o conjunto no estado HRS. Distintamente do primeiro ciclo, o dispositivo inicia o segundo em HRS (Figura 33b) permanecendo neste estado de resistência até cerca de 2,5 V, onde novo processo SET ocorre.

Outra característica observada foi a dependência das tensões onde os processos de SET e RESET ocorrem ( $V_{SET}$  e  $V_{RESET}$ , respectivamente) com a taxa de variação da tensão (V) no tempo: quanto maior essa taxa, maiores serão essas tensões. Pode-se observar isso na Figura 33c, onde  $V_{SET} = 2,5$  V com uma taxa de 12,5 mV/s e  $V_{SET} = 7$  V quando a taxa foi duplicada (25 mV/s). Ao duplicar a taxa, foi necessário também duplicar a amplitude do ciclo ( $V_{MAX}$ ) para que todas as etapas (descritas no parágrafo anterior) pudessem acontecer. Essa dependência com a taxa sugere que a comutação resistiva observada possui relação com migrações iônicas de portadores acionada por tensão [18, 100].

Como já mencionado, a umidade aparenta ser a principal candidata para explicar a comutação resistiva observada no dispositivo fio único. Para testar essa hipótese, o dispositivo de fio único foi submetido a voltametrias cíclicas em atmosferas com diferentes níveis de umidade relativa (60, 70, 80, 90, 95 e 98 %) e os dados obtidos estão organizados na Figura 34. Se observa neste gráfico uma dependência direta do nível de corrente do ciclo e da presença do comportamento com o nível de umidade: O efeito começa a aparecer em 80 % e é mais intenso à 98 % de umidade. Devido às limitações do experimento, não foi possível fazer medidas com umidade relativas superiores à 98,0%, mas certamente o comportamento seria mais pronunciado.

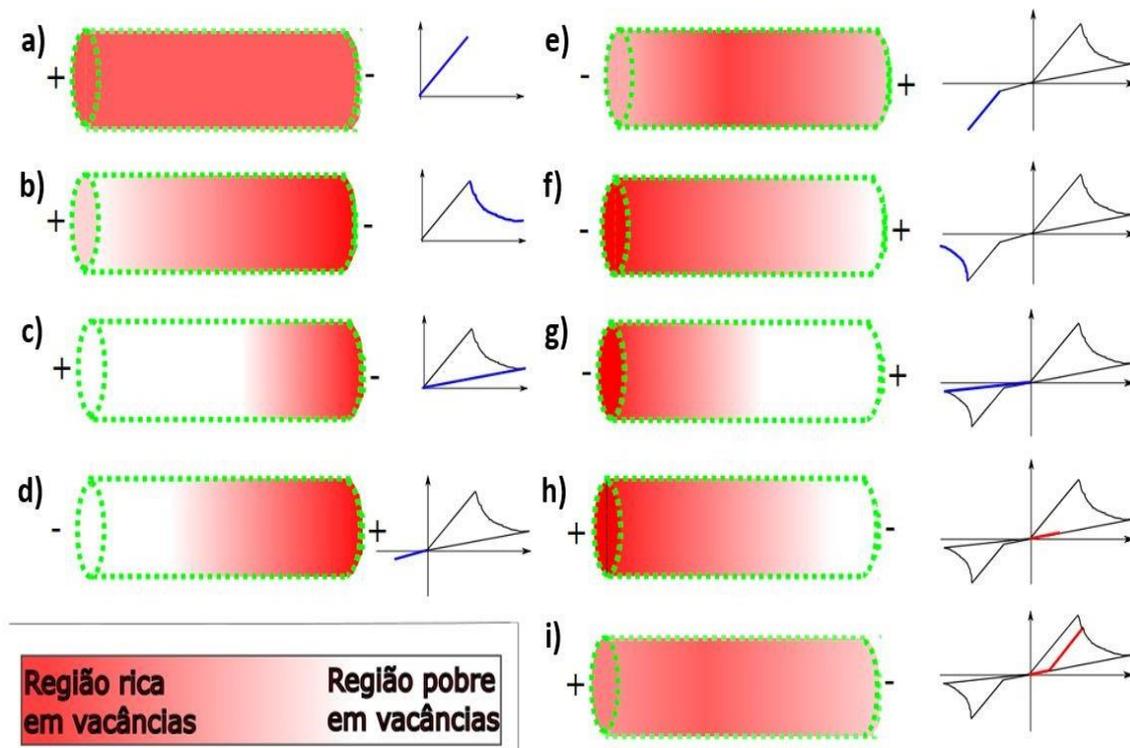
Figura 34: a) Ciclos voltamétricos aplicados no dispositivo de fio único em atmosferas com diferentes níveis de umidade relativa. Esses dados mostram uma dependência direta do comportamento memristivo com a umidade.



Todos os elementos elencados até aqui indicam a presença de umidade e movimento de íons como os fatores que, juntos, levam a comutação resistiva observada nas Figuras 33 e 34. Assim, foi proposto um modelo que envolve o movimento de vacâncias superficiais conduzidas por um campo elétrico e o processo de condução em si se dá por prótons oriundos de hidroxilas adsorvidas nessas vacâncias. Sem a aplicação de campo elétrico e na condição de equilíbrio, as vacâncias de oxigênio são igualmente distribuídas ao longo da superfície do fio, conforme ilustrado na Figura 35a. Nessa situação, os prótons encontram caminho(s) possível(eis) para percorrerem todo o fio superficialmente, de eletrodo a eletrodo, no início do ciclo voltamétrico. Porém, sob influência do campo aplicado as vacâncias começam a se mover na direção do eletrodo negativo, diminuindo gradativamente esse(s) caminho(s) (Figura 35b). Depois de determinado tempo sob campo elétrico cada vez mais intenso, há vacâncias em excesso no eletrodo negativo e em falta na outra extremidade do fio (Figura 35c). Nessa situação, o(s) caminho(s) para passagem dos portadores é(são) interrompido(s) e a corrente existente no dispositivo advém unicamente do interior cristalino do fio. Para a condução na superfície voltar a acontecer, as vacâncias precisam estar novamente presentes em toda extensão do fio e isso ocorre com a aplicação de uma polaridade oposta. No início do semiciclo negativo (Figura 35d), o movimento superficial das vacâncias torna-se inverso, preenchendo gradativamente a região então pobre em vacâncias. Neste momento a corrente no dispositivo ainda advém apenas do interior do fio, uma vez que as vacâncias ainda não “atingiram” o então eletrodo negativo. Ao atingirem essa região, o(s)

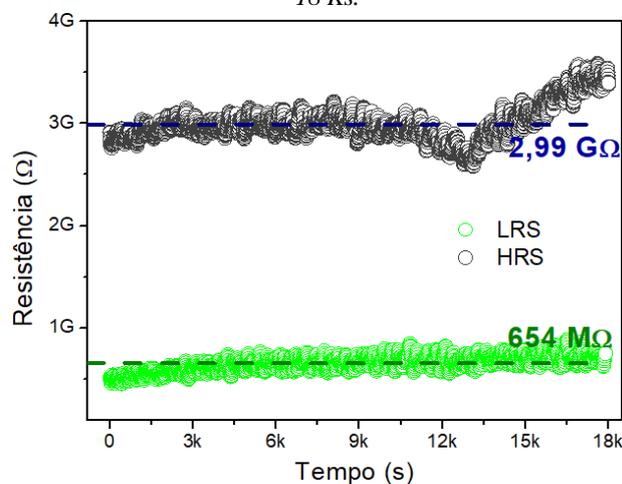
caminho(s) para condução elétrica na superfície são reestabelecidos e um salto na corrente é observado (Figura 35e). Todo o processo de semiciclo positivo é então repetido (agora no eletrodo oposto - Figura 35f e g). Devido ao fato de que, ao final deste semiciclo negativo, o entorno do eletrodo positivo não possui vacâncias, no início do segundo ciclo voltamétrico não haverá uma distribuição favorável à condução superficial no fio e a corrente nessa região do ciclo será baixa (diferindo do primeiro ciclo nesse quesito). Porém, como no semiciclo anterior, o deslocamento contínuo de vacâncias leva o dispositivo a um novo processo SET (Figura 35i) e todo o processo se repete.

*Figura 35: Na imagem a), as vacâncias estão distribuídas igualmente ao longo do fio. No início do semiciclo positivo, devido ao campo elétrico, essas vacâncias se movem gradativamente em direção ao eletrodo negativo (b e c), diminuindo gradativamente os “caminhos” possíveis para condução superficial de prótons (processo RESET) até que elas passem a não mais existir (HRS). No início do semiciclo negativo, a nova direção do movimento das vacâncias leva o dispositivo a um processo SET: HRS (d) para LRS (e). Então, todo processo ocorrido no semiciclo positivo se repete, porém, no eletrodo oposto (f e g). No semiciclo positivo do ciclo seguinte, ainda em HRS (h), ocorre um processo SET (i) e, a partir daí, todas as etapas anteriores são repetidas.*



Os dois estados bem definidos que o dispositivo fio único apresentou na voltametria cíclica o candidata para aplicações em memórias eletrônicas. Estas memórias armazenam informações utilizando a linguagem binária (0 e 1) e a aplicação dos memristores neste campo se dá atribuindo-se a esses números dois níveis de resistência diferentes como, por exemplo, o número 0 utilizando o estado HRS e o 1 utilizando o LRS. Quanto maior a diferença de resistência entre esses dois níveis, maior é a clareza da informação registrada e esta característica é chamada de relação ON/OFF, calculada por uma simples razão entre as duas resistências dos dois níveis. Outra característica essencial da memória eletrônica é a sua retenção, que é o tempo que ela consegue armazenar as informações registradas, sem alterações significativas para futuras consultas/leituras. No dispositivo de fio único foi medido essa característica nos estados HRS e LRS ( $V_{Leitura} = 5 \text{ V}$ ,  $t_{intervalo} = 5 \text{ s}$ ) e os dados obtidos estão presentes na Figura 36. Como se observa, ambos os estados permaneceram bem definidos por 18 Ks (5 horas) com 1800 leituras realizadas, com uma razão ON/OFF de 4,6. Vale ressaltar que a medida foi interrompida e esse valor, para ambos os estados pode ser bem maior. Todos esses resultados confirmam o potencial desse dispositivo para aplicação em memórias eletrônicas.

Figura 36: Retenção do dispositivo fio único, em que apresentou razão ON/OFF de 4,6 por mais de 18 Ks.



#### 4.5 Dispositivo baseado numa rede de nanofios depositada via *drop-casting*

Com o objetivo de intensificar o efeito memristivo observado na superfície dos fios dispostos numa rede aleatória (e não como no dispositivo de fio único) foi produzido um dispositivo com os nanofios arranjados de uma maneira diferente daquela encontrada no primeiro dispositivo de rede de nanofios estudado nesse trabalho. Na síntese VLS os

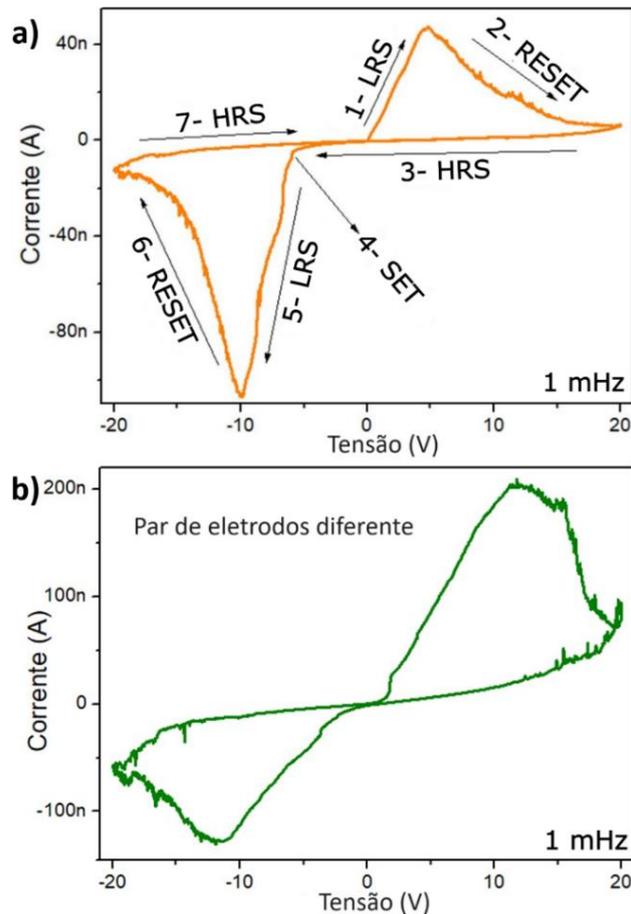
nanofios crescem na direção perpendicular ao substrato, sendo essa a posição preferencial dos segmentos no arranjo presente nesse primeiro dispositivo. Diferentemente disso, no dispositivo apresentado nessa seção os nanofios possuem orientação preferencial na horizontal. Conforme detalhado no capítulo 3, esse dispositivo foi denominado de dispositivo de rede depositada e foi construído pela deposição via *drop-casting* de uma solução contendo nanofios sobre um substrato de vidro já com os eletrodos. A posição horizontal aumenta a região de contato da superfície dos fios com o ambiente, de forma que a influência da atmosfera se torna mais significativa nas propriedades do dispositivo como um todo.

Amin Abnavi *et al* estudaram a influência da área superficial em contato com o ambiente nas propriedades de um memristor baseado numa camada bidimensional de  $MoS_4$  [101]. Para isso, submeteram o memristor em duas situações. Na primeira a superfície de baixo da camada estava completamente em contato com um substrato (isolante) onde apenas a parte superior interagia com o ambiente. Já na segunda situação os dois eletrodos estavam bastante sobressalentes em relação ao substrato de forma que ao apoiar a folha nestes não havia nenhum contato do material com o substrato, de forma que ambas as faces da camada ativa tinham contato com o ambiente. O que foi concluído nesse trabalho é que as propriedades memristivas na segunda situação eram bastante superiores comparada com a primeira situação e isso foi atribuído justamente à maior interação do material com o ambiente.

O resultado obtido na aplicação de uma voltametria cíclica no dispositivo de rede depositada está apresentado na Figura 37a. Conforme se observa, o comportamento obtido é o mesmo tanto em pequenas tensões no dispositivo de rede de nanofios, tanto no dispositivo de fio único. Isso indica a importância do nível de interação da superfície com o ambiente na condução elétrica nessa região (e conseqüentemente no comportamento memristivo) e a posição preferencial dos fios dita esse nível de interação. Utilizando-se de pares de eletrodos diferentes, no mesmo e em outros substratos, foi observado uma grande constância e reprodutibilidade nesse comportamento. Como exemplo, a Figura 37b traz dados de um dispositivo diferente daquele apresentado na Figura 37a. O que se observa é o mesmo padrão de histerese, diferindo apenas no nível de corrente. Uma vez que as redes são totalmente aleatórias, diferentes conjuntos de eletrodos fornecem níveis

de corrente diferentes. Porém, o comportamento memristivo independe desse nível, é observado em ambos os dispositivos.

Figura 37: Dados da voltametria cíclica aplicada no dispositivo de rede depositada, que apresenta o mesmo comportamento do dispositivo de fio único. Em b), se vê um exemplo de um dispositivo diferente (rede de nanofios diferente) apresentando mesmo comportamento com nível de corrente diferente.

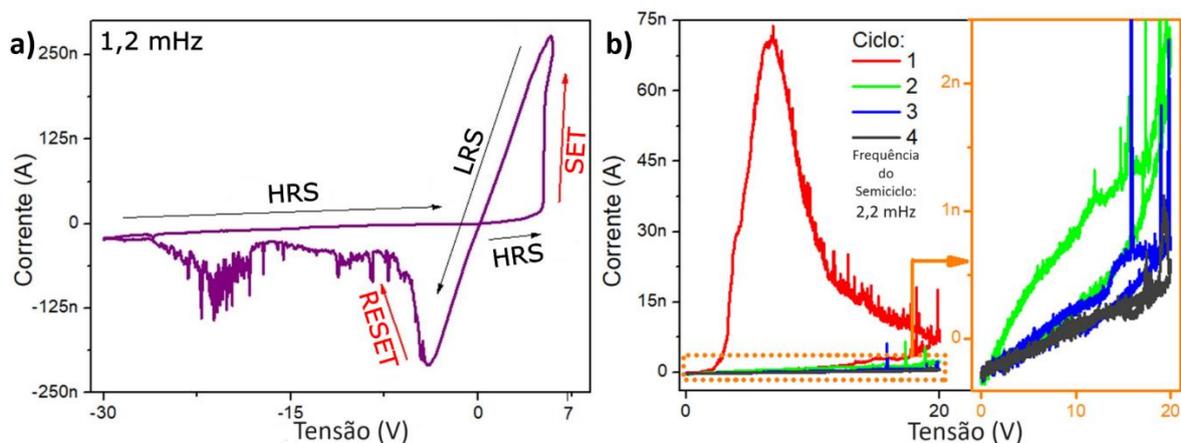


A comutação resistiva nos dispositivos de fio único e rede depositada foi atribuída ao movimento de vacâncias. Para maior validação do modelo proposto para explicar a comutação resistiva, foram realizados dois experimentos adicionais (ambos no dispositivo de rede depositada). No primeiro, o dispositivo foi submetido à um ciclo voltamétrico bipolar assimétrico ( $V_{max+} = 7 V$ ,  $V_{max-} = -30 V$ ) e no segundo experimento sucessivos ciclos unipolares foram aplicados ( $V_{max+} = 20 V$ ). A Figura 38a apresenta os dados obtidos no primeiro experimento. Na região 1, o dispositivo está no HRS e a tensão está aumentando quando acontece o processo SET (região 2) e este atinge o LRS. Diminuindo a tensão a partir daí (região 3), a amostra passa para polaridades

negativas ainda em LRS, diferindo dos resultados obtidos em ciclos simétricos. Por fim, o dispositivo passa por um processo de RESET (região 4) fechando o ciclo em HRS (região 5). Logo após o processo SET (polaridade positiva), não submeter o dispositivo a maiores voltagens contribuiu para a conservação dos caminhos existentes nos nanofios para o fluxo superficial de prótons e, conseqüentemente, para a conservação do estado LRS do dispositivo como um todo. Já no semiciclo negativo, voltagens mais altas levaram a uma redistribuição significativa dessas vacâncias suficiente para interromper esses caminhos, levando a ocorrência do processo de RESET.

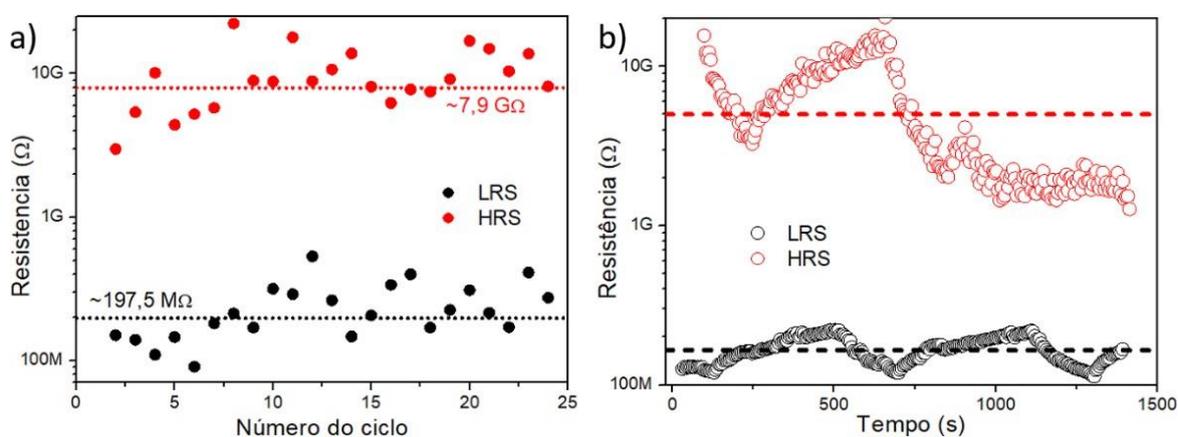
A Figura 38b mostra os resultados do experimento 2 com o primeiro semiciclo apresentando comportamento memristivo pronunciado, com ocorrência dos processos SET e RESET, diferentemente dos semiciclos subsequentes que não apresentaram nenhuma dessas características. Sem mudança de polaridade, as vacâncias vão sempre na mesma direção se acumulando gradativamente em um lado das nanoestruturas e, como consequência, não há retorno ao LRS. Após o primeiro semiciclo a resistência geral do dispositivo aumenta à medida que o número de semiciclos aumenta, como mostra o detalhe na Figura 38b (quadrado laranja à direita). Este comportamento corrobora o modelo proposto, uma vez que os sucessivos semiciclos levam a um crescente acúmulo de vacâncias apenas numa região, deixando o restante do nanofio cada vez mais pobre dessas cargas, aumentando a resistência das nanoestruturas e, conseqüentemente, do dispositivo como um todo.

*Figura 38: a) Dados do experimento 1, onde se observa a conservação do estado resistivo entre semiciclos com a aplicação de um ciclo assimétrico. Em b), se tem os dados obtidos no experimento 2, onde apenas no primeiro semiciclo se observa comportamento memristivo.*



A fim de verificar a reprodutibilidade dos níveis de resistência atingidos nos estados HRS e LRS, o dispositivo de rede foi submetido a 25 ciclos de voltametria sucessivos ( $V_{MAX} = 20$  V). Os dados obtidos, presentes na Figura 39a, mostram que esses dois níveis permaneceram estáveis no decorrer dos ciclos, com uma resistência média de 7,9 G $\Omega$  para HRS e 197,5 M $\Omega$  para LRS.

Figura 39: a) Resistência de HRS e LRS no decorrer de 25 ciclos, indicando boa estabilidade dos estados resistivos. Em b) estão presentes os dados de retenção do dispositivo de rede depositada, que assim como no dispositivo de fio único, mostra potencial para aplicações em memórias eletrônicas.



Assim como no dispositivo de fio único, nos dispositivos de redes depositadas é possível um acesso controlado aos estados HRS e LRS, o que também o candidata para aplicação em memórias eletrônicas. Para testar esse potencial, foram também feitas medidas de retenção nos estados HRS e LRS ( $V_{Leitura} = 0,5$  V e  $t_{intervalo} = 10$  segundos). Como se observa na Figura 39b, o dispositivo retém ambos os estados por mais de 1400 segundos, com uma razão ON/OFF de 27,8.

Os dados de retenção do dispositivo de rede depositada (e os de fio único) confirmaram seu potencial para aplicações em memórias eletrônicas, uma vez que os estados resistivos permanecem constantes com o tempo e foi observado alto nível de reprodutibilidade do comportamento memristivo. Vale mencionar, no entanto, que futuras pesquisas para o uso desses dispositivos para essa finalidade terão que contemplar o controle e a conservação das propriedades das superfícies dos óxidos, em especial o nível de moléculas de água adsorvidas, devido a total dependência dessas propriedades no seu

comportamento memristivo. Adicionalmente, essa alta dependência candidata também esses dispositivos para aplicações em sensores de umidade.

## 5 Conclusões

Foram produzidos nanofios e microfios de dióxido de estanho utilizando a técnica de síntese vapor-líquido-sólido (VLS). Via difração de raios-X, concluiu-se que o material obtido possui estrutura cristalina tetragonal do tipo rutila. As imagens de microscopia eletrônica (MEV) mostraram alto grau de cristalinidade do material e, como se esperava de um processo de automontagem, apresentou uma dispersão aleatória de tamanhos e espessuras.

Utilizando desses fios se produziu três tipos diferentes de dispositivos memristor. O primeiro deles foi baseado em redes de nanofios resultantes da síntese, sem nenhuma manipulação dos fios. Nesse tipo de dispositivo, denominado de dispositivo de rede de nanofios, se observou um comportamento memristivo dependente da atmosfera ao seu entorno, especialmente do oxigênio. A comutação resistiva nesse caso foi atribuída à variação de potenciais existentes na região superficial de nanofios em contato entre si e variações nos potenciais existentes nas junções metal-semicondutor presentes entre os nanofios em contato com os eletrodos. Adicionalmente foi feito um dispositivo semelhante a esse, adicionando-se uma camada polimérica sobre a rede de nanofios. Esses dispositivos revestidos mostraram um comportamento memristivo mais acentuado, com histereses mais proeminentes na voltametria cíclica. Esse ganho no comportamento foi atribuído ao aprisionamento das moléculas nas superfícies das nanoestruturas pelo polímero, gerando um congelamento do estado de cargas nessa região. Num desses dispositivos foram testadas as características principais de um memristor e todas elas foram satisfeitas, colocando indubitavelmente essa classe de dispositivos na categoria dos memristores.

Em experimentos de retenção, esse memristor mostrou comportamento congruente com a curva de esquecimento de Ebbinghaus, indicando potencial de aplicação desse dispositivo em redes neuromórficas. Assim foram emulados ciclos de aprendizagem e esquecimento e, através da análise dos dados obtidos, esse potencial foi confirmado.

Devido a comportamentos diferentes apresentados por alguns dispositivos não revestidos na voltametria cíclica, foi desenvolvido o segundo tipo de dispositivo para um

estudo mais aprofundado. Esse tipo foi baseado em apenas um microfio (denominado de dispositivo de fio único) e obteve-se nesse o mesmo comportamento. O fenômeno atribuído à comutação resistiva, nos dois casos, foi a condução de prótons guiada por moléculas de água adsorvidas em vacâncias de oxigênio superficiais. Esse dispositivo mostrou grande potencial em aplicações em memórias eletrônicas, apresentando uma razão ON/OFF de 4,6 e retenção dos estados resistivos por mais de 18 Ks.

O terceiro tipo, que são dispositivos baseados numa rede de pequenos nanofios depositados via *drop-casting* sobre o substrato (dispositivo de rede depositada), mostraram comutação resistiva igual àquela presente no dispositivo de fio único. Isso se deu pois os nanofios presentes nessa rede tinham posição majoritariamente na horizontal, ao contrário da rede de nanofios presentes no primeiro tipo de dispositivo apresentado nesse texto. Essa característica resultou numa maior interação da superfície dos segmentos da rede com o ambiente aumentando a adsorção de água, o que levou esse dispositivo a mostrar comportamento memristivo semelhante ao dispositivo de fio único.

A aplicação do modelo de condução superficial de prótons guiados por moléculas de água descreveu satisfatoriamente dados obtidos em ciclos não simétricos e semiciclos positivos aplicados no dispositivo de rede depositada, confirmando a aplicabilidade do conceito nos dispositivos. Assim como o dispositivo fio único, o dispositivo de rede depositada mostrou também excelentes credencias para sua aplicação e memórias resistivas, com relação ON/OFF de 27,8 e retenção maior que 1400 s.

Em suma, foram produzidos dispositivos em que a comutação resistiva é oriunda de fenômenos relacionados ao centro dos nanofios (dispositivos de redes de nanofios) e memristores em que a comutação resistiva advém da superfície dessas nanoestruturas (dispositivo de rede depositadas). Isso mostra que o objetivo de construir diferentes tipos de memristores baseados em redes de nanofios de dióxido de estanho foi alcançado de maneira bastante satisfatória

O estudo sistemático e o entendimento dos processos envolvidos na comutação resistiva dos memristores produzidos nesse trabalho contribuíram, por fim, para o preenchimento da lacuna até então existente na literatura sobre esse tipo de dispositivo baseado em redes de nanofios de  $SnO_2$  produzidos via VLS. As possibilidades de

aplicação testadas, tanto em aprendizagem sináptica ou em memórias eletrônicas, abrem perspectivas de futuros projetos com essa classe de dispositivo visando um aperfeiçoamento das características elétricas desses dispositivos para essas aplicações.

## 6 Bibliografia

- [1] L. O. Chua, “MEMRISTOR – missing circuit element,” *IEEE Transactions on Circuit Theory*, vol. CT-18, p. 5, 1971, doi: 10.1109/TCT.1971.1083337.
- [2] L. Chua, “If it’s pinched it’s a memristor,” *Semicond Sci Technol*, vol. 29, no. 10, p. 104001, 2014, doi: 10.1088/0268-1242/29/10/104001.
- [3] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “The missing memristor found,” *Nature*, vol. 453, pp. 80–83, May 2008, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1038/nature06932>
- [4] K. Sun, J. Chen, and X. Yan, “The Future of Memristors: Materials Engineering and Neural Networks,” *Advanced Functional Materials*, vol. 31, no. 8. Wiley-VCH Verlag, Feb. 01, 2021. doi: 10.1002/adfm.202006773.
- [5] J. S. Lee, S. Lee, and T. W. Noh, “Resistive switching phenomena: A review of statistical physics approaches,” *Applied Physics Reviews*, vol. 2, no. 3. American Institute of Physics Inc., Sep. 01, 2015. doi: 10.1063/1.4929512.
- [6] S. H. Bae *et al.*, “The memristive properties of a single VO<sub>2</sub> nanowire with switching controlled by self-heating,” *Advanced Materials*, vol. 25, no. 36, pp. 5098–5103, 2013, doi: 10.1002/adma.201302511.
- [7] L. Jamilpanah and S. M. Mohseni, “Facilitate Measurement of Electrochemical Reactions in Redox-Based Memristors by Simply Thickening the Electrolyte Layer,” *Physica Status Solidi - Rapid Research Letters*, vol. 12, no. 5, pp. 1–4, 2018, doi: 10.1002/pssr.201800046.
- [8] M. J. Rozenberg, I. H. Inoue, and M. J. Sánchez, “Nonvolatile memory with multilevel switching: A basic model,” *Phys Rev Lett*, vol. 92, no. 17, pp. 1–4, 2004, doi: 10.1103/PhysRevLett.92.178302.
- [9] N. Ilyas, D. Li, C. Li, X. Jiang, Y. Jiang, and W. Li, “Analog Switching and Artificial Synaptic Behavior of Ag/SiO<sub>x</sub>:Ag/TiO<sub>x</sub>/p++-Si Memristor Device,” *Nanoscale Res Lett*, vol. 15, no. 1, pp. 0–10, 2020, doi: 10.1186/s11671-020-3249-7.
- [10] G. S. Park, X. S. Li, D. C. Kim, R. J. Jung, M. J. Lee, and S. Seo, “Observation of electric-field induced Ni filament channels in polycrystalline Ni Ox film,” *Appl Phys Lett*, vol. 91, no. 22, pp. 19–22, 2007, doi: 10.1063/1.2813617.
- [11] D. J. J. Loy, P. A. Dananjaya, X. L. Hong, D. P. Shum, and W. S. Lew, “Conduction Mechanisms on High Retention Annealed MgO-based Resistive Switching Memory Devices,” *Sci Rep*, vol. 8, no. 1, pp. 1–9, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-33198-0.

- [12] G. Milano *et al.*, “Self-limited single nanowire systems combining all-in-one memristive and neuromorphic functionalities,” *Nat Commun*, vol. 9, no. 1, pp. 1–10, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-07330-7.
- [13] M. Janousch, G. I. Meijer, U. Staub, B. Delley, S. E. Karg, and B. P. Andreasson, “Role of oxygen vacancies in cr-doped SrTiO<sub>3</sub> for resistance-change memory,” *Advanced Materials*, vol. 19, no. 17, pp. 2232–2235, 2007, doi: 10.1002/adma.200602915.
- [14] S. Lee, J. S. Lee, J. B. Park, Y. K. Kyoung, M. J. Lee, and T. W. Noh, “Anomalous effect due to oxygen vacancy accumulation below the electrode in bipolar resistance switching Pt/Nb:SrTiO<sub>3</sub> cells,” *APL Mater*, vol. 2, no. 6, 2014, doi: 10.1063/1.4884215.
- [15] A. Kumar, M. Das, and S. Mukherjee, *Oxide Based Memristors: Fabrication, Mechanism, and Application*. Elsevier Ltd., 2018. doi: 10.1016/b978-0-12-803581-8.10384-4.
- [16] C. H. Nieh, M. L. Lu, T. M. Weng, and Y. F. Chen, “Resistive memory of single SnO<sub>2</sub> nanowire based switchable diodes,” *Appl Phys Lett*, vol. 104, no. 21, pp. 3–7, 2014, doi: 10.1063/1.4880210.
- [17] Q. Sun and Y. Dai, “Modeling and Synaptic Behaviors of a WO<sub>x</sub>-Based Memristor with Oxygen Vacancy Conductive Mechanism,” vol. 2100647, pp. 1–10, 2022, doi: 10.1002/pssb.202100647.
- [18] S. Larentis, F. Nardi, S. Balatti, D. C. Gilmer, and D. Ielmini, “Resistive switching by voltage-driven ion migration in bipolar RRAM Part II: Modeling,” *IEEE Trans Electron Devices*, vol. 59, no. 9, pp. 2468–2475, 2012, doi: 10.1109/TED.2012.2202320.
- [19] F. Nardi, S. Balatti, S. Larentis, D. C. Gilmer, and D. Ielmini, “Complementary switching in oxide-based bipolar resistive-switching random memory,” *IEEE Trans Electron Devices*, vol. 60, no. 1, pp. 70–77, 2013, doi: 10.1109/TED.2012.2226728.
- [20] K. Szot, W. Speier, G. Bihlmayer, and R. Waser, “Switching the electrical resistance of individual dislocations in single-crystalline SrTiO<sub>3</sub>,” *Nat Mater*, vol. 5, no. 4, pp. 312–320, 2006, doi: 10.1038/nmat1614.
- [21] M. J. Lee *et al.*, “A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-xx/TaO<sub>2</sub>-x bilayer structures,” *Nat Mater*, vol. 10, no. 8, pp. 625–630, 2011, doi: 10.1038/nmat3070.
- [22] N. Ghenzi, M. J. Rozenberg, R. Llopis, P. Levy, L. E. Hueso, and P. Stoliar, “Tuning the resistive switching properties of TiO<sub>2</sub>-x films,” *Appl Phys Lett*, vol. 106, no. 12, pp. 1–5, 2015, doi: 10.1063/1.4916516.
- [23] B. Mohammad *et al.*, “State of the art of metal oxide memristor devices,”

*Nanotechnol Rev*, vol. 5, no. 3, pp. 311–329, 2016, doi: 10.1515/ntrev-2015-0029.

- [24] F. Gul, “Carrier transport mechanism and bipolar resistive switching behavior of a nano-scale thin film TiO<sub>2</sub> memristor,” *Ceram Int*, vol. 44, no. 10, pp. 11417–11423, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.03.198.
- [25] P. Bousoulas, D. Sakellaropoulos, and D. Tsoukalas, “Tuning the analog synaptic properties of forming free SiO<sub>2</sub> memristors by material engineering,” *Appl Phys Lett*, vol. 118, no. 14, Apr. 2021, doi: 10.1063/5.0044647.
- [26] A. Kumar and M. S. Baghini, “Experimental study for selection of electrode material for ZnO-based memristors,” *Electron Lett*, vol. 50, no. 21, pp. 1547–1549, Oct. 2014, doi: 10.1049/el.2014.1491.
- [27] Y. Sun *et al.*, “High on-off ratio improvement of ZnO-based forming-free memristor by surface hydrogen annealing,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 7, no. 13, pp. 7382–7388, Apr. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b01080.
- [28] M. K. Rahmani, M. Ismail, C. Mahata, and S. Kim, “Effect of interlayer on resistive switching properties of SnO<sub>2</sub>-based memristor for synaptic application,” *Results Phys*, vol. 18, no. July, 2020, doi: 10.1016/j.rinp.2020.103325.
- [29] G. Dastgeer *et al.*, “Flexible memory device composed of metal-oxide and two-dimensional material (SnO<sub>2</sub>/WRe<sub>2</sub>) exhibiting stable resistive switching,” *Materials*, vol. 14, no. 24, Dec. 2021, doi: 10.3390/ma14247535.
- [30] F. Mei *et al.*, “Influence of Frenkel defects on endurance behavior in SnO<sub>2</sub>:Cu memristors,” *J Appl Phys*, vol. 125, no. 7, 2019, doi: 10.1063/1.5084317.
- [31] M. H. Boratto, R. A. Ramos, M. Congiu, C. F. O. Graeff, and L. V. A. Scalvi, “Memristive behavior of the SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> interface deposited by sol-gel,” *Appl Surf Sci*, vol. 410, pp. 278–281, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.03.132.
- [32] Y. Pan *et al.*, “Mimicking synaptic plasticity and learning behaviours in solution processed SnO<sub>2</sub> memristor,” *J Alloys Compd*, vol. 757, pp. 496–503, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.05.092.
- [33] Eduardo Pontes e Pontes, “ESTANHO,” Amazonas, 2018. *Link:* <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/pasta-sumario-brasileiro-mineral-2018/estanho>
- [34] G. Milano *et al.*, “Self-limited single nanowire systems combining all-in-one memristive and neuromorphic functionalities,” *Nat Commun*, vol. 9, no. 1, pp. 1–10, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-07330-7.

- [35] T. Huang, Y. Chen, Z. Zeng, and L. Chua, “Editorial Special Issue for 50th Birthday of Memristor Theory and Application of Neuromorphic Computing Based on Memristor - Part i,” *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers*, vol. 68, no. 11. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., pp. 4417–4418, Nov. 01, 2021. doi: 10.1109/TCSI.2021.3115842.
- [36] Q. Li *et al.*, “Dynamic Electrical Pathway Tuning in Neuromorphic Nanowire Networks,” *Adv Funct Mater*, vol. 30, no. 43, Oct. 2020, doi: 10.1002/adfm.202003679.
- [37] B. Zhao, M. Xiao, and Y. N. Zhou, “Synaptic learning behavior of a TiO<sub>2</sub> nanowire memristor,” *Nanotechnology*, vol. 30, no. 42, 2019, doi: 10.1088/1361-6528/ab3260.
- [38] Z. Q. Wang, H. Y. Xu, X. H. Li, H. Yu, Y. C. Liu, and X. J. Zhu, “Synaptic learning and memory functions achieved using oxygen ion migration/diffusion in an amorphous InGaZnO memristor,” *Adv Funct Mater*, vol. 22, no. 13, pp. 2759–2765, Jul. 2012, doi: 10.1002/adfm.201103148.
- [39] D. Appell, “Wired for success,” *Nature*, vol. 419, no. 6369, pp. 553–555, 2002, doi: 10.1126/science.358.6369.1397-k.
- [40] X. Zhu *et al.*, “Fabrication, characterization and simulation of high performance Si nanowire-based non-volatile memory cells,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 25, Jun. 2011, doi: 10.1088/0957-4484/22/25/254020.
- [41] G. T. Wang, Q. Li, J. J. Wierer, D. D. Koleske, and J. J. Figiel, “Top-down fabrication and characterization of axial and radial III-nitride nanowire LEDs,” *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, vol. 211, no. 4, pp. 748–751, 2014, doi: 10.1002/pssa.201300491.
- [42] M. D. Brubaker *et al.*, “UV LEDs based on p-i-n core-shell AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> nanowire heterostructures grown by N-polar selective area epitaxy,” *Nanotechnology*, vol. 30, no. 23, Mar. 2019, doi: 10.1088/1361-6528/ab07ed.
- [43] M. H. Huang *et al.*, “Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers,” *ChemInform*, vol. 32, no. 40, p. no-no, 2001, doi: 10.1002/chin.200140254.
- [44] G. Milano, S. Porro, I. Valov, and C. Ricciardi, “Recent Developments and Perspectives for Memristive Devices Based on Metal Oxide Nanowires,” *Advanced Electronic Materials*, vol. 5, no. 9. Blackwell Publishing Ltd, Sep. 01, 2019. doi: 10.1002/aelm.201800909.
- [45] M. W. Ahn *et al.*, “Gas sensing properties of defect-controlled ZnO-nanowire gas sensor,” *Appl Phys Lett*, vol. 93, no. 26, 2008, doi: 10.1063/1.3046726.

- [46] E. Comini, “Metal oxide nanowire chemical sensors: innovation and quality of life,” *Materials Today*, vol. 19, no. 10. Elsevier B.V., pp. 559–567, Dec. 01, 2016. doi: 10.1016/j.mattod.2016.05.016.
- [47] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, and C. M. Lieber, “Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species,” *Science (1979)*, vol. 293, no. 5533, pp. 1289–1292, 2001, doi: 10.1126/science.1062711.
- [48] B. Salhi, “Nanowires: Synthesis, Applications and Challenges”, doi: 10.32474/JBRS.2020.01.000112.
- [49] W. C. E. R. S. Wagner, “Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth,” *Appl Phys Lett*, vol. 89, no. December 2004, pp. 4–6, 1964, doi: 10.1063/1.1753975.
- [50] A. M. Morales and C. M. Lieber, “A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires Author ( s ): Alfredo M . Morales and Charles M . Lieber Published by : American Association for the Advancement of Science Stable URL : <https://www.jstor.org/stable/2893988>,” vol. 279, no. 5348, pp. 208–211, 1998.
- [51] M. J. Kim *et al.*, “Ethylenediamine promotes Cu nanowire growth by inhibiting oxidation of Cu(111),” *J Am Chem Soc*, vol. 139, no. 1, pp. 277–284, Jan. 2017, doi: 10.1021/jacs.6b10653.
- [52] B. Ha and S. Jo, “Hybrid Ag nanowire transparent conductive electrodes with randomly oriented and grid-patterned Ag nanowire networks,” *Sci Rep*, vol. 7, no. 1, Dec. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-11964-w.
- [53] H. Kamimura *et al.*, “Optical and transport properties correlation driven by amorphous/crystalline disorder in InP nanowires,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 28, no. 47, 2016, doi: 10.1088/0953-8984/28/47/475303.
- [54] J. A. Hernandez, J. Carpena-Nunez, L. F. Fonseca, M. T. Pettes, M. J. Yacaman, and A. Benitez, “Thermoelectric properties and thermal tolerance of indium tin oxide nanowires,” *Nanotechnology*, vol. 29, no. 36, 2018, doi: 10.1088/1361-6528/aaccd3.
- [55] H. Zhou, H. Shi, and B. Cheng, “Surface traps-related nonvolatile resistive switching memory effect in a single SnO<sub>2</sub>:Sm nanowire,” *Journal of Semiconductors*, vol. 41, no. 1, 2020, doi: 10.1088/1674-4926/41/1/012101.
- [56] T. Herzog, N. Weitzel, and S. Polarz, “Oxygen vacancy injection-induced resistive switching in combined mobile and static gradient doped tin oxide nanorods,” *Nanoscale*, vol. 12, no. 35, pp. 18322–18332, 2020, doi: 10.1039/d0nr03734f.
- [57] R. S. Wagner and W. C. Ellis, “Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth,” *Appl Phys Lett*, vol. 4, no. 5, pp. 89–90, 1964, doi: 10.1063/1.1753975.

- [58] H. F. Lu, R. Y. Hong, L. S. Wang, H. D. Xie, and S. Q. Zhao, "Preparation of ATO nanorods and electrical resistivity analysis," *Mater Lett*, vol. 68, pp. 237–239, 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2011.10.049.
- [59] Y. Huang and K. N. Tu, *Silicon and silicide nanowires: Applications, fabrication and properties*. 2013. doi: 10.4032/9789814303477.
- [60] E. Ching-Prado, C. A. Samudio, J. Santiago-Aviles, and S. Velumani, "Electronic structure and optical properties of SnO<sub>2</sub>:F from PBE0 hybrid functional calculations," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 29, no. 18, pp. 15423–15435, Sep. 2018, doi: 10.1007/s10854-018-9067-3.
- [61] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, "Transparent conductors-A status review," *Thin Solid Films*, vol. 102, no. 1, pp. 1–46, 1983, doi: 10.1016/0040-6090(83)90256-0.
- [62] H. F. Lu, R. Y. Hong, L. S. Wang, H. D. Xie, and S. Q. Zhao, "Preparation of ATO nanorods and electrical resistivity analysis," *Mater Lett*, vol. 68, pp. 237–239, 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2011.10.049.
- [63] F. Trani, M. Causà, D. Ninno, G. Cantele, and V. Barone, "Density functional study of oxygen vacancies at the SnO<sub>2</sub> surface and subsurface sites," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 77, pp. 2–9, 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.77.245410.
- [64] V. Geraldo, L. Vicente De Andrade Scalvi, E. Augusto De Moraes, V. Santilli, and S. H. Pulcinelli, "Sb Doping Effects and Oxygen Adsorption in SnO<sub>2</sub> Thin Films Deposited via Sol-Gel 451," 2003.
- [65] Q. Lou *et al.*, " $\pi$ -Conjugated Small Molecules Modified SnO<sub>2</sub> Layer for Perovskite Solar Cells with over 23% Efficiency," *Adv Energy Mater*, vol. 11, no. 39, Oct. 2021, doi: 10.1002/aenm.202101416.
- [66] G. K. Dalapati *et al.*, "Tin oxide for optoelectronic, photovoltaic and energy storage devices: A review," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 9, no. 31. Royal Society of Chemistry, pp. 16621–16684, Aug. 21, 2021. doi: 10.1039/d1ta01291f.
- [67] T. Isono *et al.*, "Highly conductive SnO<sub>2</sub> thin films for flat-panel displays," *J Soc Inf Disp*, vol. 15, no. 2, pp. 161–166, Feb. 2007, doi: 10.1889/1.2709738.
- [68] A. J. C. Lanfredi, R. R. Geraldes, O. M. Berengue, E. R. Leite, and A. J. Chiquito, "Electron transport properties of undoped SnO<sub>2</sub> monocrystals," *J Appl Phys*, vol. 105, no. 2, 2009, doi: 10.1063/1.3068185.
- [69] O. M. Berengue, R. A. Simon, E. R. Leite, and A. J. Chiquito, "The study of electron scattering mechanisms in single crystal oxide nanowires," *J Phys D Appl Phys*, vol. 44, no. 21, 2011, doi: 10.1088/0022-3727/44/21/215405.

- [70] K. V. Sopiha, O. I. Malyi, C. Persson, and P. Wu, "Chemistry of Oxygen Ionosorption on SnO<sub>2</sub> Surfaces," *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 28, pp. 33664–33676, Jul. 2021, doi: 10.1021/acsami.1c08236.
- [71] J. Zhang and D. M. Zhang, "First-principles study of oxygen adsorbed on Au-doped RuO<sub>2</sub> (110) surface," *Chinese Physics B*, vol. 28, no. 11, 2019, doi: 10.1088/1674-1056/ab4cdc.
- [72] Z. Shao *et al.*, "Memory phototransistors based on exponential-association photoelectric conversion law," *Nat Commun*, vol. 10, no. 1, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41467-019-09206-w.
- [73] W. Kim, A. Javey, O. Vermesh, Q. Wang, Y. Li, and H. Dai, "Hysteresis caused by water molecules in carbon nanotube field-effect transistors," *Nano Lett*, vol. 3, no. 2, pp. 193–198, Feb. 2003, doi: 10.1021/nl0259232.
- [74] B. Feng, H. An, and E. Tan, "Screening of CO<sub>2</sub> adsorbing materials for zero emission power generation systems," in *Energy and Fuels*, Mar. 2007, pp. 426–434. doi: 10.1021/ef0604036.
- [75] M. Bhagiyalakshmi, J. Y. Lee, and H. T. Jang, "Synthesis of mesoporous magnesium oxide: Its application to CO<sub>2</sub> chemisorption," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 4, no. 1, pp. 51–56, 2010, doi: 10.1016/j.ijggc.2009.08.001.
- [76] S. Wendt *et al.*, "Formation and splitting of paired hydroxyl groups on reduced TiO<sub>2</sub>(110)," *Phys Rev Lett*, vol. 96, no. 6, Feb. 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.96.066107.
- [77] D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction To Percolation Theory*, Second Edi. 2003.
- [78] J. Hicks, A. Behnam, and A. Ural, "Resistivity in percolation networks of one-dimensional elements with a length distribution," *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, vol. 79, no. 1, pp. 1–4, 2009, doi: 10.1103/PhysRevE.79.012102.
- [79] J. T. Holguín-Momaca, F. Espinosa-Magaña, W. Antúnez-Flores, and S. F. Olive-Méndez, "Core to shell switching of the conduction channel on SnO<sub>2</sub> nanowire sensors," 2017, doi: 10.1088/1361.
- [80] S. M. Sze and Kwok K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, third edition. John Wiley & Sons, 2007.
- [81] C. Xiong, J. Sun, H. Yang, and H. Jiang, "Real reason for high ideality factor in organic solar cells: Energy disorder," *Solar Energy*, vol. 178, pp. 193–200, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.solener.2018.11.067.
- [82] F. Yakuphanoglu, E. Basaran, B. F. Şenkal, and E. Sezer, "Electrical and optical properties of an organic semiconductor based on polyaniline prepared by emulsion polymerization and fabrication of Ag/polyaniline/n-Si Schottky diode," *Journal of*

- Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 34, pp. 16908–16913, Aug. 2006, doi: 10.1021/jp060445v.
- [83] V. Cherpak *et al.*, “Vacuum-deposited poly(o-methoxyaniline) thin films: Structure and electronic properties,” *J Non Cryst Solids*, vol. 354, no. 35–39, pp. 4282–4286, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2008.06.038.
- [84] R. A. Simon, H. Kamimura, O. M. Berengue, E. R. Leite, and A. J. Chiquito, “Disorder induced interface states and their influence on the Al/Ge nanowires Schottky devices,” *J Appl Phys*, vol. 114, no. 24, 2013, doi: 10.1063/1.4857035.
- [85] L. Chua, “Resistance switching memories are memristors,” *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 102, no. 4, pp. 765–783, 2011, doi: 10.1007/s00339-011-6264-9.
- [86] Ivani Meneses Costa, “Transporte eletrônico em nanofios de SnO<sub>2</sub> dopado com Sb: transição metal-isolante induzida pela dopagem e fotocondutividade persistente,” Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019.
- [87] Estácio Paiva, “Sensores baseados em nanofios semicondutores de SnO<sub>2</sub>: fotodetector de luz UV e sensor de gás,” Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2022.
- [88] A. J. Chiquito, C. A. Amorim, O. M. Berengue, L. S. Araujo, E. P. Bernardo, and E. R. Leite, “Back-to-back Schottky diodes: The generalization of the diode theory in analysis and extraction of electrical parameters of nanodevices,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 24, no. 22, p. 225303, 2012, doi: 10.1088/0953-8984/24/22/225303.
- [89] P. N. Nirmalraj *et al.*, “Manipulating connectivity and electrical conductivity in metallic nanowire networks,” *Nano Lett*, vol. 12, no. 11, pp. 5966–5971, 2012, doi: 10.1021/nl303416h.
- [90] P. H. Yeh, Z. Li, and Z. L. Wang, “Gigantic Enhancement in Sensitivity Using Schottky Contacted Nanowire Nanosensor,” *Advanced Materials*, vol. 21, no. 48, pp. 4975–4978, Dec. 2009, doi: 10.1002/adma.200902172.
- [91] S. Yin *et al.*, “Electric and Light Dual-Gate Tunable MoS<sub>2</sub> Memtransistor,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 11, no. 46, pp. 43344–43350, Nov. 2019, doi: 10.1021/acsami.9b14259.
- [92] N. Lu *et al.*, “Synergistic effects of electrical and optical excitations on TiO<sub>2</sub> resistive device \* Synergistic effects of electrical and optical excitations on TiO<sub>2</sub> resistive device \*,” 2017, doi: 10.1088/1674-1056/26/8/087702.
- [93] R. Merkle and J. Maier, “How Is Oxygen Incorporated into Oxides? A Comprehensive Kinetic Study of a Simple Solid-State Reaction with SrTiO<sub>3</sub> as a Model Material,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, no. 21, pp. 3874–3894, 2008, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.200700987>.

- [94] A. Schulman, “Anomalous time relaxation of the nonvolatile resistive state in bipolar resistive-switching oxide-based memories,” vol. 104426, pp. 7–9, 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.86.104426.
- [95] P. G. Forschungslaboratorium, “Kinetics of oxygen incorporation an optical investigation in SrTiO<sub>3</sub> (Fe-doped),” vol. 7, pp. 763–768, 1992.
- [96] B. Zhao, M. Xiao, and Y. N. Zhou, “Synaptic learning behavior of a TiO<sub>2</sub> nanowire memristor,” *Nanotechnology*, vol. 30, no. 42, p. 425202, 2019, doi: 10.1088/1361-6528/ab3260.
- [97] N. Yue, “Computer multimedia assisted English vocabulary teaching courseware,” *International Journal of Emerging Technologies in Learning*, vol. 12, no. 12, pp. 67–78, 2017, doi: 10.3991/ijet.v12.i12.7955.
- [98] S. Chen, T. Zhang, S. Tappertzhofen, Y. Yang, and I. Valov, “Electrochemical-Memristor-Based Artificial Neurons and Synapses—Fundamentals, Applications, and Challenges,” *Advanced Materials*, vol. 35, no. 37. John Wiley and Sons Inc, Sep. 14, 2023. doi: 10.1002/adma.202301924.
- [99] F. Hossein-babaei and N. Alaei-sheini, “Electronic Conduction in Ti / Poly- TiO<sub>2</sub> / Ti Structures,” no. June, pp. 1–11, 2016, doi: 10.1038/srep29624.
- [100] F. Nardi, S. Larentis, S. Balatti, D. C. Gilmer, and D. Ielmini, “Resistive switching by voltage-driven ion migration in bipolar RRAM Part I: Experimental study,” *IEEE Trans Electron Devices*, vol. 59, no. 9, pp. 2461–2467, 2012, doi: 10.1109/TED.2012.2202319.
- [101] A. Abnavi *et al.*, “Free-Standing Multilayer Molybdenum Disulfide Memristor for Brain-Inspired Neuromorphic Applications,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 13, no. 38, pp. 45843–45853, Sep. 2021, doi: 10.1021/acsami.1c11359.