



Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Física

Trabalho de Conclusão de Curso

**ESTUDO E APLICAÇÃO DE NANOFIOS DE SnO_2
PARA O DESENVOLVIMENTO DE MEMÓRIAS
RESISTIVAS**

Beatriz de Oliveira

Trabalho de Conclusão de Curso

**ESTUDO E APLICAÇÃO DE NANOFIOS DE SnO_2 PARA O
DESENVOLVIMENTO DE MEMÓRIAS RESISTIVAS**

Beatriz de Oliveira

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de
Ciências Exatas e de Tecnologia da Universidade Federal de
São Carlos para a obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientador: **Prof. Dr. Adenilson José Chiquito**

São Carlos

2026

Dedico este trabalho a todos que um dia fizeram meu
coração quentinho — vocês estão nas entrelinhas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a toda a minha família, em especial a meus pais, Eliane e Waldemir, por todo o amor, apoio e incentivo desde sempre e à minha irmã Rebeka por todo carinho.

Ao meu amigo e companheiro Gabriel Amici, por me incentivar a persistir e mostrar que as coisas podem ter mais leveza. Aos meus amigos, cada um com seu brilho. Em especial, os que pude conhecer no decorrer desse curso: Simão, Lucas (Senhorini), Vinícius (Tafari), Giovanni (Brizotti), Pedro (Pizin), Victor (Pazotto), Fernanda (Fefa) e Jhonathas. Agradeço também às minhas amigas de longa data, Livia e Sofia, cuja amizade permanece presente desde os tempos de escola.

Aos meus sobrinhos, Filipe, Gabriel, Alice e Arthur, por me mostrarem outras formas de enxergar o mundo.

À Kate e Cleber, por todo o carinho e por terem possibilitado que eu conhecesse o orientador deste trabalho.

Ao Prof. Adenilson José Chiquito pela confiança depositada em mim desde o início, pela orientação, pela paciência e disponibilidade. Agradeço também pelo exemplo de dedicação à pesquisa e pela oportunidade de crescer academicamente.

À toda equipe do NanOLaB: Edgar, Simone, Riama, Leonílio, Luiz Borin, Christian, Luiz Xavier e João por terem contribuído para um ambiente de trabalho tão enriquecedor.

Agradeço à Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e ao Departamento de Física pelas oportunidades proporcionadas ao longo da graduação, como a participação da organização da Semana da Física (SeFís) que contribuiu significativamente para minha formação. Agradeço por ter tido cada uma dessas experiências proporcionadas.

A todos os professores e professoras que já tive. Cada um contribuiu, à sua maneira, para despertar em mim a curiosidade e o desejo constante de aprender. Em especial, aos professores que tive o privilégio de conhecer durante a graduação, especialmente o prof. Chiquito e o prof. Javier, e também aos professores do Ensino Médio.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro por meio de duas bolsas de iniciação científica.

RESUMO

Nanofios semicondutores de SnO_2 constituem sistemas promissores para o estudo de fenômenos memristivos devido à elevada razão superfície-volume e à presença de defeitos intrínsecos que influenciam fortemente suas propriedades de transporte elétrico. Neste trabalho, nanofios de dióxido de estanho foram sintetizados pelo método Vapor-Líquido-Sólido e caracterizados por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, confirmando a obtenção de nanoestruturas cristalinas. A partir dessas nanoestruturas, foram construídos dispositivos em duas geometrias distintas — fio único e rede de nanofios — sob diferentes condições de isolamento em relação ao ambiente. A caracterização elétrica foi realizada por meio de medidas de corrente em função da tensão, utilizando ciclos voltamétricos com diferentes parâmetros experimentais, além de medidas envolvendo pulsos de tensão. Os resultados mostram que os dispositivos de fio único apresentam comportamento essencialmente ôhmico, enquanto os dispositivos baseados em redes exibem resposta não linear e apresentam histerese. Observou-se ainda que a resposta elétrica das redes depende de parâmetros como geometria de medição, intervalo temporal, passo de tensão, tensão máxima aplicada e histórico de excitação elétrica. Em particular, verificou-se uma evolução da resposta ao longo de ciclos sucessivos e modificações do estado elétrico após a aplicação de pulsos de tensão. Os resultados indicam que os comportamentos observados emergem da estrutura em rede dos nanofios e de suas interfaces, sendo compatíveis com características associadas a dispositivos memristivos.

Palavras-chave: Nanofios, Semicondutores, Memristores

LISTA DE FIGURAS

1	Esquema ilustrativo que descreve os quatro elementos passivos em circuitos elétricos	10
2	Em (a), tensão e corrente em função do tempo. Em (b), loop de histerese pinçada no plano IxV	11
3	Resistência em função do tempo, em (a), e curvas IxV para diferentes frequências, em (b)	13
4	Estrutura cristalina do SnO ₂	14
5	Comparação esquemática da estrutura cristalina e da densidade de estados de um cristal perfeito e um cristal contendo defeitos.	16
6	Esquema explicativo do processo de adsorção de oxigênio na superfície de um semiconductor	17
7	Diagrama de bandas de energia de um metal e de um semiconductor tipo-n considerados isoladamente	18
8	Diagrama de bandas de energia de uma junção metal-semiconductor . .	19
9	Curvas características de um contato Schottky e de um contato ôhmico .	20
10	Diagrama de bandas de energia de um contato ôhmico	21
11	Montagem para a realização da síntese (em a) e esquema do reator CVD (em b)	26
12	Esquema do crescimento de nanofios pelo método Vapor-Líquido-Sólido (VLS)	27
13	Resultados da síntese evidenciando os substratos obtidos e a região contendo emaranhados de fios	28
14	Esquema e configuração final dos dispositivos baseados em redes de nanofios	30
15	Esquema e configuração final dos dispositivos baseados em fio único . .	30
16	Arranjo experimental utilizado para a realização das medidas elétricas.	31
17	Forma das medidas elétricas empregadas neste trabalho: ciclo voltamétrico triangular (a) e medida pulsada (b)	32
18	Comparativos do padrão de difração de raios X das amostras sintetizadas com o padrão conhecido pela literatura	33
19	Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras sintetizadas	34
20	Gráfico de resistividade em função da temperatura	34
21	Comparação das curvas IxV obtidas para os quatro tipos de dispositivos estudados	36
22	Curvas IxV de dispositivos do tipo rede obtidas para diferentes pares de contatos elétricos.	37

23	Curvas IxV do dispositivo do tipo rede sem fotorresiste para diferentes intervalos temporais	38
24	Curvas IxV do dispositivo do tipo rede com fotorresiste obtidas para diferentes intervalos temporais de medida.	38
25	Curvas IxV do dispositivo do tipo rede sem fotorresiste para diferentes passos de tensão	39
26	Curvas IxV do dispositivo do tipo rede com fotorresiste obtidas para diferentes valores de passo de tensão	40
27	Curvas corrente-tensão obtidas ao longo de 10 ciclos voltamétricos para dispositivos do tipo fio único	41
28	Curvas corrente-tensão para o dispositivo tipo rede sem fotorresiste para 10 ciclos voltamétricos.	41
29	Curvas corrente-tensão para o dispositivo tipo rede com fotorresiste para 10 ciclos voltamétricos.	42
30	Curvas de corrente-tensão para o dispositivo do tipo fio único com fotorresiste variando a tensão máxima aplicada	43
31	Curvas de corrente-tensão para o dispositivo do tipo rede sem fotorresiste variando a tensão máxima aplicada	43
32	Curvas de corrente-tensão para o dispositivo do tipo rede com fotorresiste variando a tensão máxima	44
33	Corrente em função do tempo para as medidas realizadas com pulsos de tensão nos dispositivos do tipo rede com e sem revestimento	45

LISTA DE QUADROS

1	Função trabalho aproximada de alguns metais típicos para a realização de contatos	21
2	Dispositivos construídos neste trabalho	31

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivos	5
2	CONCEITOS FUNDAMENTAIS	7
2.1	Memristores e suas características	7
2.2	Propriedades do SnO_2	14
2.3	Junção Metal-Semicondutor	18
2.4	Mecanismos de Transporte	22
3	DETALHES EXPERIMENTAIS	25
3.1	Síntese dos Nanofios	25
3.2	Caracterização das Nanoestruturas	28
3.3	Montagem dos Dispositivos	29
3.3.1	<i>Dispositivos contendo redes de nanofios</i>	29
3.3.2	<i>Dispositivos de fio único</i>	29
3.4	Medidas Elétricas	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1	Caracterização das Nanoestruturas	33
4.2	Comportamento Elétrico dos Dispositivos	35
4.2.1	<i>Influência da geometria</i>	36
4.2.2	<i>Influência do intervalo temporal</i>	37
4.2.3	<i>Influência do passo na tensão</i>	39
4.2.4	<i>Influência do número de ciclos</i>	40
4.2.5	<i>Influência da tensão máxima</i>	42
4.2.6	<i>Pulsos de Tensão</i>	44
5	CONCLUSÕES	47
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49

1 INTRODUÇÃO

Um resistor é um elemento passivo de dois terminais amplamente conhecido e utilizado em circuitos para limitar a corrente elétrica, dissipando-a em energia térmica. Esse e outros elementos utilizados nos circuitos elétricos, como capacitores e indutores, já estavam tidos como todos descobertos e bem definidos, cada um estabelecendo uma relação entre duas das quatro grandezas eletromagnéticas fundamentais: corrente, tensão, carga e fluxo magnético. Entretanto, explorando o fato de que faltava um elemento passivo em circuitos que relacionasse diretamente o fluxo magnético e a carga elétrica, Leon Chua, em 1971, prevê através do formalismo teórico a existência do memristor, uma abreviação para *memory resistor* ou, em português, memória resistiva [1]. A validação experimental dessa previsão só ocorreu mais de três décadas depois, em 2008, quando pesquisadores da Hewlett-Packard (HP) Labs fabricaram o primeiro dispositivo funcional [2].

Os memristores, em contraste com os resistores convencionais, possuem um estado de resistência dependente da história de carga ou fluxo magnético que passou por seus terminais. Desse modo, na ausência dessa variação, o dispositivo permanece em seu último estado de resistência, armazenando memória sob a propriedade de não-volatilidade. Além disso, apresentam características elétricas específicas, como curvas de histerese pinçada no plano corrente-tensão [3], que demonstram o caráter não-linear desses dispositivos e permitem atribuir estados de alta resistência (HRS ou OFF) e estados de baixa resistência (LRS ou ON), que podem ser interpretados como "0" e "1" da lógica binária. Essas propriedades fazem dos memristores dispositivos promissores para aplicações em memórias eletrônicas emergentes, bem como em arquiteturas de computação neuromórfica [2].

No contexto de arquitetura de computadores, a maioria dos dispositivos segue o que se chama de Arquitetura de Von Neumann. Nesse modelo, proposto em 1945, define-se a forma de organização dos principais componentes de um sistema computacional, estabelecendo uma separação entre a Unidade Central de Processamento (CPU) e a Memória Principal. Isso significa que o processamento de dados e a execução das instruções ocorre na CPU, mas o armazenamento de dados ocorre na memória. Como consequência dessa separação, a execução de uma tarefa requer que uma grande quantidade de dados fique continuamente sendo transferida entre unidades, algo dispendioso em termos de energia e tempo [4].

Abordagens como a redução do tamanho dos transistores, aumento do número de unidades de processamento e arquiteturas alternativas por vezes não são suficientes para garantir a otimização necessária que demandam as aplicações computacionais de alto desempenho. Enquanto o processamento e a gravação/leitura de dados forem realizadas como operações distintas, haverá limitação da performance final, algo frequentemente referido como "gargalo de Von Neumann". Nesse sentido, as memórias resistivas surgem como uma alternativa promissora ao possibilitar unificar as unidades anteriormente mencionadas num mesmo dispositivo [5].

Com isso em vista, um memristor pode ser construído de diversas formas e geometrias, mas sua estrutura geral é do tipo metal-isolante-metal, ou seja, o dispositivo conta com duas camadas condutoras intercaladas por uma camada isolante, assemelhando-se a um capacitor. Os eletrodos metálicos são compostos, em geral, por materiais como Pt, Al, W, Au, Ag, In, Ni etc, que vão se comportar de forma ativa ou passiva a depender de como interagem com a camada isolante. Essa última, também chamada de camada ativa ou dielétrico, pode ser composta de diferentes tipos de materiais, desde óxidos semicondutores, perovskitas, óxidos calcogênicos, polímeros, grafeno, materiais ferroelétricos, dentre outros [6].

Tipicamente, a composição da camada ativa dita o mecanismo de transporte no dispositivo, de modo que diferentes mecanismos de condução configuram diferentes tipos de memristores. No entanto, a interação com os eletrodos também desempenha um papel fundamental no processo de comutação resistiva. Também referido na literatura como *switching*, esse processo depende de uma série de fatores e ainda não está completamente compreendido apesar de um crescente número de trabalhos explorando o tema. Dentre os diferentes mecanismos propostos na literatura, destacam-se os memristores baseados em processos iônicos, isto é, aqueles em que o chaveamento resistivo envolve reações de oxirredução.

O primeiro tipo corresponde aos **dispositivos catódicos**, também conhecidos como memórias de metalização eletroquímica (*Electrochemical Metallization Memories*, ECM), cuja assinatura é a presença de um eletrodo eletroquimicamente ativo, como Ag ou Cu. Nesses dispositivos, a aplicação de uma tensão externa promove a oxidação desse eletrodo e a migração de cátions metálicos através da camada ativa, levando à formação de um filamento condutor entre os eletrodos. Esse processo é responsável pela transição para o estado de baixa resistência (ON), enquanto a aplicação de uma tensão reversa promove a dissolução do filamento, restaurando o estado de alta resistência (OFF) [6].

O segundo tipo engloba os **dispositivos anódicos**, também conhecidos como memórias de mudança de valência (*Valence Change Memories*, VCM), nos quais a espécie

móvel é tipicamente o ânion proveniente da camada ativa, geralmente composta por óxidos metálicos ou outros materiais isolantes. Nesses sistemas, o chaveamento resistivo está associado à migração de portadores sob a ação de um campo elétrico, levando à modulação das barreiras de potencial nas interfaces metal-óxido. Em particular, a formação e variação de barreiras de Schottky nos contatos metálicos desempenha um papel central no controle do transporte eletrônico, resultando na transição entre estados de alta e baixa resistência. No caso de óxidos semicondutores, como o SnO_2 , a comutação resistiva é atribuída a processos de condução de vacâncias de oxigênio [7].

Nesse sentido, a maioria dos trabalhos com óxidos semicondutores utiliza filmes finos na construção da camada ativa dos dispositivos. Os primeiros relatos de chaveamento resistivo foram demonstrados em estruturas desse tipo, cujas técnicas de fabricação são bem estabelecidas e compatíveis com os processos já empregados na indústria microeletrônica [8]. Alguns exemplos dessas técnicas incluem sol-gel, sputtering, ablação a laser pulsado (PLD), spray pirólise, deposição química de vapor (CVD), deposição de camada atômica (ALD), entre outras, cada uma com vantagens específicas de controle morfológico, uniformidade e custo [9]. Apesar do sucesso dessas abordagens, nos filmes finos a condução elétrica ocorre de forma distribuída ao longo do volume do material, o que pode dificultar a identificação de mecanismos específicos associados ao transporte e ao chaveamento resistivo.

Nesse contexto, estruturas baseadas em nanofios surgem como uma alternativa promissora, dado que podem apresentar uma série de características estruturais e funcionais relevantes. Uma vez que oferecem um sistema fisicamente confinado na escala nanométrica, o estudo do transporte eletrônico torna-se mais controlado em comparação com outras estruturas tridimensionais. Além disso, os nanofios apresentam uma condutividade fortemente dependente das condições de superfície, consequência direta de sua alta razão entre área superficial e volume, o que os torna particularmente sensíveis a processos de troca de carga com o ambiente. No contexto de dispositivos memresistivos, tais efeitos podem influenciar diretamente os mecanismos de condução, chaveamento resistivo e desempenho [10].

Diferentemente dos filmes finos, tradicionalmente obtidos através de abordagens top-down (de cima para baixo), os nanofios podem ser crescidos por métodos bottom-up (auto-montagem de baixo para cima). Isso permite um controle dimensional de alta precisão durante o crescimento, possibilitando ajustar propriedades como largura, comprimento e nível de dopagem, que impactam diretamente na condutividade dos nanofios e, consequentemente, no comportamento elétrico do dispositivo [11]. Nanofios podem ser fabricados por métodos já bem estabelecidos e potencialmente escaláveis, especialmente no que se refere a óxidos semicondutores, o que os torna não apenas uma

plataforma de pesquisa promissora, mas também um candidato viável para futuras aplicações em larga escala.

A construção dos dispositivos memresistivos pode envolver diferentes metodologias, tanto no que se refere à síntese da camada ativa quanto à geometria adotada para a construção do dispositivo. Diversos estudos relatam o uso de óxidos condutores transparentes (TCOs - *Transparent Conductive Oxides*) de gap de energia largo (tipicamente ≈ 3 eV) como camada ativa. Dentre os TCOs mais estudados destacam-se o óxido de índio dopado com estanho (ITO), o óxido de índio (In_2O_3), o dióxido de estanho (SnO_2) e o óxido de zinco (ZnO) [12].

O SnO_2 destaca-se por sua natureza semicondutora tipo n, decorrente da presença de defeitos intrínsecos, como vacâncias de oxigênio. Em materiais não estequiométricos (SnO_{2-x}), essas vacâncias atuam como centros doadores, contribuindo para o aumento da concentração de elétrons na banda de condução. Além disso, o transporte eletrônico nesse óxido é fortemente influenciado pela adsorção de moléculas do ambiente, o que pode levar à modulação da concentração de portadores e, consequentemente, das barreiras de potencial nas interfaces [7, 6].

O SnO_2 pode apresentar alta cristalinidade e nanofios desse material podem ser obtidos por métodos relativamente simples. Sua aplicação em dispositivos memresistivos tem sido predominantemente explorada na literatura na forma de filmes finos [13, 14, 15], havendo comparativamente menos estudos voltados para sistemas baseados em nanofios. Nesse contexto, o uso de nanofios de SnO_2 se apresenta como um sistema de interesse para a investigação dos mecanismos de condução e chaveamento resistivo em óxidos semicondutores.

Os nanofios de SnO_2 podem ser crescidos por diversas abordagens, sendo o método de crescimento Vapor-Líquido-Sólido (VLS) uma técnica amplamente utilizada por ser relativamente simples e bem estabelecida, além de permitir controle morfológico das estruturas obtidas. Por meio dessa técnica, tipicamente obtêm-se redes desordenadas e interconectadas de nanofios. A partir das estruturas resultantes, é possível tanto utilizar diretamente a rede como camada ativa quanto extrair fios individuais de dimensões um pouco maiores, que neste trabalho poderão ser referidos como *microfios*, para construção de um dispositivo de fio único. Tal característica permite a comparação entre diferentes arquiteturas baseadas no mesmo material.

Investigar essas duas formas de arquitetura é relevante, dado que em dispositivos baseados em um único microfio, a condução ocorre em um canal bem definido à medida em que nas redes de nanofios o transporte eletrônico se distribui por um de vários caminhos possíveis cuja contribuição relativa depende de propriedades locais

das junções entre fios e entre fios e contatos. Esse caráter percolativo da rede confere ao sistema uma forte sensibilidade a variações locais, como redistribuição de cargas e modulação de barreiras. O comportamento desses dispositivos é intrinsecamente dependente do tempo, uma vez que processos como migração iônica e formação/dissolução de filamentos ocorrem em escalas temporais específicas, influenciando diretamente a resposta elétrica observada.

Nesse contexto, embora avanços tenham sido alcançados na fabricação e aplicação de nanoestruturas em memórias resistivas, ainda permanece como uma lacuna relevante a compreensão comparativa entre as respostas elétricas de dispositivos baseados em um único fio e em redes interconectadas. Sendo assim, este trabalho tem como objetivo a construção de dispositivos memresistivos baseados em nanofios de dióxido de estanho (SnO_2), seguida de um estudo sistemático de parâmetros elétricos e temporais relevantes, com o intuito de estabelecer uma análise comparativa entre essas diferentes arquiteturas e condições de operação.

1.1 Objetivos

De forma específica, os objetivos deste trabalho são:

- **Construir dispositivos baseados em nanofios de SnO_2** empregando diferentes geometrias de construção e condições de isolamento em relação ao ambiente;
- **Investigar a resposta elétrica dos dispositivos**, avaliando a influência de parâmetros experimentais como intervalo temporal, passo de tensão, tensão máxima aplicada e número de ciclos de operação para cada um dos dispositivos construídos;
- **Analisar a evolução da resposta elétrica ao longo de sucessivas excitações**, buscando identificar efeitos associados à dependência temporal e do histórico de polarização dos dispositivos.

2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Neste capítulo, serão explorados conceitos físicos fundamentais para a interpretação dos resultados deste trabalho. Inicialmente, serão discutidos aspectos teóricos dos dispositivos que se comportam como memristores com destaque para sua descrição axiomática. Em seguida, são abordadas as propriedades das junções metal-semicondutor, fundamentais para a compreensão dos contatos elétricos presentes nos dispositivos estudados. Posteriormente, são exploradas as características eletrônicas e de transporte em nanofios de SnO_2 , destacando o papel de defeitos e efeitos de superfície. Por fim, são discutidas as redes de nanofios, com foco na formação de caminhos condutores e nos aspectos de percolação que governam o comportamento coletivo do sistema.

2.1 Memristores e suas características

Um memristor é um dispositivo elétrico cuja resistência depende da história do dispositivo. Isso significa que um determinado estado resistivo fica determinado pela variação prévia de carga ou tensão que passou por seus terminais. Definições formais podem ser encontradas no âmbito da teoria de circuitos elétricos, como proposto originalmente por Leon Chua [1]. Porém, esse não é o foco deste trabalho, que pretende ater-se à sua origem axiomática baseada na literatura [16, Caps. 1 a 3].

Para descrevermos o comportamento de dispositivos de duplo terminal, podemos utilizar relações matemáticas por meio das quais conseguimos analisar se um sinal é admissível para esse determinado dispositivo, caracterizá-lo e prever seu comportamento. Essas relações, dadas em geral sob sua forma implícita, são denominadas *relações constitutivas*.

Considerando as quatro grandezas elementares de circuitos - carga elétrica (q), tensão elétrica (V), corrente elétrica (I) e fluxo magnético (φ) - podem ser formados seis pares distintos de variáveis:

$$\{(V, \varphi), (I, q), (V, I), (V, q), (I, \varphi), (\varphi, q)\}. \quad (1)$$

Os pares (V, φ) e (I, q) não configuram relações constitutivas, uma vez que são definições matemáticas que valem para qualquer parte do circuito. A carga elétrica q e o fluxo magnético φ são definidos, respectivamente, como integrais temporais da corrente e da tensão, resultando nas [Equações 2 e 3](#):

$$I(t) = \frac{dq}{dt} \rightarrow q(t) = q_0 + \int_{t_0}^t I(\tau) d\tau \quad (2)$$

$$V(t) = \frac{d\varphi}{dt} \rightarrow \varphi(t) = \varphi_0 + \int_{t_0}^t V(\tau) d\tau. \quad (3)$$

Por outro lado, o par (V, I) está associado à lei de Ohm dada por

$$V = RI \quad \text{ou} \quad I = GV, \quad (4)$$

sendo $\mathbf{R}$ a resistência, dada em Ohms $[\Omega]$, e $\mathbf{G}$ a condutância do dispositivo, dada em Siemens $[\mathbf{S}]$. Nesse caso, podemos tratar $\mathbf{I}$ como variável independente, configurando um dispositivo controlado por corrente ou, se considerarmos $\mathbf{V}$ como variável independente, temos um dispositivo controlado por tensão. Sendo assim, pode ser mais útil utilizarmos a forma implícita das equações, isto é:

$$f_R = V - RI = 0. \quad (5)$$

Assim, uma função da tensão e da corrente que siga a equação constitutiva

$$f_R(V, I) = 0 \quad (6)$$

representa o comportamento de um *resistor*.

Analisando os pares (V, q) e (I, φ) de forma análoga, obtêm-se as equações constitutivas do capacitor e do indutor, respectivamente. Chua propôs completar essa análise ao introduzir um quarto elemento fundamental, o memristor, associado ao par (φ, q) , postulando a seguinte equação constitutiva:

$$f_M(\varphi, q) = 0, \quad (7)$$

de modo que um memristor controlado por carga é definido por (8) e um memristor controlado por fluxo é definido por (9):

$$f_M(q) = \varphi \quad (8)$$

$$f_M(\varphi) = q. \quad (9)$$

Derivando (8) em relação ao tempo, temos

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{df_M(q)}{dt}. \quad (10)$$

Mas, por (8), f_M é uma função da carga e, usando as [Equações 2 e 3](#), temos:

$$\frac{d\varphi}{dt} = V(t) = \frac{\partial f_M(q)}{\partial q} \frac{dq}{dt} \rightarrow \boxed{V(t) = M(q)I(t)} \quad (11)$$

onde

$$\boxed{M(q) = \frac{df_M(q)}{dq}} \quad (12)$$

$M(q)$ possui dimensão de resistência [Ω] e é dita memristância. Diferentemente de um resistor, cuja resistência é constante, o memristor apresenta uma resistência que depende da variação de carga, refletindo a dependência do seu estado interno com a história do sistema.

Dessa forma, completa-se o conjunto de elementos passivos fundamentais em circuitos elétricos, com a introdução do memristor como o elemento associado à relação entre fluxo magnético e carga elétrica. A [Figura 1](#) apresenta um esquema ilustrativo desses quatro elementos, bem como das grandezas fundamentais envolvidas e das relações que os conectam.

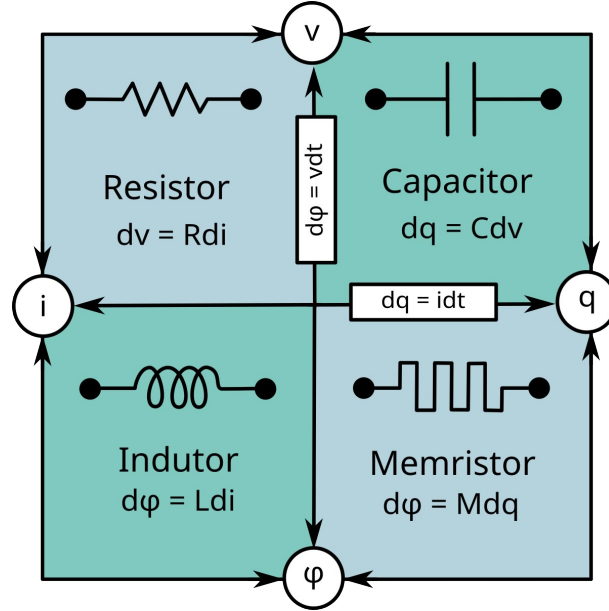
Tendo em vista (7), vamos considerar uma relação constitutiva dos memristores dada analiticamente por:

$$f_M = q + \frac{1}{3}q^3 - \varphi = 0. \quad (13)$$

Aplicando uma tensão senoidal alternada, dada por $I(t) = A \sin(\omega t)$ para $t \geq 0$, vamos determinar a resposta desse dispositivo. Para obter sua curva característica no plano $I \times V$, é preciso determinar a tensão em função do tempo.

Sendo a carga inicial nula $q_0 = q(0) = 0$ e utilizando a definição (2), obtém-se:

Figura 1 – Esquema ilustrativo dos quatro elementos passivos em circuitos: resistores, capacitores, indutores e memristores. Também podem ser vistas as grandezas eletromagnéticas essenciais no estudo de circuitos elétricos: corrente elétrica, fluxo magnético, carga e tensão elétricas, bem como elas se relacionam em cada componente.



Extraído de: [Tour e He \(2008\)](#).

$$q(t) = \int_0^t A \sin(\omega \tau) d\tau = \frac{A}{\omega} [1 - \cos(\omega t)]. \quad (14)$$

Substituindo em (13) para determinar o fluxo φ , obtém-se:

$$\varphi(t) = \frac{A}{\omega} [1 - \cos(\omega t)] \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{A}{\omega} \right)^2 (1 - \cos(\omega t))^2 \right]. \quad (15)$$

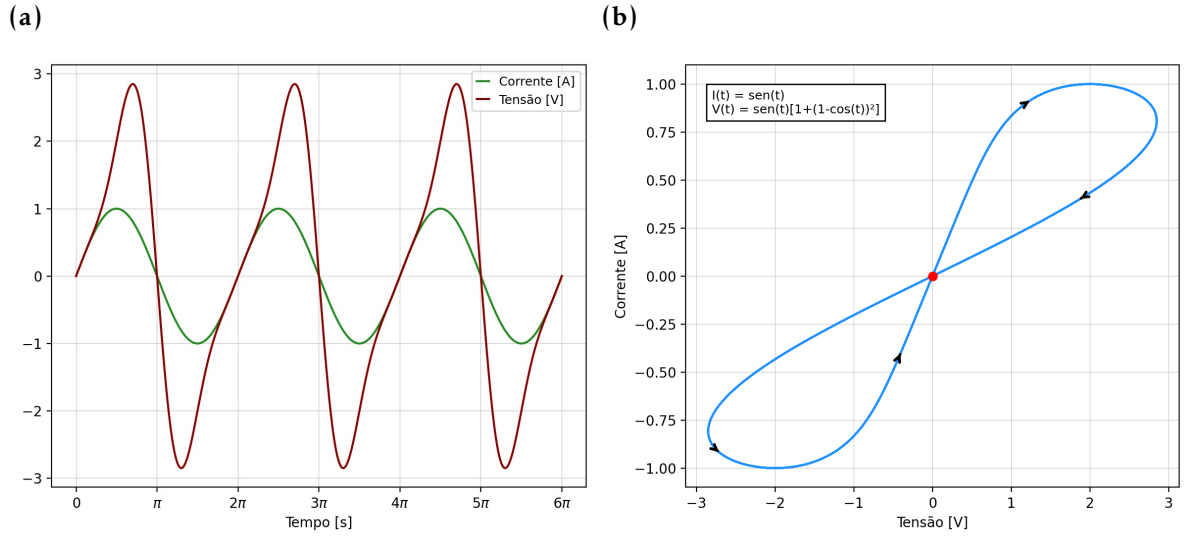
Pela definição (3), é necessário diferenciar (15) com relação ao tempo, o que resulta em:

$$V(t) = A \sin(\omega t) \left[1 + \left(\frac{A}{\omega} \right)^2 (1 - \cos(\omega t))^2 \right] \quad (16)$$

Dessa forma, podemos construir gráficos de tensão e corrente em função do tempo, conforme consta na [Figura 2\(a\)](#), escolhendo, para simplificar, $\omega = 1 \text{ rad/s}$ e $A = 1 \text{ A}$. Observemos que os valores máximos de $V(t)$ e de $I(t)$ estão defasados, ao passo que ambas as grandezas são nulas no mesmo instante de tempo.

Ao representar a corrente em função da tensão por meio de uma figura de Lissajous, apresentada na [Figura 2\(b\)](#), obtém-se a assinatura fundamental de dispositivos memristivos: o *loop de histerese pinçada* caracterizado pelo cruzamento na origem.

Figura 2 – Em (a), tensão (vermelho) e corrente (verde) em função do tempo, obtidas a partir da Equação (16) e de uma corrente senoidal com $A = 1\text{ A}$ e $\omega = 1\text{ rad/s}$. Em (b), curva $I \times V$ com o *loop de histerese pinçada* característico do dispositivo memristivo.



Através de (12) e (13), obtemos (17):

$$M(q) = \frac{df_M}{dq} = 1 + q^2. \quad (17)$$

Substituindo, nessa equação, a carga obtida em (2), obtemos (18), cuja curva está sendo exibida na [Figura 3\(a\)](#),

$$M(t) = 1 + \left[\frac{A}{\omega} (1 - \cos(\omega t)) \right]^2 \quad (18)$$

Da Equação (18), é possível notar que, quando fazemos $\omega \rightarrow \infty$, temos que $M(q) = 1$. Isso significa que quando a frequência é alta o suficiente, a histerese se comprime resultando numa reta e recuperamos o resultado do resistor ôhmico, conforme podemos extrair analisando a Equação (11).

Além disso, podemos explorar a relação entre a área da histerese e a frequência da corrente aplicada. Através do gráfico na [Figura 2\(b\)](#), pode-se notar que a área do laço de histerese pode ser dada através de $\oint V dI$. Essa integral, no entanto, é nula ao longo de um ciclo completo devido à simetria ímpar do sistema.

Desse modo, define-se a área de histerese como a soma das áreas de cada lobo calculada sob um semi-ciclo:

$$A_{histerese} = 2 \int_0^{T/2} \left| V(t) \frac{dI}{dt} \right| dt. \quad (19)$$

Utilizando (11), (17) e a corrente senoidal em questão, temos que:

$$A_{histerese} = 2A\omega \int_0^{T/2} M(q) A \sin(\omega t) \cos(\omega t) dt = 2A^2\omega \int_0^{T/2} [1 + q^2] \sin(\omega t) \cos(\omega t) dt. \quad (20)$$

É possível notar que a integral que resulta do primeiro termo é nula. Substituindo a carga obtida em (14) e escrevendo o período (T) em função de ω , obtemos:

$$A_{histerese} = 2A^2\omega \int_0^{\pi/\omega} \frac{A^2}{\omega^2} (1 - \cos(\omega t))^2 \sin(\omega t) \cos(\omega t) dt. \quad (21)$$

Assim, observemos que, a expandir o binômio, temos que apenas o termo do meio resultará numa integral não nula. Ao resolvê-la, teremos que realizar uma mudança de variável que contribuirá com um termo de $1/\omega$. Assim, conforme vê-se na Figura 3(b), temos que:

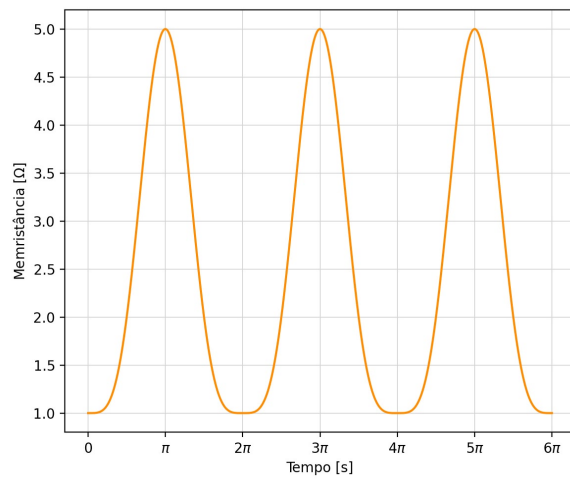
$$A_{histerese} \propto \frac{1}{\omega^2} \quad (22)$$

Para o modelo adotado, no qual a memristância depende quadraticamente da carga, obtém-se uma dependência da área da histerese $\propto 1/\omega^2$. Ressalta-se que, em modelos mais gerais com dependência linear da variável de estado - tratada aqui como a carga - a literatura reporta uma dependência típica $\propto 1/\omega$ [2].

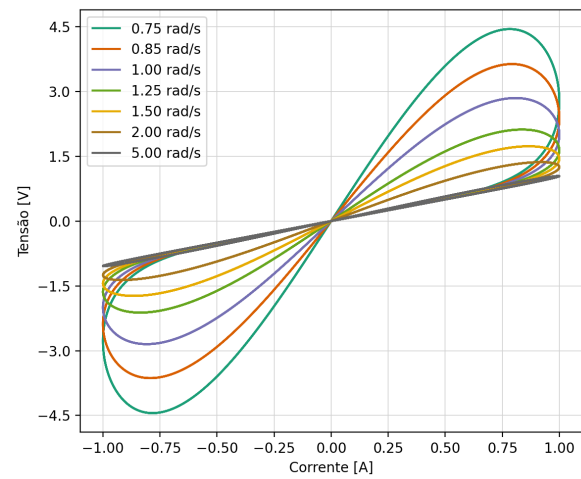
É interessante notar que, pela Equação 2, temos que a variação da carga é nula somente se a corrente for nula. Isso implica que quando o estímulo elétrico é removido, o dispositivo encontra-se num estado de equilíbrio com uma dada resistência. Como existem infinitos valores de q possíveis tais que $\frac{dq}{dt} = 0$, pode-se dizer que o memristor assume uma gama contínua de estados de equilíbrio distintos, cada um com valor de memristância. Essa característica permite que o memristor funcione como uma memória analógica não-volátil.

Figura 3 – Em (a), resistência em função do tempo, obtida através da Equação (18) com $A = 1\text{ A}$ e $\omega = 1\text{ rad/s}$. Em (b), curvas IxV para sete valores distintos de frequência angular (em rad/s).

(a)



(b)

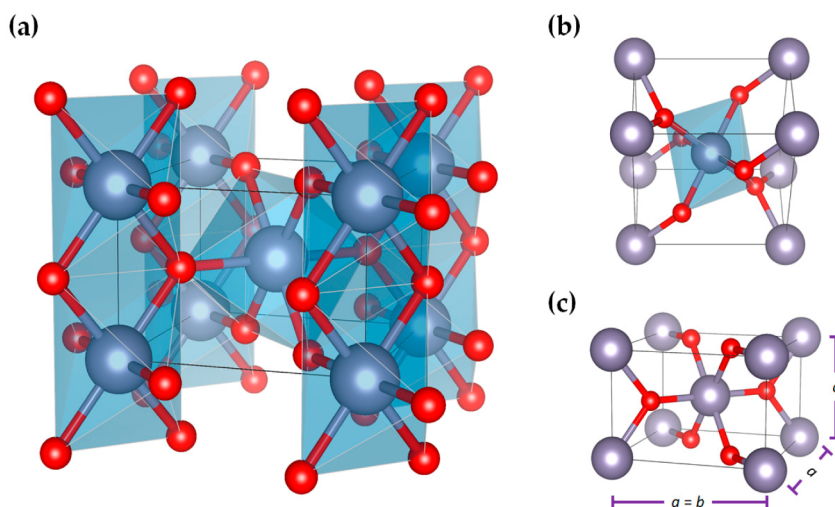


2.2 Propriedades do SnO₂

O SnO₂ - juntamente com o ZnO, In₂O₃, Ga₂O₃, CdO, dentre outros - pertence ao grupo dos Óxidos Condutores Transparentes (TCOs) [12]. Essa família de óxidos caracteriza-se por apresentar condutividade elétrica significativa e transparência óptica na faixa visível do espectro eletromagnético. Devido a essas propriedades, esses materiais são atrativos para aplicações biológicas, químicas, médicas, em células solares e em sensores.

O SnO₂, cuja forma mineral é denominada cassiterita, cristaliza na estrutura tetragonal do tipo rutila conforme ilustrada na Figura 4. O material possui uma célula unitária tetragonal com parâmetros de rede $a = b = 3.1864 \text{ \AA}$ e $c = 4.7374 \text{ \AA}$. Nessa estrutura, cada átomo de estanho está localizado no centro de um octaedro formado pela sua ligação a outros seis átomos de oxigênio, que, por sua vez, cada um deles está coordenado a três átomos de estanho [18].

Figura 4 – Estrutura cristalina do dióxido de oxigênio (SnO₂): estrutura tetragonal do tipo rutila, em (a). Octaedro de coordenação formado pelos átomos de oxigênio, em (b). Célula unitária com indicação dos parâmetros de rede, em (c).



Extraído de: Oliveira et al. (2022).

Esse material apresenta band gap de aproximadamente 3.6 eV e comportamento semicondutor do tipo-*n*, frequentemente associado à presença de defeitos [18]. Um cristal semicondutor ideal é infinitamente periódico e, dessa forma, seu diagrama de energia conta com banda de valência e banda de condução separadas por um gap de energia, sendo que essas bandas de energia se formam devido à superposição dos orbitais dos átomos que compõem o cristal perfeitamente periódico [20].

Contudo, nos cristais reais, há a presença de defeitos - intencionalmente produzidos ou não - que perturbam a periodicidade cristalina. As imperfeições podem ser de

diversos tipos, como vacâncias, decorrentes da ausência de átomos na rede cristalina; átomos intersticiais, que ocupam posições não previstas pela estrutura cristalina; ou ainda impurezas introduzidas por dopagem, dentre muitos outros tipos.

Além disso, o fato de o material ser finito introduz quebra da periodicidade do cristal. Por exemplo, a superfície por si só representa uma interface onde há um conjunto de várias imperfeições, pois há átomos sem vizinhos e algumas ligações deixam de existir. É precisamente a presença dessas quebras de periodicidade que pode alterar as propriedades eletrônicas do semicondutor real [21].

Dessa forma, os defeitos introduzem estados localizados. Isso significa que a função de onda relativa a esses defeitos permanece concentrada nas suas proximidades, de forma que a sua existência não se propaga por toda a rede, diferentemente da função de onda que descreve a periodicidade cristalina. Os defeitos alteram o potencial localmente e requerem novas soluções para a Equação de Schödinger. Essas soluções estão associadas a autovalores de energia específicos, que podem situar-se dentro do gap do material, próximos à banda de valência ou à banda de condução a depender do tipo de defeito [22]. A Figura 5 ilustra o diagrama de energias de um semicondutor ideal em contraposição ao de um semicondutor real.

No caso do SnO_2 , esses defeitos podem ser formados durante o processo de síntese, estando diretamente relacionados às suas condições de crescimento. Em particular, a predominância de condução do tipo n nesse material pode ser associada à formação energeticamente favorável de vacâncias de oxigênio (V_O^{2+}), especialmente em condições de crescimento não estequiométricas. Em contraste, vacâncias de estanho apresentam alta energia de formação e, por isso, são consideradas pouco prováveis.

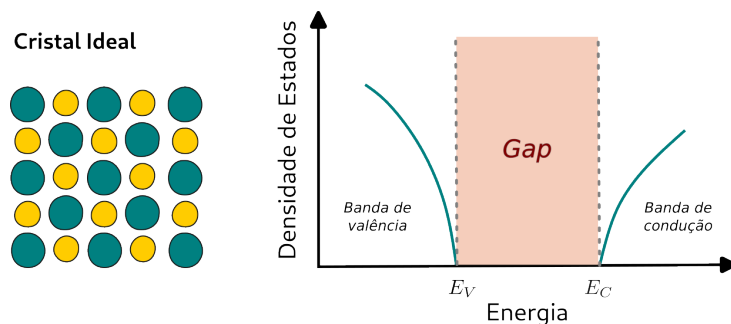
Dessa forma, vacâncias de oxigênio ou ainda átomos intersticiais de estanho são frequentemente associados à formação de níveis doadores no gap localizados próximos à banda de condução. Esses defeitos aumentam a concentração de elétrons livres e contribuem para o caráter semicondutor tipo-n do dióxido de estanho [18].

Outra característica de particular relevância é o fato de o dióxido de estanho ser considerado como um material altamente sensível à superfície, comportamento decorrente de uma combinação de fatores estruturais, químicos e eletrônicos. Uma das razões para essa sensibilidade está relacionada à capacidade de o estanho assumir estados de oxidação distintos, como 4+ ou 2+. Como consequência, a composição química da superfície pode variar de forma reversível por meio da incorporação ou remoção de oxigênio na superfície [18].

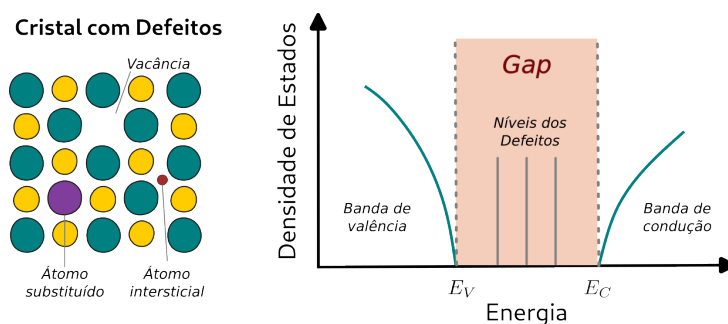
Conforme discutido anteriormente, o SnO_2 é um semicondutor tipo-n cujo com-

Figura 5 – Diagrama esquemático comparando a estrutura cristalina e a densidade de estados em função da energia para um cristal perfeito (a) e um cristal contendo defeitos (b). Os defeitos introduzem níveis eletrônicos no gap de energia, alterando a distribuição dos estados eletrônicos do material.

(a)



(b)



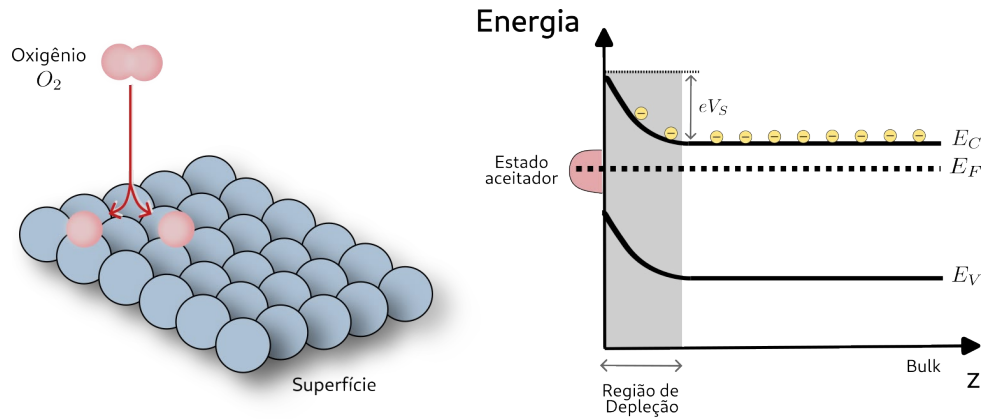
Adaptado de: [Gouveia \(2016\)](#).

portamento elétrico é dominado por defeitos intrínsecos, em particular as vacâncias de oxigênio. Na superfície, essas vacâncias atuam como sítios ativos e centros doadores de elétrons, o que modula diretamente a resistência elétrica do material e depende da interação com moléculas do ambiente.

Uma possibilidade de interação é com as moléculas de oxigênio do ambiente. Nesse caso, as moléculas de O_2 adsorvem-se na superfície do material capturando elétrons da banda de condução e formando espécies ionizadas, como O^- ou O_2^- . Esse processo cria uma região de depleção, isto é, pobre em elétrons e faz com que as bandas fiquem curvadas na região próxima à superfície, conforme está exibido na [Figura 6](#). Consequentemente, a concentração de portadores livres diminui na região próxima à superfície, o que resulta em uma aumento da resistência do material [18].

Além dos processos de adsorção de oxigênio, a interação com moléculas de água também pode influenciar o transporte elétrico superficial. Isso ocorre porque as moléculas de H_2O podem sofrer adsorção dissociativa em vacâncias de oxigênio, possibilitando um mecanismo de condução protônica mediado pelo movimento de

Figura 6 – Esquema explicativo do processo de adsorção de oxigênio. À esquerda, é representada a interação de uma molécula de O_2 com a superfície do semiconductor. À direita, apresenta-se o diagrama de bandas de energia do semiconductor após a adsorção de oxigênio em sua superfície, indicando a formação de uma região de depleção e o curvamento das bandas de energia.



prótons H^+ ao longo da superfície. Como consequência, o material torna-se sensível à presença de determinados gases e à variação da umidade relativa do ambiente [7].

Os efeitos de superfície tornam-se particularmente relevantes quando o material semiconductor adquire a forma de nanofios. Nesse tipo de nanoestrutura, a elevada razão entre área superficial e volume faz com que uma fração significativa dos portadores de carga esteja sujeita às modificações eletrônicas induzidas pela superfície [21].

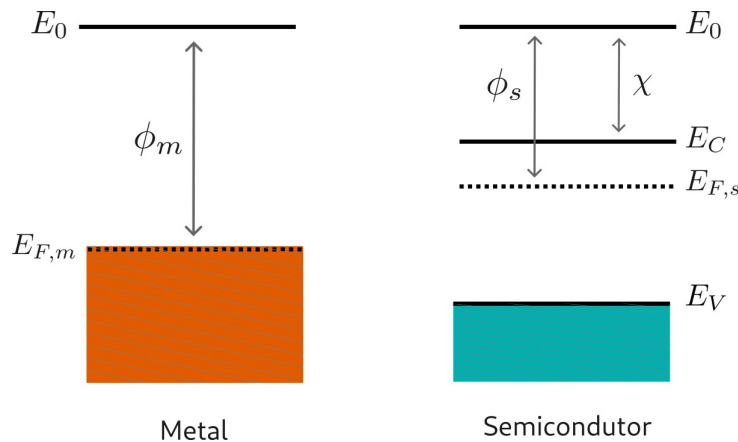
2.3 Junção Metal-Semicondutor

A junção metal-semicondutor é de fundamental relevância no contexto de dispositivos eletrônicos, uma vez que a realização de medidas elétricas requer o estabelecimento de contatos metálicos adequadamente formados sobre o material semicondutor. Além de viabilizar a realização de caracterizações elétricas e possibilitar conexões com outros componentes, essa interface pode determinar o princípio de funcionamento de certos dispositivos.

Dependendo das propriedades dos materiais postos em contato, a interface pode apresentar dois comportamentos distintos: um **comportamento ôhmico**, caracterizado por uma relação linear e simétrica em torno da origem entre corrente e tensão no plano $I \times V$, ou um **comportamento retificador**, no qual há condução de corrente na polarização direta, mas não há condução na polarização reversa.

Tais comportamentos estão diretamente relacionados com as propriedades dos materiais postos em contato. Na [Figura 7](#), temos representados os diagramas de energia de um metal e de um semicondutor tipo-n antes do estabelecimento dos contatos. Neles, estão indicadas as funções trabalho do metal (ϕ_m) e do semicondutor (ϕ_s), grandezas que correspondem à energia mínima necessária para transferir um elétron do nível de Fermi (E_F) para o nível de vácuo (E_0). Também está sendo indicada a eletroafinidade (χ) do semicondutor a qual representa a diferença de energia entre o nível de vácuo e o mínimo da banda de condução (E_C), ou seja, a energia para remover um elétron do material [21].

Figura 7 – Diagrama de bandas de energia de um metal e de um semicondutor tipo-n considerados isoladamente, assumindo $\phi_m > \phi_s$.



Considerando os materiais isolados e alinhando seus níveis de vácuo, a diferença entre o nível de Fermi do metal e o mínimo da banda de condução do semicondutor define uma barreira de energia (ϕ_B) conhecida como barreira de Schottky, dada pela

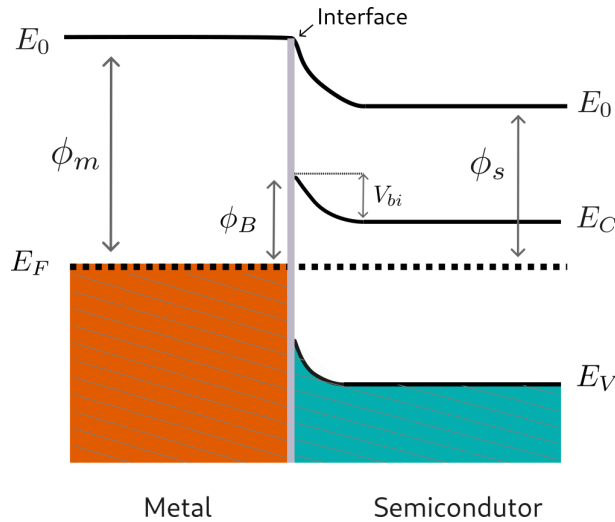
$$\phi_B = \phi_m - \chi \quad (23)$$

Desse modo, essa é a barreira que precisa ser superada para injetar elétrons do metal para o semicondutor. Por outro lado, a diferença entre as funções trabalho dos materiais determina o potencial interno da junção denominado potencial de *built-in* (V_{bi}), definido por

$$q V_{bi} = \phi_m - \phi_s \quad (24)$$

Quando unimos esses materiais, considerando o caso em que $\phi_m > \phi_s$, ocorre uma movimentação de cargas para que se estabeleça o equilíbrio termodinâmico com o alinhamento dos níveis de Fermi. Para que isso aconteça, os elétrons do semicondutor migram para o metal, uma vez que o nível de Fermi do semicondutor é maior do que o do metal. Como consequência, forma-se uma região de depleção no semicondutor próximo à junção [23].

Figura 8 – Diagrama de bandas de energia de uma junção metal-semicondutor, evidenciando a formação da barreira de Schottky, ϕ_B e a barreira de potencial interno V_{bi} .



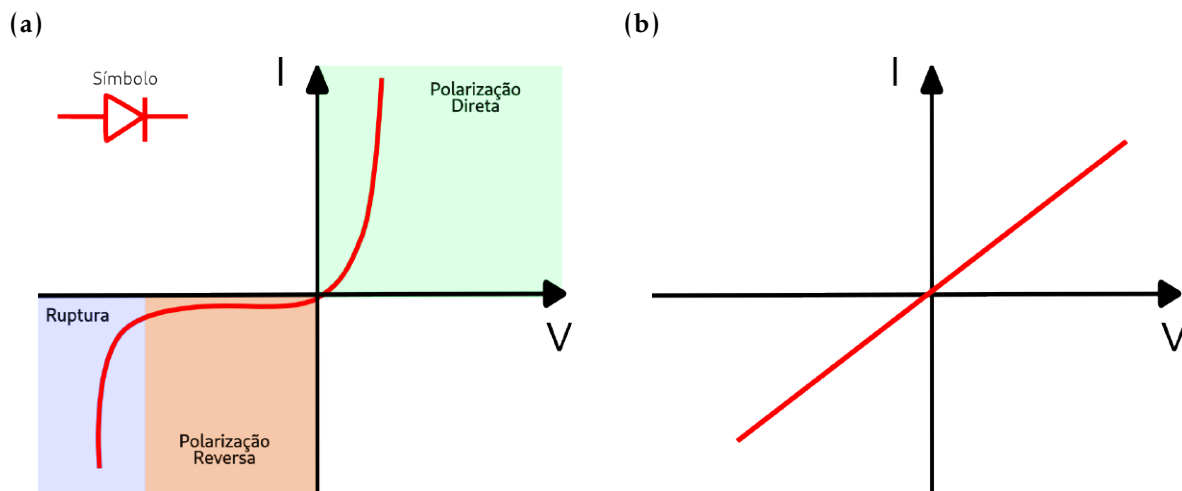
A separação espacial de cargas gera um campo elétrico interno que se opõe à difusão de mais elétrons do semicondutor para o metal e provoca o curvamento das bandas de energia. Esse rearranjo estabelece o potencial interno da junção, resultando no diagrama de bandas ilustrado na [Figura 8](#), onde também está indicada a altura de barreira de Schottky (ϕ_B). Esse potencial V_{bi} limita a difusão de elétrons do semicondutor para o metal e pode ser alterado pela aplicação de uma tensão externa em polarização direta ou reversa.

De modo geral, podemos, então, distinguir duas situações para um semicondutor

tipo-n:

- quando $\phi_m > \phi_s$ surge uma barreira de potencial na interface e, dessa forma, o contato apresenta comportamento retificador. Nesse caso, o contato é denominado contato ou diodo Schottky e apresenta uma curva característica não linear no plano IxV, ilustrada na [Figura 9\(a\)](#);
- quando $\phi_m < \phi_s$, a barreira de potencial na interface é inexistente ou suficientemente pequena para não dificultar o transporte de portadores. Como resultado, obtém-se uma relação aproximadamente linear entre corrente e tensão, caracterizando um comportamento ôhmico, exibido na [Figura 9\(b\)](#).

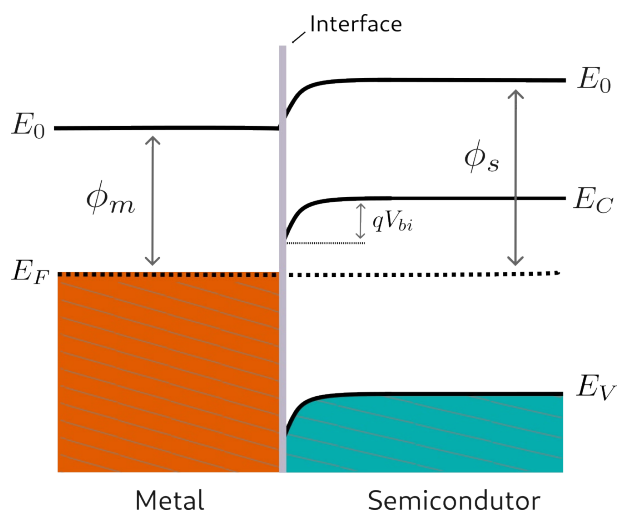
Figura 9 – Curvas características no plano IxV de contatos Schottky (a) e ôhmico (b).



Muitas aplicações requerem a formação de contatos ôhmicos, de modo que a interface não limite significativamente o transporte de cargas. No caso de um semiconductor tipo-n com $\phi_m < \phi_s$, elétrons fluem do metal para o semiconductor até que os níveis de Fermi dos materiais se alinhem e o equilíbrio termodinâmico seja garantido. Essa redistribuição gera um campo eletrostático na junção e forma-se uma região de acumulação de elétrons próxima à interface e as bandas de energia sofrem um curvamento para energias mais baixas, conforme ilustrado no diagrama da [Figura 10](#). Nesse caso, a barreira que os elétrons devem superar para fluírem do metal para o semiconductor é pequena ou até inexistente [23].

Um método prático amplamente utilizado para a formação de bons contatos ôhmicos consiste em utilizar dopagem na região do semiconductor onde serão feitos os contatos. A introdução de dopantes aumenta a concentração de portadores, o que reduz a largura da barreira de potencial eventualmente presente na interface, favorecendo o tunelamento quântico de elétrons. Assim, a resistência do contato torna-se pequena e o comportamento no plano IxV é linear tanto em polarização direta quanto reversa [23].

Figura 10 – Diagrama de bandas de energia de um contato ôhmico, evidenciando a região de acumulação formada na interface metal-semicondutor e o potencial interno V_{bi} , cuja magnitude é reduzida.



A formação de contatos ôhmicos ou retificadores depende diretamente da relação entre as funções trabalho do metal e do semicondutor. No [Quadro 1](#) são apresentados valores típicos de materiais frequentemente utilizados para o estabelecimento de contatos elétricos. A função trabalho do SnO_2 depende significativamente das condições de superfície, podendo variar, para o plano (101), aproximadamente entre 4.7 eV para superfícies reduzidas e 5.7 eV para superfícies estequiométricas [18].

Quadro 1 – Função trabalho aproximada de alguns metais típicos para a realização de contatos. Os valores variam uma vez que a essa grandeza depende da orientação cristalográfica e da limpeza da superfície.

Metal	Símbolo	ϕ [eV]
Ouro	<i>Au</i>	5.3-5.5
Prata	<i>Ag</i>	4.5-4.6
Alumínio	<i>Al</i>	4.0-4.3
Níquel	<i>Ni</i>	5.0-5.3
Índio	<i>In</i>	4.1
Paládio	<i>Pd</i>	5.2-5.6
Platina	<i>Pt</i>	5.1-5.9

Extraído de: [Haynes \(2016\)](#).

2.4 Mecanismos de Transporte

Os nanofios semicondutores representam um sistema único para explorar fenômenos na nanoescala e têm representado um papel fundamental na construção de dispositivos eletrônicos [10]. O transporte eletrônico nessas nanoestruturas é um processo complexo e que depende também das características do sistema como um todo. No caso específico de nanofios semicondutores baseados em óxidos, múltiplos mecanismos de transporte podem atuar de forma simultânea ou competitiva. A seguir, são brevemente descritos alguns desses possíveis mecanismos.

O transporte eletrônico em nanofios é, em geral, um processo predominantemente unidimensional: devido ao diâmetro reduzido dessas nanoestruturas, a interação dos portadores de carga com o potencial desordenado introduzido por defeitos superficiais tende a direcionar o transporte para o centro axial do nanofio, formando um canal de condução central [7].

Sua elevada razão superfície-volume torna o transporte fortemente sensível ao ambiente em que o nanofio está inserido. Moléculas como O_2 e H_2O , adsorvidas na superfície, podem estabelecer ligações químicas que aprisionam portadores livres, alterando a concentração efetiva de portadores disponíveis para condução.

Em óxidos com estrutura tipo rutila, como SnO_2 e TiO_2 , pode ocorrer ainda um mecanismo de transporte exclusivamente superficial associado à condução de prótons: em ambientes úmidos, moléculas de água podem adsorver-se em vacâncias de oxigênio, dissociando-se e formando hidroxilas OH^- - que ocupam o lugar da vacância - e prótons H^+ , que permanecem livres para circular pela superfície e interagir com os oxigênios da rede [7].

Além das características intrínsecas do nanofio, os contatos metálicos constituem elementos essenciais para o transporte em dispositivos de dois terminais. Devido à natureza semicondutora dos nanofios, a interface metal-semicondutor pode apresentar característica ôhmica ou formar uma barreira de Schottky, conforme discutido na [Seção 2.3](#), o que torna a escolha do contato metálico um parâmetro relevante para o comportamento elétrico observado.

No que diz respeito ao transporte eletrônico propriamente dito, dois mecanismos são particularmente relevantes. O primeiro é o transporte por *hopping*, predominante em materiais que apresentam elevada densidade de estados localizados, como semicondutores desordenados ou com alta concentração de defeitos, nos quais os portadores podem se mover "saltando" entre estados localizados energeticamente próximos ou distantes. O segundo mecanismo é a ativação térmica, associada ao processo pelo qual os

portadores são termicamente ativados, adquirindo energia suficiente para alcançarem a banda de condução [21].

Em condições de elevada densidade de corrente, situação favorecida pelo volume reduzido de dispositivos nanométricos, o aquecimento Joule pode se tornar relevante, gerando calor localmente e potencialmente intensificando a emissão termiônica, criando um acoplamento entre os efeitos térmicos e elétricos no dispositivo [6].

Quando dispostos em forma de rede de nanofios, tem-se a configuração de um sistema aleatório que pode ser descrito pela Teoria de Percolação. Esse modelo estatístico permite compreender e quantificar como se formam os caminhos de condução através de um sistema composto por elementos distribuídos aleatoriamente. Dentro dessa teoria, as nanoestruturas são consideradas como segmentos de reta com posições e orientações aleatórias, em que a condução ocorre quando os segmentos se aglomeram e se cruzam de modo a conectar os dois eletrodos do dispositivo por um caminho percolativo, algo que depende do limiar de percolação que está diretamente relacionado com a densidade de elementos da rede, onde o sistema individual passa de isolante a condutor. Além disso, é importante destacar que a resistência total do sistema depende da resistência dos elementos individuais, no caso os nanofios, das resistências das junções nanofio-nanofio (onde ocorrem os cruzamentos) e das resistências das interfaces nanofios-eletrodos [25].

3 DETALHES EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, são descritos os materiais, processos, equipamentos e métodos empregados na fabricação dos dispositivos construídos. De forma geral, o procedimento experimental pode ser dividido em três grandes etapas que serão detalhadas nas seções seguintes: síntese das nanoestruturas, montagem do dispositivo e caracterização elétrica.

3.1 Síntese dos Nanofios

A etapa de síntese das nanoestruturas é fundamental para a construção dos dispositivos, uma vez que define características estruturais que impactam diretamente seu comportamento elétrico. Nesta seção, são apresentadas a sequência experimental, os principais parâmetros adotados e uma descrição do método utilizado.

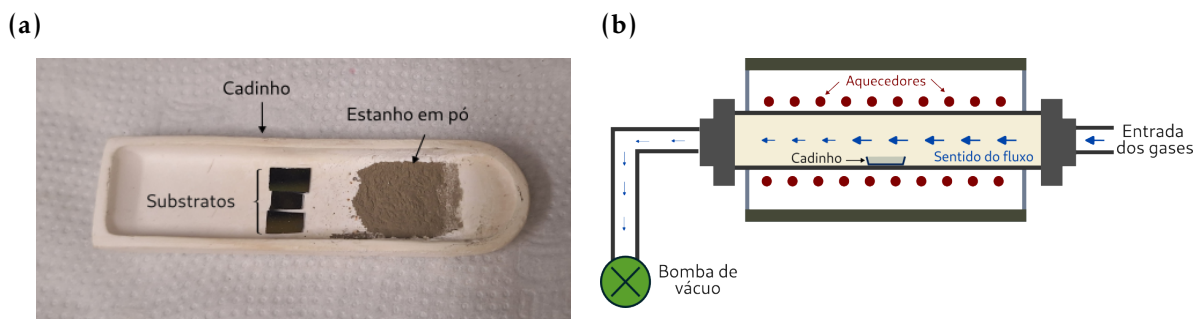
As nanoestruturas utilizadas foram sintetizadas por meio do método Vapor-Líquido-Sólido (VLS) [26], conforme descrito a seguir. A realização da síntese envolveu etapas preparatórias essenciais. Inicialmente, *wafers* de silício recobertos com óxido de silício (SiO_2) foram clivados para a obtenção dos substratos. Em seguida, depositou-se, por evaporação térmica (Edwards do Brasil - evaporadora modelo 305), uma fina camada de ouro (Au) com espessura aproximada de 15 Å.

Posteriormente, aproximadamente 310 mg do material precursor — estanho em pó — foram acondicionados em um cadinho de alumina, juntamente com os substratos limpos e preparados, conforme ilustrado na [Figura 11\(a\)](#). O cadinho foi então posicionado na região central de um reator tubular de deposição química de vapor (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*) Thermo Scientific - Lindberg Blue M, cujo esquema é apresentado na [Figura 11\(b\)](#). Em seguida, o sistema foi evacuado a uma pressão de 50 mTorr e deu-se início à síntese.

O perfil de temperatura do reator em função do tempo consiste em uma rampa de aquecimento, cuja duração é de 50 minutos, um patamar à 950 °C por 60 minutos e uma curva de resfriamento. Durante essa rampa de aquecimento, em aproximadamente 450 °C, o filme de ouro depositado sobre os substratos coalesce formando regiões esféricas bem definidas, denominadas nanopartículas de ouro.

Quando é atingida a temperatura de síntese (950 °C), é introduzido um fluxo de 100 sccm (do inglês, *standard cubic centimeters per minute*) de argônio juntamente

Figura 11 – Montagem experimental utilizada na etapa de síntese das nanoestruturas. Em (a), apresenta-se o cadinho de alumina contendo o material precursor (estanho em pó) e os substratos previamente preparados. Em (b), mostra-se o esquema do reator tubular de deposição química de vapor (CVD) empregado no processo, indicando a região de aquecimento e o posicionamento do cadinho no interior do reator.



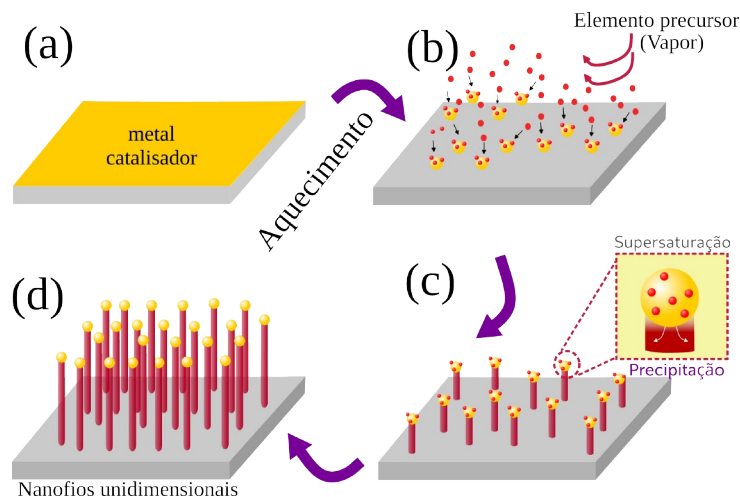
com um fluxo de 12 sccm de oxigênio. Desse modo, o estanho, já em sua forma de vapor, é levado até a região dos substratos, encontrando as nanopartículas de ouro e permanecendo nelas através do processo de adsorção. Devido à alta temperatura, o vapor de estanho, por difusão, dissolve-se no interior da nanopartícula, formando o que se chama de liga líquida eutética, ou seja, uma mistura que possui um ponto de fusão menor do que os materiais separadamente [7].

À medida que mais vapor de estanho é adsorvido, a concentração desse material na gota vai aumentando continuamente até que ocorre a supersaturação: não é possível mais dissolver vapor de estanho na gota, ficando o sistema com uma energia livre de Gibbs muito alta e tornando-se, assim, instável. Para minimizar essa energia e reestabelecer o equilíbrio termodinâmico, o estanho em excesso começa a se separar da mistura líquida e a reagir com o oxigênio presente na atmosfera. Esse material, agora óxido de estanho, precipita-se na interface entre a gota líquida e o substrato sólido [27, 28].

Dessa forma, tem-se um ciclo contínuo uma vez que o vapor continua se dissolvendo na gota e precipitando na interface. Devido à tensão superficial da gota metálica, a mistura líquida fica limitada lateralmente, forçando o estanho a precipitar na interface sólida mais próxima, seja ela o substrato ou o óxido de estanho previamente precipitado. Isso empurra a gota para cima e resulta em um crescimento axial. Assim, o nanofio cresce camada por camada com sua seção transversal limitada pelas dimensões da gota catalítica. Todo esse processo de crescimento é apresentado esquematicamente na Figura 12.

É interessante notar que temos várias gotas catalíticas em cada substrato nos quais ocorre o mecanismo de crescimento anteriormente descrito. Os fios, que crescem

Figura 12 – Representação esquemática do mecanismo de crescimento de nanofios pelo método Vapor-Líquido-Sólido (VLS). O material precursor, na fase de vapor, é incorporado à nanopartícula catalítica, onde se dissolve e, após atingir a supersaturação, precipita na interface líquido-sólido, promovendo o crescimento axial do nanofio.

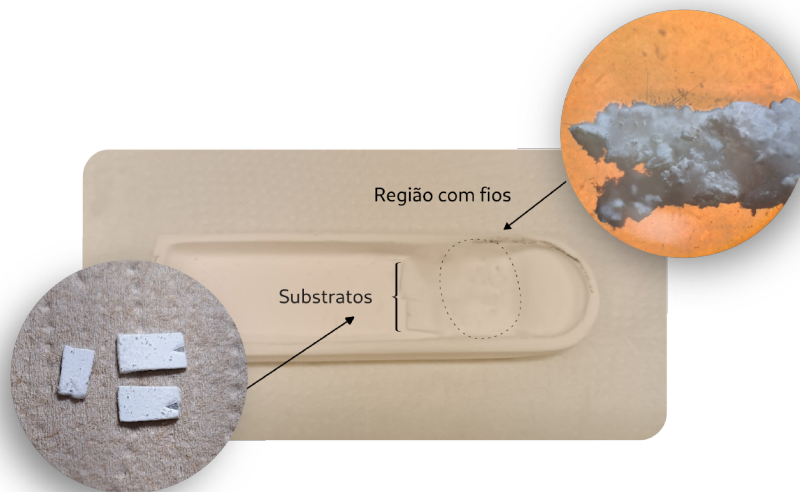


Extraído de: [Amorim \(2014\)](#).

axialmente, vão adquirindo comprimentos diversos, rompendo-se ou interligando-se em determinadas posições de forma aleatória. Assim, devido a esse processo de auto-montagem, obtêm-se redes aleatórias de fios com comprimentos variados e diâmetros na escala nanométrica, determinados principalmente pelo tamanho das nanopartículas catalíticas [30].

Ao término do patamar, após aproximadamente 110 minutos desde o início do processo, aguarda-se o resfriamento do sistema até a temperatura ambiente. O resultado da síntese é apresentado na [Figura 13](#). Observa-se que a maior parte dos nanofios cresce sobre os substratos, a partir dos quais são construídos dispositivos denominados *rede*. Por sua vez, há também uma parcela remanescente localizada na região próxima à fonte de estanho em pó, da qual são extraídas porções contendo emaranhados de fios com dimensões maiores (da ordem de μm). A partir dessas regiões, fios individuais são posteriormente isolados para a construção de dispositivos contendo um único fio aqui por vezes denominados de *microfio*.

Figura 13 – Configuração do cadinho após ser retirado do reator. À esquerda, os substratos com o filme de nanofios. À direita, porção de fios que cresceram para além do substrato, formando um emaranhado de onde foram extraídos os fios individuais.



3.2 Caracterização das Nanoestruturas

Nesta etapa, foram realizadas as caracterizações estrutural, morfológica e do transporte elétrico das nanoestruturas sintetizadas. As análises foram conduzidas em amostras obtidas sob as mesmas condições de síntese utilizadas na fabricação dos dispositivos investigados neste trabalho.

Inicialmente, as amostras foram enviadas para análise via difração de raios X utilizando-se o difratômetro Shimadzu - XRD 6100 com radiação de $\text{Cu K}\alpha$ (40 kV, 30 mA) no intervalo angular de 20 a 80° com passo 0.02° pertencente ao Departamento de Física (DF, UFSCar). O padrão de difração obtido permite identificar o material sintetizado, bem como sua fase cristalina predominante, por comparação com fichas cristalográficas de referência.

Para fins de analisar a morfologia dos fios foi analisada por meio de imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol - JSM 6510 pertencente ao NanOLaB (DF/UFSCar). O equipamento operou no modo de elétrons secundários com um feixe de elétrons de aceleração de 20 kV.

Por fim, foi sucedida uma caracterização do transporte elétrico com o intuito de verificar se o material sintetizado é de fato um semicondutor. Para isso, realizou-se a medição da resistividade (ρ) em função da temperatura (T). O equipamento utilizado foi o criostato Janis - CCS400H, que proporcionou a varredura de temperatura de 8 a 300 K.

3.3 Montagem dos Dispositivos

Esta etapa consiste em utilizar as amostras contendo nanofios obtidas do processo de síntese para construir os dois tipos de dispositivos pretendidos. Para isso, faz-se necessário o estabelecimento de contatos metálicos que permitirão a execução das medidas elétricas propostas.

3.3.1 Dispositivos contendo redes de nanofios

Conforme os objetivos deste trabalho, foram construídos dois subtipos de dispositivos baseados em redes de nanofios diferenciados pela presença de uma camada isolante. A introdução dessa camada tem como objetivo investigar a influência da atmosfera no comportamento elétrico dos dispositivos.

O primeiro, denominado **dispositivo exposto** foi obtido depositando-se contatos de índio (In) por evaporação térmica (Edwards do Brasil - modelo 305) sobre os substratos recobertos com o filme de nanofios obtidos do processo de síntese. Para a construção do segundo, designado como **dispositivo revestido**, foi realizada previamente a deposição de uma camada de fotorresiste (AZ-5214), um polímero isolante fotossensível, por meio da técnica de *spin-coating* (Laurell - WS-400BZ-6NPP/LITE), seguida da deposição dos contatos metálicos. A espessura dos contatos de In em ambos os dispositivos foi de aproximadamente 750 Å, enquanto a camada de fotorresiste apresentou espessura da ordem de 1 µm.

A deposição dos contatos metálicos foi realizada com o auxílio de máscaras de sombra, permitindo a definição de eletrodos circulares com diâmetro e espaçamento de 500 µm. O processo de construção e a configuração final desses dispositivos estão apresentados na **Figura 14**.

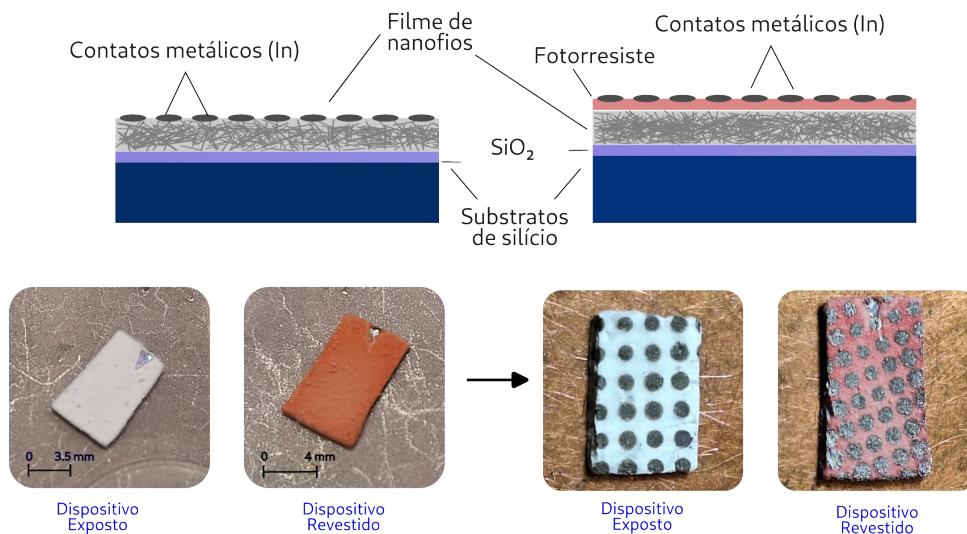
3.3.2 Dispositivos de fio único

De forma análoga, foram construídos outros dois subtipos de dispositivos baseados em um microfio individual, também diferenciados pela presença de uma camada de fotorresiste, cujo processo de fabricação está esquematizado na **Figura 15**.

A construção desses dispositivos envolve um processo mais delicado. Inicialmente, um único fio foi extraído do emaranhado obtido após a síntese, com o auxílio de pinças e de um microscópio óptico. Em seguida, pequenos fragmentos de índio (In) foram posicionados nas extremidades do fio.

Para promover a aderência do metal e a formação de contatos elétricos, realizou-se um tratamento térmico a 300 °C em um sistema fechado, sob baixo fluxo de nitrogênio, de modo a minimizar a oxidação do índio, promover a adesão mecânica do microfio na

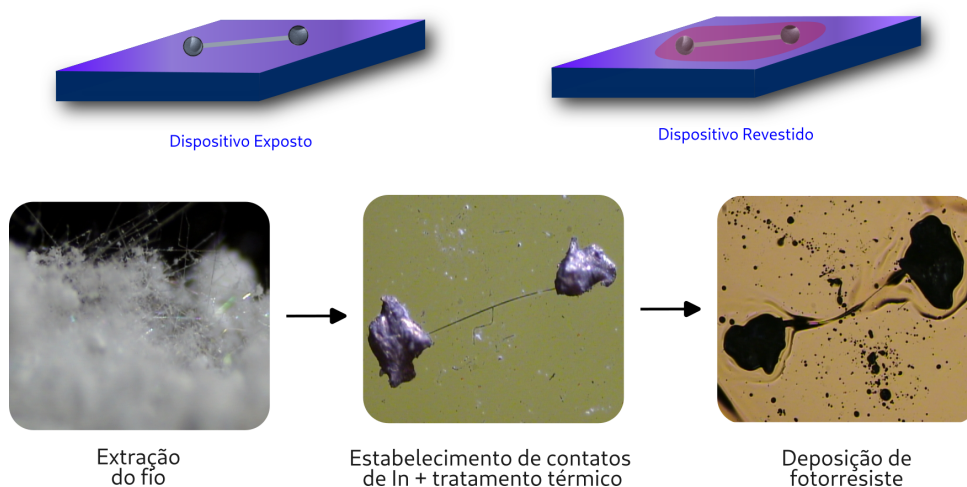
Figura 14 – Esquema dos dispositivos baseados em redes de nanofios (acima) e configuração dos dispositivos ao final da montagem (abaixo).



superfície do substrato e produzir um contato ôhmico pela difusão do índio que é um dopante natural do SnO_2 . Dessa forma, obteve-se o **dispositivo de fio único exposto**.

Realizadas as medidas elétricas propostas, o mesmo dispositivo foi submetido à deposição da camada isolante para a obtenção do **dispositivo de fio único revestido**. Desse modo, uma gota de fotorresiste (AZ-5214), com volume aproximado de $5\mu\text{L}$, foi depositada com o auxílio de uma micropipeta (Eppendorf Research) e posteriormente espalhada por meio da técnica de *spin-coating*.

Figura 15 – Esquema da configuração final dos dispositivos baseados em fio único, nas condições exposta e revestida (acima). Abaixo, são apresentadas as etapas de fabricação dos dispositivos, incluindo a extração do microfio, o estabelecimento dos contatos elétricos de índio seguido de tratamento térmico e a deposição da camada de fotorresiste.



Dessa forma, uma visão geral dos dispositivos obtidos neste trabalho é apresentada do **Quadro 2**.

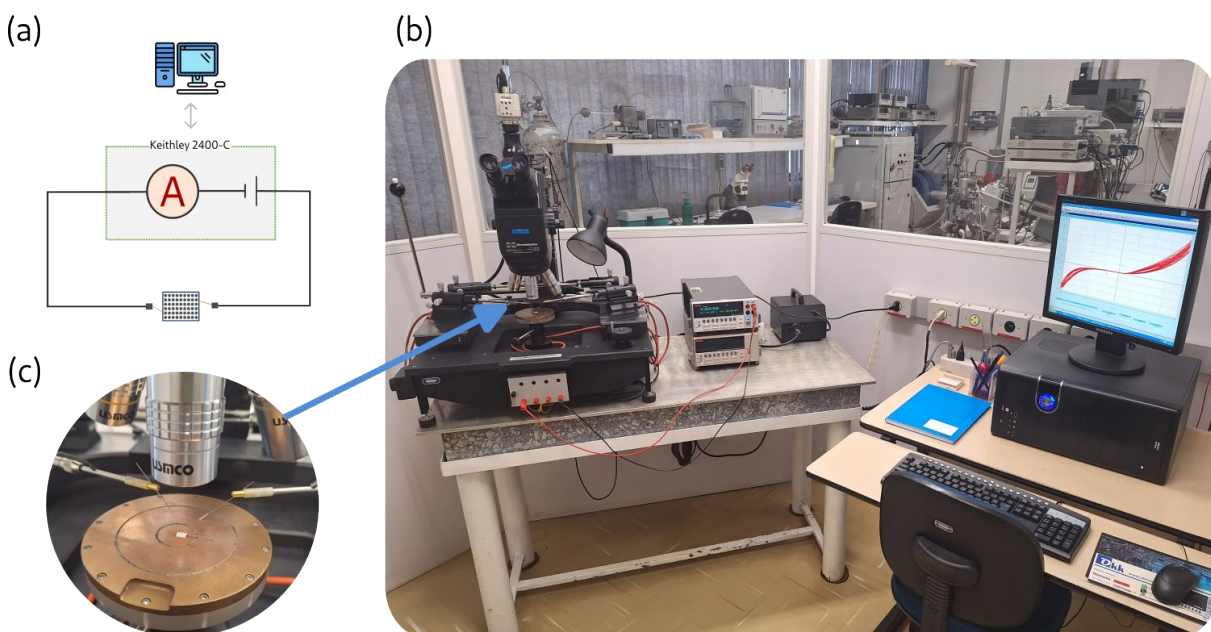
Quadro 2 – Dispositivos construídos neste trabalho

Tipo de estrutura	Dispositivo	Fotorresiste
Rede de nanofios	Exposto	Não
	Revestido	Sim
Fio individual	Exposto	Não
	Revestido	Sim

3.4 Medidas Elétricas

As medidas elétricas foram realizadas na micromanipuladora Micromanipulator 6100 com o auxílio da fonte SMU Keithley 2400-C, controlada via software HP VEE. Um esquema do arranjo experimental utilizado nas medições é apresentado na [Figura 16](#), na qual observa-se um dos dispositivos fabricados com os contatos elétricos já estabelecidos para a realização das medidas.

Figura 16 – Em (a), esquema da montagem experimental, destacando a comunicação entre o eletrômetro e o computador. Em (b), imagem da estação experimental onde foram realizadas as medidas, evidenciando a micromanipuladora utilizada. Em (c), ampliação do dispositivo com as ponteiros posicionadas sobre os contatos para a realização das medidas elétricas.



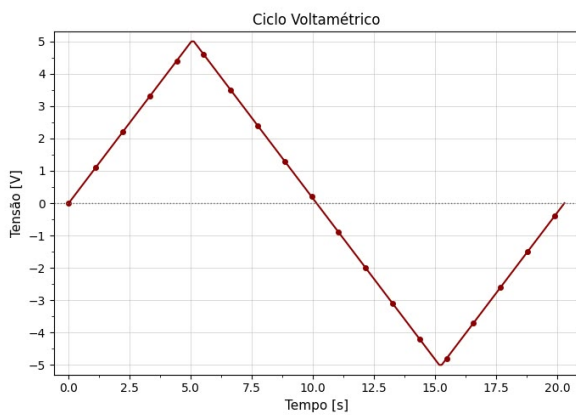
Foram realizadas medidas de voltametria cíclica de excitação triangular e medidas de excitação pulsada. Em todos os tipos, aplicou-se tensão e mediu-se a corrente correspondente de tal modo que o estímulo elétrico é determinado pelos parâmetros utilizados, como passo na tensão e intervalo de tempo para cada ponto.

O processamento e a análise dos dados experimentais foram realizados em

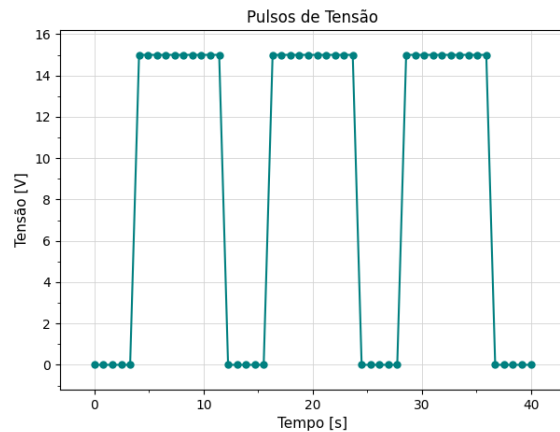
Python. Efetuou-se uma caracterização elétrica dos quatro dispositivos por meio de ciclos voltamétricos obtidos sob diferentes parâmetros experimentais para analisar a influência de cada um deles.

Figura 17 – Em (a), apresenta-se um ciclo voltamétrico triangular com $V_{\text{máx}} = 5 \text{ V}$. Em (b), são exibidos três pulsos de tensão para ilustrar o comportamento da tensão aplicada nesse tipo de medida pulsada. Para a construção deste gráfico ilustrativo, considerou-se $\Delta\tau = 5 \text{ s}$, $V_p = 15 \text{ V}$, $\Delta t_p = 10 \text{ s}$.

(a)



(b)



No primeiro tipo, a tensão é aplicada sob a forma de uma onda triangular, conforme vê-se na [Figura 17\(a\)](#), variando linearmente de 0 à tensão máxima ($V_{\text{máx}}$), de $V_{\text{máx}}$ a $-V_{\text{máx}}$ e de $-V_{\text{máx}}$ a 0.

No segundo tipo de medida elétrica foram empregados pulsos de tensão, equivalente a uma onda quadrada. Nesse conjunto de medidas, descrito na [Figura 17\(b\)](#), após um intervalo de tempo $\Delta\tau$, inicia-se medindo um ciclo voltamétrico com tensão máxima consideravelmente inferior à tensão do pulso. Então, aplica-se uma tensão fixa (V_p) durante um intervalo Δt_p , o que caracteriza o pulso. Em seguida, aguarda-se $\Delta\tau$ novamente e realiza-se um novo ciclo voltamétrico de baixa tensão.

Desse modo, o conjunto de medidas adotado permite investigar a resposta dos dispositivos no que se refere a evolução temporal da histerese e os efeitos associados à dinâmica memristiva possivelmente observada nos dispositivos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados do desenvolvimento deste trabalho relativos a cada etapa do [Capítulo 3](#), referente à metodologia, tendo em conta discussões fundamentadas através dos conceitos presentes no [Capítulo 2](#).

4.1 Caracterização das Nanoestruturas

A [Figura 18](#) apresenta o padrão de difração de raios X obtido para uma das amostras representativas, juntamente com o padrão de referência do SnO_2 (JCPDS 41/1445) [31]. Observa-se uma boa correspondência entre as posições dos picos do padrão de difração das amostras e aqueles reportados na literatura, indicando a sintetização de SnO_2 cristalino com estrutura tetragonal do tipo rutila.

Além disso, a ausência de picos adicionais mostra que não houve formação de outras fases cristalinas (SnO_x), dentro do limite de detecção da técnica. Esses resultados confirmam o sucesso da síntese das nanoestruturas obtidas pelo método de crescimento VLS empregado neste trabalho.

Figura 18 – Comparativo do espectro de difração de raios X para as amostras que foram crescidas no laboratório (acima) com o espectro de difração de raios X conhecido pela literatura para o SnO_2 JCPDS 41/1445 (abaixo).

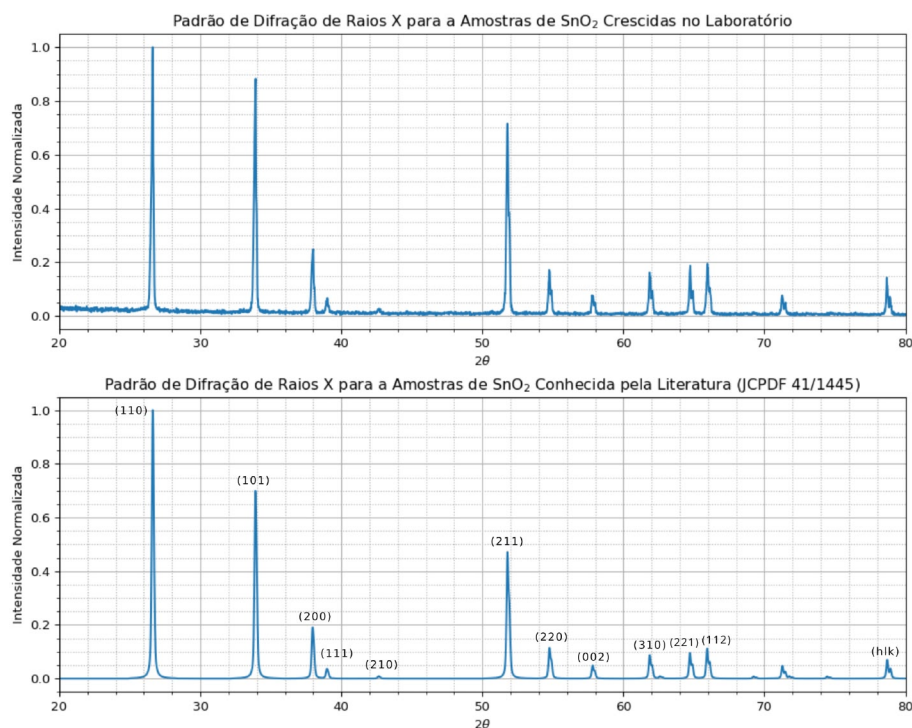
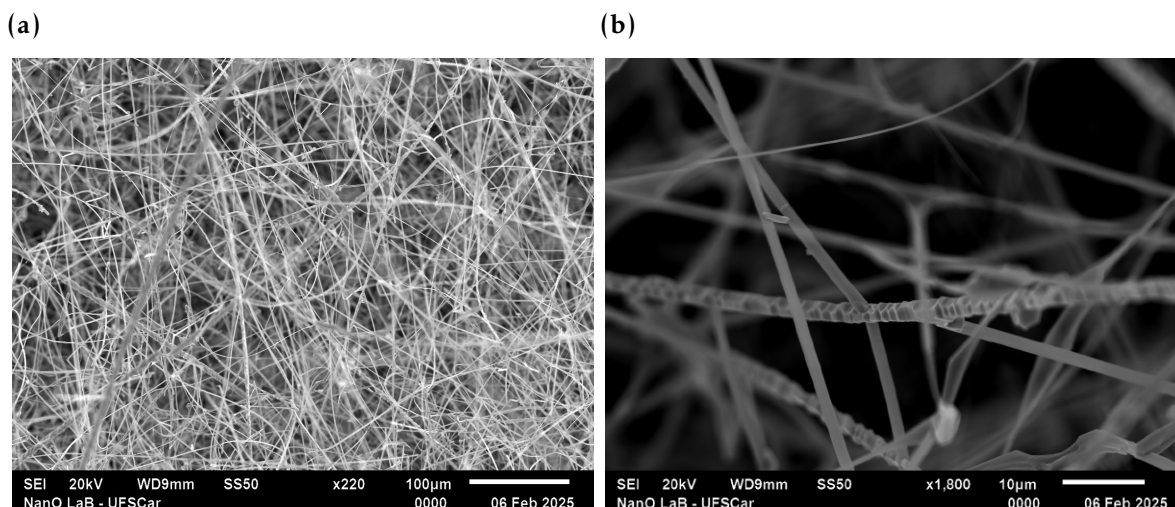


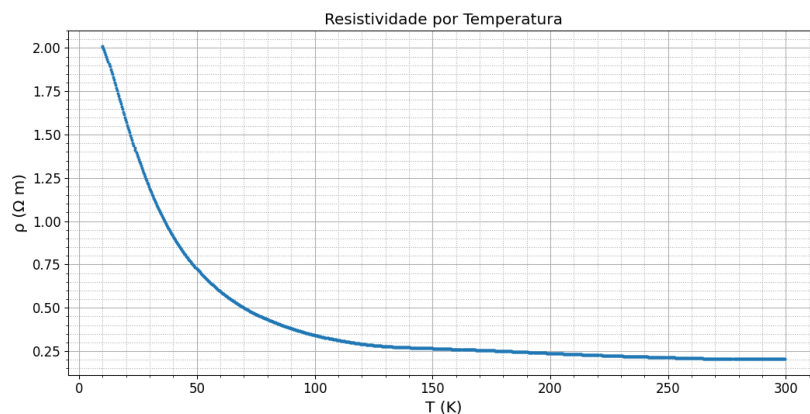
Figura 19 – Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras contendo filmes de nanofios.



As imagens de microscopia eletrônica de varredura, exibidas na [Figura 19](#), evidenciam que as amostras são compostas por um conjunto denso de nanofios distribuídos aleatoriamente sobre o substrato, uma característica esperada devido ao processo de automontagem associado à síntese. Observam-se ainda diversos pontos de contato entre os nanofios, sugerindo a formação de uma rede percolativa de nanofios, aspecto particularmente relevante para a análise do transporte elétrico nas amostras.

Após a confirmação estrutural, realizou-se a caracterização de transporte elétrico do material através de uma medida de resistividade em função da temperatura. O resultado está apresentado na [Figura 20](#), onde é possível observar diretamente que a resistividade decresce com a temperatura, o que caracteriza um comportamento esperado para um semicondutor [22].

Figura 20 – Caracterização da resistividade (em $\Omega \cdot m$) em função da temperatura (T) de um dos dispositivos idênticos aos da [Figura 13](#).



Esse comportamento pode ser compreendido através da variação da concentração dos portadores de carga com a temperatura. Em semicondutores, de forma geral, a condução elétrica é atribuída à excitação de portadores de carga da banda de valência para a banda de condução devido ao aumento da temperatura. No entanto, o SnO_2 é um semicondutor de gap relativamente grande de aproximadamente 3.6 eV, de modo que a ativação térmica entre bandas não deve ser o mecanismo dominante. Isso porque, a 300 K, a energia térmica ($K_B T$) é de aproximadamente 0.026 eV, o que é muito menor do que a energia de gap.

Dessa forma, o comportamento de diminuição da resistividade com a temperatura pode ser associado à presença de defeitos intrínsecos do material, como vacâncias de oxigênio, que introduzem estados eletrônicos no gap de energia. Com o aumento da temperatura, portadores nesses estados localizados podem ser termicamente excitados para a banda de condução, aumentando a concentração de portadores livres e, conseqüentemente, diminuindo a resistividade.

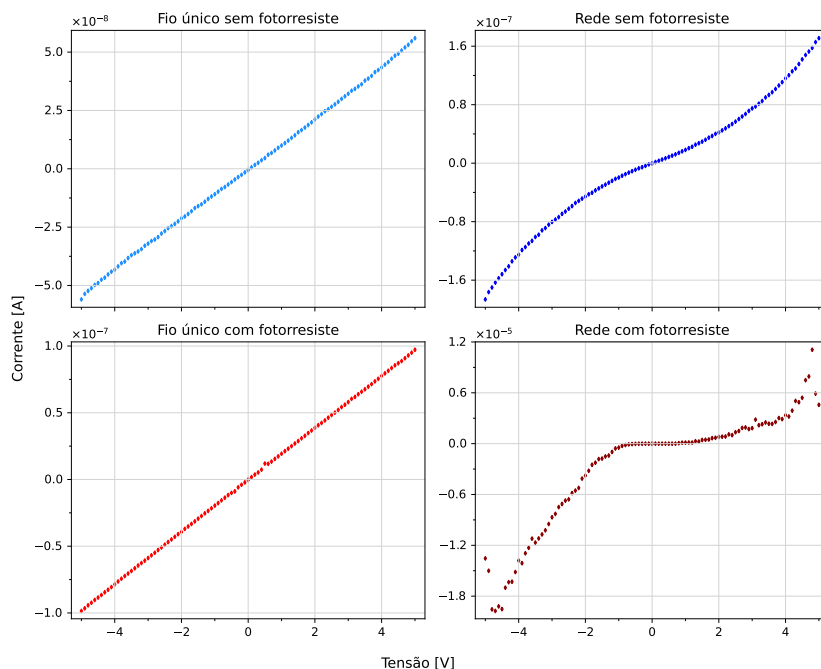
4.2 Comportamento Elétrico dos Dispositivos

Os dispositivos construídos neste trabalho foram extensivamente caracterizados eletricamente. Na [Figura 21](#), são exibidos os resultados de medidas de corrente ao realizar-se uma varredura na tensão aplicada, sem execução de ciclos voltamétricos, para os quatro dispositivos construídos.

A partir desses gráficos, pode-se realizar duas comparações cruzadas. Analisando-se por linhas, pode-se comparar a geometria de construção do dispositivo (fio único e rede), ao passo que analisando-se as colunas observa-se a comparação entre condições de revestimento numa mesma forma de construção. Com isso, é possível notar que os dispositivos de fio único apresentam comportamento essencialmente ôhmico, enquanto os dispositivos compostos por redes de nanofios exibem resposta não linear. Essa diferença sugere que os fenômenos responsáveis pela não linearidade observada estão fortemente associados à estrutura em rede e às interações entre os nanofios, motivando a investigação sistemática dos parâmetros que influenciam sua resposta elétrica.

Para aprofundar a investigação, foram realizadas análises variando-se os parâmetros do processo de aquisição das medidas. As medidas de corrente em função da aplicação de tensão foram obtidas por meio de ciclos voltamétricos, conforme descrito no [Capítulo 3](#) e ilustrado na [Figura 17\(a\)](#). Assim, os parâmetros considerados são: intervalo de tempo para a aquisição de cada ponto, passo na tensão, tensão máxima aplicada e número de ciclos. Nas subseções seguintes, é avaliada a contribuição de cada um desses parâmetros intrínsecos ao próprio procedimento de medida para cada condição de revestimento.

Figura 21 – Comparação das curvas corrente-tensão obtidas para os quatro tipos de dispositivos estudados: fio único sem fotorresiste, rede sem fotorresiste, fio único com fotorresiste e rede com fotorresiste.



Como a condutividade elétrica desse material é fortemente influenciada por processos superficiais envolvendo espécies adsorvidas, efeito intensificado pela alta razão superfície/volume dos nanofios, espera-se que o revestimento modifique a resposta elétrica observada. Nesse contexto, o revestimento com fotorresiste foi inicialmente empregado com o objetivo de reduzir a interação dos nanofios de SnO_2 com o ambiente externo. A comparação entre dispositivos revestidos e não revestidos permite, portanto, avaliar qualitativamente a influência dessas condições superficiais sobre os mecanismos de transporte presentes na rede.

4.2.1 Influência da geometria

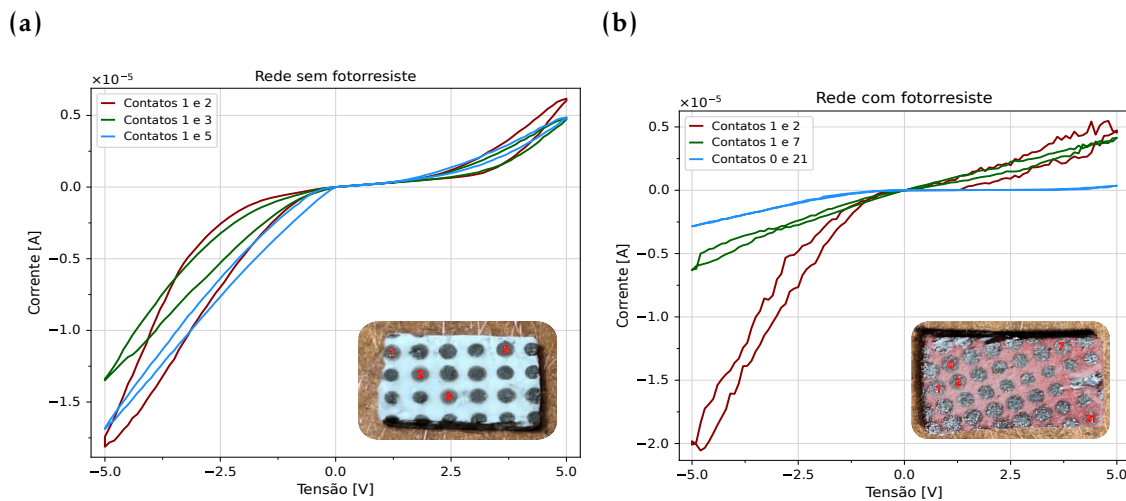
Em primeira instância, é possível notar, pela [Figura 22](#), que a resposta elétrica varia com a escolha de diferentes pares de contatos elétricos nos dispositivos baseados em redes. Para o dispositivo sem revestimento, são observadas histereses similares em comportamento, mas com variação na corrente máxima. Por outro lado, para o dispositivo com revestimento, há uma maior variação entre os contatos escolhidos, à medida que não só a corrente máxima é alterada, mas também a forma da histerese.

Com isso, pode-se dizer que sobre um mesmo dispositivo do tipo rede, tem-se muitas combinações de contatos possíveis e que cada uma delas apresenta um comportamento relativamente distinto. Esses resultados indicam que a resposta elétrica dos dispositivos em rede depende do caminho percorrido pela corrente através da

rede. Como diferentes pares de contatos acessam conjuntos distintos de junções entre nanofios, alterações na posição dos eletrodos resultam em diferentes respostas elétricas. Dessa forma, a rede se comporta como um sistema heterogêneo, no qual a geometria de medição influencia diretamente qual caminho de percolação foi acessado.

Além disso, a maior variabilidade observada nos dispositivos do tipo rede revestidos pode indicar que a presença do fotorresiste altera localmente as condições de transporte elétrico. Devido à morfologia da rede, que apresenta espaços entre os nanofios, conforme observado na [Figura 19](#), é possível que o fotorresiste penetre parcialmente entre eles na superfície do dispositivo durante o processo de deposição. Como consequência, diferentes regiões da rede podem apresentar condições locais distintas de transporte e isolamento. Somado a isso, eventuais variações na espessura da camada de fotorresiste ao longo da amostra podem contribuir para tornar a resposta elétrica mais sensível ao par de contatos utilizado em cada medida.

Figura 22 – Curvas corrente-tensão de dispositivos do tipo rede obtidas para diferentes pares de contatos elétricos. Em (a), são apresentados os resultados do dispositivo sem revestimento de fotorresiste e, em (b), do dispositivo revestido com fotorresiste.

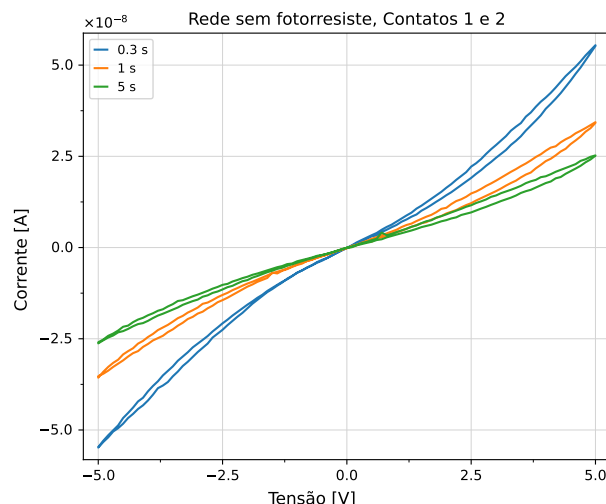


4.2.2 Influência do intervalo temporal

O intervalo temporal corresponde ao tempo de espera entre a aquisição de dois pontos consecutivos da curva corrente-tensão. Dessa forma, ao aumentar esse parâmetro, aumenta-se também o tempo disponível para que ocorram eventuais processos internos do dispositivo.

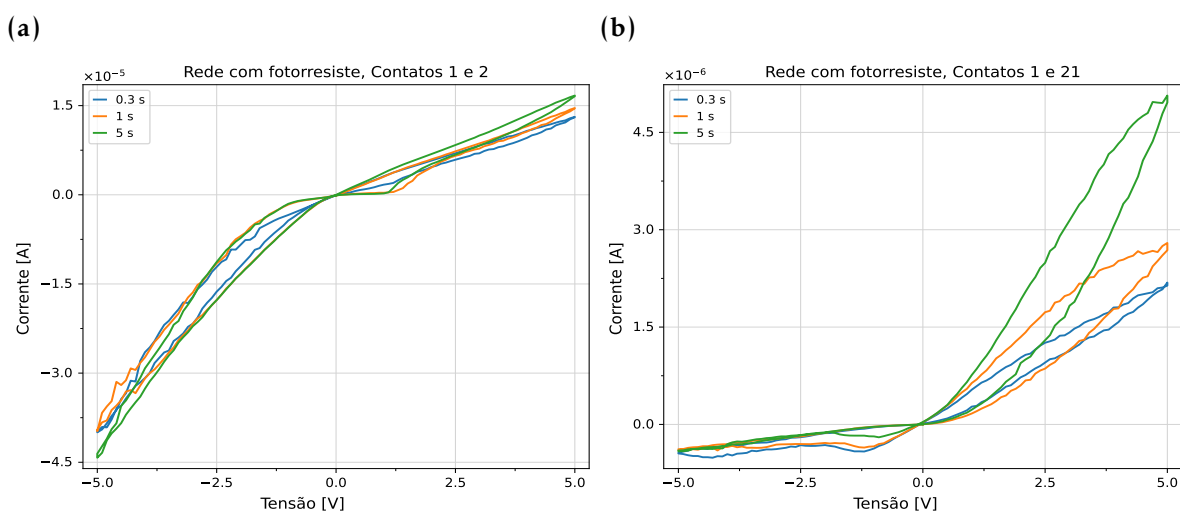
Para o dispositivo do tipo rede sem revestimento, cujos resultados estão apresentados na [Figura 23](#), observa-se que a forma geral da histerese é preservada para os diferentes intervalos temporais investigados, embora ocorram alterações na corrente máxima.

Figura 23 – Curvas corrente-tensão do dispositivo do tipo rede sem fotorresiste, medidas entre os contatos 1 e 2, para diferentes intervalos temporais de medida.



Tendo em conta a [Figura 24](#), nos dispositivos do tipo rede com revestimento de fotorresiste, observamos que a dependência temporal torna-se ainda mais evidente. Em ambos os pares de contatos analisados, observa-se um aumento da área da histerese à medida que o intervalo temporal é ampliado e verifica-se a tendência, também observada para as redes sem fotorresiste, de maiores correntes para contatos mais próximos entre si. Além disso, vale notar que o par de contatos representado na [Figura 24\(b\)](#) exibe um comportamento assimétrico, com condução significativamente reduzida para tensões negativas, aproximando-se de uma resposta retificadora.

Figura 24 – Curvas corrente-tensão do dispositivo do tipo rede com fotorresiste obtidas para diferentes intervalos temporais de medida. Em (a), a medida foi realizada entre os contatos 1 e 2, separados por uma menor distância, enquanto em (b) a medida foi realizada entre os contatos 1 e 21, separados por uma maior distância.



Em conjunto, esses resultados, que descrevem um comportamento dependente do intervalo de tempo entre as medidas, indicam a presença de processos internos cujos

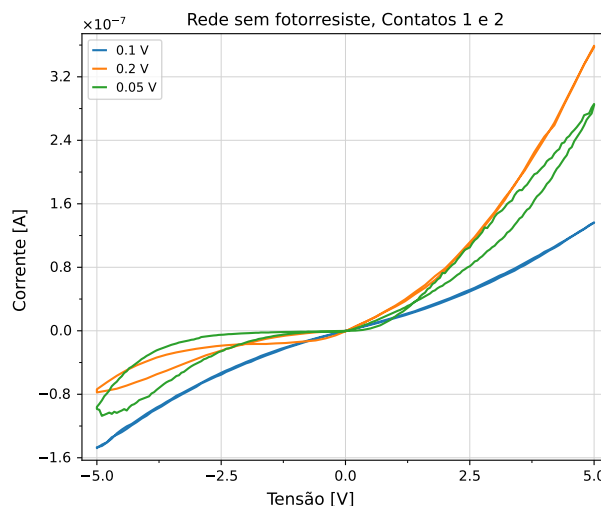
tempos característicos são comparáveis ao tempo de aquisição das medidas. Tal observação implica que o estado elétrico do dispositivo sofre evolução ao longo do próprio procedimento de medida, o que, por sua vez, sugere que os mecanismos responsáveis pela histerese observada apresentam dinâmica intrínseca e não respondem de forma instantânea às variações da tensão aplicada.

4.2.3 Influência do passo na tensão

O passo de tensão determina o incremento de tensão aplicado entre dois pontos consecutivos de medida. Sua variação afeta simultaneamente o número total de pontos adquiridos e, conseqüentemente, o tempo total necessário para a realização de um ciclo voltamétrico. Isso porque o número total de pontos coletados (N) é proporcional a $\frac{4V_{m\acute{a}x}}{\Delta V}$, enquanto o tempo total da medida t_{total} pode ser estimado por $N\Delta t$, em que $V_{m\acute{a}x}$ representa a tensão máxima aplicada, ΔV o passo de tensão e Δt o intervalo temporal.

Os resultados apresentados na [Figura 25](#) mostram que a variação do passo de tensão produz alterações perceptíveis na forma e na área da histerese. Observa-se ainda que a redução do passo resulta em histereses progressivamente mais pronunciadas. Como passos menores implicam um número maior de pontos experimentais e, conseqüentemente, um tempo total de aquisição mais longo, esse resultado sugere que a evolução da histerese está associada a processos que ocorrem durante a própria realização da medida.

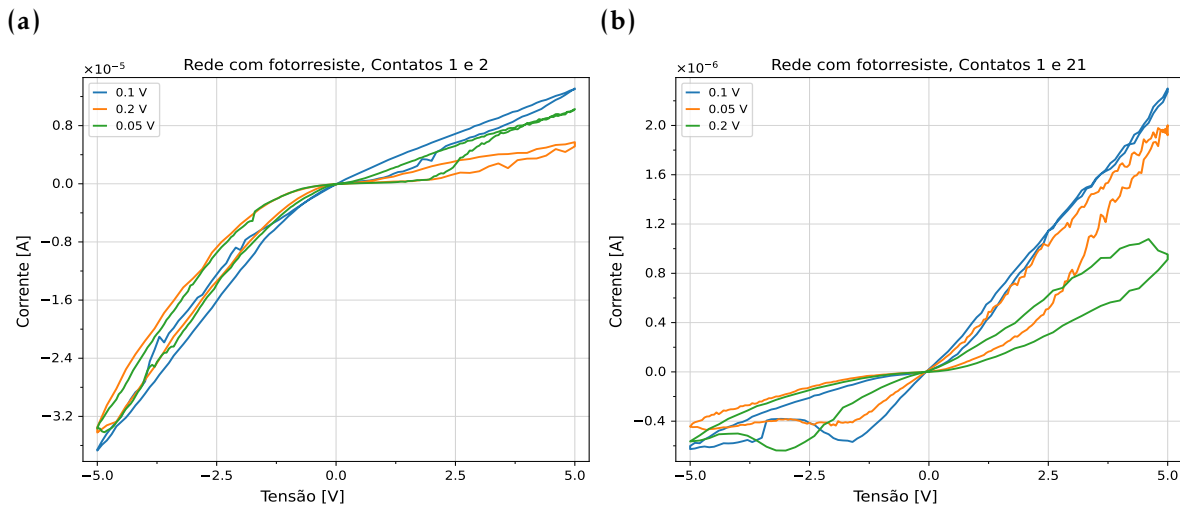
Figura 25 – Curvas corrente-tensão do dispositivo do tipo rede sem fotorresiste, medidas entre os contatos 1 e 2, para diferentes valores de passo de tensão a um intervalo fixo de 0.1 s.



No caso dos gráficos apresentados na [Figura 26](#), também se verifica que a redução do passo de tensão resulta em histereses mais pronunciadas. Em comparação com os resultados obtidos para diferentes intervalos temporais, exibidos na [Figura 24](#), observa-se que a modificação do passo tende a provocar mudanças mais expressivas na forma da histerese do que a modificação do intervalo, efeito que se mostra particularmente

evidente nos dispositivos revestidos, o que se deve ao fato de a variação do passo implicar em alterações simultânea de outros parâmetros experimentais.

Figura 26 – Curvas corrente-tensão do dispositivo do tipo rede com fotorresiste obtidas para diferentes valores de passo de tensão a um intervalo fixo de 0.1 s. Em (a), a medida foi realizada entre os contatos 1 e 2, separados por uma menor distância, enquanto em (b) a medida foi realizada entre os contatos 1 e 21, separados por uma maior distância.



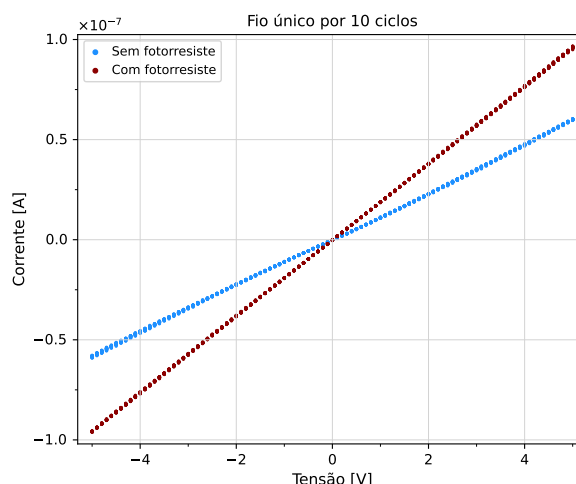
Considerando conjuntamente os resultados desta seção e aqueles apresentados na [Seção 4.2.2](#), observa-se que tanto o passo de tensão quanto o intervalo temporal influenciam a resposta elétrica das redes de nanofios. Embora esses parâmetros atuem de maneiras distintas, ambos modificam o tempo disponível para a evolução dos processos internos do dispositivo durante a aquisição dos dados. Esses resultados reforçam a existência de mecanismos com escalas temporais comparáveis ao tempo experimental, evidenciando a natureza dinâmica da histerese observada.

4.2.4 Influência do número de ciclos

As curvas corrente-tensão obtidas para os dispositivos de fio único ao longo de 10 ciclos voltamétricos consecutivos estão apresentadas na [Figura 27](#). Observa-se que as curvas permanecem praticamente sobrepostas durante toda a sequência de medidas, evidenciando um comportamento essencialmente ôhmico, diferentemente das redes. De forma consistente, as variações no intervalo temporal e do passo de tensão produziram gráficos similares e seriam redundantes se exibidos aqui. Além disso, vê-se também que o revestimento de fotorresiste tende a aumentar a corrente no dispositivo, um resultado compatível com o que se observa para as redes.

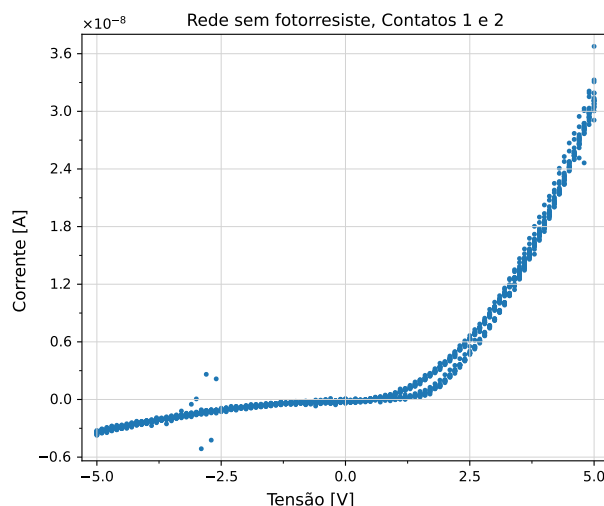
As redes, por outro lado, apresentam um comportamento que demonstra uma evolução ao longo de 10 ciclos consecutivos. Os resultados obtidos para a rede sem revestimento estão apresentados na [Figura 28](#), onde é possível observar que as curvas

Figura 27 – Curvas corrente-tensão obtidas ao longo de 10 ciclos voltamétricos para dispositivos do tipo fio único sem fotorresiste (azul) e com fotorresiste (vermelho).



sucessivas não permanecem perfeitamente sobrepostas, embora as modificações entre ciclos sejam relativamente pequenas.

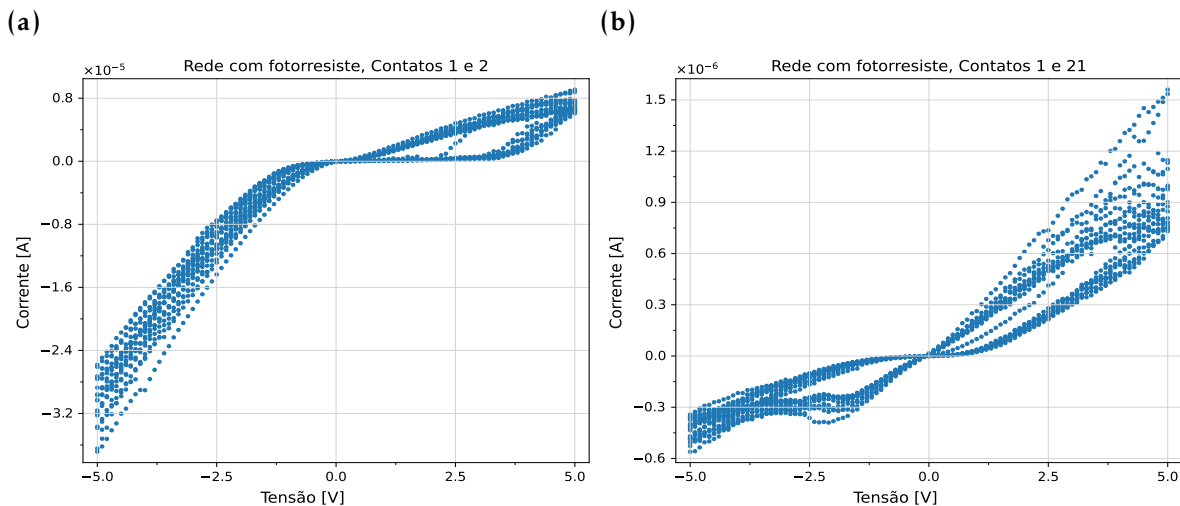
Figura 28 – Evolução das curvas corrente-tensão do dispositivo do tipo rede sem fotorresiste, medidas entre os contatos 1 e 2 durante 10 ciclos voltamétricos consecutivos com intervalo de 0.1 s e passo na tensão 0.1 V.



Os resultados apresentados na [Figura 29](#) evidenciam uma evolução progressiva das curvas corrente-tensão ao longo dos sucessivos ciclos voltamétricos. Em ambos os pares de contatos, observa-se que os ciclos não permanecem sobrepostos, indicando que o estado elétrico do dispositivo é modificado pela excitação repetida. Esse comportamento é particularmente evidente para o par de contatos mais distantes, apresentado na [Figura 29\(b\)](#), onde são observadas alterações significativas tanto na forma da histerese quanto nos valores de corrente ao longo da sequência de medidas.

De forma geral, as modificações entre ciclos sucessivos tendem a se tornar me-

Figura 29 – Evolução das curvas corrente-tensão do dispositivo do tipo rede com fotorresiste durante 10 ciclos voltamétricos consecutivos. Em (a), a medida foi realizada entre os contatos 1 e 2, separados por uma menor distância, enquanto em (b), a medida foi realizada entre os contatos 1 e 21, separados por uma maior distância.



nores ao longo da sequência experimental, sugerindo uma aproximação gradual a um estado de resposta mais reprodutível, apesar de o número de ciclos explorados não permitir concluir que o dispositivo se estabiliza. Ainda assim, os resultados mostram que a resposta elétrica depende do histórico de excitação previamente aplicado ao dispositivo e que variar o número de ciclos de excitação é um fator chave para acessar o estado característico de cada dispositivo.

4.2.5 *Influência da tensão máxima*

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos a partir da variação da tensão máxima do ciclo voltamétrico. Para o dispositivo do tipo fio único revestido com fotorresiste, apresentado na [Figura 30](#), obtém-se extensões da resposta linear para maiores tensões, algo consistente com o comportamento ôhmico nessa faixa de tensões já observado nesse dispositivo. Apenas para tensões próximas a -20 V nota-se um discreto afastamento entre os ramos do ciclo voltamétrico, o que pode indicar o surgimento de processos não observados em tensões menores. Para esclarecer esse processo, é interessante aplicar tensões maiores para esse dispositivo, algo que pode ser realizado em trabalhos futuros.

Por outro lado, para o dispositivo sem revestimento apresentado na [Figura 31](#), obtém-se que o aumento da tensão máxima resulta não apenas em maiores valores de corrente, mas também em um aumento da área da histerese. Esse comportamento indica que a resposta do dispositivo não depende apenas da tensão instantaneamente aplicada, mas também da intensidade da excitação elétrica à qual ele foi submetido anteriormente.

Figura 30 – Curvas corrente-tensão do dispositivo do tipo fio único com fotorresiste para diferentes tensões máximas do ciclo voltamétrico aplicado.

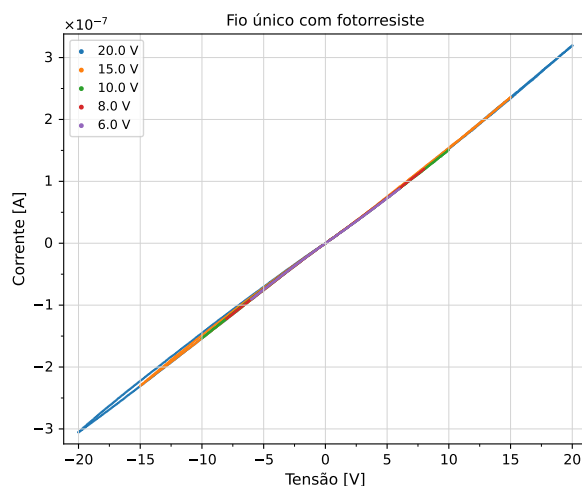
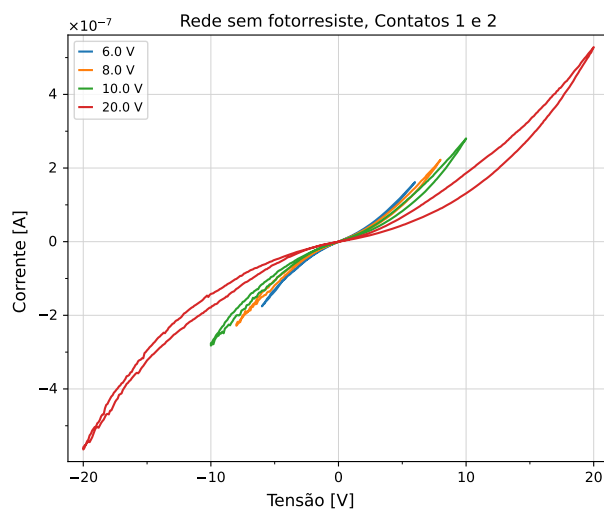


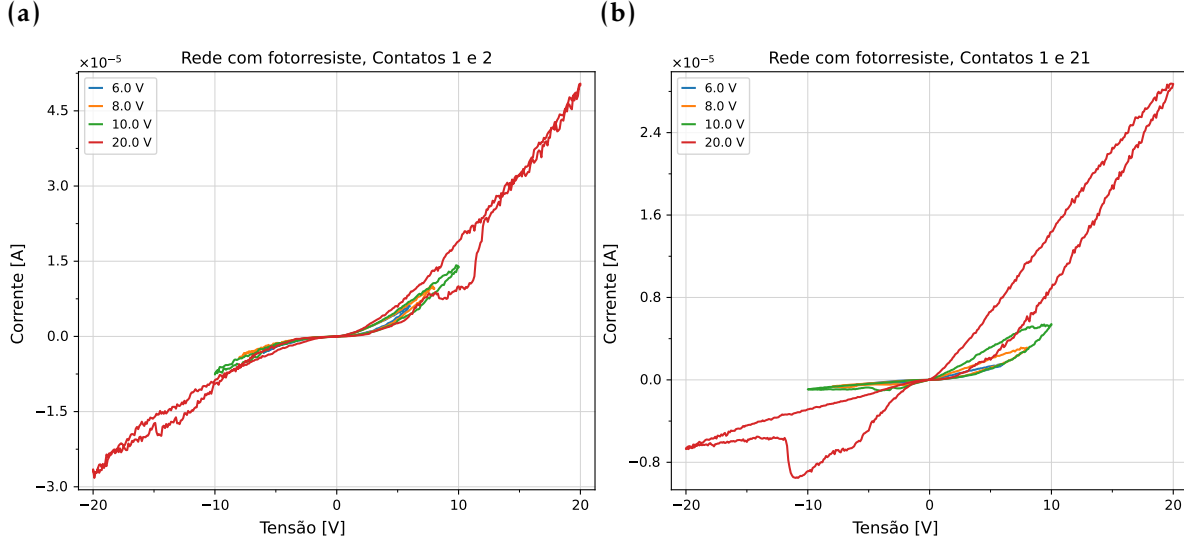
Figura 31 – Curvas corrente-tensão do dispositivo do tipo rede sem fotorresiste, medidas entre os contatos 1 e 2, para diferentes tensões máximas do ciclo voltamétrico aplicado.



No que se refere aos gráficos da [Figura 32](#), pode-se notar um comportamento similar ao anteriormente descrito, em que a corrente máxima e a histerese tendem a aumentar. Entretanto, nesses dispositivos parece haver regiões de saturação da histerese nas partes mais próximas aos extremos das curvas para a tensão mais alta, sugerindo a aproximação de um limite para os mecanismos responsáveis pela resposta observada na presença do revestimento.

De forma geral, os resultados apresentados nesta seção mostram que os dispositivos baseados em redes de nanofios possuem comportamento elétrico significativamente mais complexo do que os dispositivos de fio único. Enquanto estes exibem resposta ôhmica e pouco dependente das condições de medição, as redes apresentam histerese, dependência temporal, influência do histórico de polarização e sensibilidade à

Figura 32 – Curvas corrente-tensão do dispositivo do tipo rede com fotorresiste obtidas para diferentes valores de tensão máxima do ciclo voltamétrico aplicado. Em (a), a medida foi realizada entre os contatos 1 e 2, separados por uma menor distância, enquanto em (b), a medida foi realizada entre os contatos 1 e 21, separados por uma maior distância.



geometria dos contatos. Em conjunto, esses resultados indicam que os fenômenos observados emergem da estrutura em rede e das interações entre os nanofios, características fundamentais para a obtenção de comportamento memristivo.

4.2.6 Pulsos de Tensão

A [Figura 33](#) mostra os resultados obtidos para a corrente em função do tempo, para os dispositivos com e sem revestimento, adquirida sob a forma de ciclos voltamétricos antes e depois dos pulsos de tensão descritos na [Figura 17\(b\)](#).

Inicialmente, observa-se que, a corrente não acompanha o comportamento da tensão, conforme é de se esperar devido à não-linearidade observada para os dispositivos. Mais especificamente, como os ciclos de leitura são realizados sob a mesma tensão máxima ($V_{\text{máx}} = 2V$) antes e depois de cada pulso, qualquer diferença na corrente medida entre esses dois momentos reflete uma mudança no próprio estado interno do dispositivo, e não na excitação instantaneamente aplicada — sugerindo que a relação em (11) ($V(t) = M(q)I(t)$) é satisfeita.

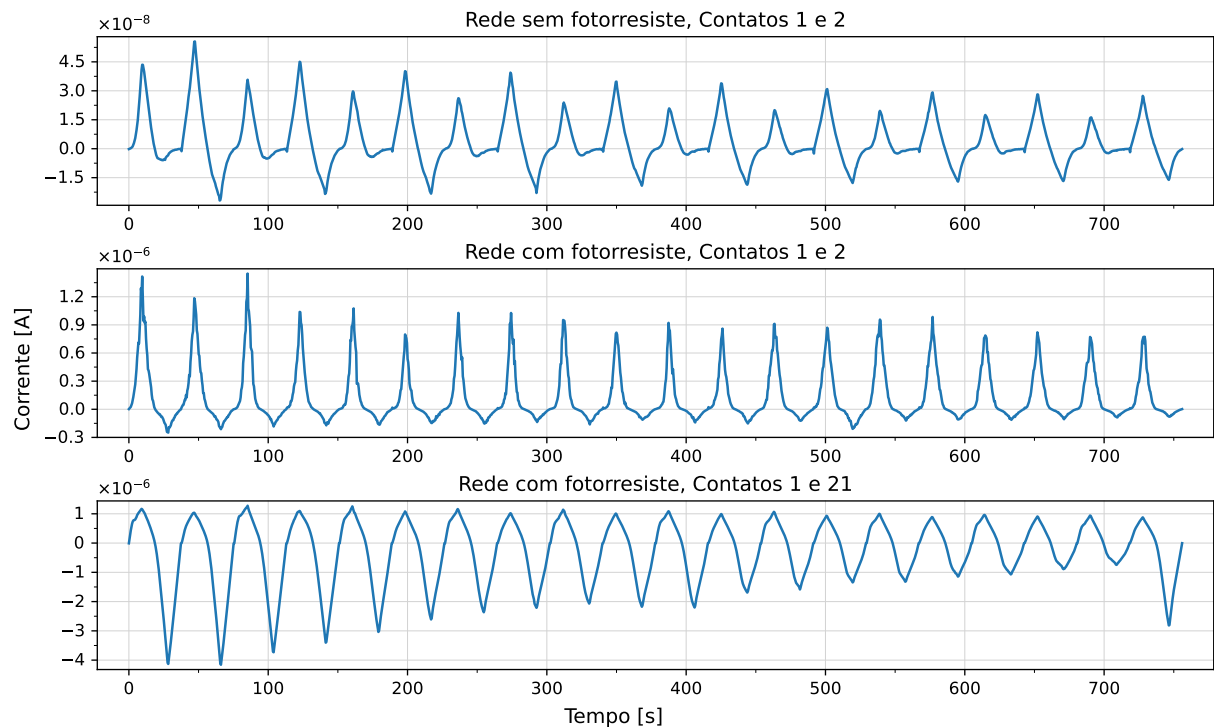
Para o dispositivo do tipo rede sem fotorresiste, a corrente máxima é maior depois do pulso de tensão, enquanto para os dispositivos do tipo rede com fotorresiste observa-se o comportamento oposto, com redução da corrente máxima depois da aplicação dos pulsos. Essa inversão de comportamento sugere que a presença do revestimento não apenas modula a magnitude da resposta, mas também o sentido da influência exercida pela excitação pulsada, possivelmente associada às diferentes condições de transporte superficial.

Ainda na rede com fotorresiste, observa-se que a magnitude e a simetria da resposta varia entre os pares de contato analisados (1 e 2, 1 e 21), reforçando que a sensibilidade ao caminho de percolação acessado, já discutida anteriormente, também se manifesta sob excitação pulsada.

De forma geral, esse conjunto de resultados sugere que a excitação elétrica altera o estado dos dispositivos, evidenciando que um determinado estado do dispositivo depende do histórico, isto é, de como o dispositivo foi previamente polarizado. Vê-se também que essa dependência varia com as características do dispositivo, dado que o revestimento altera o comportamento.

Comparando por todo o intervalo de tempo, nota-se que as diferenças entre as respostas obtidas antes e depois da aplicação dos pulsos tendem a diminuir ao longo da sequência experimental. Esse comportamento sugere aproximação progressiva de um regime no qual a perturbação introduzida pelo pulso de tensão exerce um efeito cada vez menor sobre o estado de equilíbrio do dispositivo, em concordância com as observações realizadas nas medidas de múltiplos ciclos voltamétricos e com as regiões de saturação observadas para tensões máximas mais elevadas.

Figura 33 – Corrente em função do tempo para as medidas realizadas com pulsos de tensão na rede sem fotorresiste (contatos 1 e 2) e nas redes com fotorresiste (contatos 1 e 2 e contatos 1 e 21). Os gráficos apresentam apenas os valores de corrente obtidos nos ciclos de leitura com $V_{máx} = 2V$ realizados antes e depois de cada pulso de tensão de 20V.



5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi possível realizar a construção de dispositivos distintos baseados em nanofios semicondutores de SnO_2 , sintetizados através do método Vapor-Líquido-Sólido. A construção dos dispositivos, que por si caracteriza um desafio experimental, foi realizada considerando-se duas geometrias de construção: em um deles, foi utilizado um único fio de dimensões maiores e, em outro, uma camada constituída por uma rede de nanofios. Em ambos os tipos, foram realizados contatos metálicos de índio (In) e produzidas variações com e sem revestimento polimérico. Essa variável foi introduzida com a intenção de analisar-se a dependência do dispositivo com as condições ambientais.

A caracterização estrutural e morfológica das nanoestruturas, por meio de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, confirmou a obtenção de SnO_2 cristalino com estrutura tetragonal do tipo rutila, organizado em uma rede densa e percolativa de nanofios. Adicionalmente, a medida de resistividade em função da temperatura confirmou o comportamento esperado para um semicondutor, associado à presença de defeitos intrínsecos do material, como vacâncias de oxigênio, resultados que validam o processo de síntese empregado.

Em conjunto, as caracterizações elétricas apontam para a conclusão de que a não linearidade e a histerese verificadas, características de dispositivos memristivos, não são propriedades do material isoladamente, mas emergem da forma como o dispositivo é construído. Os dispositivos de fio único exibiram comportamento essencialmente ôhmico e pouco sensível às condições de medida, ao passo que os dispositivos do tipo rede apresentaram resposta fortemente não linear, dependente tanto da estrutura em rede quanto do par de contatos metálicos utilizado, dentro da faixa de tensões analisadas e do tipo de metal utilizado para o contato. Além disso, verificou-se que o revestimento polimérico modifica significativamente a resposta elétrica das redes, de modo geral aumentando os valores de corrente observados, aumentando a histerese e tornando a resposta mais sensível à escolha dos contatos, o que sugere que os processos de transporte relevantes nesses dispositivos estão associados a fenômenos superficiais.

Ademais, os resultados evidenciam que a resposta elétrica das redes de nanofios não depende exclusivamente da tensão instantaneamente aplicada, diferentemente de resistores ôhmicos, havendo contribuição de parâmetros intrínsecos ao processo de medida: o intervalo temporal, o passo de tensão, a tensão máxima e o número de ciclos.

Resultados esses que indicam que o estado elétrico do dispositivo evolui ao longo de seu acesso e é afetado pelas excitações previamente experimentadas, um comportamento característico de dispositivos que atuam como memórias resistivas.

As medidas realizadas com pulsos de tensão reforçam essa conclusão: observou-se que a corrente medida nos ciclos de leitura é alterada pela aplicação do pulso, e que essa alteração ocorre em sentidos opostos para os dispositivos com e sem revestimento, evidenciando que as características de construção do dispositivo modulam não apenas a magnitude, mas também a natureza da resposta à excitação. Notou-se ainda uma tendência de redução das diferenças entre as respostas obtidas antes e depois dos pulsos ao longo da sequência experimental, sugerindo uma aproximação gradual a um regime de resposta mais estável, em concordância com o observado nas medidas de múltiplos ciclos voltamétricos.

Apesar de esses dispositivos não constituírem memristores ideais — uma vez que o estado do dispositivo não retorna à mesma condição ao final de cada ciclo voltamétrico, o que se manifesta na ausência de sobreposição entre ciclos sucessivos - pôde-se verificar a dependência do histórico do sistema, manifestada experimentalmente por meio da histerese observada nas curvas corrente-tensão. Para um mesmo valor de tensão aplicada, a corrente medida depende do caminho percorrido durante o ciclo voltamétrico, indicando que o dispositivo pode apresentar diferentes estados de condução sob uma mesma condição externa. Dessa forma, os resultados obtidos são consistentes com a presença de mecanismos de memória, característica fundamental de dispositivos memristivos, verificados nos dispositivos baseados em nanofios semicondutores de dióxido de estanho.

Por fim, o presente trabalho teve caráter predominantemente qualitativo, voltado à identificação e caracterização dos fenômenos associados ao comportamento memristivo das redes de nanofios de SnO_2 . Como extensão, propõe-se uma abordagem mais quantitativa, que poderia incluir a proposição de modelos para a memristância $M(q)$ e para a dinâmica de redistribuição de vacâncias de oxigênio na região da barreira Schottky, bem como a extração de grandezas características — como tempos de relaxação — a partir dos dados experimentais. Tal abordagem permitiria associar de forma mais direta as escalas temporais e os comportamentos observados a mecanismos físicos específicos, consolidando uma descrição quantitativa dos processos discutidos neste trabalho.

Referências Bibliográficas

- 1 CHUA, L. Memristor - The Missing Circuit Element. *IEEE Trans*, v. 18, p. 507–519, 1971.
- 2 STRUKOV, D. B. et al. The Missing Memristor Found. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 453, n. 7191, p. 80–83, 2008.
- 3 CHUA, L. If It's Pinched It's a Memristor. *Handbook of Memristor Networks*, Springer, p. 15–88, 2019.
- 4 PISSARDINI, R. de S. Memcomputação: Características e Aplicações em Computação Paralela. *Relatório de curso MAC5742 – Introdução à Computação Paralela, Instituto de Matemática e Estatística, Universidade de São Paulo*, 2015. Disponível online.
- 5 ZIDAN, M. A.; STRACHAN, J. P.; LU, W. D. The Future of Electronics Based on Memristive Systems. *Nature Electronics*, v. 1, n. 1, p. 22–29, 2018. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/s41928-017-0006-8>>.
- 6 YANG, J. J.; STRUKOV, D. B.; STEWART, D. R. Memristive Devices for Computing. *Nature Nanotechnology*, Nature Publishing Group UK London, v. 8, n. 1, p. 13–24, 2013.
- 7 MOISÉS, L. A. *Desenvolvimento e Estudo de Memristores Baseados em Redes de Nanofios de SnO₂*. 96 p. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2024.
- 8 MOHAMMAD, B. et al. State of the art of metal oxide memristor devices. *Nanotechnology Reviews*, v. 5, n. 3, jan. 2016. ISSN 2191-9097, 2191-9089. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/ntrev-2015-0029/html>>.
- 9 SHARME, R. K. et al. Thin Conducting Films: Preparation Methods, Optical and Electrical Properties, and Emerging Trends, Challenges, and Opportunities. *Materials*, v. 17, n. 18, p. 4559, 2024.
- 10 MILANO, G. et al. Recent Developments and Perspectives for Memristive Devices Based on Metal Oxide Nanowires. *Advanced Electronic Materials*, v. 5, n. 9, p. 1800909, set. 2019. ISSN 2199-160X, 2199-160X. Disponível em: <<https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aelm.201800909>>.
- 11 COSTA, I. M. et al. Metal to Insulator Transition in Sb Doped SnO₂ Monocrystalline Nanowires Thin Films. *Journal of Applied Physics*, v. 120, n. 22, p. 225109, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4971870>>.
- 12 MINAMI, T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor Science and Technology*, v. 20, n. 4, p. S35–S44, abr. 2005. ISSN 0268-1242, 1361-6641. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0>

[268-1242/20/4/004>](#).

13 BORATTO, M. H. et al. Memristive Behavior of the $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ Interface Deposited by Sol-Gel. *Applied Surface Science*, v. 410, p. 278–281, 2017.

14 DASTGEER, G. et al. Flexible Memory Device Composed of Metal-Oxide and Two-Dimensional Material ($\text{SnO}_2/\text{WRe}_2$) Exhibiting Stable Resistive Switching. *Materials*, v. 14, n. 24, p. 7535, 2021.

15 MEI, F. et al. Influence of Frenkel Defects on Endurance Behavior in $\text{SnO}_2:\text{Cu}$ Memristors. *Journal of Applied Physics*, v. 125, n. 7, p. 075104, 2019.

16 CHUA, L.; SIRAKOULIS, G. C.; ADAMATZKY, A. *Handbook of Memristor Networks*. [S.l.]: Springer Nature, 2019.

17 TOUR, J. M.; HE, T. The Fourth Element. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 453, n. 7191, p. 42–43, 2008.

18 BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The Surface and Materials Science of Tin Oxide. *Progress in Surface Science*, v. 79, n. 2–4, p. 47–154, 2005. ISSN 00796816. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S007968160500050X>.

19 OLIVEIRA, A. Menezes de et al. *Photocatalytic Properties of SnO_2* . 2022. Encyclopedia. Acesso em: 22 maio 2026. Disponível em: <https://encyclopedia.pub/entry/22452>.

20 REZENDE, S. M. *Materiais e Dispositivos Semicondutores*. [S.l.]: Segunda edição, Edição livraria da física, 2004.

21 GOUVEIA, R. C. *Nanofios de germânio: síntese, caracterização estrutural, propriedades elétricas e aplicações*. phdthesis — Universidade Federal de São Carlos, ago 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/20.500.14289/8133>.

22 KITTEL, C. Introdução à Física do Estado Sólido, 5ª edição. Editora Guanabara Dois, 1978.

23 STREETMAN, B. G.; BANERJEE, S. et al. *Solid state electronic devices*. [S.l.]: Prentice hall New Jersey, 2000. v. 4.

24 HAYNES, W. M. *Handbook of Chemistry and Physics*. [S.l.]: CRC press, 2016.

25 MELZI, A. L. R. *Um Estudo sobre a Resistência Elétrica em Redes de Nanofios Semicondutores*. 62 p. Tese (Tese de Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2016.

26 WAGNER, R. S.; ELLIS, W. C. Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth. *Applied Physics Letters*, v. 4, n. 5, p. 89–90, 1964.

27 PAIVA, M. P. *Estudo de sensores de componentes orgânicos voláteis (VOCs) à base de nanofios de óxidos metálicos decorados com nanopartículas metálicas*. 2024. Disponível em: <https://hdl.handle.net/11449/257576>.

- 28 ARANTES, A. d. N. *A study of SnO₂ nanowires FET devices, ambipolarity effect induced by UV Light exposure and their use as UV sensors*. Tese (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, mar. 2021. Disponível em: <https://bdtd.ibict.br/vufind/Record/SCAR_9c73ee8cc9852a00d47839643d79b162>.
- 29 AMORIM, C. A. *Propriedades de Transporte em Óxidos Condutores Transparentes (TCOs): In₂O₃, SnO₂ e SnO₂:F*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Fevereiro 2014. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/items/fd4df496-653a-4d96-813b-5fbd9a35e82c>>.
- 30 CALESTANI, D. et al. Nucleation and growth of SnO₂ nanowires. *Journal of Crystal Growth*, v. 275, n. 1-2, p. e2083–e2087, fev. 2005. ISSN 00220248. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024804017853>>.
- 31 WELTON, J.; MCCARTHY, G. *ICDD Grant-in-Aid*. Fargo, North Dakota, USA: [s.n.], 1988. International Centre for Diffraction Data (ICDD).