

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

Bruno Trefilio Magalhães

**Análise de fotocondução e efeito de
memória resistiva em filmes finos de
ZnO dopados com sódio**

Bruno Trefilio Magalhães

**Análise de fotocondução e efeito de
memória resistiva em filmes finos de
ZnO dopados com sódio**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica do Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Área de concentração: Sistemas Elétricos e Eletrônicos: Fotônica

Orientador: Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy

São Carlos - SP

2025



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Bruno Trefilio Magalhães, realizada em 04/06/2025.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy (UFSCar)

Prof. Dr. Luís Alberto Mijam Barêa (UFSCar)

Profa. Dra. Suelen de Castro (UNIFEI)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica.

*Dedicado a todos aqueles que, apesar de tudo, persistem.
É o barulho dos nossos sonhos que mantém este mundo acordado.*

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcio Peron, por todo o aprendizado que tive durante a realização deste trabalho, incluindo as aulas do Fabuloso Curso de Semicondutores.

Aos professores do Departamento de Engenharia Elétrica (DEE-UFSCar) e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica (PPGEE), Prof. Dr. Luis Barêa, Prof. Dr. Giuseppe Cirino, Prof. Dr. Carlos A. De Francisco e Prof. Dr. Helder Galeti, por todos os ensinamentos e por me motivar a seguir nesta jornada.

Aos colegas do Grupo de Óxidos Semicondutores (GOx), por terem acompanhado todo o andamento deste trabalho, contribuindo direta e indiretamente. Agradeço ainda os colegas de graduação e pós-graduação, Rodrigo e Marcus Vinicius, por toda a ajuda.

Aos meus familiares, que me fizeram chegar até este momento, e à Semele por ser minha companheira, sempre me apoiando e incentivando a continuar e a melhorar sempre. Também agradeço ao meu sócio Sérgio por acompanhar toda esta trajetória do mestrado.

Aos técnicos de laboratório da Oficina Mecânica do Departamento de Física (UFSCar-DF), que trouxeram vida ao projeto da câmara de vácuo.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Aos professores membros da banca examinadora por aceitarem colaborar com este trabalho.

*"A ordem traz luz à memória."
(Marcus Tullius Cicero)*

Resumo

Com o uso de recursos computacionais em crescimento, a busca contínua por materiais que causem avanços em dispositivos eletrônicos e na computação em geral é necessária, seja em termos de desempenho computacional ou energético. Em especial, o óxido de zinco (ZnO) apresenta propriedades favoráveis para aplicações tanto em fotônica quanto para o desenvolvimento de *memristores*. A investigação das características de funcionamento e desempenho de materiais com propriedades *memristivas* pode aperfeiçoar a forma com que armazenamos informações bem como novas arquiteturas computacionais podem se estabelecer, como a computação neuromórfica. Neste trabalho são investigadas as características de fotocondução e do efeito *memristivo* sob influência de luz ultravioleta e de atmosferas diferentes em filme fino de ZnO dopado com sódio (ZnO:Na). A fotocondutividade do filme foi avaliada em algumas atmosferas - argônio, ar sintético, atmosfera livre, nitrogênio, oxigênio, gás carbônico e vácuo - bem como o papel de diferentes estímulos luminosos na fotocondução. Na ausência de oxigênio o fenômeno de persistência de fotocondutividade (*Persistent Photoconductivity - PPC*) é observado mais intensamente em vácuo e gás carbônico, com meia-vida superiores a uma hora. A presença de oxigênio se mostra destrutiva para a condutividade do filme, prejudicando a retenção de memória de longa duração (*Long Term Memory - LTM*). Para a análise do efeito *memristivo* foram realizadas varreduras de tensão *versus* corrente (curvas I-V) na amostra em atmosferas secas (ar sintético e gás carbônico) e à atmosfera livre. A iluminação potencializa o efeito memristivo, constatado pelas maiores áreas internas sob exposição luminosa de $219\mu\text{W}$ em ar sintético, $147\mu\text{W}$ em atmosfera livre e $17\mu\text{W}$ em gás carbônico, comparados às áreas iniciais da ordem de $0,1\mu\text{W}$. As características memristivas do filme não são significativamente alteradas pela iluminação mas pela atmosfera, reforçando que a memristância é um efeito de superfície.

Palavras-chave: Fotocondutividade. Óxido de Zinco. Memristor.

Abstract

With the increasing use of computational resources in everyday life, the continuous search for materials that can lead to advances in electronic devices and computing in general is necessary, whether in terms of computational or energy efficiency. In particular, zinc oxide (ZnO) presents favorable properties for applications in both photonics and the development of *memristors*. The investigation of the operating and performance characteristics of materials with *memristive* properties can improve the way we store information, and new computational architectures can be established, such as neuromorphic computing. In this work, the photoconduction characteristics and the *memristive* effect under the influence of ultraviolet light and different atmospheres on a thin film of ZnO doped with sodium ($ZnO : Na$) are investigated. The photoconductivity of the film was evaluated in several atmospheres - argon, synthetic air, free atmosphere, nitrogen, oxygen, carbon dioxide and vacuum - as well as the role of different light stimuli in photoconduction. In the absence of oxygen, the persistence of photoconductivity (PPC) phenomenon is observed more intensely in vacuum and carbon dioxide, with half-lives longer than one hour. The presence of oxygen is destructive to the conductivity of the film, impairing the retention of long-term memory (LTM). For the *memristive* effect, voltage versus current scans (I-V scans) were performed on the sample immersed in dry atmospheres (synthetic air and carbon dioxide) and in a free atmosphere. Lighting enhances the memristive effect, as seen in the larger internal areas when illuminated: $219\mu A$ in synthetic air, $147\mu A$ in a free atmosphere and $17\mu A$ in carbon dioxide, compared to initial areas of around $0.1\mu A$. The memristive characteristics of the film are not altered by lighting but by the atmosphere, reinforcing that memristance is a surface effect.

Keywords: Photoconductivity. Zinc Oxide. Memristor.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Diagrama de bandas de energia simplificado de um semiconductor típico.	24
Figura 2 – Espectro eletromagnético e <i>bandgaps</i> de alguns materiais utilizados em fotônica.	24
Figura 3 – Exemplo de <i>band-bending</i> do <i>ZnO</i> puro em vácuo (A) e em contato com atmosfera oxidante (B).	25
Figura 4 – (A) Representação de transição banda-a-banda por fotogeração. (B) Representação de níveis intermediários no <i>bandgap</i>	26
Figura 5 – Exemplo de um perfil de fotocondução.	27
Figura 6 – Exemplo de funcionamento de um memristor. (A) Estado de menor condutividade. (B) Estado de maior condutividade. (C) Localização na curva I-V dos estados R_{ON} e R_{OFF}	28
Figura 7 – Tipos de resposta de memristores em varreduras cíclicas.	29
Figura 8 – Exemplo de topologia vertical utilizada em estudos de memristores de <i>ZnO</i>	30
Figura 9 – Representação da arquitetura de Von Neumann.	31
Figura 10 – Exemplo de circuitos com e sem memória.	32
Figura 11 – Exemplo de circuitos com e sem memória.	33
Figura 12 – Fotografia da amostra de <i>ZnO:Na</i> com contatos <i>Ag-Ag</i>	36
Figura 13 – Representação da topologia planar da amostra de <i>ZnO:Na</i>	36
Figura 14 – Diagrama do arranjo experimental com o <i>source-meter</i> e amostra conectados para as medidas de histerese e fotocondução.	37
Figura 15 – Interface do instrumento virtual utilizado no ambiente LabVIEW.	38
Figura 16 – Sinal do tipo escada aplicado às amostras para obtenção das curvas de histerese.	38
Figura 17 – Câmara de vácuo desenvolvida durante o trabalho.	39
Figura 18 – Vista frontal da câmara, exibindo a janela ótica centralizada na tampa.	40

Figura 19 – Placa de circuito impresso para fixação das amostras e acessórios dentro da câmara.	40
Figura 20 – Mesa ótica e instrumentos utilizados durante os experimentos com a câmara de vácuo.	41
Figura 21 – Configuração do sistema de vácuo e atmosferas.	41
Figura 22 – Valores de corrente de escuro I_D em diferentes atmosferas.	44
Figura 23 – Diagrama de bandas simplificado da amostra quando imersa em vácuo (A) e em atmosfera oxidante (B).	45
Figura 24 – Valores de corrente fotoestimulada e de escuro para as diferentes atmosferas estudadas.	47
Figura 25 – Valores de corrente fotoestimulada e de escuro para as diferentes atmosferas estudadas.	48
Figura 26 – Corrente fotoestimulada para as diferentes atmosferas.	49
Figura 27 – Fotorrespostas em função do tempo.	50
Figura 28 – Exemplo de ajuste exponencial.	51
Figura 29 – Comparativo entre as constantes de tempo de recuperação em segundos.	52
Figura 30 – Fotorresposta remanescente para atmosfera de ar sintético.	53
Figura 31 – Fotorresposta remanescente para atmosfera de vácuo.	53
Figura 32 – Fotorresposta remanescente para atmosfera de oxigênio.	54
Figura 33 – Fotorresposta remanescente para atmosfera de nitrogênio.	54
Figura 34 – Fotorresposta remanescente para atmosfera de gás carbônico.	54
Figura 35 – Fotorresposta remanescente para atmosfera livre.	54
Figura 36 – Fotorresposta remanescente para atmosfera de argônio.	54
Figura 37 – Comparativo entre as fotorrespostas remanescentes estudadas.	55
Figura 38 – Corrente fotoestimulada medida durante 1h após cessar a iluminação.	56
Figura 39 – Sequência de 10 pulsos aplicados à amostra.	57
Figura 40 – Comparativo entre as fotorrespostas estudadas. (A) Resposta ao estímulo contínuo. (B) Resposta ao estímulo pulsado.	58
Figura 41 – Exemplo de respostas ao estímulo STM e LTM.	58
Figura 42 – Correntes fotoestimuladas por estímulo contínuo e pulsado em atmosfera de nitrogênio.	59
Figura 43 – Correntes fotoestimuladas em oxigênio.	60
Figura 44 – Correntes fotoestimuladas em argônio.	60
Figura 45 – Correntes fotoestimuladas em vácuo.	60
Figura 46 – Correntes fotoestimuladas em gás carbônico.	60
Figura 47 – Correntes fotoestimuladas em atmosfera livre.	61
Figura 48 – Correntes fotoestimuladas em ar sintético	61
Figura 49 – Comparativo entre as correntes fotoestimuladas contínua (acima) e pulsada (abaixo) normalizadas	62

Figura 50 – Representação do procedimento experimental com o estímulo luminoso.	66
Figura 51 – 10 ^a curva de histerese em atmosfera livre.	66
Figura 52 – 20 ^a curva de histerese em atmosfera livre.	66
Figura 53 – 21 ^a curva de histerese em atmosfera livre.	67
Figura 54 – 30 ^a curva de histerese em atmosfera livre.	67
Figura 55 – 40 ^a curva de histerese em atmosfera livre.	68
Figura 56 – 60 ^a curva de histerese em atmosfera livre.	68
Figura 57 – 10 ^a curva de histerese em ar sintético.	68
Figura 58 – 11 ^a curva de histerese em ar sintético.	68
Figura 59 – 20 ^a curva de histerese em ar sintético.	69
Figura 60 – 21 ^a curva de histerese em ar sintético.	69
Figura 61 – 30 ^a curva de histerese em ar sintético.	69
Figura 62 – 31 ^a curva de histerese em ar sintético.	69
Figura 63 – 40 ^a curva de histerese em ar sintético.	70
Figura 64 – 60 ^a curva de histerese em ar sintético.	70
Figura 65 – 10 ^a curva de histerese em gás carbônico.	71
Figura 66 – 11 ^a curva de histerese em gás carbônico.	71
Figura 67 – 20 ^a curva de histerese em gás carbônico.	71
Figura 68 – 21 ^a curva de histerese em gás carbônico.	71
Figura 69 – 30 ^a curva de histerese em gás carbônico.	72
Figura 70 – 31 ^a curva de histerese em gás carbônico.	72
Figura 71 – 40 ^a curva de histerese em gás carbônico.	72
Figura 72 – 60 ^a curva de histerese em gás carbônico.	72

Lista de tabelas

Tabela 1 – Valores de corrente de escuro I_D , fotorresposta, máxima corrente fotoestimulada $I_{máx}$ e de incerteza da fotorresposta.	48
Tabela 2 – Valores para a aproximação exponencial referente à recuperação da fotocorrente em diversas atmosferas.	52
Tabela 3 – Tempos de recuperação para a fotorresposta atingir valores padronizados.	55
Tabela 4 – Tempos de recuperação para a corrente fotoestimulada por estímulo contínuo atingir valores padronizados.	62
Tabela 5 – Tempos de recuperação para a corrente fotoestimulada por estímulo pulsado atingir valores padronizados.	62
Tabela 6 – Valores de máxima corrente fotoestimulada, tempo de meia vida e corrente medida após 1h de experimento para os diferentes estímulos e atmosferas.	63
Tabela 7 – Resumo dos valores de RR para cada atmosfera em função do ciclo de varredura I-V.	73
Tabela 8 – Resumo do sentido e dos tipos de curva de histerese observados durante as 60 varreduras I-V para cada atmosfera.	74

Sumário

1	INTRODUÇÃO	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	Semicondutores	23
2.2	Óxido de zinco - <i>ZnO</i>	24
2.3	Fotodetectores e Fotocondução	26
2.4	Efeito <i>memristivo</i>	28
2.5	Memristor de <i>ZnO</i>	29
2.6	Computadores	30
2.6.1	Computação de Von-Neumann	31
2.6.2	Memória	32
2.6.3	Computação neuromórfica	32
3	METODOLOGIA	35
3.1	Amostra	35
3.2	Instrumentação e aquisição de dados	36
3.2.1	Source-Meter Unit	36
3.2.2	Curvas de Histerese: Instrumento Virtual - LabView	36
3.2.3	Fotocondução: Quick-IV	38
3.3	Câmara de Vácuo	38
4	ANÁLISE DE FOTOCONDUCAO	43
4.1	Atmosfera e Resistividade	43
4.2	Corrente Fotoestimulada e Fotorresposta	47
4.3	Análise dinâmica de resposta e recuperação	50
4.3.1	Aproximação exponencial	50
4.3.2	Fotorresposta normalizada	53

4.4	Fotocondutividade persistente	56
4.5	Aprendizado fotoassistido	57
5	MEMÓRIA RESISITIVA	65
5.1	Efeito <i>memristivo</i> em diferentes atmosferas	66
5.1.1	Atmosfera Livre	66
5.1.2	Ar Sintético	68
5.1.3	Gás Carbônico	70
5.2	Comparativo	73
	Conclusões	75
	REFERÊNCIAS	77

Capítulo 1

Introdução

Com a tecnologia atual e a dependência de recursos computacionais cotidianamente, cresce a busca por materiais de interesse em aplicações como memórias não voláteis para armazenamento de informação, em especial aqueles de menor consumo energético e custo de fabricação. Neste campo se destacam os óxidos semicondutores como o óxido de zinco (ZnO), apresentado como um material promissor na indústria de semicondutores e fônica por conta de suas características elétricas e ópticas.

O ZnO é um material de grande disponibilidade, baixo custo, e pode ser crescido em temperaturas mais baixas quando comparado a outros óxidos semicondutores (MADHUP; SUBEDI; UCZKOU, 2010), possibilitando seu uso em substratos de baixo custo como o vidro e também o uso de processos de sintetização como a *spray*-pirólise. O ZnO possui *bandgap* direto e largo (aproximadamente de 3,37 eV), que o torna especialmente útil em aplicações fônicas no espectro da radiação ultravioleta (UV).

Alguns efeitos de superfície como a fotocondução (HEILAND, 1961) e a interação com a atmosfera (SILVA, 2023; RAMIREZ, 2021; BOTT; JONES; MANN, 1984; SHA et al., 2022), incluído também a persistência da fotocondutividade - PPC, do inglês *persistent photoconductivity* (BHATT et al., 2019) - são fenômenos que apresentam aplicabilidade em dispositivos de armazenamento de memória de curto e longo prazo (POOLE; JOKELA; MCCLUSKEY, 2017; KUMAR et al., 2024; DIXIT et al., 2020). Além disso, tais fenômenos podem estar relacionados com o efeito de memória resistiva (YANG et al., 2008), ou simplesmente *efeito memristivo*.

O efeito memristivo tem potencial em aplicações computacionais como computação neuromórfica e memórias não-voláteis (BERDAN et al., 2016), redes neurais artificiais e inteligência artificial (DIAS; BUTZEN, 2021), dentre outros dispositivos e sistemas eletrônicos (MLADENOV, 2023), assuntos que estão a cada dia mais presentes no cotidiano.

Em particular, os memristores tem o potencial de transformar o mercado de memórias não-voláteis e podem levar a novas formas de computação (YANG et al., 2008; CHUA RONALD TETZLAFF, 2022). O primeiro memristor funcional descrito por Strukov et al. (2008) utilizou como material um óxido semiconductor (óxido de titânio - TiO_2), sendo constituído de uma camada de 2 nm de TiO_2 entre dois filmes de platina (Pt).

A forma com que ocorre o transporte de portadores nos óxidos semicondutores favorece a constatação do efeito de memória pois geralmente apresentam defeitos estruturais relacionados com as vacâncias e os átomos intersticiais que tornam a região onde ocorrem tais defeitos mais condutiva do que no volume restante do material.

Neste trabalho são investigadas as características de fotocondução e efeito *memristivo* de um filme fino de óxido de zinco dopado com sódio, uma vez que este material se mostrou promissor na pesquisa de memórias não-voláteis (SILVA, 2023). As amostras produzidas na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) pelo Grupo de Óxidos Semicondutores (GOx) apresentaram comportamento *memristivo* relacionados a efeitos de superfície, tanto os relacionados à atmosfera quanto à iluminação UV.

Capítulo 2

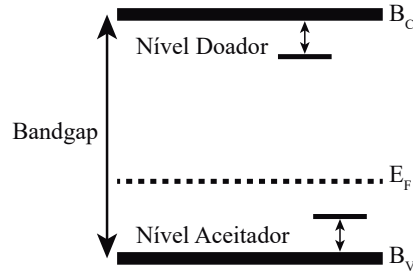
Revisão Bibliográfica

2.1 Semicondutores

Uma das principais características de um material semicondutor é a existência de um baixo *gap* energético entre as bandas de condução e valência. Quando em temperatura ambiente este *bandgap* E_V de um semicondutor típico pode alcançar valores em torno de 2 eV e os chamados materiais de *bandgap* largo podem alcançar até 6 eV (YU; CARDONA, 2010). É possível ainda que elétrons na banda de valência ocupem níveis de energia intermediários dentro do *bandgap*. Estes níveis são associados a defeitos como vacâncias de átomos ou átomos intersticiais presentes na estrutura do material. Níveis mais próximos da banda de condução são chamados de *níveis doadores* uma vez que, quando ocupados, podem promover elétrons para a banda de condução por energia térmica. Já os *níveis aceitadores* estão mais próximos da banda de valência e aceitam elétrons promovidos da banda de valência também por ativação térmica. Na Figura 1 é apresentado um diagrama de bandas de energia simplificado de um material semicondutor, com o nível de Fermi E_F entre as bandas de condução e valência. O nível de Fermi representa a energia do nível ocupado mais energético do sistema, estando mais próximo de E_C em materiais tipo-n e de E_V em materiais tipo-p.

Os materiais semicondutores podem ser constituídos de um único elemento, como o silício e o germânio, ou de dois ou mais elementos formando um material composto, como é o caso dos óxidos semicondutores. Estes materiais semicondutores são de especial interesse para aplicações em fotônica por conta de seu *bandgap* largo, da sua transparência óptica no espectro da luz visível (RAMIREZ, 2021) e, no caso dos óxidos condutores transparentes (TCOs, do inglês *transparent conducting oxides*), também possuem alta condutividade elétrica. Um exemplo de TCO é óxido de zinco.

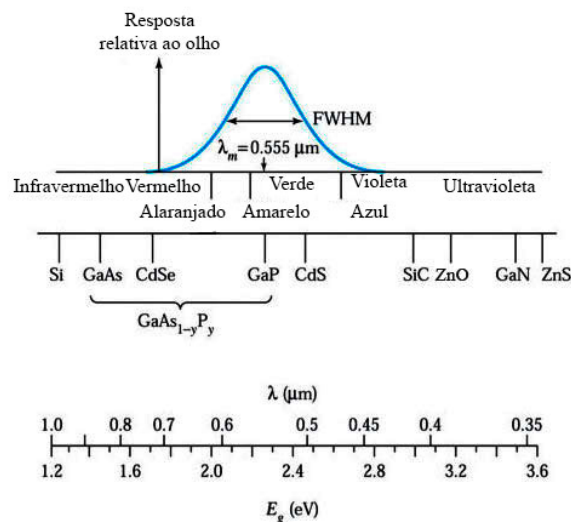
Figura 1 – Diagrama de bandas de energia simplificado de um semiconductor típico.



2.2 Óxido de zinco - ZnO

O óxido de zinco (ZnO) é um semiconductor tipo-n com *bandgap* aproximado de $3,37eV$ e transparência ótica no espectro visível. Na Figura 2 é apresentado um comparativo com outros materiais utilizados em fotônica dentro do espectro eletromagnético da luz. Aplicado em dispositivos, o ZnO é matéria prima de LEDs (*Light Emmiting Diodes*) com emissão na região do ultravioleta (RAHMAN, 2019), diodos laser e sensores piezoelétricos (FAN et al., 2013), Fotodetectores (LIANG et al., 2001), células fotovoltaicas, sensores biomédicos e ambientais (SHA et al., 2022).

Figura 2 – Espectro eletromagnético e *bandgaps* de alguns materiais utilizados em fotônica.

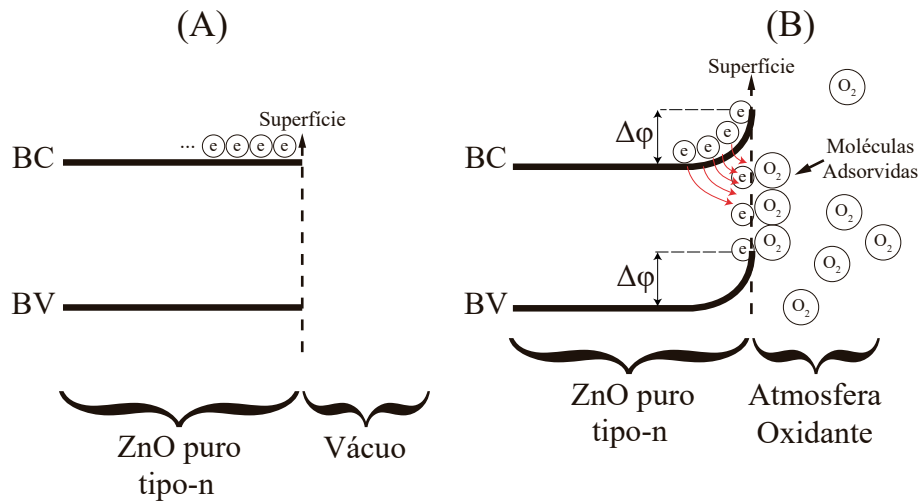


Adaptado de Sze e Lee (2012).

Uma característica interessante é a sensibilidade da superfície do filme de ZnO com a atmosfera (LAGOWSKI; SPROLES; GATOS, 1977; HEILAND, 1961), permitindo as-

sim o desenvolvimento de sensores de gases (RAMIREZ, 2021; BOTT; JONES; MANN, 1984; SHA et al., 2022). A adsorção de moléculas gasosas na superfície do *ZnO* altera o equilíbrio de cargas, criando um campo elétrico superficial que induz uma curva das bandas de energia (fenômeno conhecido como *band-bending*, exemplificado na Figura 3), reduzindo a condutividade na superfície devido à formação de uma região de depleção. O *band-bending* introduz barreira de potencial $\Delta\varphi$ que contribui para um menor rendimento da recombinação dos portadores fotoexcitados (SCOLFARO, 2017). Além disso, é relatado em Łagowski et al. (1978) o aumento da adsorção de oxigênio quando há incidência de luz sobre um filme de *ZnO* puro.

Figura 3 – Exemplo de *band-bending* do *ZnO* puro em vácuo (A) e em contato com atmosfera oxidante (B).



A dopagem do *ZnO* é estudada para diferentes métodos de fabricação como a *spray-pirólise* (SILVA, 2023; REIS, 2019; MADHUP; SUBEDI; UCZKOU, 2010), *sol-gel* (AKCAN; GUNGOR; ARDA, 2018; ERDOGAN et al., 2021; ILICAN, 2013), em nanotubos (YE et al., 2017) e em precipitação de solução (ELSAYED et al., 2020). O processo de dopagem tipo-p no *ZnO* é particularmente desafiador por conta de sua auto-compensação de defeitos de doadores, como a vacância do oxigênio e a incorporação de íons de hidrogênio (FAN et al., 2013). São relatadas mudanças no tipo de condutividade do *ZnO* tipo-n para tipo-p após a dopagem com sódio (*ZnO : Na*) (SILVA, 2023), além de:

- Redução do *bandgap* com o aumento da dopagem - de 3,37eV para 3,30eV (ILICAN, 2013) e de 3,275eV para 2,268eV (AKCAN; GUNGOR; ARDA, 2018);
- Redução da transmitância óptica em 15% (ERDOGAN et al., 2021);
- Aumento do índice de refração (de 1,86 para 2,48) e da constante dielétrica (3,48 para 6,13) (ILICAN, 2013).

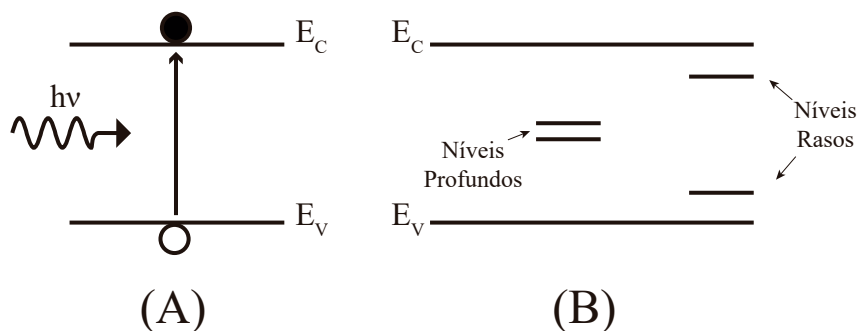
Estas características são de grande interesse para dispositivos fotônicos uma vez que influenciam diretamente em seu desempenho e em potenciais aplicações.

2.3 Fotodetectores e Fotocondução

Os dispositivos que convertem energia luminosa diretamente em sinais elétricos mensuráveis, como corrente ou tensão, são chamados fotodetectores ou dispositivos fotossensíveis (SZE; LEE, 2012; SWART, 2008). As células solares, os resistores dependentes de luz (LDR - *Light Dependent Resistor*), os diodos fotossensíveis (fotodiodos) e fototransistores são exemplos destes dispositivos.

Ao incidir sobre um material semicondutor a luz provoca a fotogeração, que é a geração de um par elétron-buraco, AO incidir sobre um material semicondutor, a luz pode provocar a fotogeração, que é a criação de pares eletron-buraco pela excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução (Figura 4A). Caso o material possua um *bandgap* direto essa transição ocorre sem alteração significativa do momento cristalino (vetor de onda k); já em Transições indiretas também podem ocorrer pela existência de níveis de defeitos rasos e profundos que materiais com *bandgap* indireto a transição envolve interação adicional com vibrações da rede cristalina (fônons). Transições indiretas também podem ocorrer pela existência de níveis de defeitos rasos e profundos que criam "armadilhas" para elétrons (Figura 4B), alterando a condutividade do material.

Figura 4 – (A) Representação de transição banda-a-banda por fotogeração. (B) Representação de níveis intermediários no *bandgap*.



Fonte: Adaptado de Swart (2008).

Cada material possui uma faixa de operação ideal dentro do espectro luminoso de acordo com o seu *bandgap*. Materiais de *bandgap* estreito são utilizados em aplicações na faixa do infravermelho enquanto que materiais de *bandgap* largo são utilizados na faixa do ultravioleta (ver Figura 2). A relação de Planck faz o elo entre a energia do *bandgap* e o comprimento de onda:

$$E = h\nu \quad (1)$$

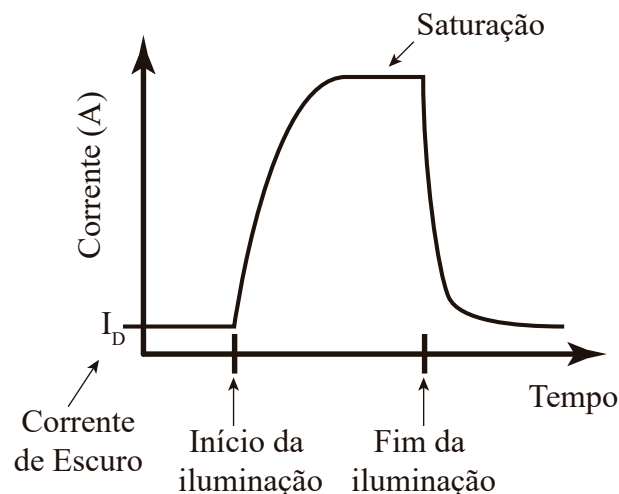
onde E é a energia do fóton, h a constante de Planck e ν a frequência. Deixando a Equação 1 em função do comprimento de onda ($\nu = \frac{c}{\lambda}$) e adotando-o como o valor do limite inferior do ultravioleta de $400nm$, temos que:

$$E = h.\nu = h.\frac{c}{\lambda} = 4,14.10^{-15} \cdot \frac{300.10^6}{400.10^{-9}} \rightarrow E = 3,10eV \quad (2)$$

Ou seja: a partir de 3,1 eV de energia os comprimentos de onda estão na faixa do ultravioleta. Para uma iluminação de $365nm$ obtemos o valor de energia de 3,4 eV, praticamente o valor do *bandgap* do *ZnO*.

Segundo Swart (2008) a medida da fotocondutividade é particularmente útil para determinar o tempo de vida dos portadores. Ao ser desligada a iluminação, a corrente fotoestimulada decai gradualmente na mesma taxa de redução de concentração de portadores no material. Essa taxa de decaimento está relacionada ao tempo de vida dos portadores e sofre influência dos níveis de defeitos presentes no *bandgap*, definindo o perfil da corrente elétrica após a iluminação. Um exemplo de perfil de fotocondução é apresentado na Figura 5. A corrente elétrica fotoestimulada pode atingir uma condição de saturação quando não houver mais aumento de seu valor medido, a depender do tempo de exposição à luz e do consequente preenchimento da banda de condução. A corrente inicial, chamada de corrente de escuro I_D , é medida antes do início da iluminação após certo tempo de estabilização. A geração de novos pares elétron-buraco deixa de ser estimulada quando o material não é mais iluminado, reduzindo a condutividade elétrica e retornando a corrente ao valor inicial I_D .

Figura 5 – Exemplo de um perfil de fotocondução.



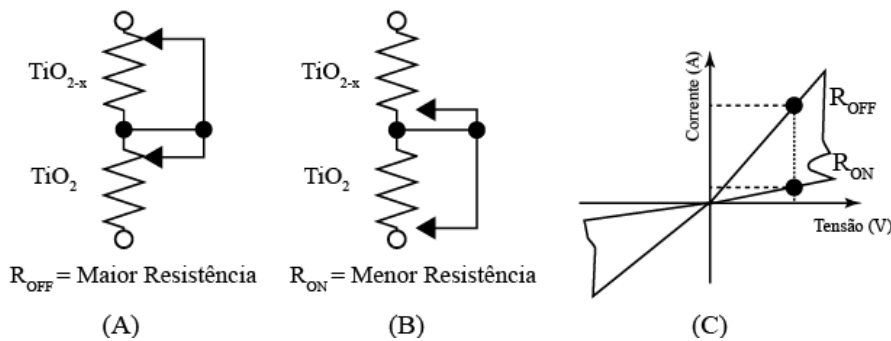
A Equação 3 determina o valor da fotorresposta PR a partir dos valores da corrente de escuro I_D e corrente máxima $I_{máx}$ alcançada durante o período de iluminação do filme:

$$PR = \frac{I_{Máx} - I_D}{I_D} \quad (3)$$

2.4 Efeito memristivo

O efeito *memristivo* é caracterizado pela capacidade de um dispositivo variar e conseguir manter seu último estado de resistência elétrica após cessar o estímulo elétrico que provocou esta variação. Foi postulado por Chua (1971) como sendo um dispositivo que relaciona duas grandezas básicas de circuitos elétricos: a carga elétrica q e o fluxo magnético φ . Um dispositivo memristivo passivo de dois terminais só foi apresentado por Strukov et al. (2008), o qual será exposto a seguir.

Figura 6 – Exemplo de funcionamento de um memristor. (A) Estado de menor condutividade. (B) Estado de maior condutividade. (C) Localização na curva I-V dos estados R_{ON} e R_{OFF} .



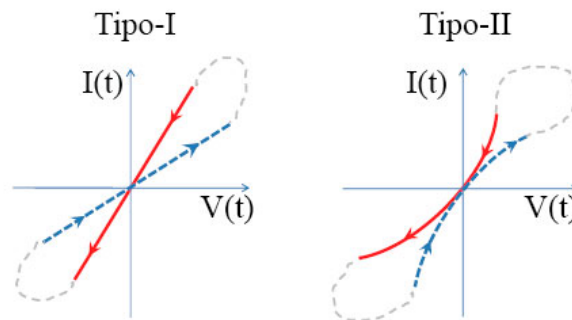
Fonte: Adaptado de Strukov et al. (2008).

Constituído por dióxido de titânio (TiO_2) e platina (Pt), o funcionamento do dispositivo é descrito de forma análoga a de dois resistores controlados por tensão. A resistência máxima do dispositivo é medida tendo apenas a camada de TiO_2 entre os contatos de platina (Figura 6A). Ao aumentar a tensão aplicada entre os dois terminais do dispositivo houve a migração das vacâncias do oxigênio para próximo do contato de platina de maior potencial elétrico, criando uma região de alta condutividade elétrica constituída por TiO_{2-x} próxima ao contato (Figura 6B). Ao ser exposta a um potencial menor do que o aplicado anteriormente não houve o retorno das vacâncias à região de TiO_2 , permanecendo a camada criada de TiO_{2-x} . Esta camada de TiO_{2-x} sofreu alteração somente após a aplicação de um potencial superior, aumentando-a, ou de um potencial de polaridade oposta, fazendo com que as vacâncias retornassem ao TiO_2 e consequentemente reduzindo o tamanho da camada de TiO_{2-x} . Ao executarem uma varredura cíclica de corrente e tensão (curva I-V) os dois estados de resistência "ligado" (R_{ON}) e "desligado" (R_{OFF}) foram definidos para o mesmo valor de tensão aplicado (Figura 6C). Uma maior área interna da

curva I-V evidencia uma maior razão R_{OFF}/R_{ON} , servindo de parâmetro de comparação entre dispositivos quando aplicada a mesma tensão máxima para a varredura I-V.

Um memristor apresenta uma curva I-V semelhante a uma curva de histerese (Figura 7), sendo que a principal característica é o pinçamento na origem, ou seja, a curva I-V sempre passará pela origem. Um memristor de Tipo-I terá uma resposta que se cruzará ao longo do tempo. Quando apenas há o tangenciamento das respostas na origem, sem cruzamento, caracteriza-se um memristor Tipo-II (PERSHIN; VENTRA, 2011).

Figura 7 – Tipos de resposta de memristores em varreduras cíclicas.



Fonte: Adaptado de Pershin e Ventra (2011).

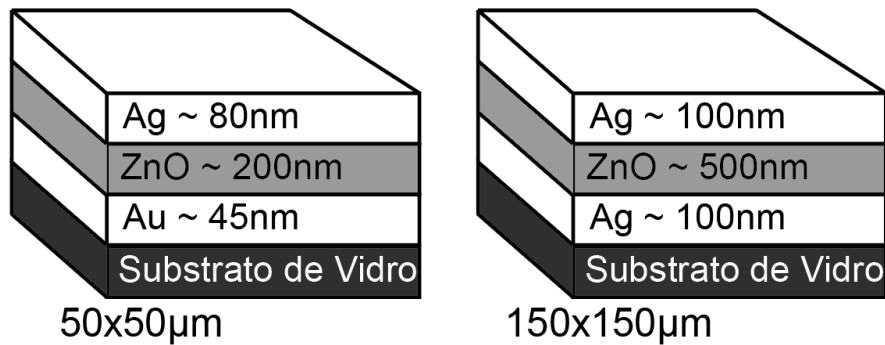
O efeito *memristivo* é constatado em diversos óxidos semicondutores, sendo que a principal hipótese de causa do efeito atribuída ao deslocamento de defeitos relativos ao oxigênio pelo material, como em Yang et al. (2008) e Song et al. (2022). As concentrações de íons e vacâncias de oxigênio se modificam na região próxima dos contatos elétricos causando a alteração da condutividade do material similarmente a regiões de depleção. A utilização de contatos metálicos formando uma barreira Schottky na interface metal-semicondutor pode potencializar os efeitos provocados pela variação dessas concentrações. Efeitos de superfície do óxido semicondutor, como citados anteriormente na seção 2.2, também podem influenciar no comportamento memristivo do dispositivo por meio do acúmulo de cargas na superfície do material, modificando sua resistência elétrica.

2.5 Memristor de ZnO

O uso do ZnO em memristores é explorado em estudos recentes como os de Song et al. (2022), Hu et al. (2021), Hu et al. (2023), Yang et al. (2024), Shrivastava et al. (2023), Wang et al. (2023), Song et al. (2023). Hu et al. (2021) e Hu et al. (2023) estudam amostras de ZnO puro com contatos verticais prata-prata (*Ag-Ag*) e ouro-prata (*Au-Ag*), como apresentado na Figura 8. A mesma topologia é utilizada em Song et al. (2022) porém com contatos de platina (*Pt-Pt*), em camadas uniformes de 60 nm de *Pt/ZnO/Pt*. Nestes

estudos não foram constatadas diferenças no comportamento *memristivo* relacionadas ao tipo de contato *Ag-Ag* e *Au-Ag*.

Figura 8 – Exemplo de topologia vertical utilizada em estudos de memristores de *ZnO*.



Adaptado de Hu et al. (2021) e Hu et al. (2023).

A influência da luz sobre o comportamento *memristivo* do *ZnO* também é alvo de estudos recentes. Em Yang et al. (2024) é reportado um memristor de *ZnO* com contatos *Au-Pt* controlado por luz de baixa potência ($30\mu W/cm^2$). A iluminação por comprimentos de onda mais baixos (350 nm, 420 nm ou 530 nm) levam o memristor ao estado R_{ON} , enquanto que a incidência de comprimentos maiores (650 nm, 725 nm ou 800 nm) fizeram o dispositivo retornar ao estado R_{OFF} . Em Shrivastava et al. (2023) o controle dos estados R_{ON} e R_{OFF} por meio de pulsos de luz de comprimentos de onda de 405 nm e 633 nm é constatado em uma heterojunção tipo-n de óxido de zinco com óxido de zinco/estanho com contatos planares de ITO (óxido de índio-estanho) distribuídos sobre a superfície do filme de *ZnO*.

Em Wang et al. (2023) é observado o comportamento *memristivo* de uma amostra de *ZnO* dopada com alginato de sódio sobre uma camada de ITO, alterando o comportamento memristivo de TM (*Typical Memristor*, ou memristor típico), de caráter simétrico, para SRM (*Self-Rectifying Memristor*, memristor auto-retificador), mais próximo ao de um diodo retificador. Song et al. (2023) explora um memristor de junção p-n e metal-semicondutor de silício/óxido de zinco/níquel (p-*Si/n-ZnO/Ni*) que apresentou um comportamento de chaveamento rápido, na ordem de 200 ms, entre os estados R_{ON} e R_{OFF} , mas decaindo a um estado intermediário após removido o estímulo elétrico.

2.6 Computadores

Esta seção foi incluída para melhor compreensão dos conceitos relacionados à memória e computação neuromórfica a serem explorados na seção 4.5. Computadores são dispositivos compostos por diversos conjuntos de circuitos eletrônicos capazes de realizar operações lógicas e aritméticas, manipular dados e tomar decisões com base nas infor-

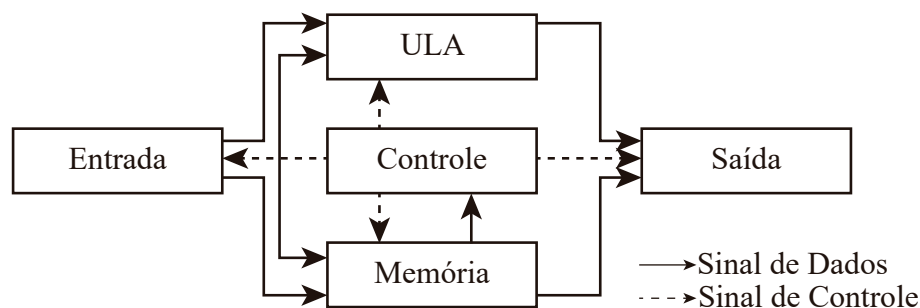
mações de entrada e armazenadas em sua memória. Esses circuitos estão arranjados em arquiteturas específicas que definem a sua forma de operação.

2.6.1 Computação de Von-Neumann

A arquitetura de computadores mais utilizada desde os anos 1930 e considerada como fundamental para o desenvolvimento da computação é a chamada arquitetura de Von Neumann, desenvolvida pelo físico John von Neumann. De acordo com Tocci, Widner e Moss, esta arquitetura consiste da atribuição de unidades de processamento independentes cuja operação é sincronizada por uma unidade exclusiva, organizadas na forma de circuitos lógicos que interpretam dados binários (Figura 9). Estas unidades são definidas como:

- ❑ Unidade de Entrada: é responsável pela aquisição dos dados por qualquer que seja a fonte, que pode ser desde um teclado de um microcomputador até sensores utilizados em ambientes industriais.
- ❑ Unidade Lógica/Aritmética (ULA): esta é a unidade que realiza todas as operações lógicas e aritméticas. Ela recebe os dados armazenados na unidade de memória
- ❑ Unidade de Memória: armazena os dados de entrada ou resultados da ULA de forma temporária ou permanente. Também fornece os dados para a unidade de saída.
- ❑ Unidade de controle: todas as operações devem ocorrer de forma sincronizada e/ou sequencial. Com base em dados específicos da memória, a unidade de controle executa um programa pré-estabelecido de forma a controlar o fluxo de dados entre as demais unidades.
- ❑ Unidade de Saída: é a unidade responsável por apresentar os dados presentes na memória de forma inteligível ao usuário, transformando-os em informações.

Figura 9 – Representação da arquitetura de Von Neumann.



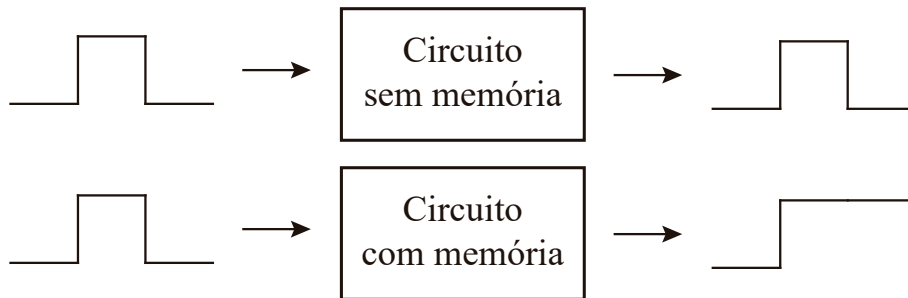
Adaptado de Tocci, Widner e Moss (2011).

Em sistemas computacionais mais modernos existem variações e aperfeiçoamentos dessa arquitetura para alcançar critérios de desempenho diferentes, porém os blocos fundamentais descritos acima permanecem como elementares.

2.6.2 Memória

De forma sucinta, memória é a capacidade de um circuito elétrico mudar o estado de sua saída de acordo com o estado de entrada e, mesmo após a alteração do estado de entrada, mantém o estado anterior. Na Figura 10 é exemplificado o funcionamento de dois circuitos estimulados por um sinal de mesma natureza, sendo que um possui memória e o outro não.

Figura 10 – Exemplo de circuitos com e sem memória.



Adaptado de Tocci, Widner e Moss (2011).

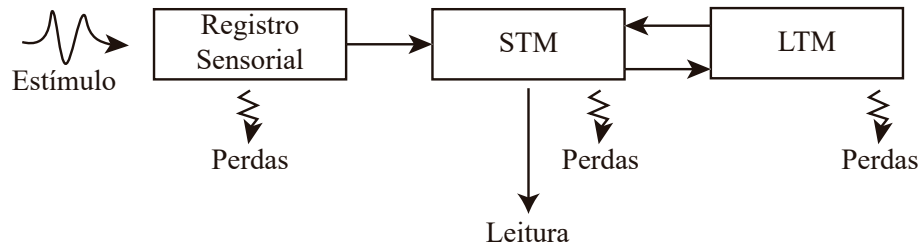
Existem basicamente dois tipos de memória computacional:

- ❑ Memória volátil: esta memória depende da aplicação de uma tensão de alimentação para manter sua capacidade de armazenar dados. Quando esta tensão é removida os dados são perdidos. Tipicamente são memórias fabricadas a partir de semicondutores, particularmente MOSFETs (transistores de efeito de campo de óxidos metálicos).
- ❑ Memória não-volátil: são memórias que não dependem de uma tensão de alimentação para manter os dados armazenados. É o caso das memórias magnéticas utilizadas em *hard-disks* e fitas magnéticas, além de discos CD-ROM (*Compact Disk Read Only Memory*) e DVD-ROM (*Digital Versatile Disk Read Only Memory*).

2.6.3 Computação neuromórfica

A arquitetura de Von Neumann foi capaz de criar a grande maioria das tecnologias computacionais até os dias de hoje. Entretanto, o seu custo energético é elevado se comparado ao de um cérebro humano. Desta forma, diversas iniciativas ao longo de décadas tentam emular o funcionamento dos neurônios e seus mecanismos sinápticos, reproduzindo assim o mecanismo de memória humana. Um dos modelos mais utilizados para essa finalidade é o proposto por Atkinson e Shiffrin (Figura 11), que descreve o funcionamento da memória humana por meio de 3 mecanismos:

Figura 11 – Exemplo de circuitos com e sem memória.



Adaptado de Atkinson e Shiffrin (1968).

- ❑ Registro Sensorial: uma breve resposta ao estímulo, sem armazenamento de curta ou longa duração. Este estímulo é captado por qualquer um dos cinco sentidos humanos (audição, visão, tato, paladar e olfato);
- ❑ Armazenamento de Curta Duração (STM, *Short Term Memory*): após a captação pelo Registro Sensorial, a resposta ao estímulo pode ser trabalhada por curtos períodos de tempo. É a memória de trabalho, podendo também receber informações da LTM (próximo item). Por meio de repetições (*rehearsal*), pode ser utilizada por tempo indefinido;
- ❑ Armazenamento de Longa Duração (LTM, *Long term memory*): é o armazenamento de informação permanente, podendo ser lido e gravado pela STM.

As perdas podem ocorrer em qualquer um dos mecanismos, contribuindo para uma menor retenção de memória.

Os memristores são relevantes para a computação neuromórfica pois:

- ❑ Armazenam estados (resistência) e atuam como elemento computacional simultaneamente, eliminando a separação entre unidades lógicas e de memória, como na arquitetura de Vonn Neumann;
- ❑ Não necessita de energia para manter seu estado resistivo;
- ❑ podem assumir múltiplos estados resistivos, e não apenas estados binários ("0" e "1");
- ❑ Podem ser fabricados em camadas ultrafinas (nanômetros) e integrados verticalmente sobre circuitos CMOS.

Capítulo 3

Metodologia

Neste capítulo são apresentadas informações gerais sobre a aquisição de dados bem como das amostras de filmes finos de óxido de zinco dopados com sódio, objetos de análise deste trabalho. Condições e parâmetros específicos de cada experimento executado são apresentados no Capítulo 4.

3.1 Amostra

A amostra utilizada foi confeccionada durante o trabalho de Silva (2023), que apresentou resultados relevantes de efeito memristivo e fotocondução (SILVA et al., 2024). O filme fino da amostra consiste de camadas de óxido de zinco dopado com 10% de sódio ($ZnO : Na$), de espessura total de 377nm, depositadas sobre vidro pelo método da *spray-pirólise* e contatos elétricos de *Ag* depositados em evaporadora. A estes contatos foram ligados fios de cobre com tinta prata. A amostra é apresentada na Figura 12.

Os contatos elétricos possuem diâmetro de 1mm, espaçados em 2mm entre si e possuem espessuras de aproximadamente 60nm. O comportamento elétrico das amostras é do tipo-p (os elétrons são os portadores minoritários). A representação da Figura 13 evidencia a estrutura da amostra, com os contatos metálicos posicionados lateralmente sobre a superfície do $ZnO : Na$.

Figura 12 – Fotografia da amostra de ZnO:Na com contatos Ag-Ag

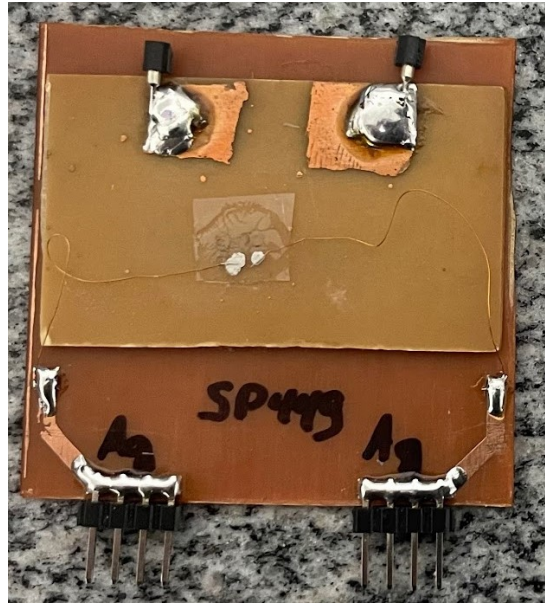
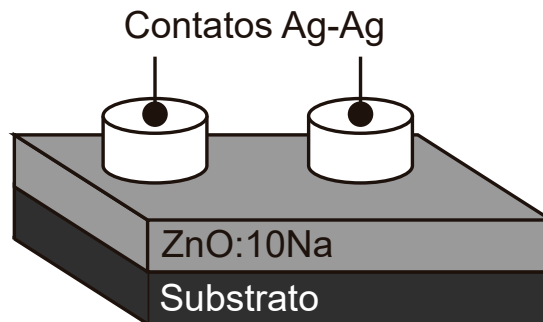


Figura 13 – Representação da topologia planar da amostra de ZnO : Na.



3.2 Instrumentação e aquisição de dados

3.2.1 Source-Meter Unit

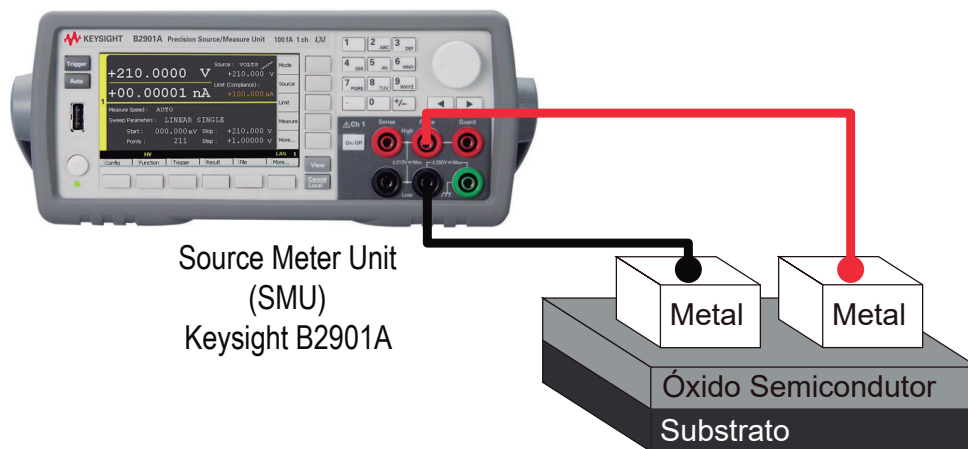
Um *source-meter unit*, ou apenas *source-meter* integra as funções de fonte de sinal e instrumento de medida em um único equipamento. Para os experimentos realizados neste trabalho foi utilizado um *source-meter* fabricado pela Keysight modelo B2901A. O arranjo experimental é representado na Figura 14, com uma amostra conectada ao *source-meter*.

Para o controle das funções de geração de sinal e aquisição de dados foram utilizados os *softwares* Quick-IV, da fabricante do instrumento, e LabView, da National Instruments. A configuração do *source-meter*, assim como os ambientes de configuração e aquisição de dados, varia de acordo com as demandas de cada experimento.

3.2.2 Curvas de Histerese: Instrumento Virtual - LabView

Um instrumento virtual foi desenvolvido dentro do ambiente LabVIEW para a automação da aquisição dos dados experimentais de histerese das amostras. Este instrumento

Figura 14 – Diagrama do arranjo experimental com o *source-meter* e amostra conectados para as medidas de histerese e fotocondução.



virtual possibilita a comunicação do *source-meter* com o computador utilizando comunicação GPIB (*General Purpose Interface Bus*, padrão IEEE-488) com o auxílio da API (*Application Programming Interface*) VISA (*Virtual Instrument Software Architecture*).

A versão utilizada deste instrumento virtual (v3.2) foi desenvolvida a partir de *software* legado do grupo de pesquisa. A interface é apresentada na Figura 15, onde é possível ajustar os parâmetros das varreduras de corrente e tensão (curvas I-V). Esta versão do instrumento virtual possui como recursos:

- Definição do período dos ciclos de histerese;
- Definição da quantidade de ciclos de histerese;
- Definição da amplitude de tensão a ser aplicada;
- Definição da quantidade de valores de tensão e corrente a serem registrados (número de pontos amostrados);
- Registro automático dos valores de tensão e corrente medidos ao final de cada ciclo realizado em arquivo ".txt" individual;

A partir da definição dos parâmetros de aquisição é calculado a altura do passo e o tempo de exposição da amostra ao potencial aplicado. A altura do passo corresponde a diferença de potencial aplicado entre cada amostra de sinal medida. O tempo de exposição da amostra ao potencial aplicado pode assumir um valor mínimo de 16ms, dado o limite da amostragem de sinal do instrumento. Desta forma, o sinal aplicado às amostras de $ZnO : Na$ é do tipo escada, exemplificado na Figura 16.

Figura 15 – Interface do instrumento virtual utilizado no ambiente LabVIEW.

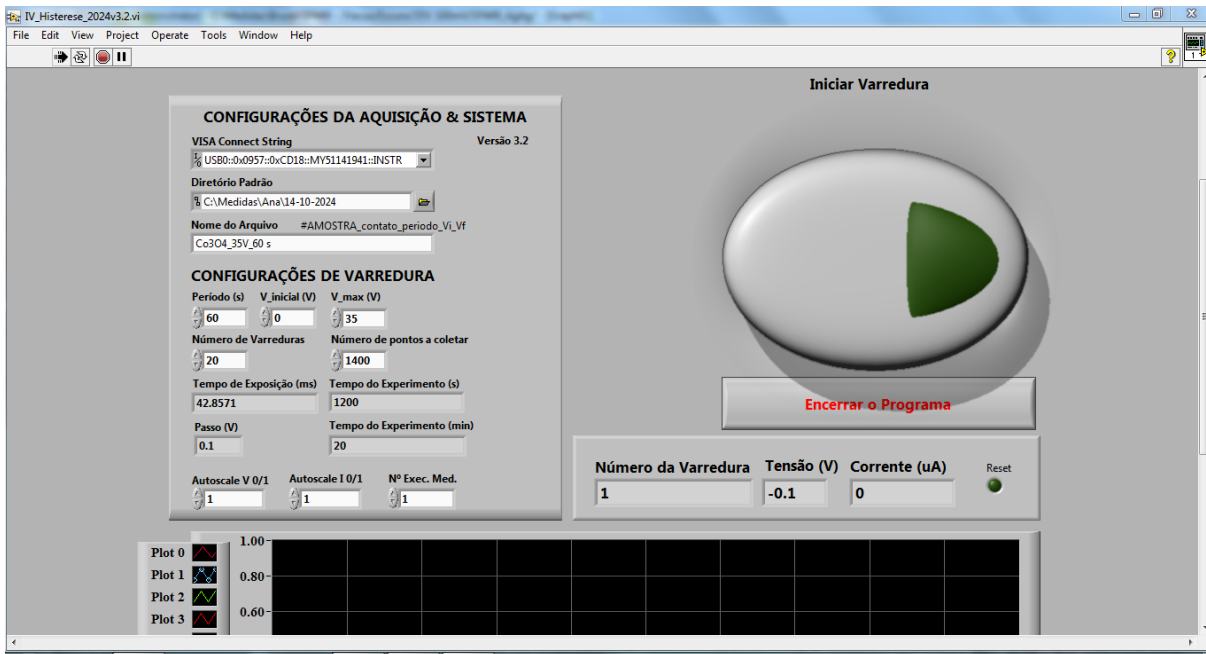
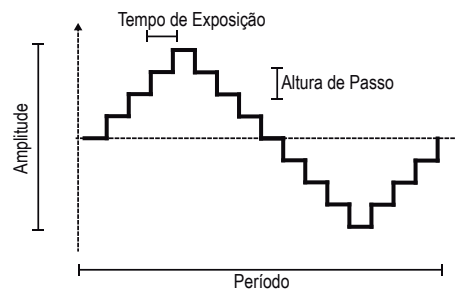


Figura 16 – Sinal do tipo escada aplicado às amostras para obtenção das curvas de histerese.



3.2.3 Fotocondução: Quick-IV

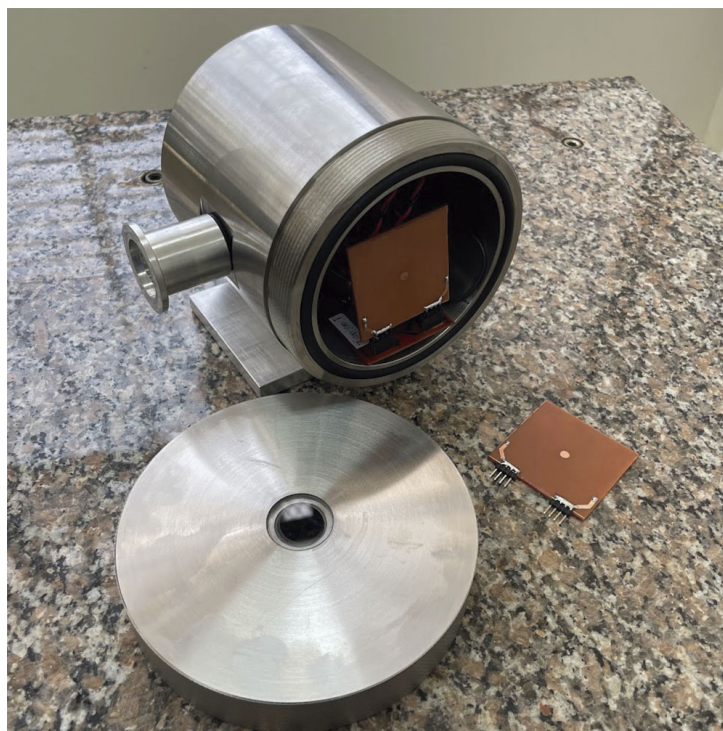
Para a aquisição dos dados de fotocondução foi utilizado o *software* Quick-IV, da Keysight, fabricante do *source-meter*. Neste *software* são definidas as tensões aplicadas nas amostras e a quantidade de pontos a serem adquiridos enquanto uma fonte de luz externa incide sobre a amostra. Neste trabalho foi utilizado como fonte de iluminação um diodo emissor de luz (LED) de comprimento de onda de 365nm e potência aplicada de 25mW.

3.3 Câmara de Vácuo

Durante a execução deste trabalho foi projetada e construída uma câmara de vácuo (Figura 17) para a execução de experimentos sob atmosfera controlada com volume interno

aproximado de um litro. O corpo da câmara foi usinado a partir de um tarugo de aço inoxidável 304, de 4 polegadas de diâmetro e 15 centímetros de altura, com dois furos na parte traseira para conexões elétricas e um furo lateral para conexão hidráulica. Já a tampa da câmara tem como base um tarugo do mesmo material do corpo, porém com 5 polegadas de diâmetro e altura de uma polegada, com um furo central para fixação de janela ótica de quartzo (Figura 18) que possibilita a iluminação das amostras por meio de fontes luminosas externas. O fechamento da câmara dá-se por rosca interna da tampa ao corpo e a vedação é feita por anéis de vedação tipo *o-ring*. O processo de usinagem foi realizada na Oficina Mecânica do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos.

Figura 17 – Câmara de vácuo desenvolvida durante o trabalho.

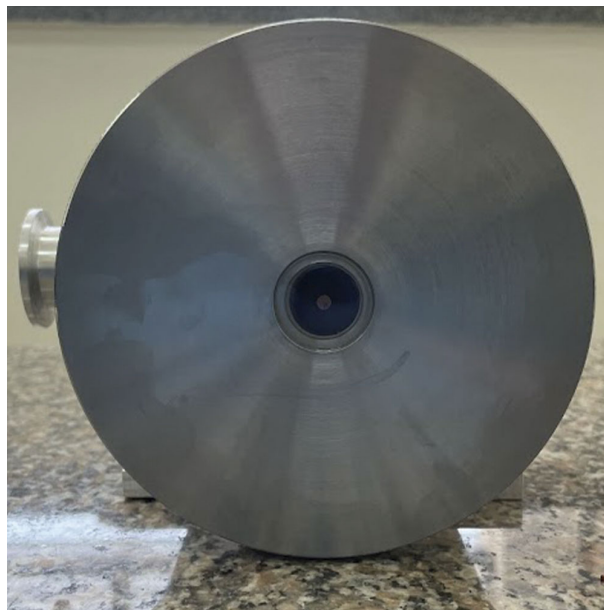


Fonte: Produzido pelo autor.

Na parte interna da câmara foi instalada uma placa de circuito impresso (Figura 19) desenvolvida pelo autor para a fixação das amostras; esta placa permite, além das medidas de corrente e tensão, a utilização de acessórios por meio do conector auxiliar presente na parte traseira da câmara e também a iluminação das amostras por LEDs que podem ser acoplados em soquete específico na placa de circuito. As amostras podem ser fixadas no suporte de amostras, também desenvolvido em placa de circuito impresso, com soquete compatível com a placa interna da câmara, facilitando as conexões elétricas e minimizando o risco de ligações incorretas.

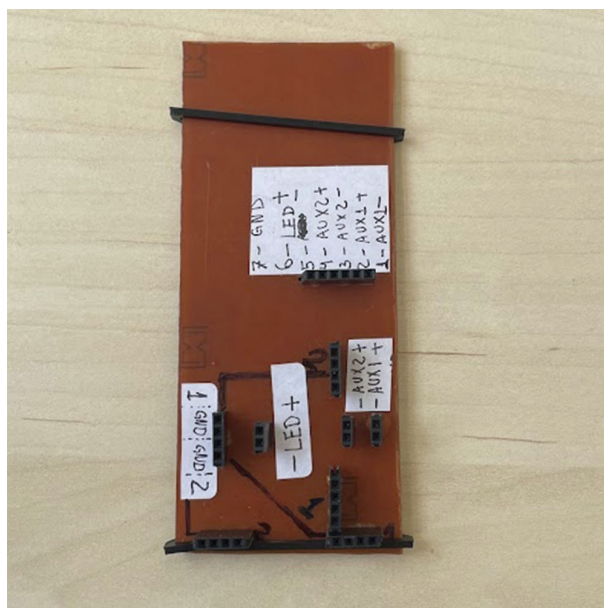
Os experimentos utilizando a câmara são realizados em uma mesa ótica (Figura 20) após a formação de vácuo (pressão de vácuo inferior a 6×10^{-2} mbar) por ação de uma

Figura 18 – Vista frontal da câmara, exibindo a janela ótica centralizada na tampa.



Fonte: Produzido pelo autor.

Figura 19 – Placa de circuito impresso para fixação das amostras e acessórios dentro da câmara.



Fonte: Produzido pelo autor.

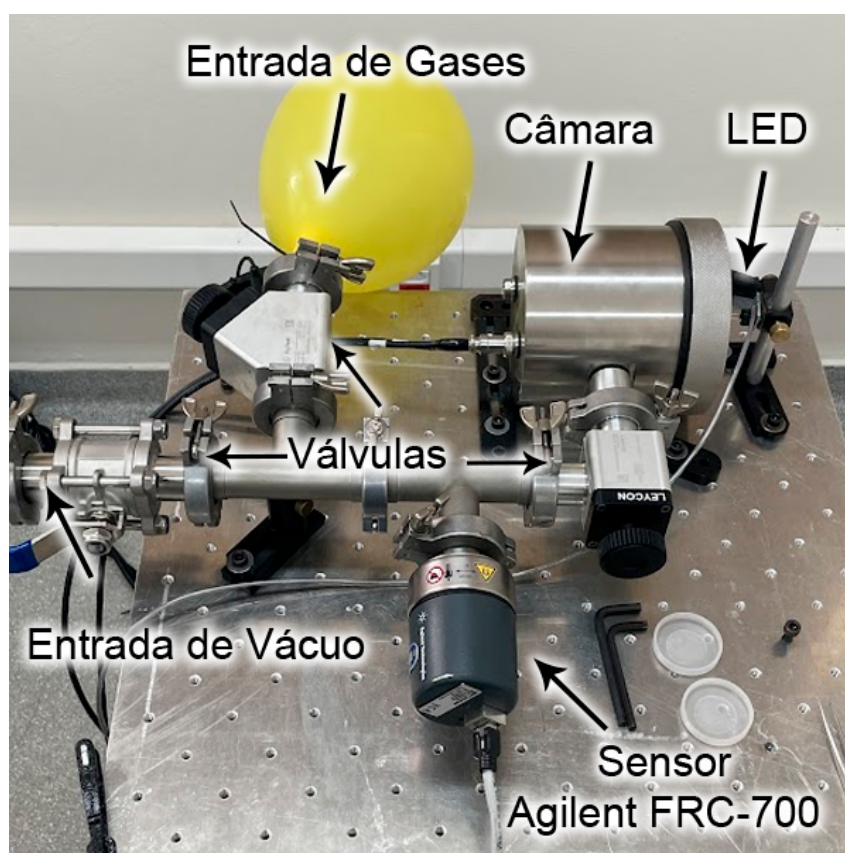
bomba mecânica. A configuração da câmara para realizar este processo é apresentada na Figura 21, com indicação dos elementos do sistema e destaque para a monitoração da pressão de vácuo realizada pelo conjunto transdutor Agilent FRC-700 e controlador Varian AGD-100. Após a formação de vácuo podem ser criadas atmosferas controladas pela inserção de gases através de entrada específica.

Figura 20 – Mesa ótica e instrumentos utilizados durante os experimentos com a câmara de vácuo.



Fonte: Produzido pelo autor.

Figura 21 – Configuração do sistema de vácuo e atmosferas.



Fonte: Produzido pelo autor.

Capítulo 4

Análise de Fotocondução

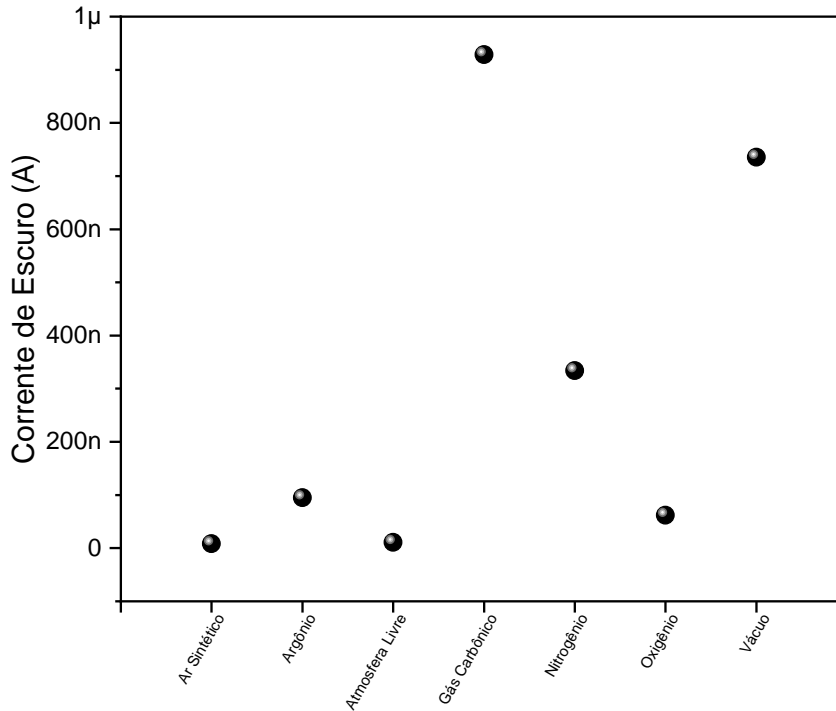
Neste capítulo é analisado o comportamento da resistência do filme em condições de regime permanente, com influência exclusiva da atmosfera, e a dinâmica da fotorresposta após estímulos luminosos controlados.

4.1 Atmosfera e Resistividade

Nesta seção é discutido o papel das diferentes atmosferas sobre a condutividade do filme de $ZnO : Na$. Antes de iniciar os experimentos a câmara de testes foi evacuada, sendo mantida sob médio vácuo ($< 3 \cdot 10^{-2} mBar$) por pelo menos 30 minutos e então foi criada a atmosfera de testes, injetando gases em pressão ambiente no sistema e aplicando um potencial de 35V sobre os contatos da amostra. Após a formação da linha de base, necessária para a obtenção do valor de corrente de escuro I_D , foi iniciada a coleta de dados, com 2 pontos amostrados por segundo. Os valores de I_D foram obtidos pelo valor médio de 5 minutos de linha de base, apresentados graficamente na Figura 22.

Os menores valores de corrente de escuro constatados foram em atmosfera livre e em ar sintético ($8nA$ e $11nA$, respectivamente). Prosseguindo em ordem crescente, temos as correntes em atmosfera de oxigênio ($62nA$), argônio ($95nA$), nitrogênio ($334nA$), vácuo ($735nA$) e gás carbônico ($928nA$).

É possível notar a proximidade dos valores em atmosfera livre e em ar sintético. De fato, a composição do ar sintético de 80% de nitrogênio e 20% de oxigênio é próxima da atmosfera livre, que pode apresentar outros gases em uma concentração inferior a 1%. A principal diferença entre essas atmosferas é a presença de umidade em atmosfera livre, o que pode alterar a condutividade da amostra. Ao analisar os valores de I_D para essas atmosferas de forma isolada, em oxigênio é constatada uma condutividade aproxi-

Figura 22 – Valores de corrente de escuro I_D em diferentes atmosferas.

madamente 6 vezes maior e em nitrogênio cerca de 33 vezes superior à apresentada em atmosfera livre e ar sintético, respectivamente. Isso demonstra que a interação entre esses dois gases (oxigênio e nitrogênio) pode resultar em uma menor condutividade do filme, ao contrário do gás carbônico que apresenta a maior condutividade dentre as atmosferas estudadas, sendo 92 vezes superior à atmosfera livre e da mesma ordem de grandeza da corrente constatada em vácuo. Em todas as atmosferas em que há presença de oxigênio a corrente de escuro é menor do que nas atmosferas sem oxigênio. O argônio também mostrou interação com o filme, já que seu valor de corrente é cerca de 7 vezes menor do que em vácuo. De fato, o gás carbônico é o único gás que aumentou a condutividade do filme se considerarmos como referência o valor em vácuo.

A superfície do filme de $ZnO : Na$ fornece elétrons para serem capturados pelas moléculas existentes na atmosfera. Após a adsorção das moléculas gasosas ocorre a formação de uma camada de depleção superficial (COLLINS; THOMAS, 1958; TAKAHASHI et al., 1994), limitada pelo comprimento de Debye L_D (SZE; NG, 2007):

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon \cdot k_B \cdot T}{e^2 \cdot N_A}} \quad (4)$$

sendo e a carga elétrica, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura, ϵ a constante dielétrica e N_A a concentração de portadores. Para este caso, o comprimento de Debye é de aproximadamente 766 nm, sendo considerada a constante dielétrica de 8,2, temperatura ambiente de 300 K e a concentração de portadores de $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (SILVA et al., 2024). Essa largura é superior à espessura do filme (377 nm), sendo possível a depleção total do

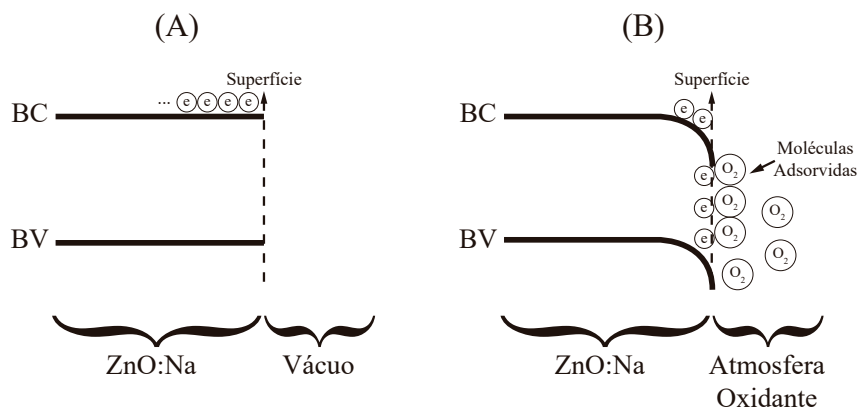
filme. Não havendo mais elétrons livres disponíveis na superfície, esta camada de depleção acaba contribuindo para a menor condutividade do material. A Equação 5 exemplifica a reação de adsorção do oxigênio (BAO et al., 2011):



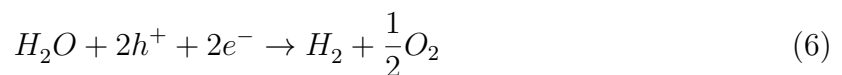
sendo e^{-} a carga do elétron, $O_{2(gás)}$ o oxigênio atmosférico e $O_{2(ads)}$ o oxigênio adsorvido.

Na Figura 23(A) temos uma representação simplificada das bandas de energia da amostra imersa em vácuo. Ao criar uma atmosfera oxidante, como exemplificado na Figura 23(B), há o acúmulo de moléculas sobre a superfície do filme e conseqüentemente ocorre a reação descrita pela Equação 5. Este acúmulo provoca o entortamento das bandas de energia (*band-bending*).

Figura 23 – Diagrama de bandas simplificado da amostra quando imersa em vácuo (A) e em atmosfera oxidante (B).



Os gases são adsorvidos pelo filme por meio de ligações físicas e químicas: o nitrogênio é fisissorvido enquanto que o oxigênio é quimissorvido, sendo a força de ligação mais intensa na quimissorção do que na fisissorção (BHATT et al., 2019). A corrente de escuro em oxigênio é menor do que em nitrogênio, o que demonstra uma maior captura dos elétrons do filme pelo oxigênio do que pelo nitrogênio. A ação destes dois elementos causa o aumento da resistividade do filme. Em Takahashi et al. (1994) é proposto que a umidade interaja tanto com os elétrons livres quanto com os buracos presentes no filme (Equação 6) impedindo outros gases de serem adsorvidos, o que contribuiria para certa estabilidade no valor da condutividade do filme em atmosfera livre. De forma similar, a interação do gás carbônico também é associada tanto aos portadores majoritários (buracos) quanto aos portadores minoritários (elétrons) (MARTINS et al., 2004).



sendo h^{+} uma carga positiva (buraco).

Em resumo: ao analisar individualmente cada componente do ar atmosférico foi constatada uma variação da corrente de escuro em relação ao valor de referência em vácuo,

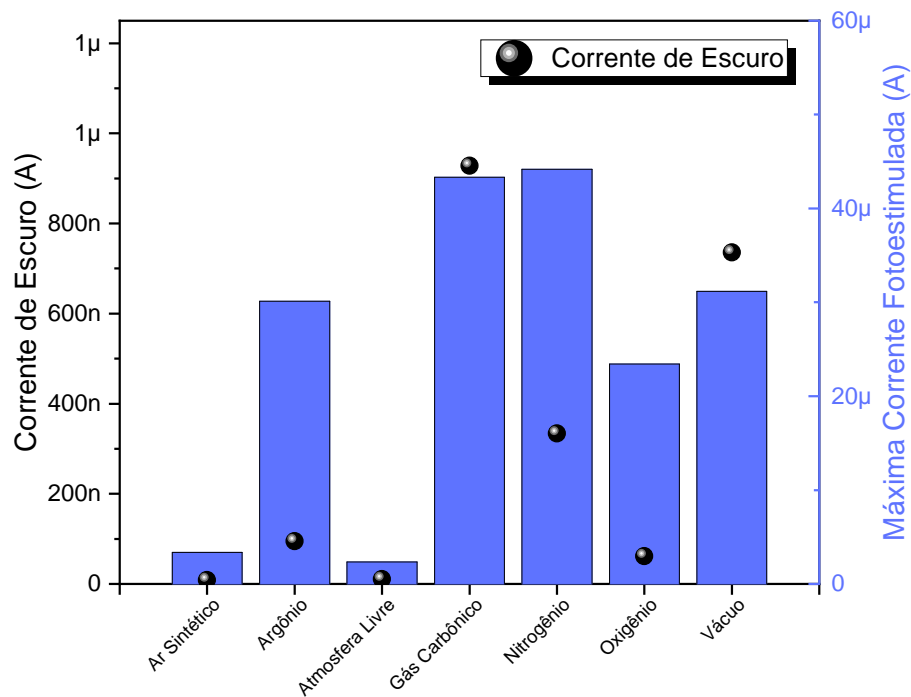
indicando que cada elemento interage de forma diferente com os defeitos de superfície neste sistema.

4.2 Corrente Fotoestimulada e Fotorresposta

Nesta seção é discutida a influência da iluminação ultravioleta de 365nm em atmosferas controladas sobre o filme de $ZnO : Na$. Após 5 minutos da formação de corrente de escuro discutida na seção anterior foi acionada a iluminação ultravioleta de 365nm com potência aplicada ao LED UV controlada de 26mW por um intervalo de 190 segundos.

As correntes máximas, medidas no instante imediatamente anterior ao desligamento da iluminação, novamente apresentaram valores em ar sintético e atmosfera livre de $3,64\mu A$ e $2,33\mu A$, respectivamente. Oxigênio ($23,44\mu A$), argônio ($30,13\mu A$) e vácuo ($31,17\mu A$) apresentaram valores cerca de 10 vezes maiores que ar sintético e atmosfera livre. Gás carbônico ($43,32\mu A$) e nitrogênio ($44,91\mu A$) também apresentaram valores próximos porém superiores às demais atmosferas.

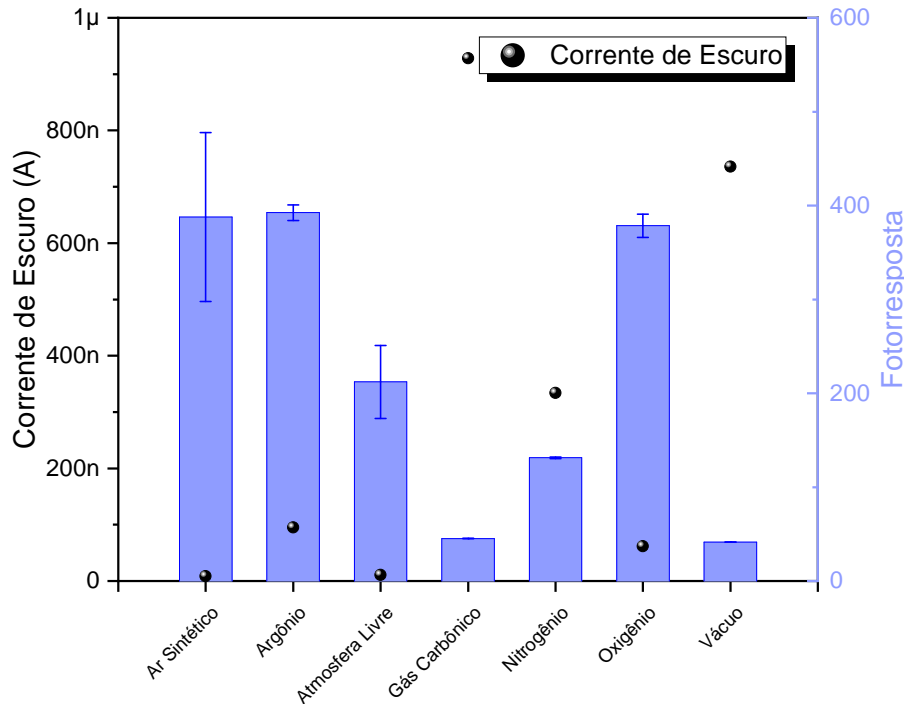
Figura 24 – Valores de corrente fotoestimulada e de escuro para as diferentes atmosferas estudadas.



Comparando as correntes de escuro com as correntes máximas (Figura 24), a atmosfera livre e a de ar sintético comportaram-se de forma muito parecida, com uma baixa corrente de escuro e baixa corrente máxima. Em vácuo e em argônio as correntes máximas são bem próximas, indicando que não há interação do argônio no processo de fotocondução (de fato, pois é um gás nobre), bem como em vácuo. Nas demais atmosferas a interação da luz potencializou a interação da atmosfera com a superfície do filme. Essa conclusão pode ser confirmada também ao analisarmos os valores de fotorresposta apresentada na Figura 25, calculados a partir da Equação 3, que será a próxima discussão desta seção.

Os valores apresentados na Figura 25 são compilados a partir dos dados da Tabela 1. Nota-se que valores mais baixos de corrente de escuro implicam em uma maior incerteza

Figura 25 – Valores de corrente fotoestimulada e de escuro para as diferentes atmosferas estudadas.



do valor da fotorresposta, uma vez que os valores da corrente de escuro se aproximam do valor de erro experimental de $2nA$. Este erro deve-se tanto à resolução do equipamento nas condições de medida configuradas (KEYSIGHT TECHNOLOGIES, 2019) quanto à variação do valor de corrente medido durante a formação da linha de base de I_D discutida na seção anterior.

Tabela 1 – Valores de corrente de escuro I_D , fotorresposta, máxima corrente fotoestimulada $I_{máx}$ e de incerteza da fotorresposta.

Atmosfera	I_D (nA)	Fotorresposta (u.a.)	$I_{máx}$ (μA)	Incerteza da Fotorresposta
Ar Sintético	8	454	3,64	90
Argônio	95	315	30	8
Atmosfera Livre	11	212	2,33	39
Gás Carbônico	928	45	43,32	0,1
Nitrogênio	334	131	44,91	1
Oxigênio	62	378	23,44	12
Vácuo	735	41	31,17	0,1

Segundo Łagowski et al. (1978), a iluminação potencializa a quimissorção do oxigênio. Os filmes imersos em atmosferas contendo oxigênio apresentam as menores correntes de escuro uma vez que, adsorvido o oxigênio, é reduzida a condutividade elétrica do filme, processo descrito pela Equação 5. Ao ser estimulado pela radiação ultravioleta inicia-se o processo de geração de pares elétron-buraco, fornecendo energia aos elétrons para que entrem em condução e podendo também causar a dessorção de moléculas de oxigênio por

conta de buracos gerados durante a iluminação. Estes dois processos ocorrem simultaneamente e estão presentes em todas as atmosferas gasosas. O oxigênio, ao ceder o elétron capturado no processo de adsorção, reduz a camada de depleção e a condutividade do material é restaurada. Este elétron liberado se recombina com algum buraco disponível na banda de valência e emite um fóton, também podendo ser armadilhado em algum nível doador sem emitir luz (canal não-radiativo). A reação de dessorção é retratada na Equação 7 (BAO et al., 2011):



No caso do argônio e atmosferas com presença de oxigênio (incluindo ar sintético e atmosfera livre), a atuação conjunta dos dois processos eleva a fotorresposta, sendo que em nitrogênio, vácuo e gás carbônico ocorre de forma menos intensa. A menor competição entre os processos reduz o valor da fotorresposta.

Os perfis de fotocondução de todas as atmosferas estudadas são apresentados na ??, onde é possível notar também uma diferença considerável no tempo de decaimento das correntes fotoestimuladas (fotorrecuperação), detalhado na Figura 27. foram normalizadas para permitir melhor interpretação dos perfis. Na seção a seguir é discutida a dinâmica da fotocondução e da corrente fotoestimulada.

Figura 26 – Corrente fotoestimulada para as diferentes atmosferas.

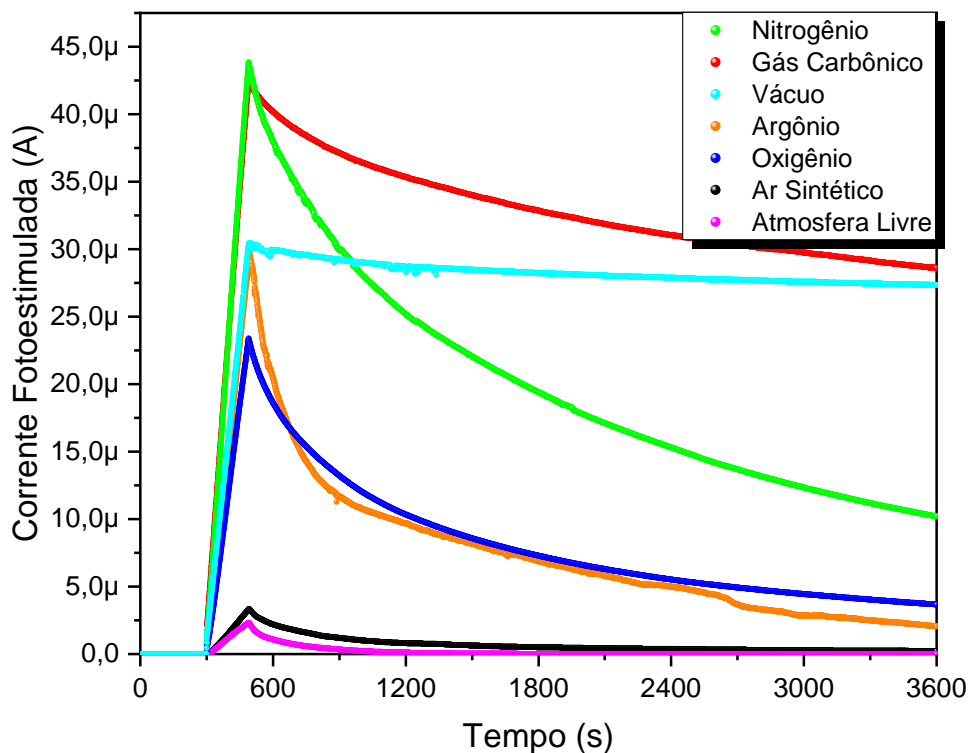
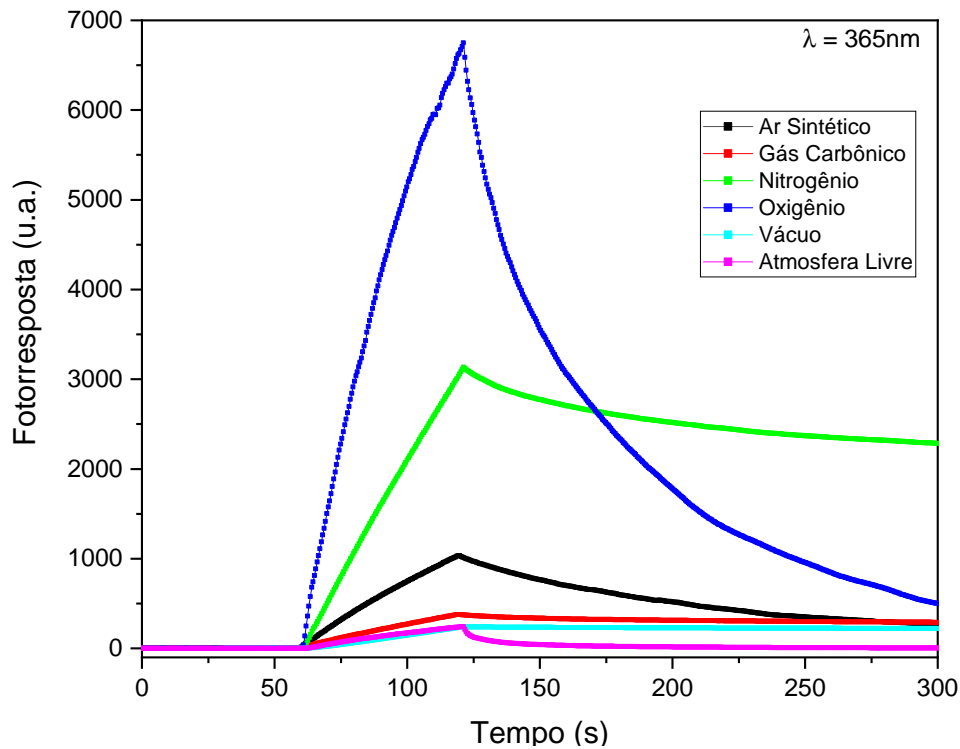


Figura 27 – Fotorrespostas em função do tempo.



4.3 Análise dinâmica de resposta e recuperação

Os perfis de fotocondução podem ser divididos em duas partes: a etapa de resposta, que ocorre durante a iluminação, e a de recuperação, iniciada com o fim do período de iluminação. É consenso na literatura (PETERSON; SAWYER, 2021; BHATT et al., 2019; BAO et al., 2011; SALIS et al., 2005; TAKAHASHI et al., 1994; HEILAND; MOLLWO; STÖCKMANN, 1959) a atuação de dois mecanismos principais na fotocondução:

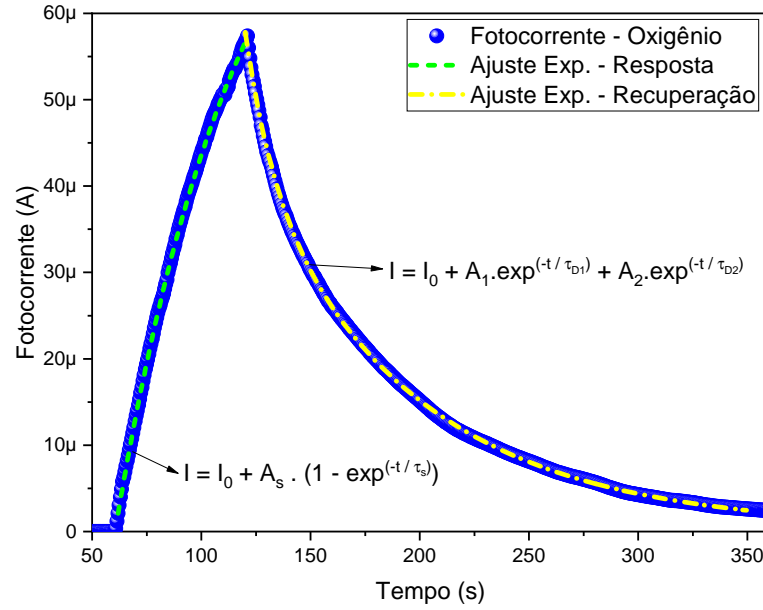
- Mecanismos rápidos: são originados pela iluminação e provocam a geração ou recombinação dos pares elétron-buraco.
- Mecanismos lentos: são os processos decorrentes da adsorção e dessorção de moléculas gasosas na superfície do filme semiconductor, além da relaxação de portadores para estados de defeitos localizados no *bandgap*, intrínseco do material estudado.

Nesta seção é analisada a dinâmica da fotocondução bem como o papel dos mecanismos nos perfis de fotocondução e fotorresposta.

4.3.1 Aproximação exponencial

A dinâmica da fotocondução causada pelos mecanismos apresentados pode ser aproximada por funções exponenciais (ZHANG et al., 2015; GUNDIMEDA et al., 2017; JIN et al., 2014). Um exemplo de ajuste é analisado na Figura 28 com um perfil de fotocondução obtido em atmosfera de oxigênio.

Figura 28 – Exemplo de ajuste exponencial.



A aproximação dada pela Equação 8 descreve a resposta dos portadores ao estímulo luminoso:

$$I(t) = I_D + A_S \cdot (1 - \exp^{-\frac{t}{\tau_S}}) \quad (8)$$

Já para a recuperação a aproximação dada pela Equação 9 apresenta um ajuste tanto para o mecanismo rápido de recombinação de portadores, que se inicia logo que a iluminação é encerrada, quanto para os mecanismos de adsorção/dessorção, mais lentos:

$$I(t) = I_D + A_{D1} \cdot \exp^{-\frac{t}{\tau_{D1}}} + A_{D2} \cdot \exp^{-\frac{t}{\tau_{D2}}} \quad (9)$$

Sendo I_D a corrente de escuro; A_S , A_{D1} e A_{D2} coeficientes relacionados à amplitude dos processos; e τ_S , τ_{D1} e τ_{D2} as constantes de tempo de cada processo (rápidos e lentos, respectivamente). Como os efeitos de bulk independem da atmosfera, a diferença nas dinâmicas de recuperação são creditadas aos efeitos de interface causados pela atmosfera, conforme os dados apresentados na Tabela 2.

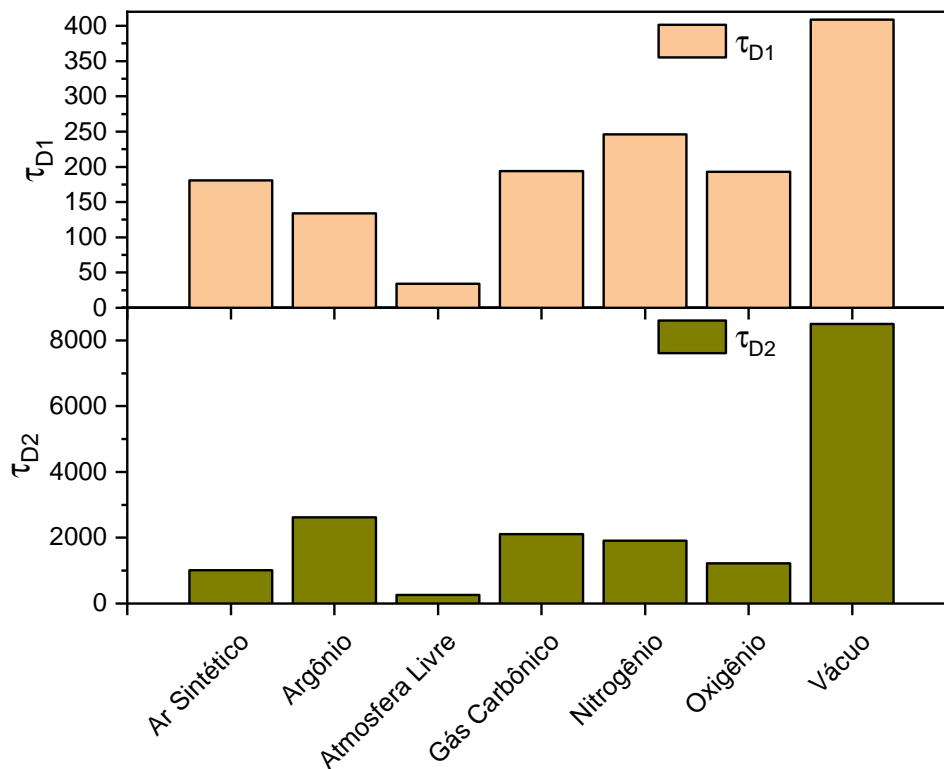
De forma geral: quanto menor for a constante de tempo mais rapidamente o mecanismo ocorre. Observando graficamente um comparativo das constantes de tempo na Figura 29 é considerável a diferença das constantes de tempo em vácuo para as demais atmosferas, mesmo aquelas que possuem PPC como nitrogênio e gás carbônico. Estas duas atmosferas apresentam valores próximos de constantes de tempo, porém as amplitudes A_{S1} e A_{S2} , da Tabela 2, são consideravelmente superiores às em vácuo.

Na comparação entre ar sintético e atmosfera livre notam-se valores de τ_{D1} e τ_{D2} bastante divergentes. Porém, ao incluir nesse comparativo a atmosfera de oxigênio é questionável o papel do oxigênio nos mecanismos de fotocondução, uma vez que os valores

Tabela 2 – Valores para a aproximação exponencial referente à recuperação da fotocorrente em diversas atmosferas.

Atmosfera	$A_{D1}(\mu A)$	$\tau_{D1}(s)$	$A_{D2}(\mu A)$	$\tau_{D2}(s)$
Ar Sintético	26,7	181	1,99	1010
Argônio	659	134	20,2	2620
Atmosfera Livre	1,38	34	10,5	264
Gás Carbônico	17,1	194	17,1	2110
Nitrogênio	66,5	246	38,4	1910
Oxigênio	85,1	193	20,2	1220
Vácuo	474	409	545	8500

Figura 29 – Comparativo entre as constantes de tempo de recuperação em segundos.



dele e em ar sintético estão próximos (193s e 1220s para o oxigênio, 181s e 1010s para o ar sintético). Haveria então algum agente em atmosfera livre que acelera os processos de recuperação, como por exemplo a umidade citada por Takahashi et al. (1994). A ação do vapor de água ocorreria por dois mecanismos: captura de elétrons e buracos gerados pela iluminação pelas moléculas de água (Equação 6), e pela ação oxidante do vapor de água sobre o óxido de zinco, interagindo diretamente com o zinco intersticial ou com as vacâncias de oxigênio, reportado por Collins e Thomas (1958). Entretanto para confirmar o papel da umidade quando competindo com o oxigênio serão necessários estudos futuros.

4.3.2 Fotorresposta normalizada

Uma nova análise é feita a partir dos gráficos do decaimento da fotorresposta normalizados - fotorresposta remanescente - de forma a comparar a variação percentual da etapa de recuperação ao longo do tempo, utilizando como referência os valores de 90%, 50% e 10% da fotorresposta. Em processos de decaimento exponencial, o tempo de meia-vida (50%) permite uma análise mais geral enquanto as referências de 90% e 10% são comuns em análises de desempenho de sensores. É possível observar que em vácuo (Figura 31) a fotorresposta remanescente permanece acima de 80% mesmo depois de uma hora após a iluminação e, ao comparar com ar sintético (Figura 30), é notável a influência da atmosfera sobre a fotorresposta da amostra.

Figura 30 – Fotorresposta remanescente para atmosfera de ar sintético.

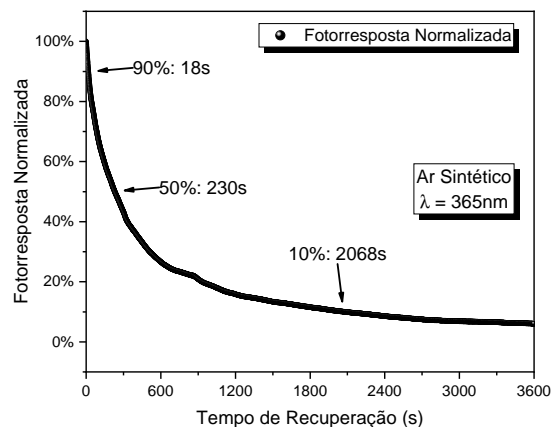
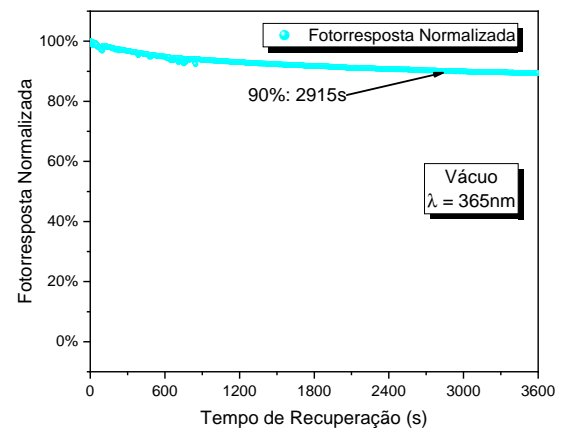


Figura 31 – Fotorresposta remanescente para atmosfera de vácuo.



O perfil de fotorresposta remanescente observado entre as atmosferas de nitrogênio (Figura 33) e oxigênio (Figura 32) é bastante parecido, porém em nitrogênio a queda da fotorresposta é mais lenta do que em oxigênio.

Em gás carbônico (Figura 34) é observado um comportamento similar ao vácuo porém mais rápido. Em argônio Figura 36 também é possível notar uma semelhança com o perfil de ar sintético, com tempos de decaimento próximos. Em atmosfera livre (Figura 35) o retorno à corrente de escuro (0% de fotorresposta) é rápida, ocorrendo em aproximadamente 1200 segundos.

Para melhor visualização e comparação entre as atmosferas estudadas é apresentado na Figura 37 todas as fotorrespostas remanescentes em um mesmo gráfico. Fica evidente que em vácuo e gás carbônico há forte persistência da fotorresposta, o que não ocorre em atmosfera ambiente.

Na Tabela 3 são apresentados os valores de 90%, 50% e 10% para a fotorresposta com variação de até 0,1%, bem como os intervalos de tempo de 90% a 50% e de 50% a 10%, dentro do limite de 3600 segundos. Os valores apresentados indicam o tempo decorrido

Figura 32 – Fotorresposta remanescente para atmosfera de oxigênio.

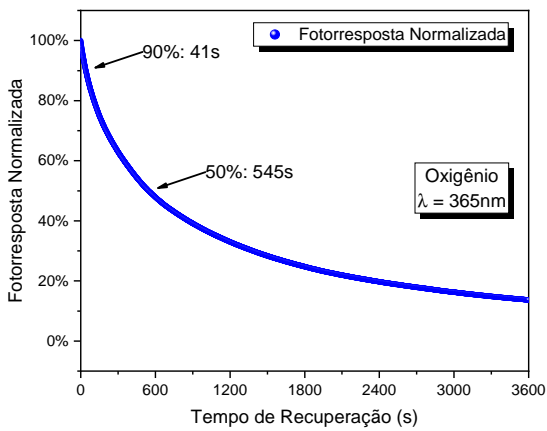


Figura 33 – Fotorresposta remanescente para atmosfera de nitrogênio.

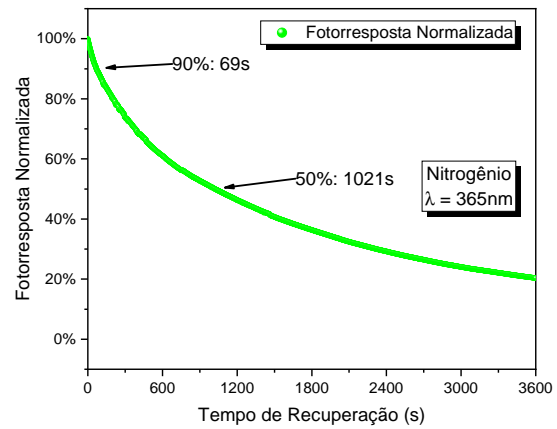


Figura 34 – Fotorresposta remanescente para atmosfera de gás carbônico.

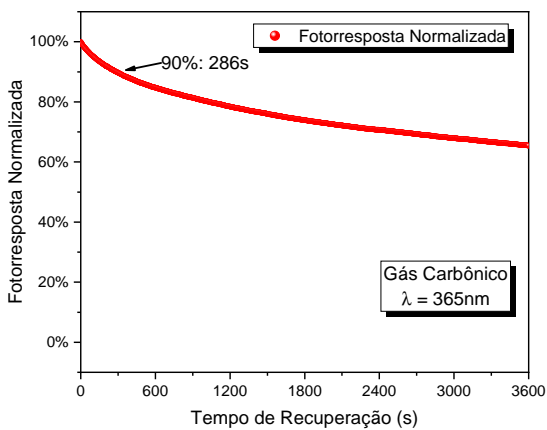


Figura 35 – Fotorresposta remanescente para atmosfera livre.

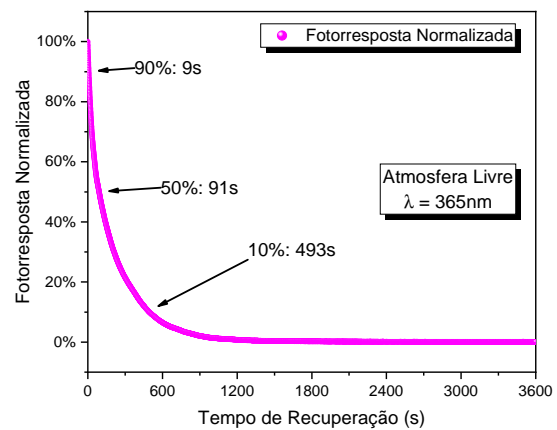
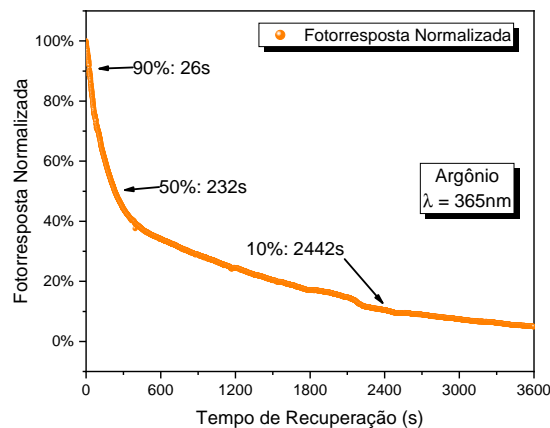
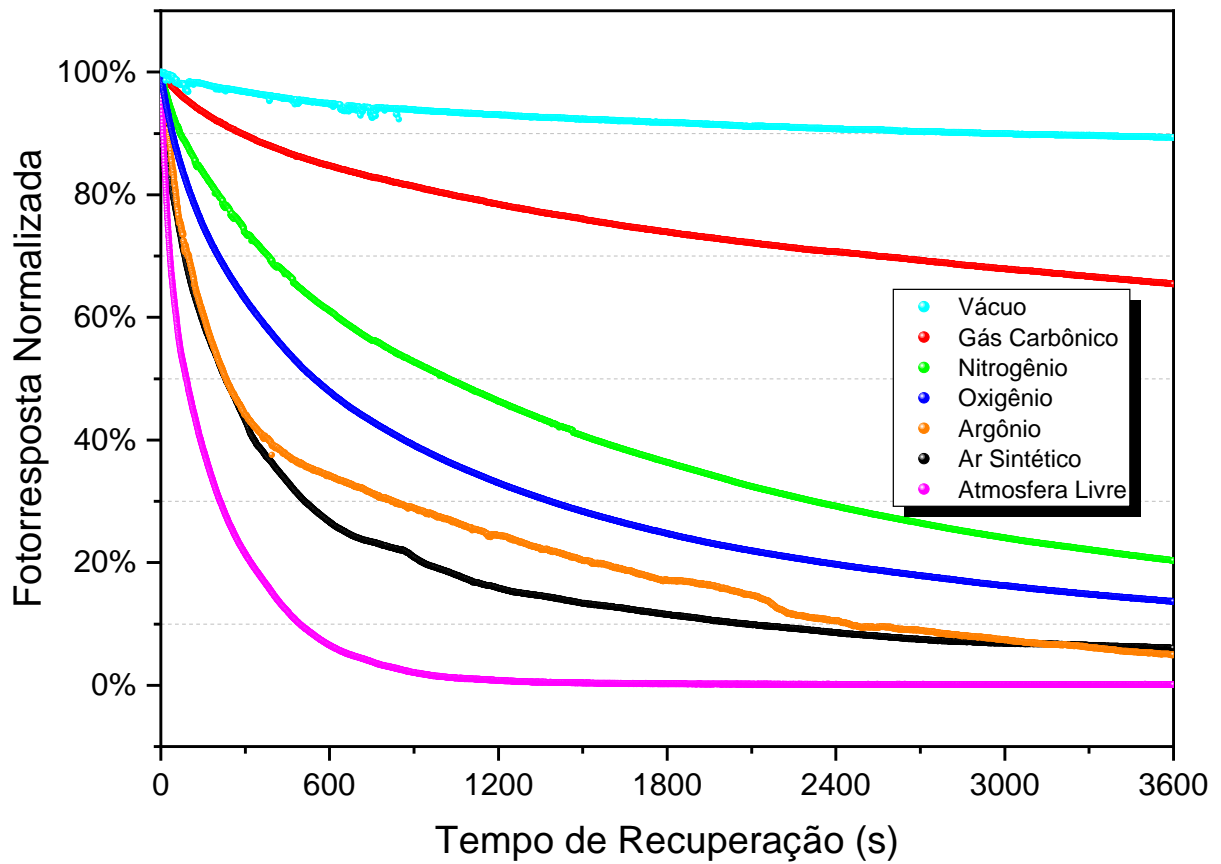


Figura 36 – Fotorresposta remanescente para atmosfera de argônio.



após o final da iluminação para que a fotorresposta atinja o valor referencial. Os valores ausentes na tabela (-) indicam que a fotorresposta não atinge o valor referencial durante

Figura 37 – Comparativo entre as fotorrespostas remanescentes estudadas.



o experimento.

Tabela 3 – Tempos de recuperação para a fotorresposta atingir valores padronizados.

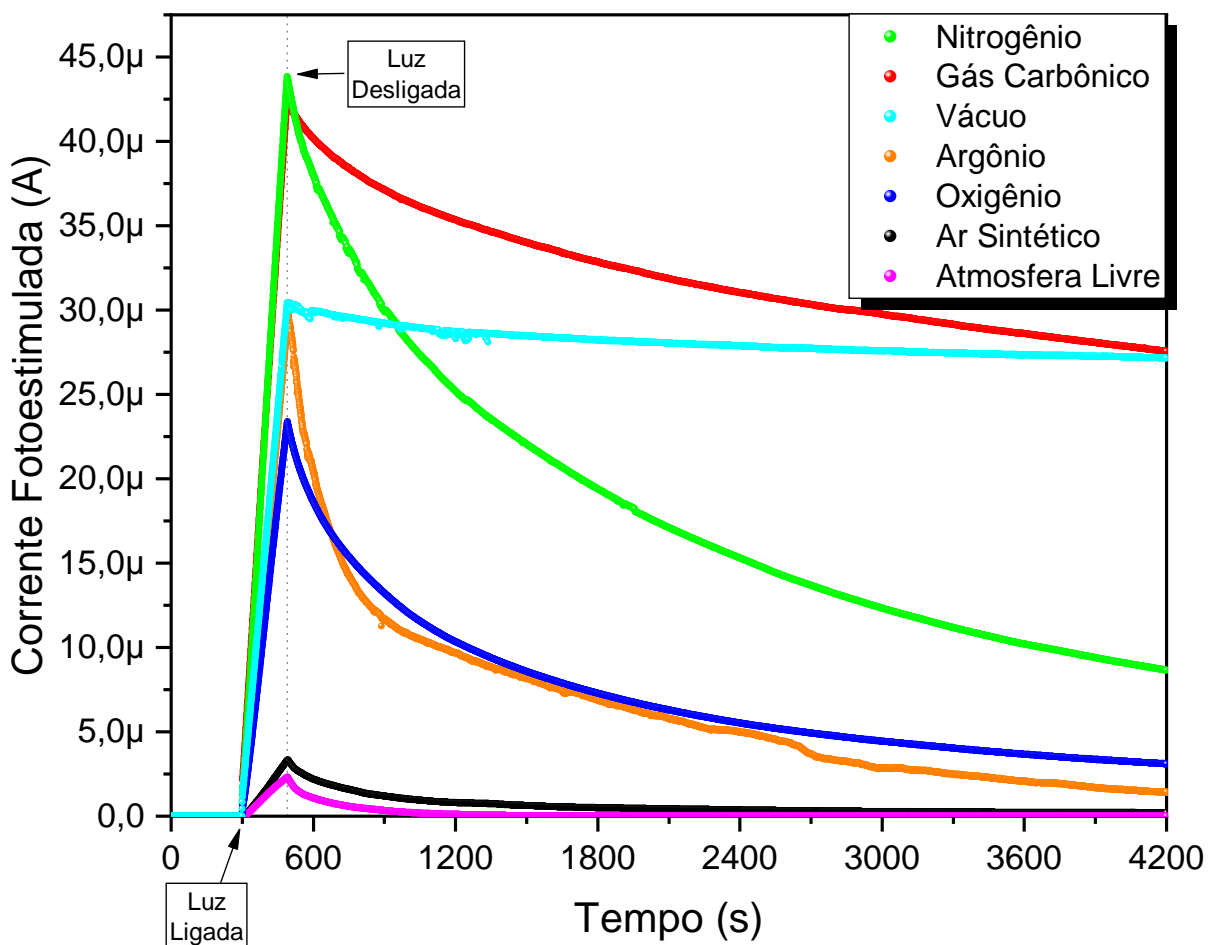
Atmosfera	$t_{90\%}$ (s)	$t_{50\%}$ (s)	$t_{10\%}$ (s)	$ t_{90\%} - t_{50\%} $ (s)	$ t_{50\%} - t_{10\%} $ (s)
Ar Sintético	18	230	2068	212	1838
Argônio	26	232	2442	206	2210
Atmosfera Livre	9	91	493	82	402
Gás Carbônico	286	-	-	-	-
Nitrogênio	69	1021	-	1008	-
Oxigênio	41	545	-	504	-
Vácuo	2915	-	-	-	-

Em todos os casos é possível notar uma diferença maior entre os intervalos de $t_{50\%}$ e $t_{10\%}$ do que entre $t_{90\%}$ e $t_{50\%}$, corroborando com a hipótese de atuação mecanismos rápidos e lentos na fotocondução, bem como maior influência de um ou outro mecanismo em determinada atmosfera. As quedas mais rápidas indicam maior influência do processo de recombinação eletrônica do que de dessorção e readsorção durante a recuperação da fotocorrente. Sem uma atmosfera presente, o único processo influenciando a fotocorrente é a recombinação eletrônica.

4.4 Fotocondutividade persistente

Ao cessar a iluminação a realimentação dos processos de adsorção e dessorção deixa de receber energia externa, cessando a geração de pares elétron-buraco, privilegiando a atuação dos mecanismos lentos. Na Figura 38 observa-se que a fotocorrente continua em valores superiores à corrente de escuro por longos períodos dependendo da atmosfera. Este fenômeno recebe o nome de fotocondutividade persistente (PPC, do inglês *Permanent Photoconductivity*), sendo observável em diversos óxidos semicondutores (PETERSON; SAWYER, 2021).

Figura 38 – Corrente fotoestimulada medida durante 1h após cessar a iluminação.



Das sete atmosferas (Figura 38) é constatada uma PPC elevada em vácuo e gás carbônico, seguida por nitrogênio, argônio e oxigênio. Em atmosfera livre e de ar sintético não é constatada PPC no intervalo analisado.

Uma vez que o elétron esteja em um canal não-radiativo, ele pode receber energia térmica e retornar à banda de condução dependendo da profundidade deste nível doador. Esse processo se realimenta e pode ocorrer por um longo período até que todos os elétrons decaiam. Segundo SHRIVASTAVA et al., "a fotocondução persistente é atribuída à lenta neutralização das vacâncias de oxigênio fotoionizadas do filme de óxido de zinco" (tradução

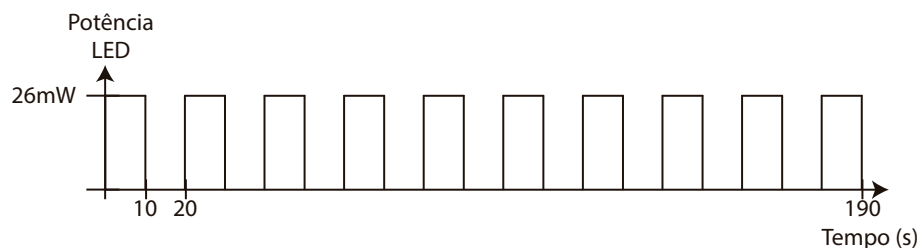
nossa), sendo observada principalmente em atmosferas livres de oxigênio, que é um dos principais oxidantes da superfície do material (HOVE; LUYCKX, 1966).

4.5 Aprendizado fotoassistido

As análises de fotocondução das seções anteriores são baseadas em um estímulo luminoso único a partir da corrente de escuro. Entretanto, considerando a intensa persistência da fotorresposta em algumas atmosferas, um novo estudo é realizado considerando múltiplos estímulos para melhor entender o comportamento dinâmico tanto da fotorresposta quanto avaliar uma possível aplicação como dispositivo de memória.

A partir da corrente de escuro foi aplicada uma sequência de 10 pulsos de 10 segundos de iluminação, intercalados por 10 segundos em escuro, totalizando 190 segundos (Figura 39), que é o mesmo intervalo de tempo adotado para a análise anterior de fotocondução e fotorresposta. O tempo total avaliado é de 1 hora (3600 segundos).

Figura 39 – Sequência de 10 pulsos aplicados à amostra.

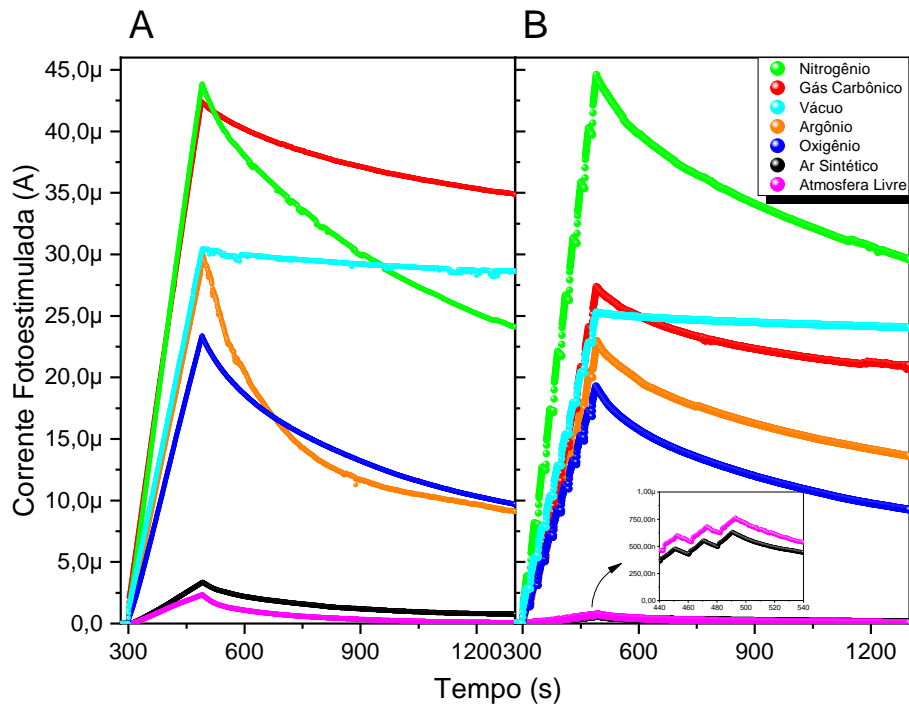


Na Figura 40(A) é apresentada a corrente fotoestimulada pelo estímulo contínuo enquanto que em (B) tem-se os valores para o estímulo pulsado. A primeira observação é que o valor da corrente para o nitrogênio atingiu valores muito próximos em ambos os tipos de estímulo, em torno de $43\mu A$. Já em gás carbônico o valor da corrente foi maior com o estímulo contínuo, também próximo aos $43\mu A$, enquanto que para a resposta ao estímulo pulsado foi de aproximadamente $37\mu A$. As demais atmosferas também se comportaram de forma similar ao gás carbônico, com menor valor de corrente para a resposta ao estímulo pulsado.

Diversos autores discutem uma maneira de emular o comportamento do cérebro humano e isso envolve a busca por materiais e dispositivos que apresentem algum tipo de retenção de memória. Fazendo um paralelo com modelo de Atkinson e Shiffrin (1968), a memória de curta duração (STM) seria o valor da corrente medida provocada por um estímulo, enquanto que a memória de longa duração (LTM) seria o valor da corrente medido após decorrido um intervalo de tempo cessado o estímulo, como exemplificado na Figura 41.

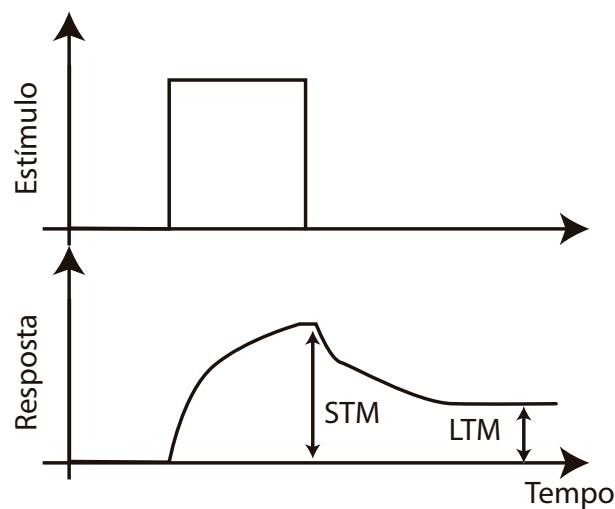
Neste trabalho é constatado que a condutividade após cessar a iluminação permanece alta mesmo decorrido um intervalo de tempo superior a uma hora para algumas das

Figura 40 – Comparativo entre as fotorrespostas estudadas. (A) Resposta ao estímulo contínuo. (B) Resposta ao estímulo pulsado.



atmosferas estudadas, como em vácuo e em gás carbônico, indicando uma retenção de informação por meio da alteração da resistividade da superfície do filme. Ou seja, existe uma dependência das condições de excitação que podem causar uma maior retenção da condutividade, indicando maior retenção de memória.

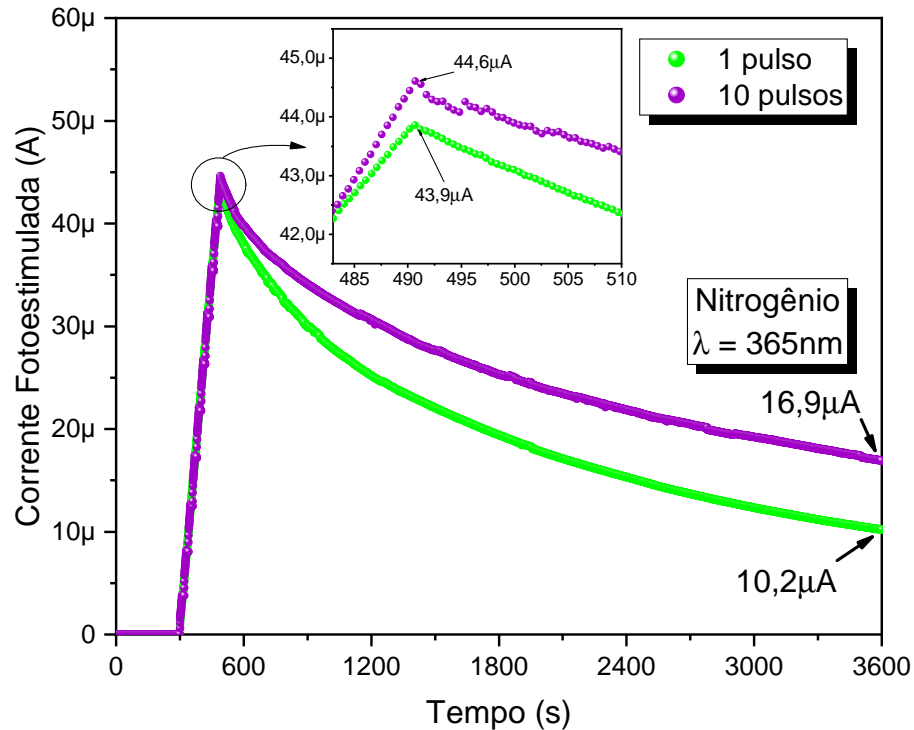
Figura 41 – Exemplo de respostas ao estímulo STM e LTM.



Analisando individualmente o comportamento da corrente para cada atmosfera, em nitrogênio (Figura 42) pode ser observada uma diferença de menos de $1\mu A$ na corrente máxima, enquanto que após 3300 segundos a corrente de resposta ao estímulo pulsado é $6,7\mu A$ maior do que a do estímulo contínuo. Ou seja, a resposta ao estímulo pulsado é

65% maior nesse intervalo de tempo.

Figura 42 – Correntes fotoestimuladas por estímulo contínuo e pulsado em atmosfera de nitrogênio.



De acordo com Lee et al. (2017), os principais mecanismos da fotocondutividade persistente são as transições banda-a-banda, que incluem a fotogeração de portadores, e a ionização das vacâncias de oxigênio presentes na estrutura cristalina do material. Este fenômeno também é chamado de "*photoinduced breathing*", ou "respiração fotoinduzida" por Das et al. (2018) e deve-se justamente ao fato da realimentação eletrônica entre os processos de adsorção/dessorção e geração/recombinação estar ocorrendo em tempo suficientemente curto, a ponto dos processos rápidos de subida se iniciarem durante ou logo após o término dos processos rápidos de descida.

Já Shrivastava et al. (2023) utiliza este fenômeno como forma de demonstrar o aprendizado de sinapses artificiais. A condutividade do material é alterada por meio da fotoestimulação do filme e, como os pulsos de luz são suficientemente curtos, os elétrons não retornam à banda de valência, permanecendo armadilhados em níveis intermediários e exigindo menos energia para escapar e retornar à banda de condução.

Continuando a análise, em oxigênio (Figura 43) a diferença entre as correntes máximas é de $4,1\mu A$, enquanto que 3300 segundos após remover a iluminação a resposta aos pulsos é apenas $0,4\mu A$ maior. Apesar de baixo, o fato da resposta pulsada ser maior após o intervalo analisado indica que a retenção de informação melhora com o estímulo pulsado, apesar da resposta inicial ser menor. Isto pode ser verificado através dos tempos de meia-vida, que são de 545 segundos e 585 segundos para os casos de excitação contínua e pulsada, respectivamente (vide Tabela 4 e Tabela 5. O mesmo comportamento ocorre

em atmosfera de argônio (Figura 44), porém de forma mais evidente com uma diferença de $5,2\mu A$, com os tempos de meia vida de 232 segundos e 1202 segundos para o caso contínuo e pulsado, respectivamente.

Figura 43 – Correntes fotoestimuladas em oxigênio.

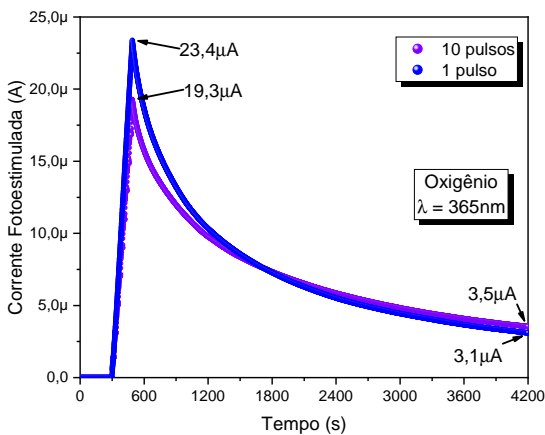
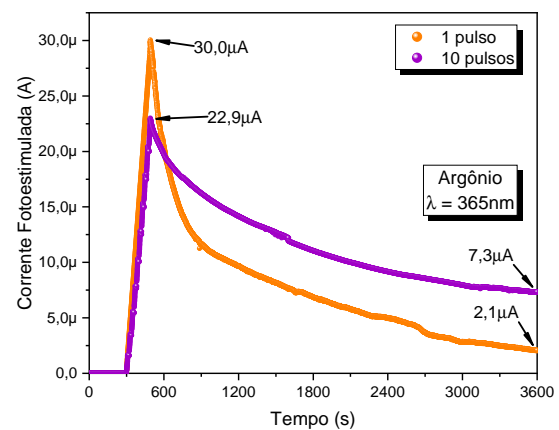


Figura 44 – Correntes fotoestimuladas em argônio.



Em vácuo (Figura 45) a diferença entre os valores máximos e após 1 hora sem iluminação fica próxima dos $5\mu A$, indicando que a retenção de memória nesta atmosfera é de longa duração, atingindo 90% do valor máximo em 2915 segundos no caso de estímulo contínuo e superior a 90% no caso pulsado após 1 hora. Um cenário parecido ao vácuo ocorre com o gás carbônico (Figura 46). A diferença entre as correntes máximas é de $15\mu A$ e após 3300 segundos é de $12\mu A$. Nesta atmosfera, entretanto, a fotorresposta remanescente é inferior no caso pulsado atingindo 90% em 136 segundos, quando que no caso contínuo atinge este patamar em 286 segundos, indicando que a retenção de memória é menor quando aplicado o estímulo pulsado.

Figura 45 – Correntes fotoestimuladas em vácuo.

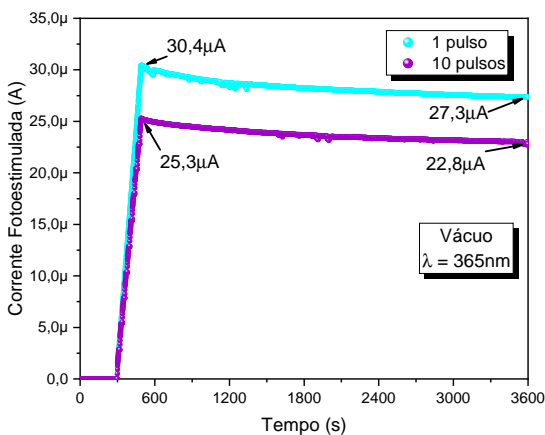
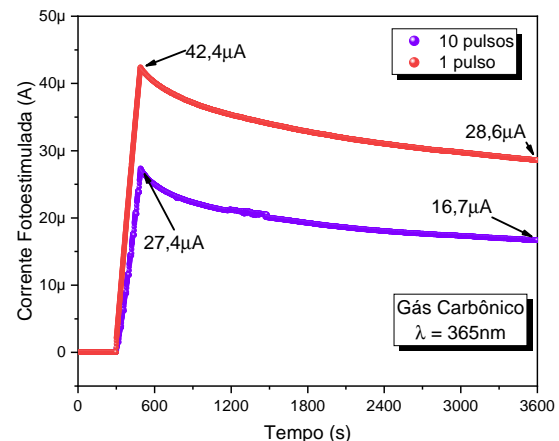


Figura 46 – Correntes fotoestimuladas em gás carbônico.



Em atmosfera livre (Figura 47) e em ar sintético (Figura 48) nota-se uma diferença na retenção de corrente em 1500 segundos de análise. Em ar sintético há uma diferença de $0,4\mu A$ ao final do intervalo, enquanto que em atmosfera livre as correntes se igualam aos 1200 segundos. Comparando os tempos de meia-vida (50%), em atmosfera livre são atingidos em 91 segundos no caso contínuo e em 129 segundos no caso pulsado (+41%), enquanto que em ar sintético ocorre uma redução do tempo de meia-vida de 230 segundos no caso contínuo para 192 segundos no caso pulsado (-16%). Possivelmente a interação da umidade contribua para a menor resposta em atmosfera livre e maior tempo de meia-vida, sendo necessário um estudo mais aprofundado para as diversas concentrações gasosas e de umidade encontradas nesse tipo de atmosfera.

Figura 47 – Correntes fotoestimuladas em atmosfera livre.

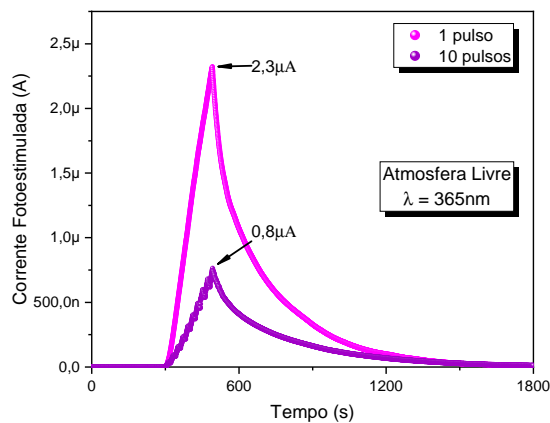
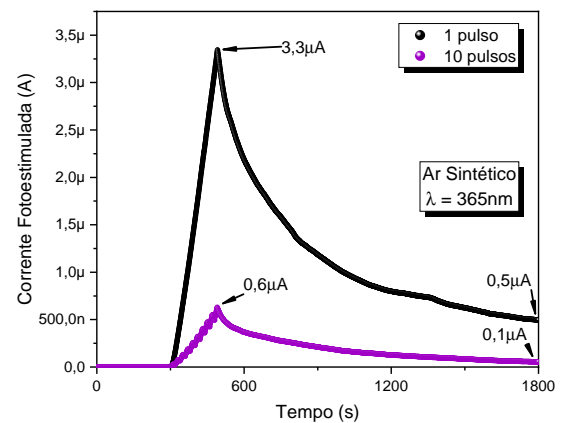


Figura 48 – Correntes fotoestimuladas em ar sintético.



Os resultados mostram que a presença de oxigênio combinado com outros gases diminui a retenção do estado de condutividade alcançado pelos estímulos luminosos, fato observado em ar sintético e atmosfera livre, com níveis de corrente fotoestimulada uma ordem de grandeza inferiores.

Para uma discussão do panorama com todas as atmosferas será considerado o compilado das correntes fotoestimuladas apresentado na Figura 49 com seus valores normalizados, a Tabela 4 com os tempos de meia-vida para o caso contínuo e a Tabela 5 para o caso pulsado.

Considerando o valor de referência de 50%, pode-se afirmar que a aplicação dos 10 pulsos luminosos potencializou a retenção de informação nas atmosferas de argônio (+400%), nitrogênio (+67%) e atmosfera livre (+42%) em relação ao caso contínuo. Em vácuo também houve uma maior retenção, mantendo o valor da corrente acima de 90% durante 1 hora.

Já em oxigênio a retenção de 50% aos estímulos pulsados aumenta apenas 7% em relação ao pulso único. No caso do ar sintético e gás carbônico houve redução de 50% e 53% respectivamente.

Figura 49 – Comparativo entre as correntes fotoestimuladas contínua (acima) e pulsada (abaixo) normalizadas

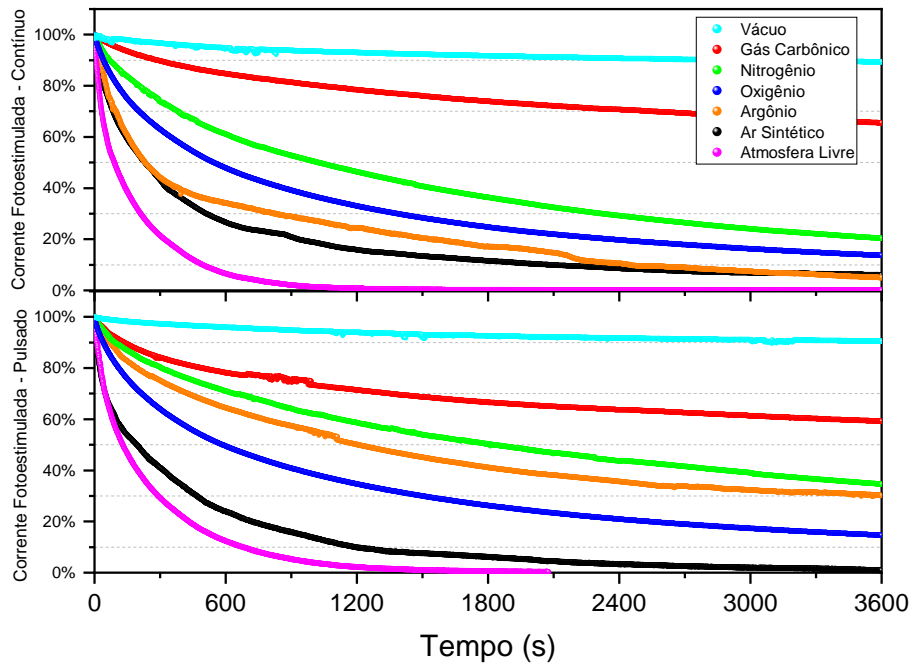


Tabela 4 – Tempos de recuperação para a corrente fotoestimulada por estímulo contínuo atingir valores padronizados.

Atmosfera	$t_{90\%}$ (s)	$t_{50\%}$ (s)	$t_{10\%}$ (s)	$ t_{90\%} - t_{50\%} $ (s)	$ t_{50\%} - t_{10\%} $ (s)
Ar Sintético	18	230	2068	212	1838
Argônio	26	232	2442	206	2210
Atmosfera Livre	9	91	493	82	402
Gás Carbônico	286	-	-	-	-
Nitrogênio	69	1021	-	1008	-
Oxigênio	41	545	-	504	-
Vácuo	2915	-	-	-	-

Tabela 5 – Tempos de recuperação para a corrente fotoestimulada por estímulo pulsado atingir valores padronizados.

Atmosfera	$t_{90\%}$ (s)	$t_{50\%}$ (s)	$t_{10\%}$ (s)	$ t_{90\%} - t_{50\%} $ (s)	$ t_{50\%} - t_{10\%} $ (s)
Ar Sintético	9	192	1189	120	997
Argônio	69	1202	-	1133	-
Atmosfera Livre	12	129	667	117	538
Gás Carbônico	136	-	-	-	-
Nitrogênio	93	1809	-	1716	-
Oxigênio	40	585	-	545	-
Vácuo	-	-	-	-	-

Analisando a diferença no critério de 90% a 50% entre as atmosferas, o tempo de queda com os pulsos luminosos em ar sintético é reduzido em 43%, enquanto que nas demais atmosferas a retenção é enfatizada 70% em nitrogênio, 45% em argônio, 43% em atmosfera livre e 8% em oxigênio. No critério de 50% a 10% há aumento de retenção para

a atmosfera livre de 34% e redução de 46% em ar sintético; nas demais atmosferas não é alcançado o patamar de 10% de corrente fotoestimulada.

A Tabela 6 apresenta de forma resumida os dados referentes à máxima corrente fotoestimulada, tempo de meia-vida ($t_{50\%}$) e o valor da corrente medido após 1 hora de experimento para cada atmosfera e tipo de estímulo aplicado.

Tabela 6 – Valores de máxima corrente fotoestimulada, tempo de meia vida e corrente medida após 1h de experimento para os diferentes estímulos e atmosferas.

Atmosfera	Estímulo	Máx. corrente fotoestimulada (μA)	$t_{50\%}$ (s)	Corrente fotoestimulada após 1h (μA)
Vácuo	Contínuo	30	$\gg 3600$	27,3
	Pulsado	25	$\gg 3600$	22,8
Gás Carbônico	Contínuo	42	>3600	28,6
	Pulsado	27	>3600	16,7
Nitrogênio	Contínuo	44	1021	10,2
	Pulsado	45	1809	16,9
Oxigênio	Contínuo	23	545	3,1
	Pulsado	19	585	3,5
Ar Sintético	Contínuo	3,3	230	0,5
	Pulsado	0,6	192	0,1
Atmosfera Livre	Contínuo	2,3	91	0
	Pulsado	0,8	129	0
Argônio	Contínuo	30	232	2,1
	Pulsado	23	1202	7,3

Conclui-se que a presença do elemento oxigênio na composição atmosférica colabora para um efeito de inibição que favorece uma memória de curto prazo (STM). Os estímulos luminosos pulsados aceleram o efeito de oxidação na condução elétrica da superfície, levando ao aumento da resistência do filme. Na ausência de oxigênio, porém, estes mesmos estímulos produzem um efeito oposto (nitrogênio, argônio e vácuo), favorecendo uma memória de longo prazo (LTM). A atmosfera livre implica o caso extremo de conter nitrogênio, oxigênio, gás carbônico, umidade e concentrações baixas de gases diversos em que de, toda a forma, prevalece o efeito oxidativo que leva à STM.

Capítulo 5

Memória Resisitiva

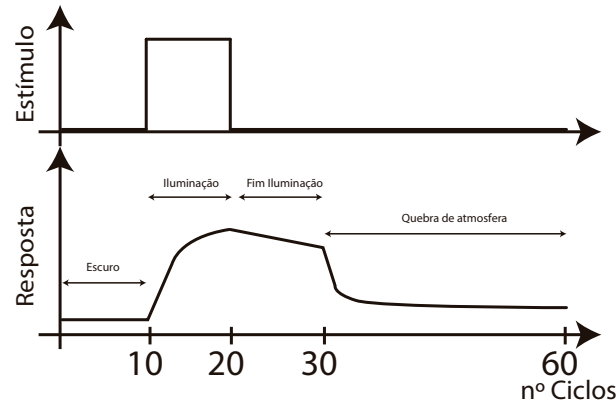
Como discutido na Capítulo 4, a presença de moléculas de oxigênio atmosférico reduz a retenção de memória, representada no caso pela persistência da corrente fotoestimulada. Um memristor é um dispositivo capaz de reter informação por meio da variação do potencial elétrico aplicado, modificando a sua resistividade elétrica. Como a incidência de luz sobre o filme também provoca esta alteração, conduzimos uma análise dos dois efeitos combinados (fotocondução e efeito *memristivo*) sob a influência de atmosferas de ar sintético, atmosfera livre e gás carbônico, permitindo assim a comparação entre duas atmosferas secas (ar sintético e gás carbônico) e na presença de umidade (atmosfera livre).

Aplicamos estímulos do tipo escada (Figura 16) à amostra com período de 1 minuto e amplitude de 70V ($\pm 35V$), obedecendo a seguinte ordem: dez ciclos em escuro; dez ciclos com iluminação UV (365nm); dez ciclos sem iluminação; trinta ciclos em atmosfera livre (quebra da atmosfera formada anteriormente).

Para a avaliação do efeito memristivo será considerado como critério de desempenho a razão RR (R_{OFF}/R_{ON}), que relaciona a maior resistência elétrica R_{OFF} ou HRS (do inglês *High Resistance State*) com a menor resistência elétrica R_{ON} ou LRS (do inglês *Low Resistance State*) medidas na tensão de leitura de 1V. A leitura dessas correntes determina os valores de R_{OFF} e R_{ON} para uma tensão de leitura arbitrária. Estes estados de alta e baixa resistência elétrica determinam o estado da memória binariamente como desligado (0) e ligado (1), respectivamente. Além da razão RR, é considerado também a área interna da curva de corrente-tensão como critério de desempenho do efeito memristivo do filme.

A Figura 50 representa as etapas do experimento considerando um perfil de fotocondução. Antes da realização do experimento há um período de 10 minutos para que a atmosfera formada reaja com a superfície do filme. Como referência será adotado o comportamento em atmosfera livre, uma vez que será a atmosfera final nos outros casos

Figura 50 – Representação do procedimento experimental com o estímulo luminoso.



quando houver quebra da atmosfera. A umidade relativa do ar durante os experimentos em atmosfera livre se manteve entre 55% e 60%.

5.1 Efeito *memristivo* em diferentes atmosferas

5.1.1 Atmosfera Livre

Ao final dos 10 ciclos em escuro é observada a curva de histerese da Figura 51 já estabilizada. Nota-se o sentido horário da curva e comportamento do tipo-I. A área interna é de $0,1\mu\text{W}$ e a razão RR é de 1,5.

Durante a iluminação são gerados os pares elétron-buraco no filme, o que contribui para o aumento da condutividade a cada ciclo de varredura. Ao final do 10º ciclo iluminado é observada a curva da Figura 52, com cruzamento na origem (0V), sentido anti-horário e preservado o tipo de curva de histerese, atingindo uma área interna de $147\mu\text{W}$. Apesar do aumento da área, a razão RR se mantém em 1,5 para a tensão de 1V.

Figura 51 – 10ª curva de histerese em atmosfera livre.

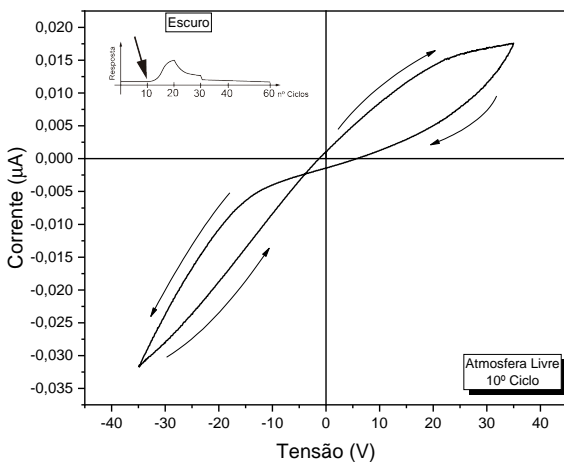
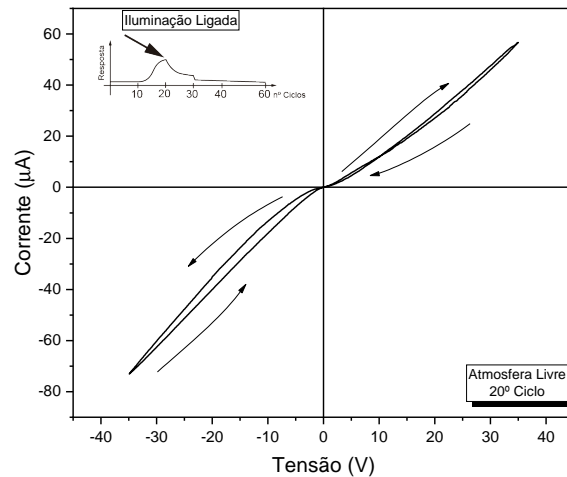


Figura 52 – 20ª curva de histerese em atmosfera livre.



No ciclo subsequente (Figura 53), com a iluminação desativada, é constatada uma queda do valor da área interna para $55\mu\text{W}$ e um aumento da razão RR para 7,4. A área aumenta até o 30º ciclo (Figura 54), atingindo $75\mu\text{W}$, e é observada a presença de múltiplos cruzamentos no primeiro quadrante, como verificado em trabalhos anteriores (SILVA, 2023), potencializados pela variação do campo aplicado. Ainda assim, o sentido horário é mantido considerando o início e fim da varredura. Ao final do 30º ciclo a razão RR é de 57,2, indicando que há atividade eletrônica no interior do *bandgap* que induz o efeito memristivo no filme.

Figura 53 – 21ª curva de histerese em atmosfera livre.

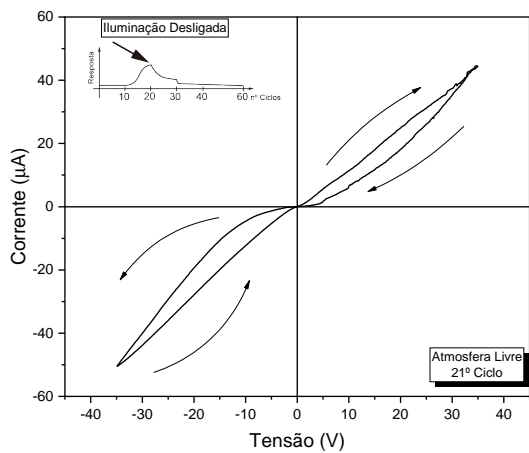
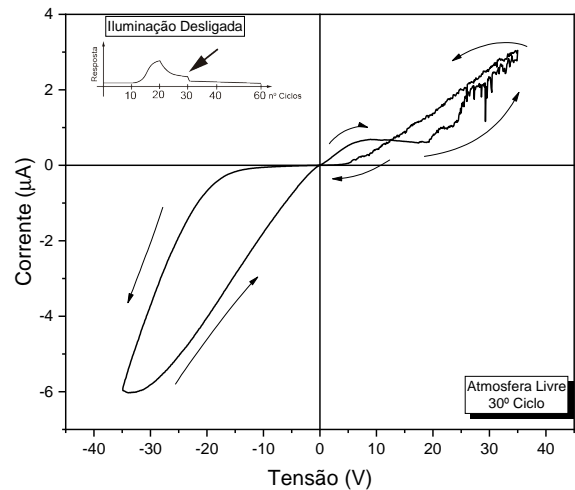


Figura 54 – 30ª curva de histerese em atmosfera livre.



O colapso da condutividade é observável nos ciclos subsequentes como apresentado nas Figura 55 e Figura 56. Não são mais observados os múltiplos cruzamentos como no 30º ciclo, indicando que mecanismos lentos estão ocorrendo majoritariamente. Ao final do 60º ciclo a área é de $5\mu\text{W}$, consideravelmente menor do que ao final da iluminação (21º ciclo) de $55\mu\text{W}$. A razão RR se mantém estável até o 40º ciclo (62,9) e decai até o 60º ciclo (24,8). A área ao final do 30º ciclo é de $75\mu\text{W}$ e do 40º ciclo é de $21\mu\text{W}$.

A partir do comportamento da curva de histerese ao decorrer das varreduras pode-se concluir que em atmosfera livre o efeito *memristivo* é potencializado durante o período de iluminação, observável pela área interna da curva corrente-tensão. O sentido da curva de histerese é alterado de horário para anti-horário apenas durante a iluminação, retornando ao sentido inicial quando cessado o estímulo. A razão RR cresce durante a iluminação e permanece em crescimento até o 30º ciclo, quando inicia o retorno aos valores iniciais ao longo das varreduras subsequentes.

Figura 55 – 40ª curva de histerese em atmosfera livre.

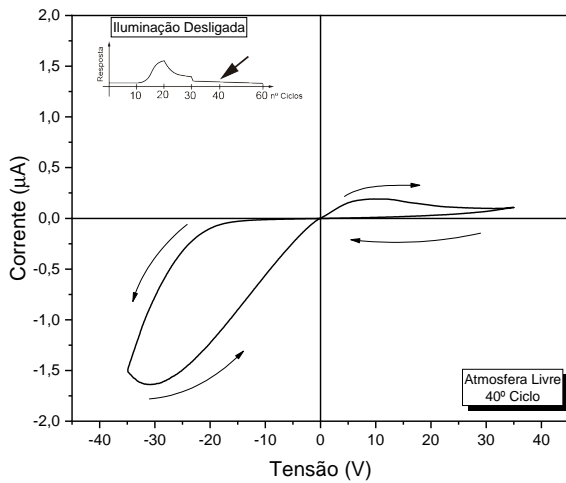
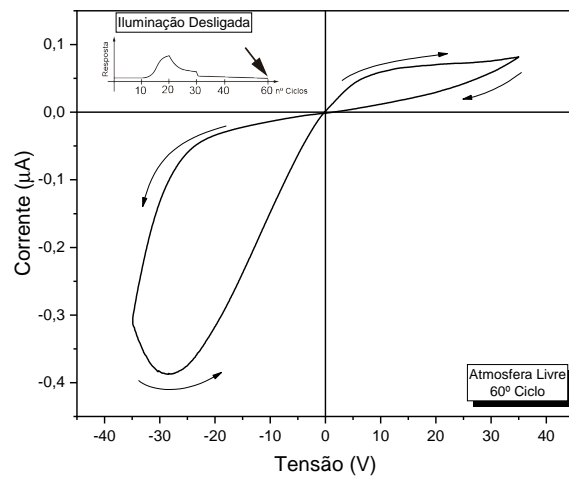


Figura 56 – 60ª curva de histerese em atmosfera livre.



5.1.2 Ar Sintético

Após 10 ciclos em escuro (Figura 57) a curva de histerese estabilizada não apresenta cruzamentos. A área interna do 10º ciclo é de $0,1\mu\text{W}$. Imediatamente após o início da iluminação ocorre o pinçamento da curva na origem (Figura 58) bem como a mudança do sentido de horário para anti-horário, da mesma forma como observado em atmosfera livre. Ao final da iluminação (Figura 59) a área é de $219\mu\text{W}$. Isso pode evidenciar um papel destrutivo da umidade sobre a condutividade durante a fase de iluminação em comparação com a atmosfera livre. Entretanto, as razões RR do 10º e 20º ciclo são, respectivamente, 1,1 e 1,7. Ou seja, não há um aumento da razão RR tão pronunciado como o constatado em atmosfera livre.

Figura 57 – 10ª curva de histerese em ar sintético.

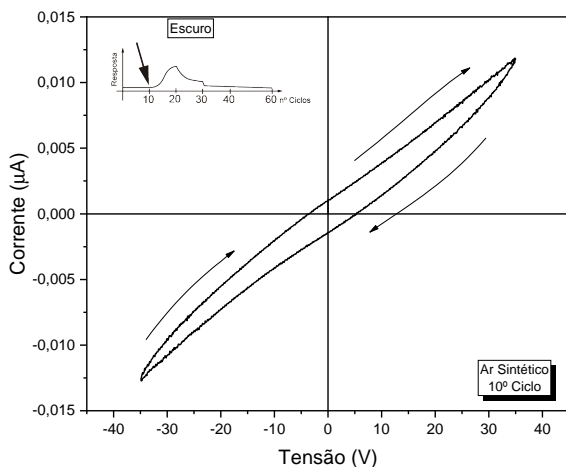
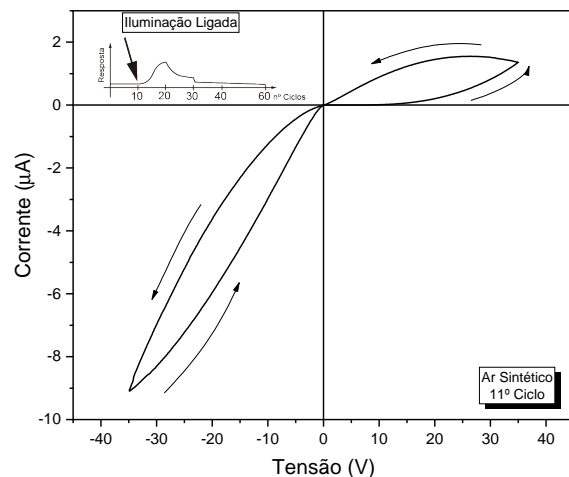


Figura 58 – 11ª curva de histerese em ar sintético.



É notado o colapso da condutividade de forma imediata (Figura 60) em comparação

com a última varredura iluminada (Figura 59): os valores das áreas são de $219\mu\text{W}$ na 20ª varredura e $71\mu\text{W}$ na 21ª varredura. A razão RR é praticamente a mesma no 20º e 21º ciclos (1,7 e 1,5, respectivamente). É mantido o sentido anti-horário da curva, ao contrário do que ocorre em atmosfera livre.

Figura 59 – 20ª curva de histerese em ar sintético.

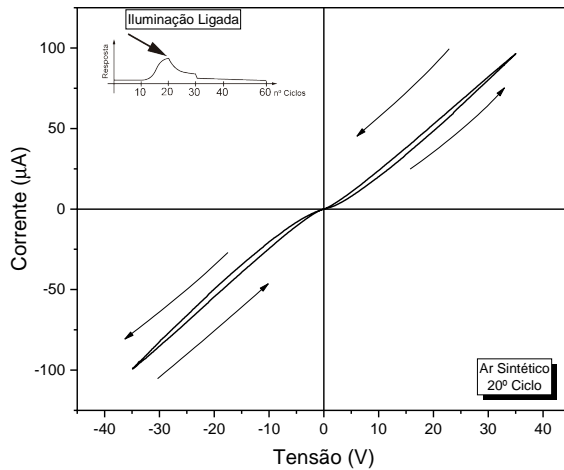
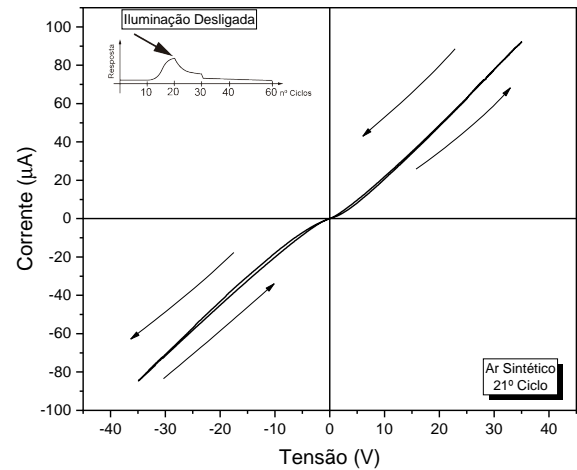


Figura 60 – 21ª curva de histerese em ar sintético.



Ao final do 30º ciclo (Figura 61) é constatado que apenas o sentido anti-horário foi preservado, com área de $57\mu\text{W}$. A quebra da atmosfera de ar sintético para atmosfera livre (Figura 62) traz novamente a unidade para a dinâmica, contribuindo para a redução da condutividade do filme (Figura 63 e Figura 64). A razão RR decaiu de 1,5 no 30º ciclo para 1,4 no 31º (quebra de atmosfera), bem como as respectivas áreas de $57\mu\text{W}$ para $46\mu\text{W}$.

Figura 61 – 30ª curva de histerese em ar sintético.

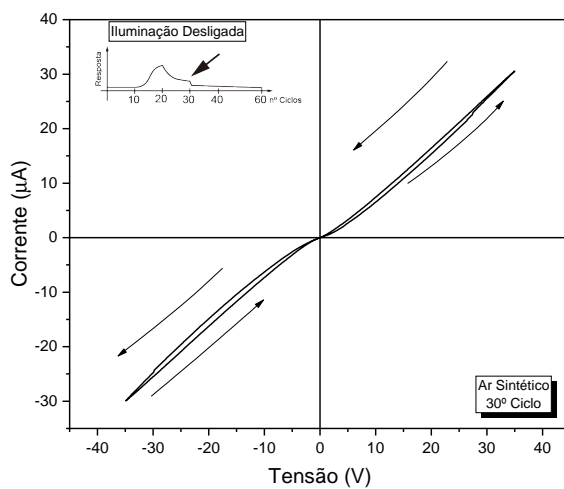
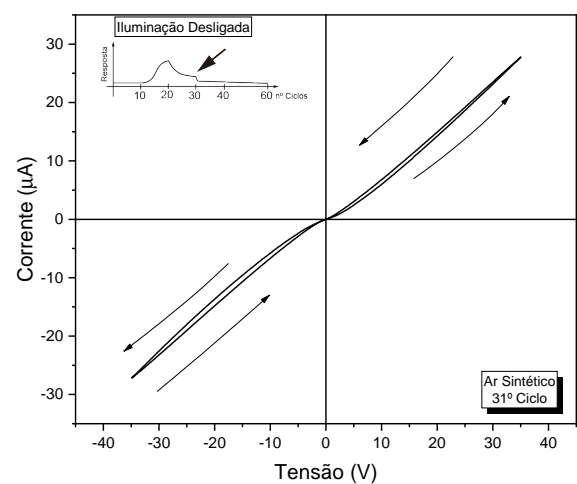


Figura 62 – 31ª curva de histerese em ar sintético.



Na literatura há relatos de que a umidade aumenta a condutividade e a resposta memristiva de filmes de ZnO puro (MESSERSCHMITT; KUBICEK; RUPP, 2015; MILANO

Figura 63 – 40^a curva de histerese em ar sintético.

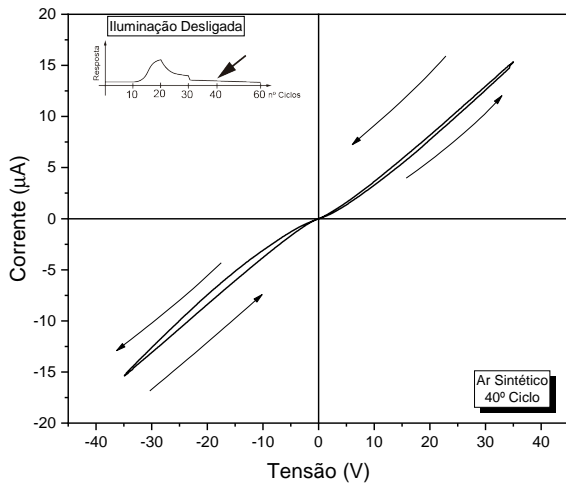
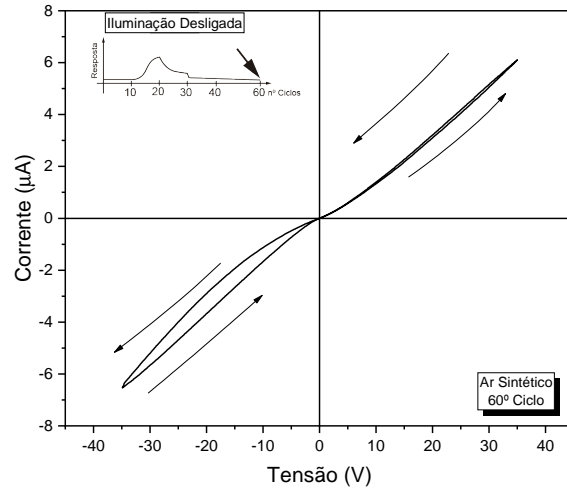


Figura 64 – 60^a curva de histerese em ar sintético.



et al., 2021), aumentando a quantidade de cruzamentos na curva e reduzindo a área interna. Esses comportamentos são atribuídos à barreira Schottky formada pelos contatos metálicos sobre o óxido e a interação das vacâncias de oxigênio da superfície do filme com as moléculas de água em fase gasosa, promovendo a formação de filamentos condutores entre os contatos. No estudo conduzido por Silva (2023) com o mesmo filme deste trabalho também é reportado o aumento da condutividade com o aumento da umidade relativa do ar bem como maior abertura da área interna da curva de histerese.

Sob o efeito de iluminação, observamos um comportamento oposto ao reportado anteriormente: é constatada redução da condutividade elétrica na presença de umidade. Um estudo promovido por Tao et al. (2020) utiliza a umidade para modular entre os estados de memória do dispositivo. Entretanto, os estudos citados não fazem uso da iluminação para estimular eletronicamente as amostras, indicando que a fotoestimulação, aliada à umidade do ar, pode modificar o comportamento *memristivo* do filme. No caso de Tao et al. (2020) a iluminação não altera o sentido anti-horário da curva de histerese ou o tipo de curva observado (tipo-II). No nosso trabalho é observada mudança da orientação de horário para anti-horário apenas durante a iluminação.

5.1.3 Gás Carbônico

Os resultados para a atmosfera de gás carbônico inicialmente se mostraram muito próximos dos apresentados em ar sintético durante a etapa de escuro (Figura 65) e imediatamente após o início da iluminação (Figura 66), com área de $0,1\mu\text{W}$ no 10º ciclo e de $17\mu\text{W}$ no 11º. A razão RR para o 10º ciclo é de 1,1.

No 20º ciclo (Figura 67), último da etapa de iluminação, a área é de $17\mu\text{W}$ com RR de 2,7. Imediatamente após desligada a iluminação (Figura 68), a área passa a ser de $16\mu\text{W}$,

Figura 65 – 10ª curva de histerese em gás carbônico.

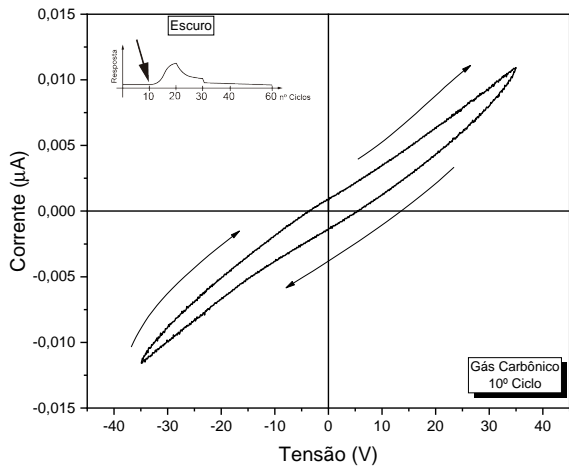
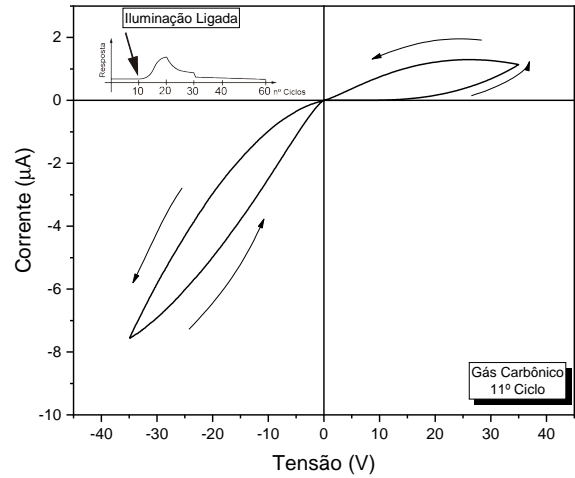


Figura 66 – 11ª curva de histerese em gás carbônico.



com RR de 2,8. Após 10 ciclos sem iluminação (30º ciclo, Figura 69), a área atinge $10\mu W$ e RR de 3,1. Nota-se que com a iluminação houve o aumento da condutividade elétrica, sendo mantido por um período mais longo do que em atmosfera livre e em ar sintético, apesar dos valores mais baixos de corrente registrados em gás carbônico.

Figura 67 – 20ª curva de histerese em gás carbônico.

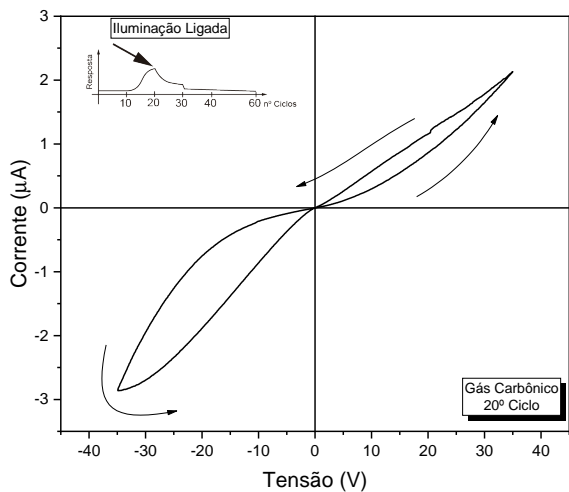
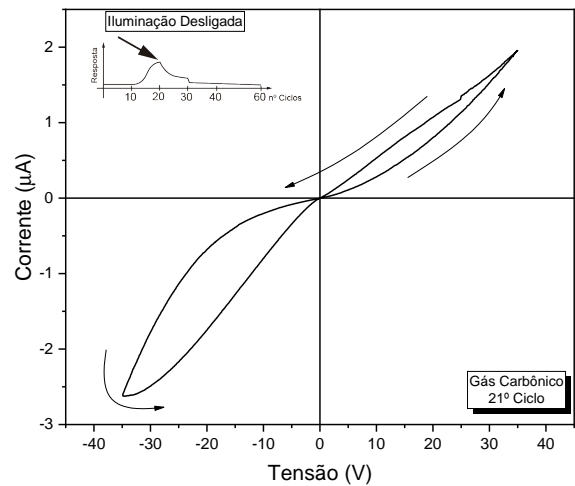


Figura 68 – 21ª curva de histerese em gás carbônico.



Com a quebra da atmosfera de gás carbônico (Figura 70), os ciclos subsequentes apresentam aumento da condutividade elétrica: na Figura 71 (40º ciclo) a área atinge $151\mu W$; na Figura 72 (60º ciclo) a área é de $84\mu W$. As RR dos ciclos 30, 40 e 60 são, respectivamente, 3,1, 2,8 e 1,6.

Sem a presença de oxigênio em fase gasosa ou de umidade, os valores de RR em gás aumentam durante a etapa de iluminação e se mantêm até a quebra de atmosfera, quando então começa a decair. Essa retenção do estado de memória observada em gás carbônico

Figura 69 – 30ª curva de histerese em gás carbônico.

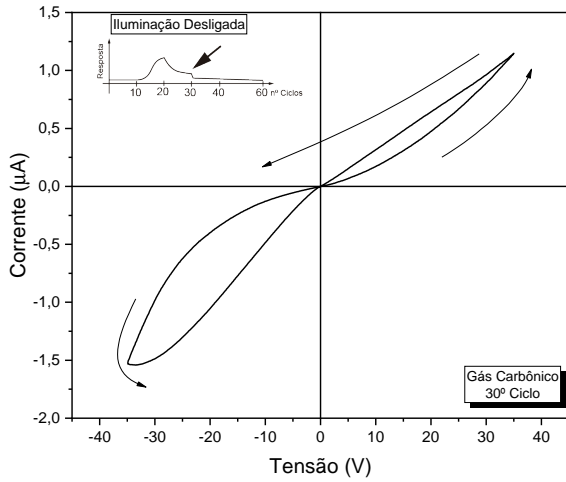


Figura 70 – 31ª curva de histerese em gás carbônico.

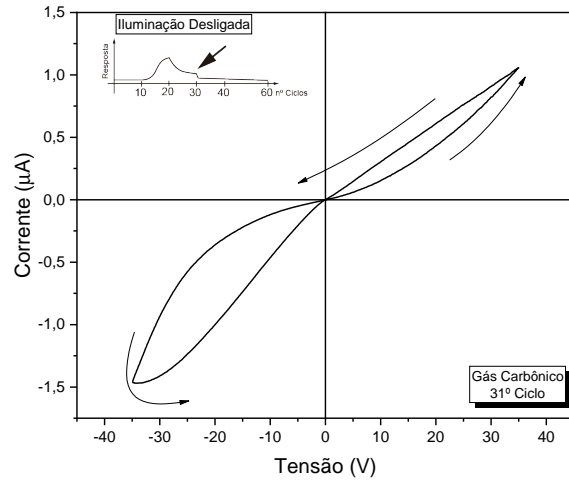


Figura 71 – 40ª curva de histerese em gás carbônico.

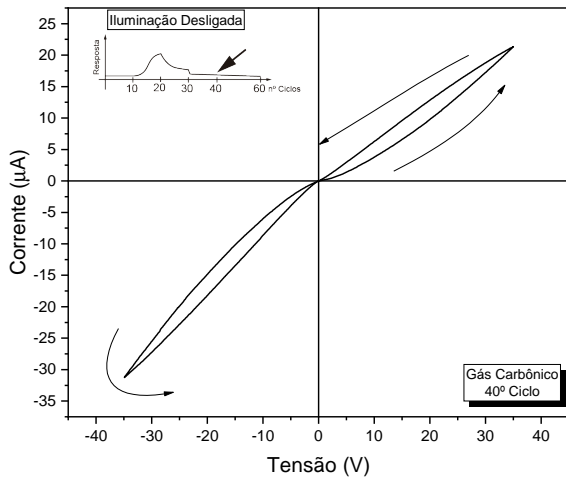
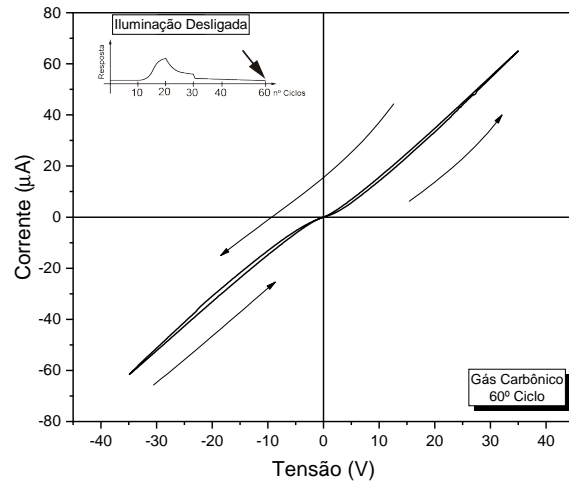


Figura 72 – 60ª curva de histerese em gás carbônico.



reforça o papel do tipo de atmosfera sobre a condutividade do filme de $ZnO : Na$ estudado.

5.2 Comparativo

De forma geral, a iluminação contribui para uma maior área interna da curva de corrente-tensão, intensificando o comportamento *memristivo*. Um resumo dos valores das áreas e das razões RR é apresentado na Tabela 7. Não é constatada uma correlação entre a área e a razão RR. Vale ressaltar que a razão RR pode ser definida a partir de outras tensões de leitura que maximizem a relação R_{OFF}/R_{ON} . A iluminação também altera o sentido das curvas, inicialmente em sentido horário, para anti-horário. Em atmosferas secas, sem presença de umidade, não há retorno para o sentido inicial mesmo após a quebra da atmosfera formada. Ao quebrar a atmosfera de gás carbônico é notável o crescimento da área interna da curva I-V, reforçando o papel da atmosfera sobre o efeito memristivo do filme. Além disso, a variação da razão RR em ar sintético é menor do que em gás carbônico e em atmosfera livre, o que representa uma maior estabilidade do efeito memristivo. Esta maior estabilidade pode ser explorada em estudos futuros em dispositivos não-herméticos, o que pode viabilizar aplicações em atmosferas não controladas e em sensores ambientais.

Tabela 7 – Resumo dos valores de RR para cada atmosfera em função do ciclo de varredura I-V.

	Nº Ciclo	Ar Sintético		Atmosfera Livre		Gás Carbônico	
		Área (μW)	RR	Área (μW)	RR	Área (μW)	RR
Iluminação	10	0,1	1,1	0,1	1,5	0,1	1,1
	20	219	1,7	147	1,5	17	2,7
Escuro	21	71	1,5	55	7,4	16	2,8
	30	57	1,5	75	57,2	10	3,1
Quebra de atmosfera	31	46	1,4	66	62,9	10	2,8
	40	33	1,3	21	62,9	151	2,8
	60	20	1,1	5	24,8	84	1,6

A Tabela 8 apresenta o compilado das informações sobre o sentido e tipo de curva observados. Em todas as atmosferas o sentido da curva é alterado de horário para anti-horário durante o período de iluminação. Essa alteração permanece mesmo sem o estímulo luminoso em ar sintético e gás carbônico. O tipo de curva é modificado pela atmosfera e não sofre alteração com a iluminação, o que indica o papel da atmosfera sobre o comportamento memristivo do filme.

Tabela 8 – Resumo do sentido e dos tipos de curva de histerese observados durante as 60 varreduras I-V para cada atmosfera.

Atmosfera	Escuro (1 ^o -10 ^o ciclo)	Iluminação (11 ^o -20 ^o ciclo)	Escuro (21 ^o -30 ^o ciclo)	Quebra de Atmosfera (31 ^o -60 ^o ciclo)
Atmosfera Livre	Horário tipo-I	Anti-horário tipo-I	Horário tipo-I	Horário tipo-I
Ar Sintético	Horário -	Anti-horário tipo-II	Anti-horário tipo-II	Anti-horário tipo-II
Gás Carbônico	Horário -	Anti-horário tipo-II	Anti-horário tipo-II	Anti-horário tipo-II

Conclusões

Neste estudo uma amostra de filme fino de óxido de zinco dopado com sódio ($ZnO : Na$) de tipo-p foi investigada a partir de suas características de fotocondutividade e de memória resistiva (*memristividade*). Foram conduzidos experimentos de fotocondução com iluminação ultravioleta de 365nm sob uma tensão constante de 35 V (campo elétrico de 175 V/cm) em diferentes atmosferas - oxigênio, gás carbônico, nitrogênio, argônio, ar sintético e atmosfera livre. O efeito *memristivo* foi estudado a partir de varreduras cíclicas de 35 Volts e com 1 minuto de período em atmosfera livre, ar sintético e gás carbônico.

Foi possível determinar que o oxigênio atmosférico provoca o aumento da resistividade do filme, seja ele em sua forma isolada (O_2) ou aliado a outros gases como no ar sintético ou em atmosfera livre. Quando combinado com outros gases, o oxigênio mostra maior poder de oxidação, causando um aumento ainda maior da resistência do filme. O acúmulo de moléculas de oxigênio na superfície do filme promove uma maior captura de elétrons, causando um *band-bending*. As demais atmosferas também interagem com a superfície por meio de mecanismos similares porém de menor intensidade.

Ao ser iluminada a amostra apresenta menor condutividade elétrica quando em presença de oxigênio combinado com outro gás (ar sintético e atmosfera livre). Entretanto, a fotorresposta é significativamente maior na presença de oxigênio do que em nitrogênio, vácuo e gás carbônico. Este, por sinal, não apresenta comportamento oxidante como o ar sintético. Em gás carbônico tanto a condutividade elétrica quanto a fotorrespostas apresentam valores elevados dentre as atmosferas estudadas, indicando que os mecanismos que são disparados com esta atmosfera são distintos das demais, majoritariamente mecanismos lentos como a dessorção e a relaxação de portadores para níveis de defeitos no *bandgap*.

Estudando os perfis de fotocondução por meio de aproximações exponenciais fica evidente a atuação de mecanismos rápidos e lentos, de intensidades e duração diferentes para cada atmosfera. Tem-se que quanto menor a constante de tempo do processo, mais rapidamente ele ocorre. Deste modo, os processos em atmosfera livre são os mais rápidos e em

vácuo os mais lentos, evidenciando novamente o papel da atmosfera sobre as propriedades elétricas da superfície do filme.

As constantes de tempo com valores elevados (acima de 300s) sugerem que os processos de geração-recombinação fotoestimulados continuam a ocorrer mesmo após cessar a iluminação. Uma das características de dispositivos com memória é justamente preservar seu último estado mesmo após retirado o estímulo que o causou. Desta forma, como cada atmosfera provoca alterações na dinâmica da superfície do filme e na sua resistividade, ao manter o valor da corrente fotoestimulada por longos períodos pode-se dizer que existe uma persistência da fotocondutividade (PPC). Essa PPC é atribuída a atuação dos mecanismos lentos por longos períodos de tempo e é observada nas atmosferas livres de oxigênio.

Após investigar a atuação da luz sobre o filme constatou-se que, de fato, a atuação do oxigênio inibe os mecanismos lentos, causando uma menor retenção de memória de longa duração (LTM). Valores maiores de corrente elétrica máxima não implicaram em maior retenção de memória, porém as fotorrespostas em atmosferas não oxidantes apresentaram maior retenção de longa duração.

A luz também é capaz de potencializar o efeito *memristivo* nas atmosferas estudadas, aumentando as áreas das curvas I-V. Quando aliada à umidade, o comportamento observado é de redução da condutividade do filme, constatado pela comparação entre atmosfera livre e ar sintético. Em gás carbônico o efeito memristivo se manteve relevante mesmo após a quebra de atmosfera, o que reforça o papel da umidade e do oxigênio tanto sobre a condutividade quanto sobre a capacidade de retenção de memória.

Baseado nos resultados obtidos neste trabalho, o filme de $ZnO : Na$ apresenta características que podem ser úteis em dispositivos eletrônicos e de memória computacional. Estudos futuros para aprofundar o entendimento da concorrência dos mecanismos de condução são necessários, especialmente em relação à umidade e ao oxigênio, bem como melhor entender o comportamento *memristivo* sob influência da atmosfera e dos estímulos luminosos aplicados.

Referências

AKCAN, D.; GUNGOR, A.; ARDA, L. Structural and optical properties of na-doped zno films. **Journal of Molecular Structure**, Elsevier BV, v. 1161, p. 299–305, jun. 2018. ISSN 0022-2860. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.02.058>>.

ATKINSON, R.; SHIFFRIN, R. Human memory: A proposed system and its control processes. In: _____. **Psychology of Learning and Motivation**. [S.l.]: Elsevier, 1968. p. 89–195.

BAO, J. et al. Photoinduced oxygen release and persistent photoconductivity in zno nanowires. **Nanoscale Research Letters**, Springer Science and Business Media LLC, v. 6, n. 1, maio 2011. ISSN 1556-276X.

BERDAN, R. et al. Emulating short-term synaptic dynamics with memristive devices. **Scientific Reports**, Springer Science and Business Media LLC, v. 6, n. 1, jan. 2016. ISSN 2045-2322. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/srep18639>>.

BHATT, V. et al. Persistent photoconductivity in al-doped zno photoconductors under air, nitrogen and oxygen ambiance: Role of oxygen vacancies induced dx centers. **Ceramics International**, Elsevier BV, v. 45, n. 7, p. 8561–8570, maio 2019. ISSN 0272-8842.

BOTT, B.; JONES, T.; MANN, B. The detection and measurement of co using zno single crystals. **Sensors and Actuators**, Elsevier BV, v. 5, n. 1, p. 65–73, jan. 1984. ISSN 0250-6874. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0250-6874\(84\)87007-9](http://dx.doi.org/10.1016/0250-6874(84)87007-9)>.

CHUA, L. Memristor-the missing circuit element. **IEEE Transactions on Circuit Theory**, Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), v. 18, n. 5, p. 507–519, 1971. ISSN 0018-9324. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1109/TCT.1971.1083337>>.

CHUA RONALD TETZLAFF, A. S. L. O. (Ed.). **Memristor Computing Systems**. Springer International Publishing, 2022. ISBN 9783030905828. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-90582-8>>.

COLLINS, R. J.; THOMAS, D. G. Photoconduction and surface effects with zinc oxide crystals. **Physical Review**, American Physical Society (APS), v. 112, n. 2, p. 388–395, out. 1958. ISSN 0031-899X.

DAS, A. et al. Mg and al doped zno thin film: Photoinduced “oxygen breathing” under uv illumination. **Thin Solid Films**, Elsevier BV, v. 662, p. 54–59, set. 2018. ISSN 0040-6090.

DIAS, C. d. S.; BUTZEN, P. F. Memristors: A journey from material engineering to beyond von-neumann computing. **Journal of Integrated Circuits and Systems**, Journal of Integrated Circuits and Systems, v. 16, n. 1, p. 1–15, abr. 2021. ISSN 1807-1953. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.29292/jics.v16i1.479>>.

DIXIT, T. et al. Long-lasting persistent photoconductivity in au/cuo thin films for optical memory. **IEEE Photonics Technology Letters**, Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), v. 32, n. 6, p. 329–332, mar. 2020. ISSN 1941-0174.

ELSAYED, M. H. et al. Direct sunlight-active na-doped zno photocatalyst for the mineralization of organic pollutants at different ph mediums. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Elsevier BV, v. 115, p. 187–197, out. 2020. ISSN 1876-1070. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2020.10.018>>.

ERDOGAN, N. et al. Effect of na doping on microstructures, optical and electrical properties of zno thin films grown by sol-gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier BV, v. 881, p. 160554, nov. 2021. ISSN 0925-8388. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160554>>.

FAN, J. et al. p-type zno materials: Theory, growth, properties and devices. **Progress in Materials Science**, Elsevier BV, v. 58, n. 6, p. 874–985, jul. 2013. ISSN 0079-6425. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.03.002>>.

GUNDIMEDA, A. et al. Fabrication of non-polar gan based highly responsive and fast uv photodetector. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 110, n. 10, mar. 2017. ISSN 1077-3118.

HEILAND, G. Photoconductivity of zinc oxide as a surface phenomenon. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier BV, v. 22, p. 227–234, dez. 1961. ISSN 0022-3697.

HEILAND, G.; MOLLWO, E.; STÖCKMANN, F. Electronic processes in zinc oxide. In: _____. **Solid State Physics**. [S.l.]: Elsevier, 1959. p. 191–323. ISBN 9780126077087.

HOVE, H. V.; LUYCKX, A. Photoconductivity decay of zno crystals in oxygen. **Solid State Communications**, Elsevier BV, v. 4, n. 11, p. 603–606, nov. 1966. ISSN 0038-1098.

HU, H. et al. A fully inkjet-printed unipolar metal oxide memristor for nonvolatile memory in printed electronics. **IEEE Transactions on Electron Devices**, Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), v. 70, n. 6, p. 3051–3056, jun. 2023. ISSN 1557-9646.

_____. Inkjet-printed bipolar resistive switching device based on ag/zno/au structure. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 119, n. 11, set. 2021. ISSN 1077-3118.

ILICAN, S. Effect of na doping on the microstructures and optical properties of zno nanorods. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier BV, v. 553, p. 225–232, mar. 2013. ISSN 0925-8388. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.081>>.

JIN, Z. et al. High-performance flexible ultraviolet photoconductors based on solution-processed ultrathin zno/au nanoparticle composite films. **Scientific Reports**, Springer Science and Business Media LLC, v. 4, n. 1, mar. 2014. ISSN 2045-2322.

KEYSIGHT TECHNOLOGIES. **B2900A Series Precision Source/Measure Unit**. [S.l.], 2019. Disponível em: <<https://www.keysight.com/br/pt/assets/7018-02794/data-sheets/5990-7009.pdf>>.

KUMAR, A. et al. Memory effect and coexistence of negative and positive photoconductivity in black phosphorus field effect transistor for neuromorphic vision sensors. **Materials Horizons**, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 11, n. 10, p. 2397–2405, 2024. ISSN 2051-6355.

LAGOWSKI, J.; SPROLES, E. S.; GATOS, H. C. Quantitative study of the charge transfer in chemisorption; oxygen chemisorption on zno. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 48, n. 8, p. 3566–3575, ago. 1977. ISSN 1089-7550. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.324156>>.

LEE, M. et al. Brain-inspired photonic neuromorphic devices using photodynamic amorphous oxide semiconductors and their persistent photoconductivity. **Advanced Materials**, Wiley, v. 29, n. 28, maio 2017. ISSN 1521-4095.

LIANG, S. et al. Zno schottky ultraviolet photodetectors. **Journal of Crystal Growth**, Elsevier BV, v. 225, n. 2–4, p. 110–113, maio 2001. ISSN 0022-0248. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)00830-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(01)00830-2)>.

MADHUP, D. K.; SUBEDI, S. B.; UCZKOU, A. Influence of doping on optical properties of zno nanofilms. **OPTOELECTRONICS AND ADVANCED MATERIALS – RAPID COMMUNICATIONS**, v. 4, out. 2010. Disponível em: <<https://oam-rc.inoe.ro/articles/influence-of-doping-on-optical-properties-of-zno-nanofilms/>>.

MARTINS, J. B. L. et al. Análise teórica da interação de co, co₂ e nh₃ com zno. **Química Nova**, FapUNIFESP (SciELO), v. 27, n. 1, p. 10–16, fev. 2004. ISSN 0100-4042.

MESSERSCHMITT, F.; KUBICEK, M.; RUPP, J. L. M. How does moisture affect the physical property of memristance for anionic–electronic resistive switching memories? **Advanced Functional Materials**, Wiley, v. 25, n. 32, p. 5117–5125, jul. 2015. ISSN 1616-3028.

MILANO, G. et al. Structure-dependent influence of moisture on resistive switching behavior of zno thin films. **Advanced Materials Interfaces**, Wiley, v. 8, n. 16, jul. 2021. ISSN 2196-7350.

MLADENOV, V. Application and analysis of modified metal-oxide memristor models in electronic devices. **Technologies**, MDPI AG, v. 11, n. 1, p. 20, jan. 2023. ISSN 2227-7080. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/technologies11010020>>.

PERSHIN, Y. V.; VENTRA, M. D. Memory effects in complex materials and nanoscale systems. **Advances in Physics**, Informa UK Limited, v. 60, n. 2, p. 145–227, abr. 2011. ISSN 1460-6976. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/00018732.2010.544961>>.

- PETERSON, A. H.; SAWYER, S. M. Oxygen adsorption and photoconduction models for metal oxide semiconductors: A review. **IEEE Sensors Journal**, Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), v. 21, n. 15, p. 16409–16427, ago. 2021. ISSN 2379-9153.
- POOLE, V. M.; JOKELA, S. J.; MCCLUSKEY, M. D. Using persistent photoconductivity to write a low-resistance path in srtio3. **Scientific Reports**, Springer Science and Business Media LLC, v. 7, n. 1, jul. 2017. ISSN 2045-2322.
- RAHMAN, F. Zinc oxide light-emitting diodes: a review. **Optical Engineering**, SPIE-Intl Soc Optical Eng, v. 58, n. 01, p. 1, jan. 2019. ISSN 0091-3286. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1117/1.OE.58.1.010901>>.
- RAMIREZ, Y. J. O. **Deposição e caracterização de filmes finos do sistema Zn(1-x)CoxO obtidos por spray pirólise para aplicação em sensor de ozônio**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, 2021.
- REIS, S. L. d. **Spray pirólise de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio e estanho**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de São Carlos, 2019.
- SALIS, M. et al. Photocurrent in epitaxial gan. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 97, n. 3, jan. 2005. ISSN 1089-7550.
- SCOLFARO, D. d. S. **Filmes finos de Zn(1-x)Cu(x)O crescidos por Spray Pirólise**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de São Carlos, 2017.
- SHA, R. et al. Zno nano-structured based devices for chemical and optical sensing applications. **Sensors and Actuators Reports**, Elsevier BV, v. 4, p. 100098, nov. 2022. ISSN 2666-0539. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.snr.2022.100098>>.
- SHRIVASTAVA, S. et al. Fully photon controlled synaptic memristor for neuro-inspired computing. **Advanced Electronic Materials**, Wiley, v. 9, n. 3, jan. 2023. ISSN 2199-160X.
- SILVA, A. L. C. **Funcionalidades elétricas mediadas por defeitos em óxidos semicondutores do tipo-p**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, 2023.
- SILVA, A. L. C. et al. Giant photoresponse in p-type sodium-doped zno films. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier BV, v. 1004, p. 175761, nov. 2024. ISSN 0925-8388.
- SONG, W. et al. Memristive characteristics of the single-layer p-type cuo2 and n-type zno memristors. **Materials**, MDPI AG, v. 15, n. 10, p. 3637, maio 2022. ISSN 1996-1944. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ma15103637>>.
- _____. Electric-controlled resistive switching and different synaptic behaviors in p+si/n-zno heterojunction memristor. **IEEE Transactions on Electron Devices**, Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), v. 70, n. 4, p. 1648–1652, abr. 2023. ISSN 1557-9646. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1109/TED.2023.3242930>>.
- STRUKOV, D. B. et al. The missing memristor found. **Nature**, Springer Science and Business Media LLC, v. 453, n. 7191, p. 80–83, maio 2008. ISSN 1476-4687. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nature06932>>.

- SWART, J. W. **Semicondutores: fundamentos e aplicações**. [S.l.]: Editora da Unicamp, 2008.
- SZE, S. M.; LEE, M.-K. **Semiconductor devices**. 3. ed. Chichester, England: John Wiley & Sons, 2012.
- SZE, S. M.; NG, K. K. **Physics of semiconductor devices**. 3. ed.. ed. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2007. (Wiley-Interscience online books). Dateifformat Volltext: PDF. ISBN 9780585315508.
- TAKAHASHI, Y. et al. Photoconductivity of ultrathin zinc oxide films. **Japanese Journal of Applied Physics**, IOP Publishing, v. 33, n. 12R, p. 6611, dez. 1994. ISSN 1347-4065.
- TAO, Y. et al. Moisture-powered memristor with interfacial oxygen migration for power-free reading of multiple memory states. **Nano Energy**, Elsevier BV, v. 71, p. 104628, maio 2020. ISSN 2211-2855.
- TOCCI, R. J.; WIDNER, N. S.; MOSS, G. L. **Sistemas Digitais: Princípios e Aplicações**. 11ed. ed. [S.l.]: Pearson, 2011.
- WANG, F. et al. A study on sodium alginate based memristor: From typical to self-rectifying. **Materials Letters**, Elsevier BV, v. 338, p. 134037, maio 2023. ISSN 0167-577X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134037>>.
- YANG, J. et al. Optically driven intelligent computing with zno memristor. **Fundamental Research**, Elsevier BV, v. 4, n. 1, p. 158–166, jan. 2024. ISSN 2667-3258. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fmre.2022.06.019>>.
- YANG, J. J. et al. Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices. **Nature Nanotechnology**, Springer Science and Business Media LLC, v. 3, n. 7, p. 429–433, jun. 2008. ISSN 1748-3395. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2008.160>>.
- YE, Z. et al. Na-doped zno nanorods fabricated by chemical vapor deposition and their optoelectrical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier BV, v. 690, p. 189–194, jan. 2017. ISSN 0925-8388. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.100>>.
- YU, P. Y.; CARDONA, M. Optical properties i. In: _____. **Graduate Texts in Physics**. Springer Berlin Heidelberg, 2010. p. 243–344. ISBN 9783642007101. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-00710-1_6>.
- ZHANG, T. et al. Fast response ultraviolet photodetectors based on solution-processed zno nanocrystals. **Science China Technological Sciences**, Springer Science and Business Media LLC, v. 58, n. 8, p. 1328–1332, jul. 2015. ISSN 1869-1900.
- ŁAGOWSKI, J. et al. Interaction of zno surfaces with oxygen after illumination in the presence of co and o2. **Surface Science**, Elsevier BV, v. 76, n. 2, p. L575–L579, set. 1978. ISSN 0039-6028.