



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

LINDIOMAR BORGES DE AVILA JUNIOR

**Chaveamento Resistivo em Filmes Finos
De Azul da Prússia**

Florianópolis
2020

Lindiomar Borges de Avila Junior

**Chaveamento Resistivo em Filmes Finos
De Azul da Prússia**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação
em Física da Universidade Federal de Santa Catarina para
a obtenção do título de Mestre em Física
Orientador: Prof. Dr. André Avelino Pasa.

Florianópolis

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

de Avila Junior, Lindiomar Borges
Chaveamento Resistivo em Filmes Finos de Azul da
Prússia / Lindiomar Borges de Avila Junior ; orientador,
André Avelino Pasa, 2020.
72 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Física. 2. Azul da Prússia, Chaveamento resistivo,
Eletrodeposição. I. Avelino Pasa, André . II. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Física. III. Título.

Lindiomar Borges de Avila Junior

Título: Chaveamento Resistivo em Filmes Finos
De Azul da Prússia

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado por banca
examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a) Fabrício Luiz Faita, Dr.(a)
Instituição UFRGS

Silvia Pelegrini Dr.(a)
Instituição UFSC

Prof.(a) Cristiani Campos Plá Cid, Dr.(a)
Instituição UFSC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi
julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Física.

Prof.(a) Ivan Helmuth, Dr.(a)
Coordenador(a) do Programa

Prof.(a) André Avelino Pasa, Dr.(a)
Orientador(a)

Florianópolis, 2020.

Este trabalho é dedicado a minha querida mãe, que mesmo não estando presente ainda sinto seu amor e sua força.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos órgãos CNPq e CAPES pela bolsa concedida durante os dois anos de mestrado que permitiu a realização deste trabalho de dissertação, agradeço também DAAD pela bolsa dentro do projeto Hertss-Higher education and research training school for sensorics. Sou grato ao laboratório de filmes finos, do departamento de física da Universidade do Minho, Braga, Portugal.

Agradeço infinitamente aos meus amigos, Rafael, Lucas, Emerson, Nelso e Djuli pelo apoio e por todo o amor e paciência despendido durante os momentos mais difíceis de minha jornada e deixar claro, que, se não fosse por eles, não estaria aqui hoje. Também agradeço a minha adorável esposa Adriana amor da minha vida, por todo amor, atenção e paciência.

Agradeço ao meu professor, orientador e ídolo, André A. Pasa, que sempre esteve pronto a ajudar, conversar e acima de tudo guiar, neste longo caminho acadêmico. Agradeço também a todos os Membros do Grupo LFFS.

RESUMO

Os memristores são dispositivos de estado sólido onde a resistividade elétrica pode ser comutada pela aplicação de tensão externa, mantendo o valor da resistividade sem consumo de energia. Estados inalterados ao longo do tempo podem ser usadas como dispositivo de armazenamento de dados. A descrição teórica desse componente foi apresentada em 1970, e em 2008 o efeito de chaveamento resistivo (do inglês: resistive switching - RS) foi observado em laboratório. Atualmente, várias empresas (Panasonic, Intel e HP) e equipes de pesquisa estão trabalhando para desenvolver esses dispositivos para aplicações comerciais, da computação neuromórfica às memórias não voláteis. Neste trabalho, investigamos as propriedades elétricas associadas ao efeito (RS) em filmes finos eletrodepositados de Azul da Prússia (PB) e Branco da Prússia (PW). As medidas elétricas foram feitas em condições ambientais e usando o método de medida com 2 eletrodos. As amostras foram crescidas em substrato de Si recoberto por Au e projetadas na estrutura do tipo capacitor. Como resultado geral, o comportamento do RS é observado nas curvas I-V, com potenciais de chaveamento muito bem estabelecidos. São sugeridos também, quais mecanismos causam o efeito de alterar a resistividade. Os filmes PB apresentaram efeito RS com uma razão entre os estados de alta resistividade e baixa resistividade (do inglês: high/low resistance State - HRS/LRS) de duas ordens de magnitude. Nos testes de fadiga, o efeito se manteve, sugerindo boa estabilidade. Até esse o momento este material ainda não foi associado na literatura ao efeito RS, nesse sentido, este trabalho é pioneiro.

Palavras-chave: Azul da Prússia 1. Branco da Prússia 2. Chaveamento de Resistividade 3.

ABSTRACT

Memristors are solid-state-devices where the electric resistivity can be switched by voltage control, retaining the resistance value without power consumption and can be used as data storage devices. The theoretical modeling of this component was presented in 1970, and in 2008 the resistive switching (RS) effect was observed in the laboratory. Currently, several companies (Panasonic, Intel e HP) and research teams are working to develop these devices for commercial applications, from neuromorphic computing to non-volatile memories. In this work, we investigate the electrical properties associated to the (RS) phenomenon in electrodeposited thin films of Prussian Blue (PB) and Prussian White (PW). The electrical measurements were made under ambient conditions using 2-probe measurement method. The samples were designed in capacitor structure with metallic electrodes, Au on the bottom and metal tip on the top. As a general results, the RS behavior is observed in I-V curves, with set and reset potentials very well established. Also decribed which mechanisms cause the effect of changing the resistivity in or material. PB films showed a RS effect with a ratio HRS/LRS (High-Resistance-State/Low-Resistance State) of two orders of magnitude. In the reproducibility tests, hundreds of cycles were performed, and the effect was maintained, suggesting good stability and non-volatility. This material has not been associated to RS effect so far; in that sense, this work is pioneering.

Keywords: Prússian Blue 1. Prússia White 2. Resistive Switching 3.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da célula unitária do Azul da Prússia.....	15
Figura 2 Típica curva experimental de um dispositivo Memristivo apresentando o efeito de Chaveamento de Resistividade	18
Figura 3 Esquema dos tipos de arquitetura a) Metal – Isolante – Semicondutor (MIS) e b) Metal – Isolante – Metal (MIM).....	18
Figura 4 Esquema de primeiro processo de formação a), ruptura b) e formação c). Voltagens características (V-formação; V-reset;V-set), diferentes resistividades (LRS e HRS).	19
Figura 5 Esboço das características típicas de I-V para os modos RS unipolar, RS unipolar negativo (lado esquerdo) e RS unipolar positivo (lado direito).	20
Figura 6 Esboço das características típicas de I-V para (a) RS bipolar onde as tensões aplicadas de Set e Reset do dispositivo são negativas e positivas, respectivamente, e (b) os processos de Set e Reset são provocados aplicando tensões positivas e negativas, respectivamente.	21
Figura 7 Esquema dos quatro casos de portas AND baseado em dispositivos memristivos. No lado esquerdo, os estados iniciais (entradas) e à direita representam os estados finais (saída) do dispositivo memristivo que forma a Porta (Gate) [76].	24
Figura 8 Célula eletroquímica de dois terminais	25
Figura 9 Célula eletroquímica utilizada para fabricação dos filmes de Azul da Prússia	26
Figura 10 Etapas do mecanismo de formação de depósito	27
Figura 11 Transiente típico de corrente para uma eletrodeposição do tipo potenciostático	28
Figura 12 Voltametria cíclica típica do Azul da Prússia	29
Figura 13 Diagrama mostrando a câmara de evaporação.....	31
Figura 14 Típico voltamograma de Azul da Prússia depositado por voltametria cíclica	32
Figura 15 Estrutura do tipo capacitor utilizadas para caracterização elétrica ($I - V$).	33
Figura 16 Equipamento utilizado para obtenção das imagens de MEV e preparação das lamellas para transmissão	34

Figura 17 a) Imagem de MEV – vista do topo da mostrando a camada protetora de Pt despoitada sobre a superfície do filme. b) e c) procedimento intermediário até obter a lamella. D) lamella pronta para ser preparada para transmissão	35
Figura 18 a) Geometria MEV-FIB utilizada durante o processo de corte. b) fatia pronta para transmissão. c) Imagem de transmissão.....	36
Figura 19 Perfilômetro Dektak XT	37
Figura 20 Esquema de como é gerado a radiação emitida pelos elementos presentes nas amostras.....	38
Figura 21 Representação esquemática do detector WDS.....	39
Figura 22 Comparação entre os sinais obtidos na varredura por EDS e WDS	40
Figura 23 a) esquema representando como ocorre a absorção de energia pelos elétrons e a liberação do mesmo da amostra, b) representação simplificada de como ocorre a captura e contagem dos elétrons	41
Figura 24 Espectro típico de XPS, onde é apresentado o número de elétrons <i>vs</i> energia de ligação.....	41
Figura 25 Espectro para amostra de CO ₂ p mostrando os seus respectivos picos principais e seus respectivos satélites.....	42
Figura 26 a) Transientes de corrente de deposição para diferentes potenciais e mesma carga de 10mC, b) Transiente de corrente para diferentes valores de carga e mantendo mesmo potencial elétrico de 0,3V.....	43
Figura 27 Espessura dos filmes depositados em função do potencial, com carga total de 10 mC.....	44
Figura 28 Nas colunas 1,2 e 3 são apresentadas imagens de SEM-FEG de amostras eletrodepositadas com valores de carga de 10, 30 e 50mC, respectivamente. As linhas 1 e 2 são para os potenciais de deposição de 0,3 e 0,1V, respectivamente. A coluna 4 apresenta imagem de SEM-FEG lateral da amostra com 50mC crescido nos dois potenciais.	45
Figura 29 Imagem de Alta resolução para filmes de PB depositados a 0,3V com 30mC de carga. Com a magnificação em a) 10 mil vezes, b) 50 mil vezes, c) 100 mil vezes e em d) 200 mil vezes.....	46
Figura 30 Imagem de Alta resolução para filmes de PW depositados a 0,1V com 30mC de carga. Com a magnificação em a) 10 mil vezes, b) 50 mil vezes, c) 100 mil vezes e em d) 200 mil vezes.....	47
Figura 31 Imagem de transmissão em a) PB e b) PW.....	48
Figura 32 Espectro para amostras de PB (PD 0,3V) e PW (PD 0,1V).....	49

Figura 33 a) Ajuste do espectro do elemento Fe2p para amostra PB (PD 0,3V), b) Ajuste do espectro do elemento Fe2p para amostra PW (PD 0,1V)	50
Figura 34 Concentração dos elementos nas amostras em função do potencial de deposição	52
Figura 35 Gráfico da concentração de <i>Fe</i> e <i>K</i> obtidas através da análise de EDS em função do potencial de crescimento dos filmes	54
Figura 36 Curva <i>I vs V</i> amostra PW 0,1V	56
Figura 37 Curva <i>I vs V</i> amostra PW 0,1V com variação de potencial entre -0,5 a +0,5V	56
Figura 38 Curva <i>I vs V</i> amostra PW 0,135V com variação de potencial entre -1,0 a +1,0V	57
Figura 39 Curva <i>I vs V</i> amostra PB 0,3V	58
Figura 40 Curva <i>I vs V</i> amostra PB 0,3V após 100 ciclos.....	58
Figura 41 Gráfico Log vs Log para amostra de PW polo positivo.....	59
Figura 42 Gráfico Log vs Log para amostra de PB polo positivo.....	60
Figura 43 Curva de retenção para amostra de PW depositada em 0,1V com tensão de leitura de 0,35V	61
Figura 44 Curva de retenção para amostra de PW depositada em 0,135V com tensão de leitura de 0,5V.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Posição dos picos dos estados do Fe2p para o PB e PW	51
Tabela 2 Concentração nominal, calculados a partir das formulas química para filmes de PB e PW	53
Tabela 3 Concentração dos elementos em filmes de PB e PW, analisados pelas técnicas de EDS e WDS	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PB Azul da Prússia, do inglês Prussian Blue

PW Branco da Prússia, do inglês Prussian White

PY Amarelo da Prússia, do inglês Prussian Yellow

BG Verde de Berlim, do inglês Berlin Green

UFSC Universidade Federal de Santa Catarina

RRAM Memória de acesso aleatório resistivo, do inglês Resistive Random Access Memory

HRS Estado de alta resistividade, do inglês High Resistance State

LRS Estado de baixa resistividade, do inglês Low Resistance State

MIM Metal - Isolante – Metal

LC Limitador de corrente

SCLC Corrente limitada de carga espacial, do inglês Space-Charge Limited Current

PVD Deposição Física de Vapor, do inglês Physical Vapor Deposition

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	Objetivo Geral.....	17
1.1.2	Objetivos Específicos	17
2	Fundamentação Teórica.....	17
2.1	Chaveamento de Resistividade	17
2.2	Classificação dos mecanismos de Chaveamento e Condução	20
2.2.1	Unipolar	20
2.2.2	Bipolar	21
2.2.3	Mecanismos de Condução.....	22
2.3	Aplicações do Efeito de Chaveamento resistivo	22
2.3.1	Aplicação em dispositivos de armazenamento	23
2.3.2	Aplicações Digitais	23
2.4	Eletrodeposição.....	24
2.4.1	Eletrodeposição Potenciostática	27
2.5	Azul da Prússia	28
3	Técnicas e Procedimentos experimentais.....	30
3.1	Fabricação dos filmes finos de Azul da prússia e branco da prússia.....	30
3.1.1	Preparação do eletrodo de trabalho.....	30
3.1.2	Crescimento dos filmes finos de Azul e Branco da Prússia	31
3.2	Caracterização das amostras	33
3.2.1	Medidas Elétricas.....	33
3.2.2	Microscopia eletrônica	34
3.2.3	Perfilometria	36

3.2.4	Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) e Espectroscopia por Dispersão de Comprimento de onda (WDS)	37
3.2.5	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio X (XPS)	40
4	Resultados e Discussões	42
4.1	Deposição potencioestática	42
4.2	microscopia eletrônica	44
4.3	análise composicional usando XPS	49
4.4	Análise composicional usando EDS e WDS	53
4.5	Efeito de Chaveamento de Resistividade em filmes de PW e PB	55
4.6	Mecanismos de condução nos filmes de pw e pb	59
5	CONCLUSÃO.....	62
	REFERÊNCIAS.....	63
	APÊNDICE A – Descrição.....	Erro! Indicador não definido.
	ANEXO A – Descrição	Erro! Indicador não definido.

1 INTRODUÇÃO

O Azul da Prússia (PB do inglês, Prussian Blue) teve suas primeiras aplicações no século XVIII por pintores na Alemanha usado como pigmento em tintas, seu primeiro nome era *Caeruleum Berolinense* [1]. O PB é o composto hexacionoferrato (II) de ferro (III) de estrutura cúbica de face centrada, com íons de Fe^{3+} coordenados com os átomos de nitrogênio e os íons de Fe^{2+} com os átomos carbono, resultando assim na ligação em cadeia $Fe^{+3} - NC - Fe^{+2} - CN - Fe^{+3}$ [2], representado na Figura 1. Pela substituição de íons de ferro por outros metais como, *Co* e *Mn* cria-se uma família denominada de análogos do Azul da Prússia[3].

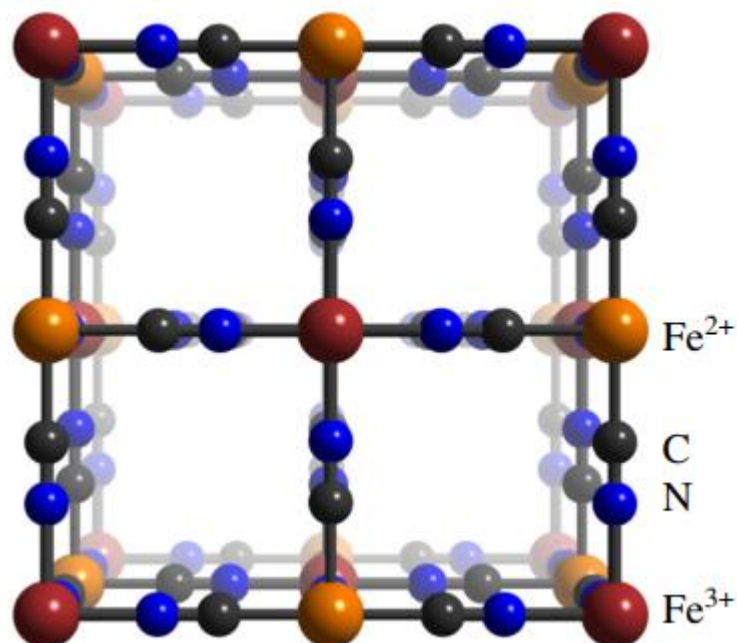


Figura 1. Representação da célula unitária do Azul da Prússia

Devido às propriedades físicas e químicas do Azul da Prússia, o estudo deste material e de seus análogos têm atraído cada vez mais a atenção da comunidade científico-tecnológica, devido às suas promissoras aplicações em eletrodos de sensores, baterias, supercapacitores e sistemas magnéticos [4]–[6]. Um método bastante eficaz para o crescimento de filmes finos de Azul da Prússia em substrato sólido é a eletrodeposição, devido ao seu baixo custo e a grande facilidade no controle dos parâmetros de deposição [7].

Na microeletrônica estão sendo realizados estudos focados na pesquisa e aplicação de memristores (resistores de memória - MR), que são novos dispositivos para o armazenamento de informação em estado sólido e baseados no efeito de Chaveamento Resistivo (RS do inglês Resistive Switching), que se refere ao efeito onde a resistividade deste material muda em

resposta a um potencial elétrico externo. O efeito RS difere de outros efeitos onde ocorre também a mudança na resistividade pois nesse caso é reversível e pode ser reproduzido inúmeras vezes. Com o rápido avanço da tecnologia e a exigência de dispositivos cada vez mais rápidos e a necessidade de alta densidade de armazenamento de informação [8], os materiais que apresentam o efeito de RS estão cada vez mais no interesse de grupos de pesquisa e empresas.

Os dispositivos onde o efeito de RS ocorre são conhecidos como dispositivos memristivos ou memristor (memória e resistor). O efeito já vinha sendo observado em laboratórios, com relatado já na década de 60 em óxidos [9][10][11], porém, não era possível descreve-lo com os elementos de circuitos que eram conhecidos até o momento (capacitor, resistor e indutor). Em 1971 Leon Chua, prevê teoricamente o elemento de circuito que poderia descrever os experimentos, e propôs como sendo um dos elementos fundamentais para compor circuitos de dois terminais [12]. No entanto, só em 2008 foi apresentado um modelo físico e um exemplo de memristor por Strukov et al. [13]. Este trabalho mostrou que o efeito memristivo surge em sistemas nanométricos em que o transporte iônico ocorre ativado pelo potencial de polarização, resultado fundamental que permitiu a compreensão de evidências experimentais anteriores como curvas de histerese em medidas de corrente elétrica em função da voltagem aplicada.

Dispositivos MR são basicamente componentes eletrônicos de dois terminais capazes de mudar a sua resistividade em função do potencial aplicado. Estes componentes são bastante interessantes para vários tipos de aplicações em eletrônica, como: operações lógicas e analógicas, computação não convencional [14][15], reconhecimento de padrões e redes neurais [16]. A aplicação em memória de acesso aleatório resistiva (ReRAM do inglês, Resistive Random-Access Memory) também pertence à família de Memristores, a qual é um dispositivo com troca de resistividade local através de pulsos de potencial [17]. Esses dispositivos são não-voláteis, com baixo consumo de energia e tempo de chaveamento (leitura e escrita) abaixo de nanosegundos [18]. Nas últimas décadas o interesse da comunidade científica aumentou significativamente para o entendimento e aperfeiçoamento desses dispositivos [19].

As amostras de Azul da Prússia e Branco da Prússia (PW do inglês, Prussian White) foram produzidos no laboratório LFFS (Laboratório de Filmes Finos e Superfícies) os quais apresentaram o efeito de chaveamento resistivo (RS).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho é a produção de filmes finos de PB e PW através do método de eletrodeposição potencioestática, e investigar o efeito de chaveamento de resistividade.

1.1.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral, serão realizados os seguintes objetivos específicos:

- ➔ Preparar amostras de PB e PW eletrodepositadas sobre substrato de Au;
- ➔ Produzir amostras com diferentes potenciais e avaliar a sua composição utilizando a técnicas como: XPS e EDS;
- ➔ Analisar a morfologia dos filmes com via Microscopia Eletrônica de Varredura;
- ➔ Caracterização elétricas das amostras através de medidas I vs V .

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CHAVEAMENTO DE RESISTIVIDADE

O Chaveamento resistivo refere-se a efeitos físicos em que a resistividade do material muda em resposta à aplicação de um campo elétrico externo. Difere dos efeitos de ruptura dielétrica, que resultam em uma mudança permanente na resistividade, não podendo voltar ao estado original. O processo RS é reversível permite repetir o processo diversas vezes. Normalmente, a mudança na resistividade é não volátil (isto é, os estados resultantes podem ser mantidos por um longo tempo mesmo após a remoção do campo elétrico). É observado que o efeito pode ocorrer em vários materiais isolantes [20] incluindo óxidos [21], nitretos [22], [23], semicondutores [24] e em materiais orgânicos [25], [26].

Na Figura 2 é apresentado uma curva de corrente-tensão (I vs V), na qual para tensões positivas ocorre a mudança abrupta no valor da corrente passando do estado de alta resistividade (do inglês, high-resistance state - HRS) para o estado de baixa resistividade (do inglês, low-resistance state - LRS), passando para o valor negativo de tensão, a corrente cai e o material volta para o estado de alta resistividade.

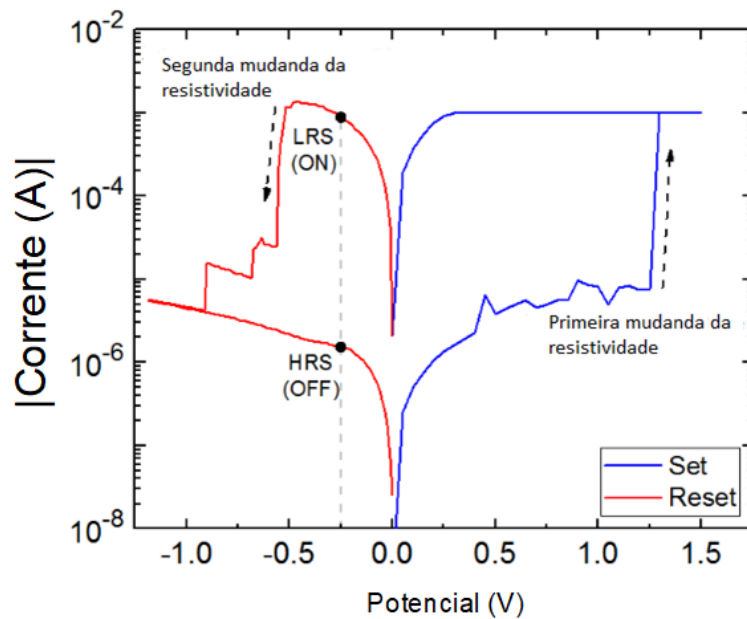


Figura 2 Típica curva experimental de um dispositivo Memristivo apresentando o efeito de chaveamento de resistividade. Figura adaptada [27].

Os dispositivos são montados nas estruturas: metal-isolante-metal (MIM) e metal-isolante-semicondutor (MIS), são apresentados na Figura 3 (a) e (b), respectivamente. No entanto, o efeito depende dos eletrodos e dos materiais sanduichados. Nessa dissertação foi estudado estruturas do tipo MIM, como eletrodo inferior foi usado ouro e como camada ativa para formação do RS foram testados filmes finos semicondutores de Azul da Prússia e Branco da Prússia.

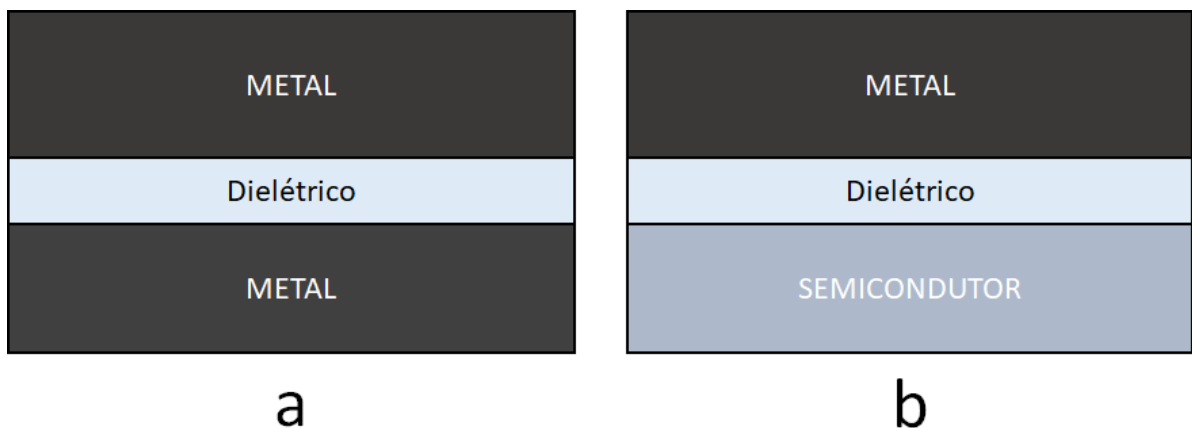


Figura 3 Esquema dos tipos de arquitetura a) Metal – Isolante – Semicondutor (MIS) e b) Metal – Isolante – Metal (MIM). Figura adaptada [27]

Na Figura 4, são apresentadas representações esquemáticas dos três processos envolvendo as operações de RS. Durante o processo de caracterização de um dispositivo memristor, o mesmo é submetido a uma varredura de potencial, que, durante o processo, são estabelecidos os potenciais onde ocorrem os efeitos de chaveamento resistivo. No decorrer da varredura de potencial é identificado a tensão na qual ocorre a primeira mudança na resistividade, passando do estado HRS para LRS, que é classificada como: potencial de formação, $V_{\text{formação}}$, apresentado na Figura 4a. Após essa etapa, é identificado a tensão na qual o dispositivo retorna ao seu estado inicial de alta resistividade (HRS), esse potencial é classificado como: potencial de *reset* (ou ruptura), V_{reset} , apresentado na Figura 4b. E, para voltar novamente ao estado LRS, é aplicado o potencial de chaveamento denominado V_{set} , representado na Figura 4 c. A partir desse momento, o dispositivo fica alternando entre os potenciais chaveamento, V_{reset} e V_{set} .

O efeito RS pode ser classificado em diferentes categorias e modos de operação, dependendo da combinação e polaridades das tensões aplicadas para executar processos de formação e ruptura [28].

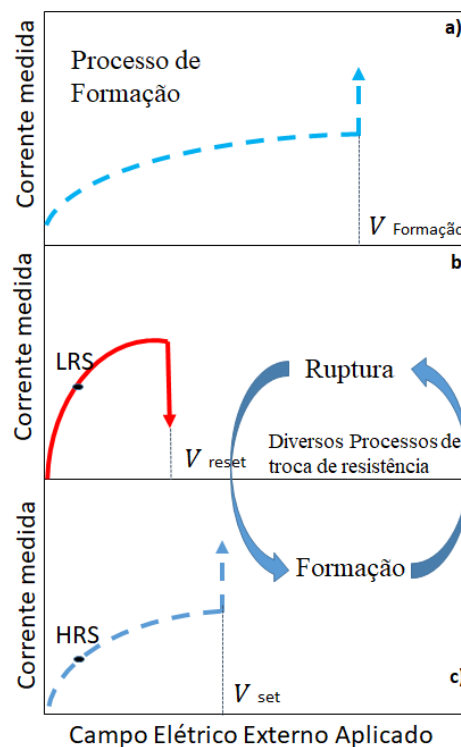


Figura 4 a) primeiro chaveamento, classificado como potencial formação ($V_{\text{formação}}$), b) passagem do estado LRS para HRS, classificado como potencial *set* ou ruptura (V_{set}), c) passagem do estado HRS para LRS, classificado como potencial *reset* (V_{reset}). Figura adaptada [27]

2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS MECANISMOS DE CHAVEAMENTO E CONDUÇÃO

Os principais tipos de chaveamento resistivo são: Chaveamento resistivo Bipolar e Unipolar. Existe um terceiro modo de operação, que não relaciona a polaridade da tensão aplicada, é conhecido como Limiar de Chaveamento (do inglês - Threshold Switching). Este último mecanismo de operação difere dos anteriores no comportamento volátil do estado LRS, porque quando a tensão aplicada é removida, o dispositivo memristivo volta ao HRS.

2.2.1 Unipolar

Chaveamento resistivo unipolar é definido quando a polaridade de tensão para provocar processo de aumento ou diminuição da corrente é a mesma. Na Figura 5, o chaveamento resistivo é representado no lado esquerdo para potencial negativo, e lado direito para potencial positivo (o eixo y corresponde ao valor absoluto da corrente em escala logarítmica). Para que o mecanismo possa ser classificado como unipolar, os processos de *set* e *reset* devem ocorrer na mesma polaridade de tensão.

Durante as medidas pode ser estabelecido um limite de corrente I_c , utilizado em alguns materiais para que não ocorra danos. Diversos trabalhos demonstraram a existência de materiais que apresentam o efeito, como: *NiO* [29], *CuO*, *CoO*, *HfO* [30] [31].

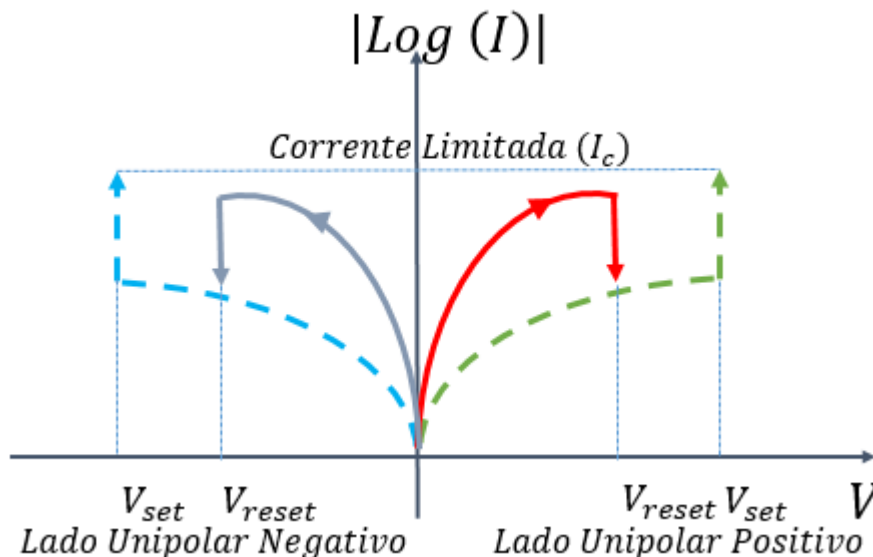


Figura 5 Esboço das características típicas de I-V para os modos RS unipolar, RS unipolar negativo (lado esquerdo) e RS unipolar positivo (lado direito). Figura adaptada [27]

2.2.2 Bipolar

As curvas I-V que representam os dois modos de chaveamento possíveis são representadas nas figuras 6 (a) e (b). Nas duas figuras, as curvas pontilhadas em azul correspondem à mudança de HRS para LRS enquanto a curva vermelha sólida mostra a transição de LRS para HRS ao retornar ao seu estado inicial. Como podemos ver, para classificar o efeito como bipolar, o potencial no qual ocorre o chaveamento para estabelecer os estados LRS (*set*) e HRS (*reset*) precisam ter polaridades opostas. Diversos materiais estão relatados na literatura apresentando o efeito bipolar de RS, como: TaO_x [28], HfO_x , Al_2O_3 , e óxido de grafeno, entre muitos outros [19][32].

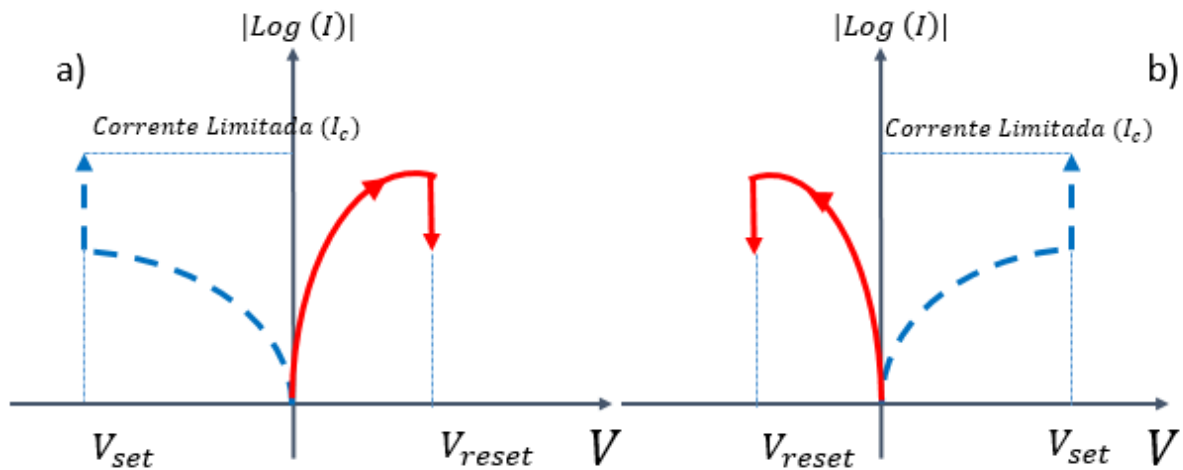


Figura 6 Esboço das características típicas de I-V para (a) RS bipolar onde as tensões aplicadas de Set e Reset do dispositivo são negativas e positivas, respectivamente, e (b) os processos de Set e Reset são provocados aplicando tensões positivas e negativas, respectivamente. Figura adaptada [27]

2.2.3 Mecanismos de Condução

Para explicar como o chaveamento ocorre, são feitos ajustes a partir das curvas I vs V para cada amostra, nos estados LRS e HRS.

O primeiro mecanismo a ser descrito é, condução limitada por carga espacial (SCLC do inglês Space-charge-limited conduction) que ocorre quando a carga é retida pelos defeitos pontuais, como as vacâncias dentro do material. Este mecanismo se refere ao acúmulo de carga em uma região do espaço que é preenchido com carga positiva ou negativa, aparecendo geralmente em polímeros condutores e semicondutores orgânicos. Assim, se o cátodo emite mais elétrons por segundo que o material consegue aceitar, o restante do material mais afastado da interface, forma uma carga espacial negativa que gera um campo elétrico para reduzir a emissão de portadores a partir do cátodo. Portanto, a corrente não é limitada pelas propriedades interfaciais metal/semicondutor e sim pelo volume do material.

Para caracterização da condução do tipo SCLC é feito um novo gráfico em escala log-log da curva I vs V obtida, que pode ser descrita em três regiões: uma região ôhmica $I \propto V$, uma região quadrática $I \propto V^2$, e uma região em que exhibe um aumento acentuado na corrente, e tem uma relação na forma, $I \propto V^n$ $n \geq 3$ [33]. Para classificar como condução ôhmica, tem-se uma relação linear entre a corrente medida e o potencial aplicado $I \propto V$ no qual a condução ôhmica no LRS está relacionada com a formação de filamentos condutores.

Este efeito cria o chaveamento bipolar, onde ocorre a criação e ruptura das armadilhas correspondem à tensão aplicada com polaridade oposta. Quando uma barreira Schottky é formada na interface eletrodo/isolante, os portadores podem ser presos, o que, por sua vez, altera a altura da barreira e afeta o transporte das cargas. A tensão externa aplicada pode modular a altura da barreira de Schottky e resultar no comportamento do RS.

2.3 APLICAÇÕES DO EFEITO DE CHAVEAMENTO RESISTIVO

2.3.1 Aplicação em dispositivos de armazenamento

A aplicação mais estudada para dispositivos memristivos nas últimas décadas tem sido como dispositivo de armazenamento informação. Na qual a resistividade é a variável desses dispositivos, as memórias memristivas são amplamente conhecidas como Memórias de acesso aleatório resistivo (RRAMs ou ReRAMs do inglês Resistive Random Access Memories).

Um dispositivo de memória consiste em um elemento capaz de armazenar informações digitais na forma de bit ("0" ou "1"), que é armazenado tradicionalmente pela geração e remoção de cargas, respectivamente, como em um transistor MOSFET. No entanto, para um dispositivo memristivo o processo de armazenamento dessas informações é dado por seus estados de resistividade HRS e LRS. Os estados HRS e LRS são relacionados aos valores digitais "0" e "1". Por exemplo, para escrever o bit "1" ou estado “ligado”, o dispositivo de memória deve ser comutado para o estado LRS aplicando a tensão necessária para elevar a esse estado. No caso contrário, para escrever o bit "0" ou estado “desligado”, uma outra tensão é aplicada para provocar o processo de redefinição do dispositivo memristivo para mudar para o estado HRS ("0"). Por outro lado, ao invés de aplicarmos uma tensão para mudar os estados, podemos fazer uma operação de leitura que pode ser realizada aplicando tensões menores, para conhecer o estado de resistividade, evitando assim causar uma alteração do estado.

Além de serem adequados para armazenar informações de bits, os dispositivos memristivos ou RRAMs mostraram excelentes propriedades operacionais desejáveis para se tornarem na próxima geração de memórias não voláteis específicas (NVM), com características relevantes, como:

- (a) Grande escalabilidade, potencial para miniaturizar ainda mais os dispositivos [34].
- (b) Excelente retenção do estado a informação pode ser armazenada por um período muito grande [35].
- (c) Preservação dos estados HRS e LRS onde pode ser feito essa mudança de estado por diversas vezes [36].
- (d) velocidade de chaveamento ultra-rápida, troca de um estado para outro com pulsos de 100 ps de tensão [37].

2.3.2 Aplicações Digitais

Usar dispositivos memristores para aplicação digital, é uma das formas de aprimorar a computação, sabemos que a memória e a unidade de processamento são separadas em

sistemas de computação convencional, agora, podem existir um módulo contendo os dois, podendo operar como um elemento de memória e ao mesmo tempo implementar operações lógicas. Vários trabalhos mostraram propostas de como usar dispositivos memristivos como portas lógicas. Na Figura 7, é mostrado um esquema de quatro casos usando portas AND baseado em dispositivos memristivos conectados em série, usando estruturas do tipo MIM com GeS_2 como camada ativa. Para acessar a informação é aplicado uma diferença de potencial entre os eletrodos, dessa forma, os dispositivos podem ser polarizados, podendo assim ser acessado de forma individual as informações armazenadas.

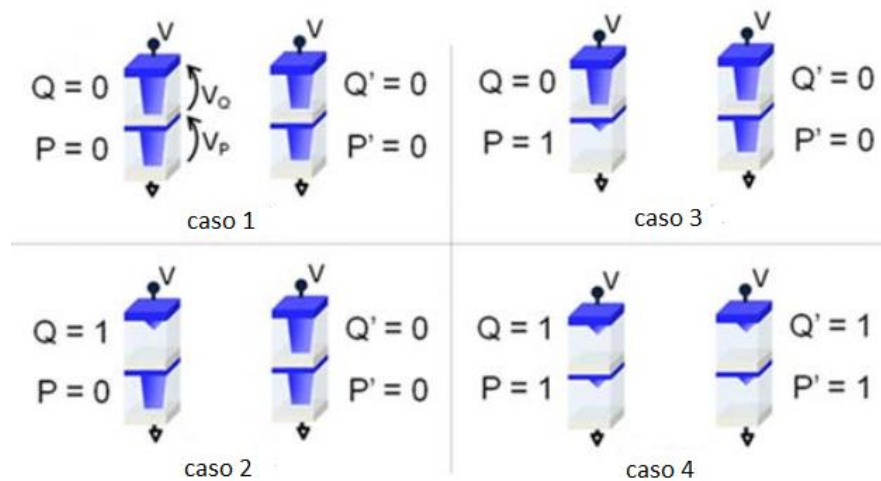


Figura 7 Esquema dos quatro casos de portas AND baseado em dispositivos memristivos. No lado esquerdo, os estados iniciais (entradas) e à direita representam os estados finais (saída) do dispositivo memristivo que forma a Porta (Gate) [38].

2.4 ELETRODEPOSIÇÃO

A produção dos filmes finos em substratos condutores pode ser realizado através da síntese eletroquímica, a qual ocorre através do controle de potencial (modo potenciostático), pelo controle da corrente (modo galvanostático) e por varredura do potencial (modo potenciodinâmico). Em laboratórios, frequentemente é utilizado o modo potenciostático no estudo dos mecanismos de crescimento de filmes em superfícies, já o modo de varredura de potencial, potenciodinâmico, e usado para estudos de corrosão em superfícies. De qualquer forma, a síntese eletroquímica permite a produção de filmes finos de diversos materiais em substratos condutores e semicondutores.

É apresentado na Figura 8 uma representação da célula eletroquímica de dois eletrodos. Onde uma bateria é conectada ao eletrodo de trabalho (nesse caso a chave), como contra-eletrodo é utilizado um material inerte (geralmente folha de platina) ambos imersos em uma solução eletrolítica (nesse caso solução aquosa de $NiSO_4$ - Sulfato de níquel). O objetivo aqui é recobrir a chave com níquel. É aplicada uma diferença de potencial entre os terminais ocasionando um fluxo de corrente entre os eletrodos, que por sua vez faz com que as espécies carregadas migrem na solução. As espécies positivas de Ni^{2+} migram na direção do eletrodo de trabalho, e os íons negativos de SO_4^{2-} se movem em direção ao contra eletrodo, o qual é conectado no terminal positivo da bateria.

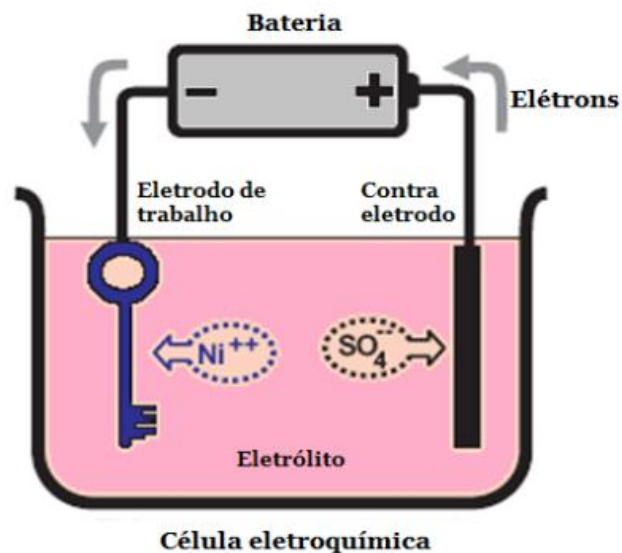


Figura 8 Célula eletroquímica de dois terminais. Figura adaptada [39]

Nos processos eletroquímicos a troca de cargas é feita entre as espécies químicas e os eletrodos, da mesma forma que uma reação química usual. O processo de depósito ocorre devido a reação de redução, onde os íons positivos se acumulam na superfície do eletrodo de trabalho e recebem elétrons do mesmo. Para o nosso caso representativo, a reação que representa o processo é dada por: $Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$.

O sistema eletroquímico para a eletrodeposição é uma célula convencional com três eletrodos e um eletrólito apresentado na Figura 9. O sistema é composto por um eletrodo de trabalho, que no caso é o substrato Au/Si onde ocorre a deposição do material; um eletrodo de referência de calomelano saturado com KCl (Cloreto de Potássio) que é necessário para o controle do potencial de deposição (todos os valores de potencial apresentados neste texto são

medidos em relação a este eletrodo); e uma folha de platina utilizada como contra eletrodo. O filme de PB pode ser obtido através da varredura cíclica de potencial, pela aplicação de pulsos, e mantendo o potencial ou corrente em valores fixos, modos potenciostático e galvanostático respectivamente. O eletrólito é composto por, $K_3Fe(CN)_6$ (Ferrocianeto de potássio), $5mM FeCl_3$ (Cloreto de Ferro), $1,0M KCl$ (Cloreto de Potássio) e $0,01M HCl$ (Ácido Clorídrico) o pH é controlado para ficar em 2.

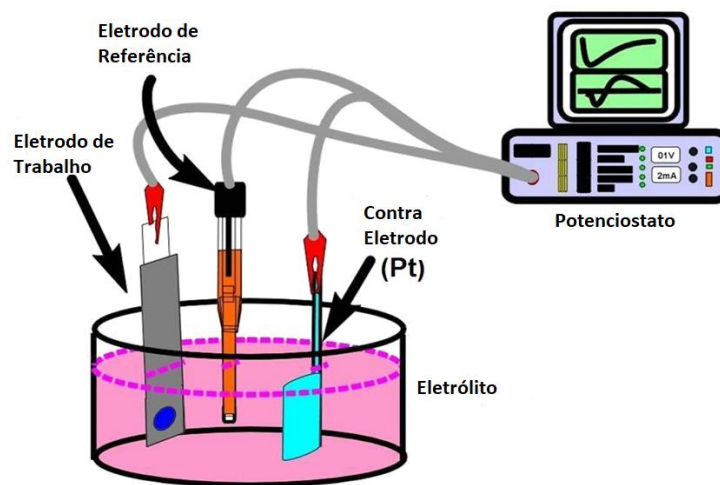


Figura 9 Célula eletroquímica utilizada para fabricação dos filmes de Azul da Prússia. Figura adaptada [40]

Para um melhor entendimento do mecanismo de depósito, é mostrado na Figura 10 como ocorre o processo de eletrodeposição na superfície. Os íons solvatados (cercados por moléculas de água) estão distribuídos por todo o eletrólito. Esses íons solvatados são atraídos até o eletrodo de trabalho, onde recebem elétrons e as moléculas de água se desprendem sendo então adsorvidos na superfície. Nesse processo formam-se os adátomos, que são estados intermediários entre o íon que está em solução o seu estado metálico e depositado. O aglomeramento desses adátomos na superfície formam os núcleos que a partir daí os filmes crescem.

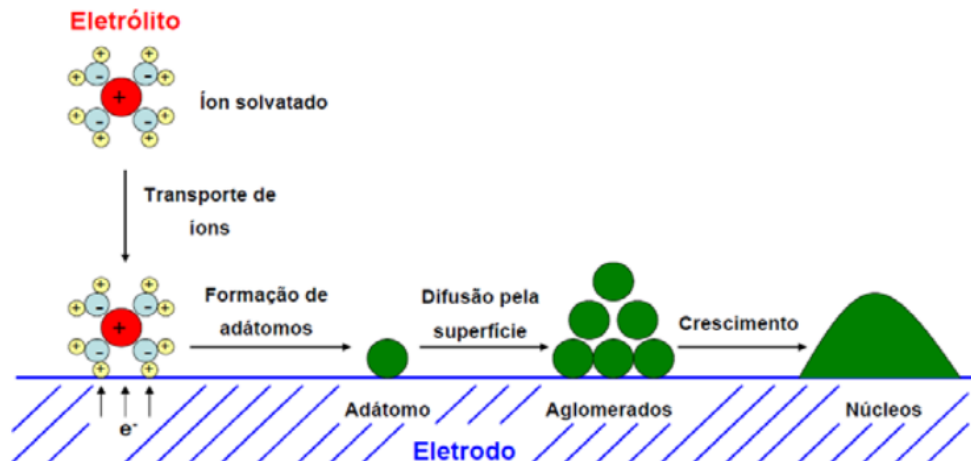


Figura 10 Etapas do mecanismo de formação de depósito. Figura adaptado [39]

2.4.1 Eletrodeposição Potenciostática

A técnica descrita acima para deposição com uma célula de dois eletrodos é a mais simples possível, no entanto, para que tenhamos um controle do potencial aplicado nos eletrodos é utilizado uma célula eletroquímica com três eletrodos (Trabalho, Referência e Contra-Eletrodo). O potencial no eletrodo de trabalho é controlado por um aparelho chamado potenciostato, que controla o potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência, aplicando uma corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo.

Para o processo de eletrodeposição potenciostática temos que o potencial controlado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência é mantido constante, e a variação de corrente que ocorre no eletrodo de trabalho em relação ao contra-eletrodo pode ser interpretado como a taxa com que as reações eletroquímicas estão ocorrendo. Durante a deposição o potenciostato registra como que a corrente varia em função do tempo, como mostrado na Figura 11. A carga total depositada durante o processo pode ser calculada utilizando a equação:

$$Q = \int_0^t i dt \quad (3)$$

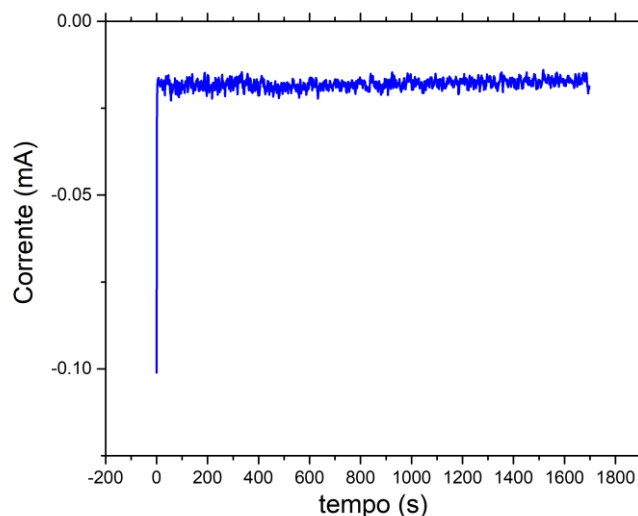


Figura 11 Transiente típico de corrente para uma eletrodeposição do tipo potencioestático

2.5 AZUL DA PRÚSSIA

Antes de falar do Azul da prússia precisamos apresentar os compostos de valência mista que são aqueles que apresentam cátions em mais de um estado de oxidação. Essa característica de valência mista dos minerais já é conhecida há muito tempo e sabido que a coloração desses minerais é devido a esse caráter, sabemos que os estados de oxidação do ferro já vinham sendo utilizados em pinturas na Grécia antiga.

A classe de compostos de valência mista bastante estudada são os complexos contendo ligações do tipo ciano $C - N$, devido suas propriedades estruturais. Compostos da família hexaciano metalato de metais possuem valência mista e tem a fórmula $M_k^A [M^B (CN)_6]$, onde M^A e M^B são metais de transição com diferentes estados de oxidação. O composto mais estudado é o hexacianoferrato de ferro (*III*), chamado de Azul da Prússia (PB).

O Azul da Prússia é depositado em superfícies condutoras e pode ser produzido por síntese química ou por redução eletroquímica [41] em solução contendo íons ferrosos e íons de hexacianoferrato. É utilizada uma mistura de Fe^{3+} e $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ ou $Fe^{III}[(CN)_6]^{3-}$, onde ocorre a formação de uma substância com intensa cor azul.

Já está bem estabelecido que o PB apresenta um estrutura cúbica de face centrada, com íons de Fe (*III*) ligados aos átomos de nitrogênio, e os íons de Fe (*II*) ligados aos átomos de carbono, a célula unitária tem parâmetro de rede 10,2 ångströms, conforme mostrado na Figura 1.

Na Figura 12 é apresentada uma voltametria cíclica típica para uma amostra de PB mergulhada em uma solução contendo 0,5 M KCl onde pode ser observado o comportamento da corrente em função dos potenciais aplicados no eletrodo de trabalho. Ao aplicar potenciais perto de zero e negativos ocorre a redução do ferrocianotodeferro, perdendo o caráter de valência mista – passando de $Fe(III/II)$ para $Fe(II/II)$, essa forma reduzida é conhecida como Branco da Prússia (PW). Em potenciais positivos, acima de 0,6V, ocorre a oxidação do PB parcial ou total dos sítios de ferrocianeto, formando o composto denominado de Verde de Berlim (BG) [42].

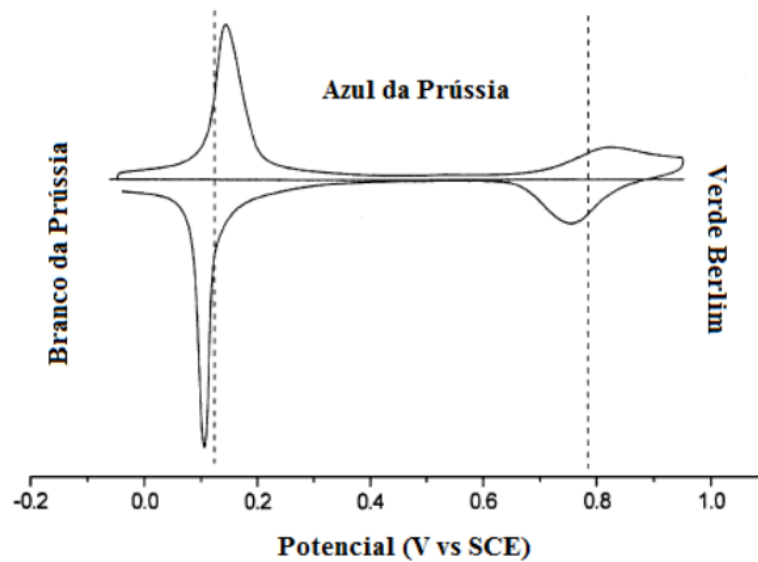
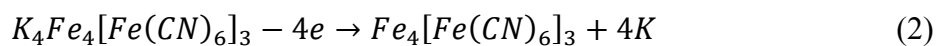
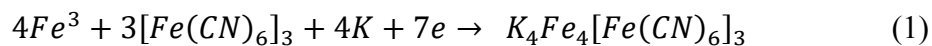


Figura 12 Voltametria cíclica típica do Azul da Prússia. Figura adaptada [41]

As reações eletroquímicas entre esses diferentes compostos são apresentados em diversos trabalhos sobre PB na literatura. Os métodos de deposição são muito estudados pois ainda hoje não se sabe ao certo o processo de crescimento dos filmes em substratos sólidos.

O grupo LFFS propôs que a eletrodeposição do PB ocorre através das reações eletroquímicas [ref 16]:



A primeira reação eletroquímica (1) de redução ocorre na varredura de potencial de 0,7 a $-0,25 V$ vs. SCE, o PW é formado com átomos de potássio incorporados nos interstícios, dessa forma o composto precisa adquirir sete elétrons para garantir a neutralidade das cargas.

Para o intervalo de potencial $-0,25$ a $0,7V$ ocorre a reação de oxidação (2), onde íons de Fe^2 ligados a átomos de nitrogênio são oxidados para Fe^3 com a saída do potássio dos interstícios da estrutura, voltando para a solução, formando o filme de PB.

3 TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 FABRICAÇÃO DOS FILMES FINOS DE AZUL DA PRÚSSIA E BRANCO DA PRÚSSIA

3.1.1 Preparação do eletrodo de trabalho

Vamos começar pela preparação do eletrodo de trabalho, pois precede o processo de deposição dos filmes e é um procedimento muito importante quando falamos de eletrodeposição. Começamos com o silício que é a base do substrato, para nosso caso a escolha do tipo “n” ou “p” de silício não tem importância pois serão evaporados mais duas camadas de metais no topo. Antes das lâminas de Si entrarem na evaporadoras, são mergulhadas em uma solução de 5% de ácido fluorídrico para a remoção do óxido de silício da superfície. A seguir, as lâminas são enxaguadas com água deionizada e secas com gás nitrogênio e fixadas no porta amostras da evaporadora. A deposição de vapor físico (PVD) é um método útil para a deposição de filmes isolantes, semicondutores e metálicos em substratos de grandes áreas, o esquema está ilustrada na Figura 13. Esse método de deposição pode ser realizado em diferentes equipamentos, como, evaporação resistiva convencional, feixe de elétrons (feixe eletrônico), epitaxial de feixe molecular (MBE) e deposição por laser pulsado (PLD). Durante o processo de evaporação é necessário alto vácuo em todos esses equipamentos, para minimizar as colisões

das partículas evaporadas com gases na câmara, podendo assim, produzir filmes com maior pureza. A pressão interna de trabalho chega em torno de 10^{-7} mbar.

A evaporação usada para fabricação dos eletrodos de trabalho, utiliza um feixe de elétrons que é gerado aplicando uma corrente em um filamento de tungstênio, e direcionado para o cadinho onde está o material que será aquecido. A taxa de crescimento do metal evaporado é controlada através de uma balança de cristal de quartzo. Nesse trabalho foram depositados dois metais na lâmina de silício, *Cr 5nm* e *Au 50nm*. A configuração final do substrato fica *Si/Cr/Au*.

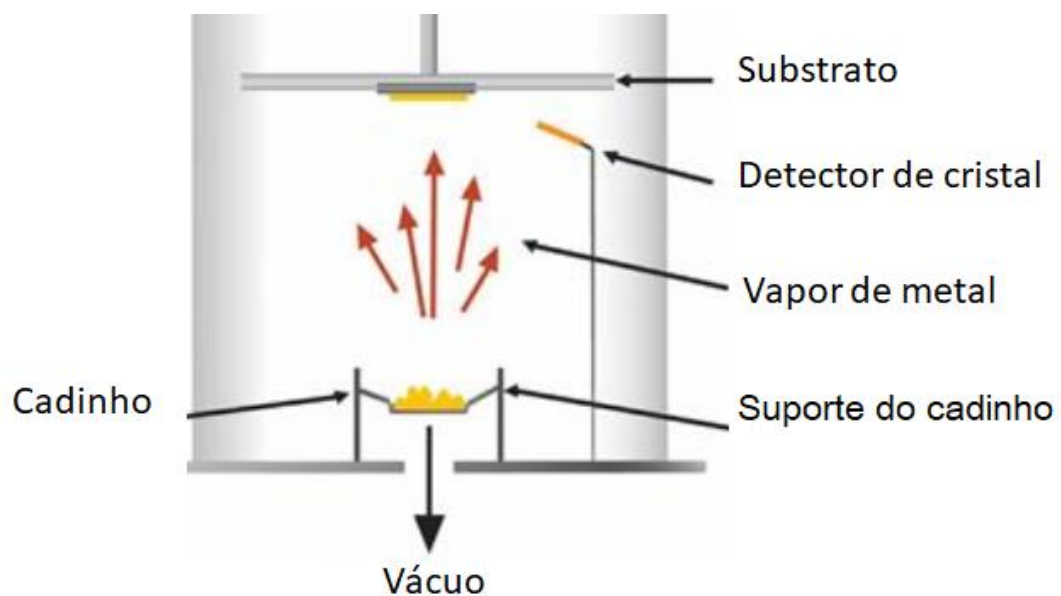


Figura 13 Diagrama mostrando a câmara de evaporação. Figura adaptada <http://www.betelco.com/sb/phd/ch3/ch3/c34.html> acessado em 12.01.2020

3.1.2 Crescimento dos filmes finos de Azul e Branco da Prússia

O sistema eletroquímico utilizado para eletrodeposição é uma célula convencional de três terminais (eletrodos), conforme ilustrado na Figura 9. O sistema é composto por um eletrodo de trabalho, que no caso é o substrato *Au/Cr/Si*, onde ocorre o depósito do material proveniente da solução; um eletrodo de referência de calomelano saturado, necessário para o controle do potencial; e uma folha de platina utilizada como contra eletrodo.

O filme de Azul da Prússia é crescido sobre a camada de ouro com uma área de aproximadamente 1cm^2 . Uma fita adesiva é utilizada como máscara em todos os substratos, para que o depósito ocorra apenas em uma área circular de $0,50\text{cm}^2$. A solução eletrolítica utilizada é composta por $K_3Fe(CN)_6$, $5\text{mM } FeCl_3$, $1,0\text{M } KCl$ e $0,01\text{M } HCl$ (Ácido Clorídrico) o pH é controlado para ficar em 2, preparada com água filtrada e deionizada.

Para essa pesquisa foi escolhido o método de deposição potenciaostática (DP), pois permite um controle maior das espécies que serão depositadas, homogeneidade dos filmes e controle da espessura. Uma voltametria cíclica (VC) é utilizada para identificar as reações de redução e oxidação no processo de formação dos filmes. Estudos preliminares realizados no grupo LFFS identificaram os potenciais onde ocorrem as reações, como pode ser visto na Figura 14, o potencial de redução (formação do PW) em torno de $+0,18\text{V}$ e oxidação (formação do PB) em torno de $+0,3\text{V}$.

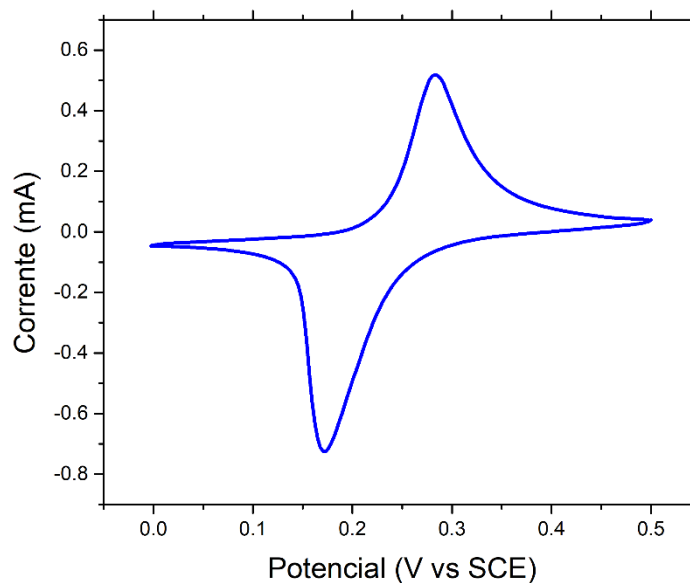


Figura 14 Típico voltamograma de Azul da Prússia depositado por voltametria cíclica

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.2.1 Medidas Elétricas

O preparo das amostras e as medidas elétricas foram realizadas em condições ambiente, após a deposição do PB sobre o substrato ficamos com uma estrutura do tipo capacitor, de maneira que os contatos elétricos são feitos no topo do PB com uma ponta metálica, e o contato inferior diretamente no substrato de *Au*, como mostra a Figura 15.

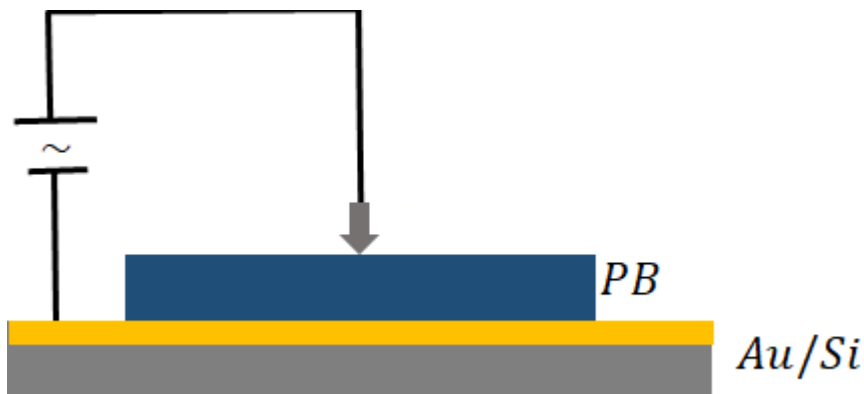


Figura 15 Estrutura do tipo capacitor utilizadas para caracterização elétrica ($I - V$).

A medida de corrente em função da tensão (I vs V), é uma medida de como as cargas elétricas fluem em um material em função da tensão aplicada entre os eletrodos. As preparações das amostras foram realizadas nas dependências do Laboratório de Filmes Finos e Superfícies (LFFS) que fica nas dependências da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Para esse trabalho as caracterizações das propriedades elétricas foram feitas usando um sistema de fonte de alimentação Agilent u2722a e Keithley 617 no qual é feito uma varredura de tensão DC. Foram feitas medidas elétricas também nas dependências do laboratório de filmes finos, do departamento de física da Universidade do Minho, Braga, Portugal.

3.2.2 Microscopia eletrônica

Para investigar a morfologia dos filmes foi utilizado a técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM do inglês – *Scanning electron microscopy*) utilizando os aparelhos MEV-FEG da marca JEOL modelo JSM-6701-F, em operação no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) na UFSC. O funcionamento do MEV se fundamenta na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio, através da aplicação de uma diferença de potencial que varia em torno de 0,5 a 30 kV.

Com essa técnica são obtidas imagens da morfologia das amostras, essas imagens são formadas a partir da detecção de elétrons secundários (ES). Os ES são gerados na superfície da amostra, esses elétrons possuem baixa energia ($0 \leq SE \leq 50eV$) e são ejetados dos átomos da amostra devido às interações inelásticas com o feixe primário incidente. As diferenças de intensidade do sinal captado (elétrons capturados) para cada ponto da amostra é o que dá o contraste na imagem, e essa intensidade é proporcional ao ângulo de incidência do feixe primário em relação ao eixo normal com a amostra.

Para o estudo da nanoestrutura interno dos filmes de PB e PW utilizou-se um microscópio de feixe duplo, com um MEV acoplado a uma fonte de íons focalizados (MEV-FIB), que possibilitou a preparação das amostras para Transmissão. A Figura 16 mostra o equipamento utilizado TESCAN AMBER. Este equipamento se encontra nas instalações da própria empresa TESCAN, Brun – República Tcheca.



Figura 16 Equipamento utilizado para obtenção das imagens de MEV e preparação das lamelas para transmissão. Imagem fornecida pelo empresa TESCAN.

O procedimento para a obtenção das lamelas dos filmes é apresentada na Figura 17. Inicialmente, é usando um feixe de elétrons para depositar uma camada de Pt (platina) sobre o filme, como apresentado na Figura 17 a). O objetivo dessa camada de Pt é proteger a região do filme que será analisado e permitir fazer um melhor corte da região com o feixe de íons de Ga (Gálio), evitando assim destruir a nanoestrutura do filme. Na sequência, um feixe de íons de Ga é utilizado para abrir uma trincheira na estrutura iniciando na borda da camada de Pt, cortando o filme junto como o substrato, como mostrado na Figura 17 b), até formar a lamella contendo assim as camadas de Pt/PB/Au/Si apresentado na Figura 17d), após a obtenção da lamella a mesma é fatiada.

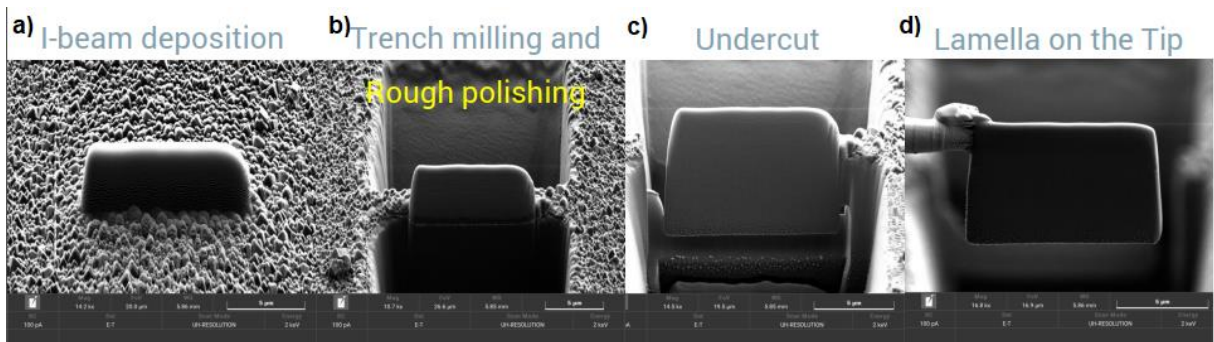


Figura 17 a) Imagem de MEV – vista do topo da mostrando a camada protetora de Pt depositada sobre a superfície do filme. b) e c) procedimento intermediário até obter a lamella. D) lamella pronta para ser preparada para transmissão.

A Figura 18 a) apresenta o procedimento de corte, o feixe de íons é mantido todo o momento perpendicular à superfície do filme para assim conseguir fazer os cortes até a obtenção de uma fatia apropriada para fazer imagem de transmissão. Na Figura 18 b) é apresentado uma fatia pronta para transmissão, e na Figura 18 c) a imagem de transmissão obtida.

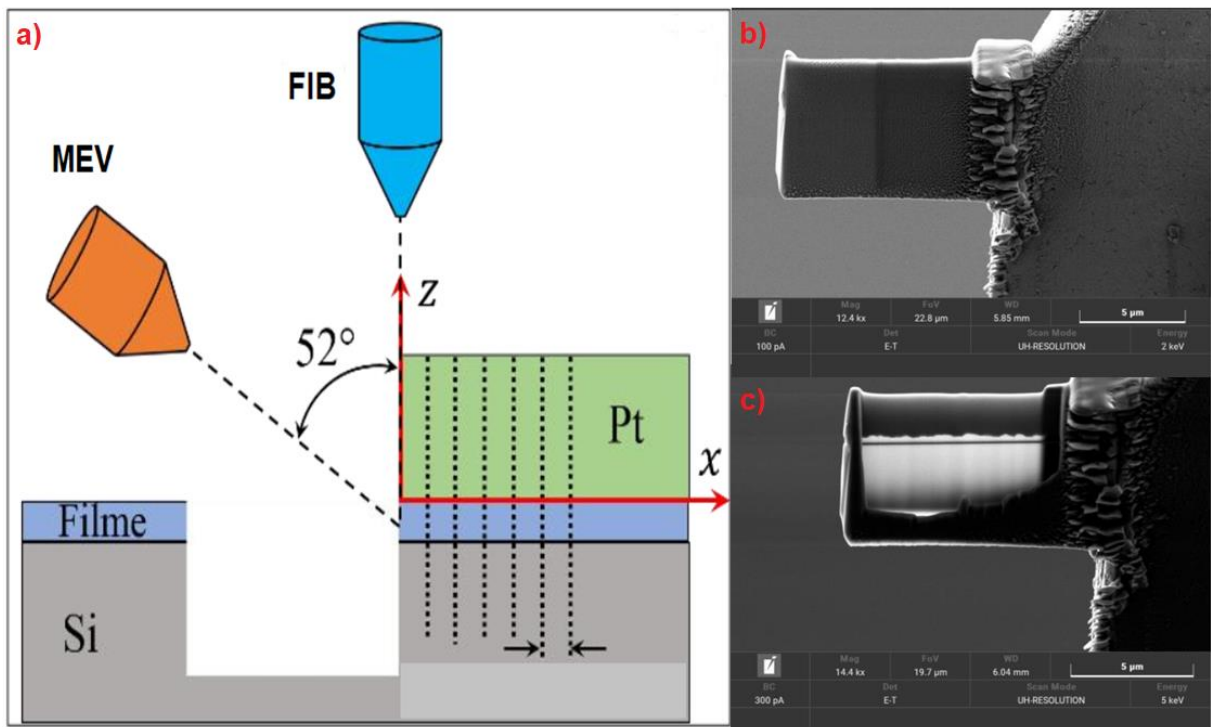


Figura 18 a) Geometria MEV-FIB utilizada durante o processo de corte. b) fatia pronta para transmissão. c) Imagem de transmissão. Figura adaptada [43]

3.2.3 Perfilometria

Para determinar as espessuras dos filmes depositados foram realizadas medidas utilizando um perfilômetro. Um perfilômetro é um instrumento para medidas de perfil em superfícies, com esse aparelho podemos quantificar a rugosidade, dimensões, curvatura e a planicidade, que podem ser calculadas da topografia da superfície. O aparelho consiste de uma ponta de prova que realiza uma varredura de linha, no caso começamos a fazer a medida na altura do substrato até chegar na borda da amostra, dessa forma é medido o perfil de altura do filme em relação ao substrato. O equipamento utilizado foi o Perfilômetro Dektak XT da empresa Bruker apresentado na Figura 19.



Figura 19 Perfilômetro Dektak XT

O aparelho fornece medidas diretas das espessuras dos filmes, nesse caso, os dados foram utilizados para avaliar a reprodutibilidade das espessuras dos depósitos. Como as amostras foram depositadas pelo método PD e o controle das amostras era feito através da medida da carga depositada, é preciso confirmar se toda vez que era crescido um filme, a espessura final correspondia com o valor esperado.

3.2.4 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) e Espectroscopia por Dispersão de Comprimento de onda (WDS)

Análises químicas em microrregiões podem ser conduzidas no MEV com o uso de detectores EDS e WDS. A medição é possibilitada devido às interações entre o feixe de elétrons e amostra, que geram sinais na forma de espectro, com picos que apresentam energias, ou comprimentos de onda, específicos para cada elemento presente e cuja intensidade mantém relação com a concentração do elemento. Por mais que as técnicas possuam um objetivo comum, apresentam diferenças significativas na qualidade e rapidez das informações obtidas.

A Espectrometria por Dispersão de Energia EDS (do inglês – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). O sistema é acoplado ao microscópio eletrônico, onde tem um detector de raio-X, que torna possível a análise dos elementos nas amostras.

Para analisar a amostra ela é irradiada com feixe de elétrons com energia na ordem de keV , nessa faixa de energia os átomos são ionizados e geram radiação eletromagnética, como o raio X e demais partículas como é mostrado na Figura 20, mas somente o raio-X é detectado pelo sensor do equipamento. O que acontece é que o feixe de elétrons colide com os átomos e ocorre a absorção de energia pelos elétrons presente no átomo o que ocasiona a remoção dos elétrons das orbitas, mas esses elétrons são rapidamente substituídos com elétrons com maior energia, nesse processo é emitido radiação eletromagnética. Essa radiação é específica para cada átomo presente, o que nos permite determinar os tipos de elementos que constituem a amostra.

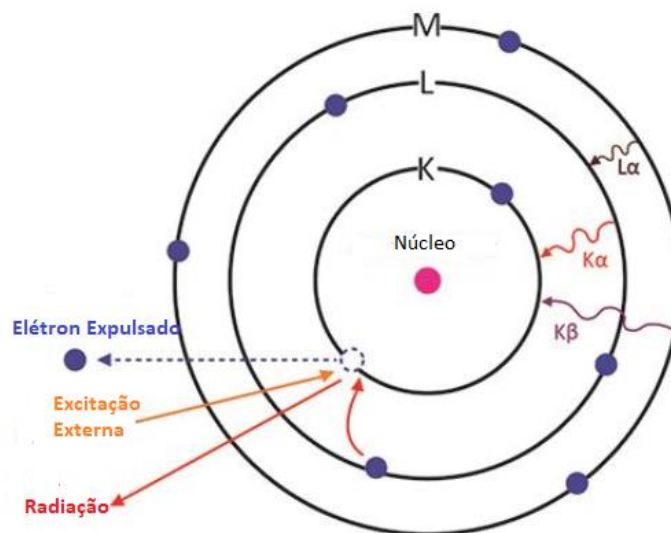


Figura 20 Esquema de como é gerado a radiação emitida pelos elementos presentes nas amostras. Figura adaptada https://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy, acessado em 12.01.2020

O método de análise de raios-X por WDS utiliza os raios-X gerados na amostra, quando da interação de um feixe de elétrons com a superfície, para determinar a composição química do material [6]. O detector WDS é composto por uma rede de difração (um cristal) e um detector de raios-X, montados de tal forma que esses dois componentes e o ponto sob análise na superfície da amostra estejam simultaneamente posicionados no círculo focal (chamado de círculo de Rowland). Uma representação do sistema do detector WDS e sua interação com os raios-X gerados na amostra é apresentada na Figura 21.

Quando um feixe de elétrons de alta energia atinge a superfície de uma amostra alguns elétrons do material são arrancados de suas camadas atômicas, fazendo com que sobre uma vacância para outro elétron nesse nível. Por isso, elétrons das camadas mais energéticas saltam para as camadas de menor energia, liberando um fóton – na faixa de comprimento de onda de

raios-X – correspondente à diferença de energia dos dois níveis. Cada elemento libera energia em valores característicos, e desse modo é possível saber os elementos presentes no material.

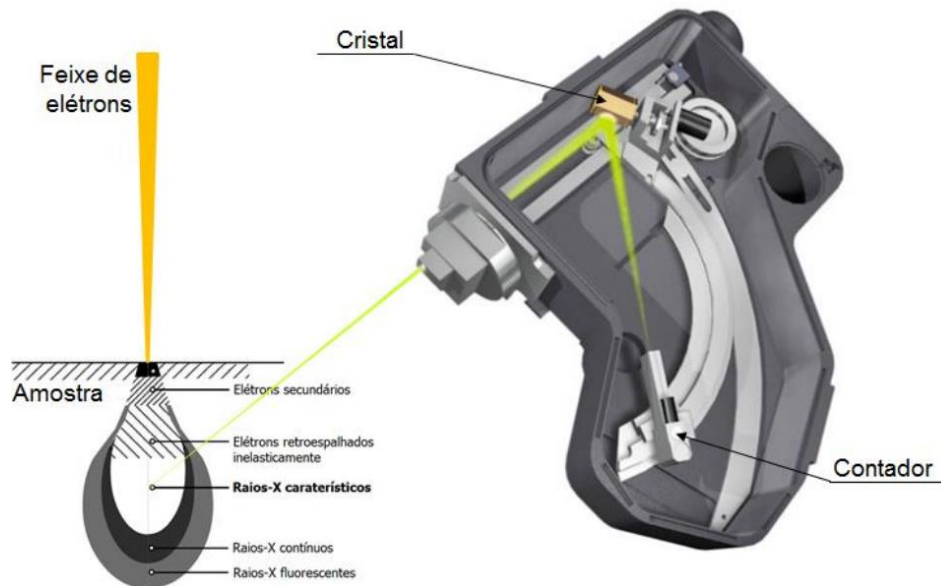


Figura 21 Representação esquemática do detector WDS. Figura adaptada Brandon e Kaplan (2008) e OXFORD Instruments (2002)

Espectrometria por Dispersão de Comprimento de Onda, é uma técnica que usa cristais de difração para a discriminação dos raios-X e com a vantagem de se obter uma medição mais precisa, uma vez que os picos obtidos são mais estreitos, o que leva à menor ocorrência de overlaps. A Figura 22 ilustra de forma comparativa o espectro característico obtido com as técnicas EDS e WDS em torno da energia característica do enxofre (S), representando a diferença de resolução entre os picos gerados.

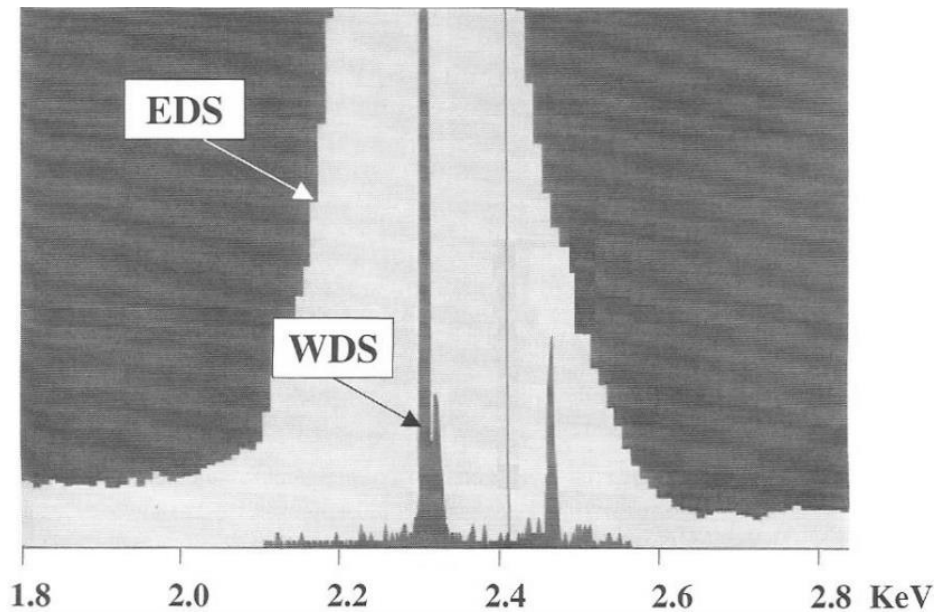


Figura 22 Comparação entre os sinais obtidos na varredura por EDS e WDS. Figura adaptada Goldstein (2007)

3.2.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X (XPS)

A técnica de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (do inglês, X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS), é a técnica de análise de superfície mais amplamente usada, pois pode ser aplicada a uma grande gama de materiais, fornece informações quantitativas e químicas valiosas sobre a superfície do material que está sendo avaliado em uma profundidade entre 2 a 5 *nm*.

Kai Siegbahn, que foi quem ganhou o prêmio Nobel em física em 1981 por sua pesquisa, desenvolveu o XPS na década de 1960. O XPS revela quais elementos químicos estão presentes na superfície e a natureza da ligação química que existe entre esses elementos. A técnica detecta praticamente todos os elementos da tabela periódica, exceto Hidrogênio e Hélio.

As amostras introduzidas no XPS são induzidas a condição de ultra-alto vácuo (do inglês ultrahigh vacuum UHV), em torno de 10^{-9} *mbar*. Nestas pressões, leva horas para que a superfície se altere permitindo uma investigação acurada por XPS.

Ao irradiar uma amostra com raios-X de energia suficiente para ionizar os átomos, elétrons que estão ligados em estados específicos podem ser excitados. Em um experimento típico de XPS, é fornecida energia para separar elétrons que estão ligados aos átomos.

Em um espectro típico de XPS, alguns dos elétrons foto-ejetados se espalham de forma inelástica através da amostra até a superfície, enquanto outros sofrem emissão imediata e não perdem energia ao escapar da superfície para o vácuo ao redor como mostrado na Figura 23 a). Uma vez que esses elétrons foto-ejetados estão no vácuo, eles são coletados por um analisador

de elétrons que mede a energia cinética. Esse detector gera um espectro de intensidade (número de elétrons foto-ejetados) por energia de ligação, Figura 23 b).

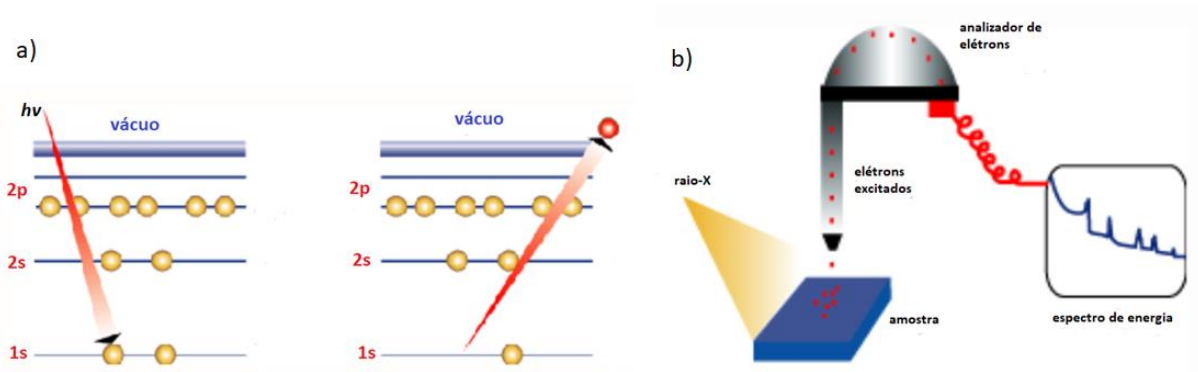


Figura 23 a) esquema representando como ocorre a absorção de energia pelos elétrons e a liberação do mesmo da amostra, b) representação simplificada de como ocorre a captura e contagem dos elétrons. Figura adaptada <http://www.caiciss.co.uk/xps.htm>, acessada em 15.01.2020

Cada pico de energia no espectro corresponde a um elemento específico. Na Figura 24 é apresentado um espectro típico de XPS, há um pico em 284,6 elétrons volts (eV), que corresponde ao carbono, e um em 532,5 eV, que corresponde ao oxigênio; portanto essa amostra contém Carbono (C) e Oxigênio (O).

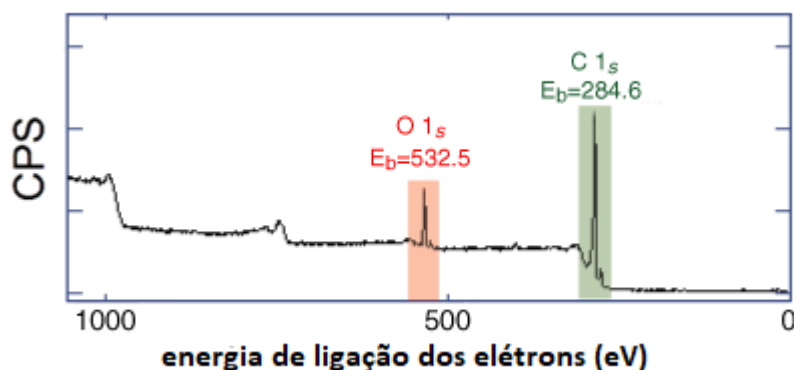


Figura 24 Espectro típico de XPS, onde é apresentado o número de elétrons *vs* energia de ligação. Figura adaptada <http://www.caiciss.co.uk/xps.htm>, acessada em 15.01.2020

Em um espectro de raios X para uma fonte não monocromática, onde se tem a distribuição do número de fótons emitidos pela fonte em função da energia, observam-se, além

de um pico muito intenso, a uma grande quantidade de fótons emitidos com uma dada energia, estruturas secundárias que correspondem à emissão de fótons com energias diferentes da considerada. As estruturas associadas a estes "espectros secundários" presentes no espectro de fotoelétrons obtido para uma amostra sobre excitação pela fonte não monocromática são genericamente identificadas por picos satélites.

Esses picos são estruturas produzidas pelas linhas do $K \alpha_{3,4}$ do alumínio ou magnésio e ficam localizados em energias mais altas que os picos principais e em geral representam um dubleto não resolvido. As intensidades relativas e suas energias estão representadas na Figura 25 para o espectro do CO_2p .

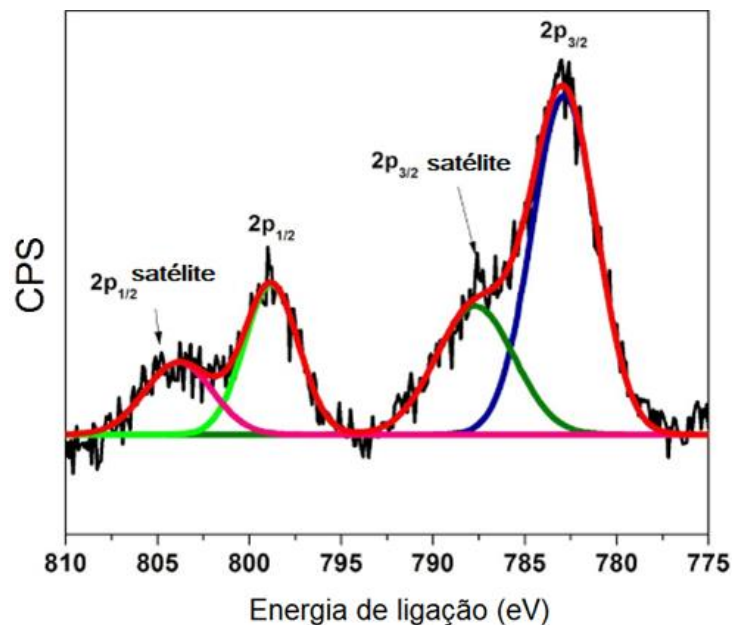


Figura 25 Espectro para amostra de CO_2p mostrando os seus respectivos picos principais e seus respectivos satélites. Figura adaptada <https://www.youtube.com/watch?v=Yi0Pmc4v2ts>, acessado em 15.02.2020

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 DEPOSIÇÃO POTENCIOSTÁTICA

Os filmes de PB e PW foram crescidos por eletrodeposição potencioestática sobre substratos de Au/Si. Um estudo sistemático das fases do PB foi realizado para diversos potenciais de deposição e carga total depositada, o intervalo de potencial estudado foi de 0,1 a 0,4V, e os valores de carga depositada desde 10mC a 50mC, no qual foi utilizando o eletrólito padrão.

Na Figura 26 é apresentado os transientes de corrente para filmes de PB e PW eletrodepositados. A corrente apresentada nos gráficos corresponde à corrente elétrica medida entre os eletrodos de trabalho e o contra-eletrodo. O controle da deposição foi estabelecido através da carga, de modo que para todas as amostras a deposição foi interrompida no momento em que a carga elétrica depositada atingiu o valor desejado. A Figura 26 a) apresenta transientes de deposição onde é mantido o valor da carga em 10 mC e variado o potencial de deposição. Em a), os transientes de corrente para os potenciais de interesse na faixa de 0,10 V e 0,40 V indicam que o processo de eletrodeposição para o PW (potenciais mais próximos de 0V) é muito mais rápido quando comparado com o tempo de deposição necessário para o mesmo valor de carga em filmes de PB (potenciais maiores), visto que as reações de formação do PW são distintas das reações do PB. Já o valor médio dos transientes de corrente para os potenciais de 0,3 a 0,4V, visualizados em (a), são maiores do que para o potencial de 0,10 e 0,2V.

Na Figura 26 b) o potencial é fixado em 0,3V e variada a carga depositada, quanto maior o valor de carga eletrodepositada maior será o tempo consumido para que a eletrodeposição seja concluída. As variações dos valores de corrente para o mesmo potencial foram menores que uma ordem de grandeza. Essas oscilações ocorrem devido ao preparo do eletrodo de trabalho.

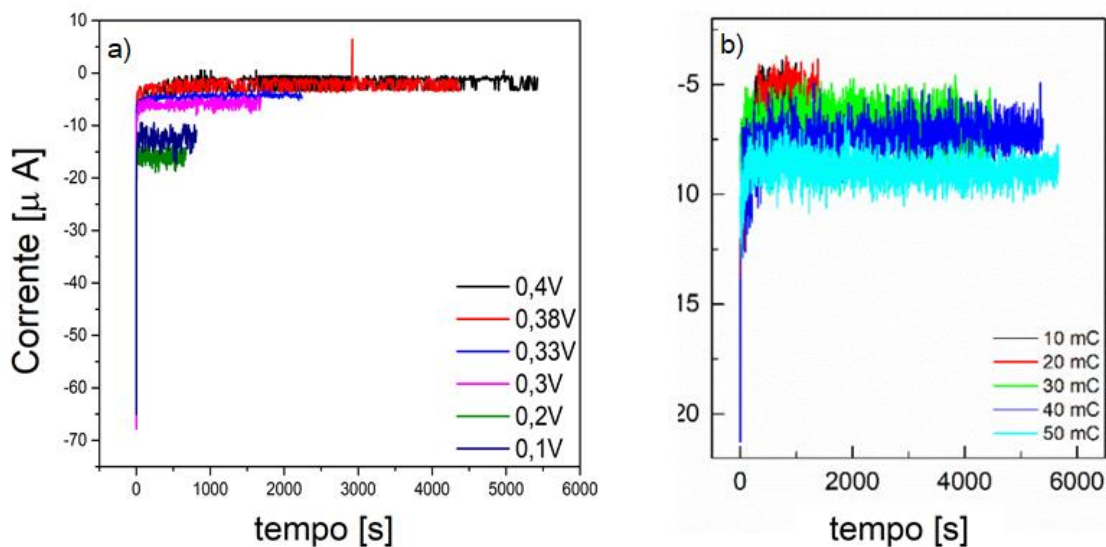


Figura 26 a) Transientes de corrente de deposição para diferentes potenciais e mesma carga de 10mC, b) Transiente de corrente para diferentes valores de carga e mantendo mesmo potencial elétrico de 0,3V

Na Figura 27 é apresentado o gráfico de amostras eletrodepositadas, da espessura como função do potencial aplicado, no qual, é mantida a mesma carga de 10 mC. É observado que, a espessura dos filmes de PW depositados no intervalo de 0,1 a 0,23V varia entre 80 nm

a 125 nm, e para os filmes de PB depositados no intervalo de 0,28 a 0,4V varia entre 200 nm a 280 nm.

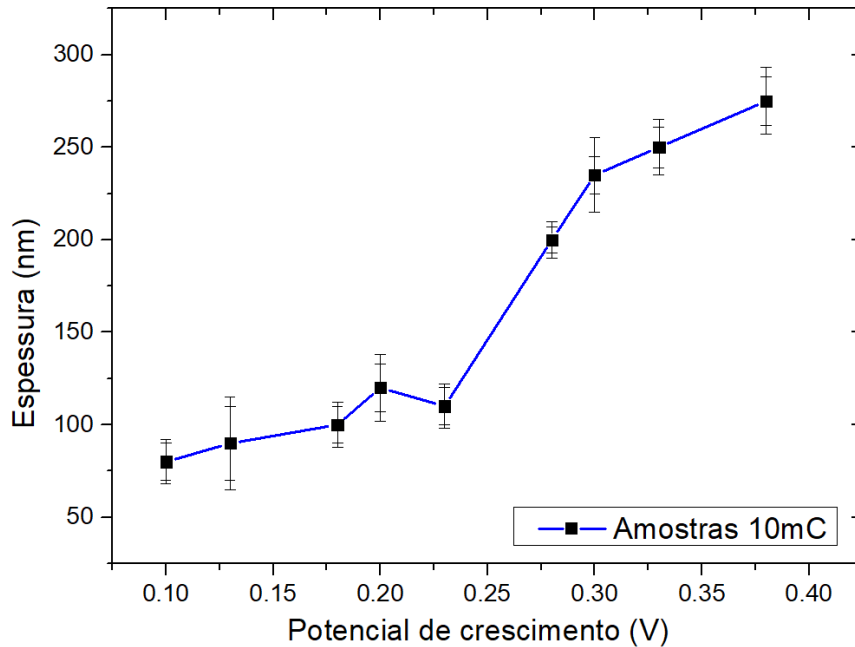


Figura 27 Espessura dos filmes depositados em função do potencial, com carga total de 10 mC

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA

A Figura 28 apresenta na primeira linha imagens de SEM-FEG para filmes eletrodepositados no potencial de 0,30 V com cargas de 10, 30 e 50mC, respectivamente, no qual foi mantido mesma escala de 500 nm, na quarta coluna é apresentado imagens de seção transversal para amostras com 50 mC de carga depositada, mantendo a escala de 1 μ m . O resultado mostra que ocorre um aumento do tamanho do grão em função da carga depositada (maior espessura). Fica evidente que o tempo de deposição, e consequentemente a carga total depositada, influencia no tamanho dos grãos. Outra característica observada é que a morfologia é mantida desde a amostra com 10 mC até 50 mC, com a presença de cristais cúbicos. Na seção transversal apresentada é possível observar que o filme possui pequenos grãos próximos à interface com o substrato de ouro, mas que evoluem para grãos maiores, à medida que se afastam da interface, atingindo tamanhos de até 1000 nm.

A segunda linha apresenta imagens dos filmes de PW crescidos por eletrodeposição potencioestática para o potencial de 0,10 V com cargas total de 10, 30 e 50 mC, respectivamente, na quarta coluna a seção transversal do filme com carga de 50 mC. Diferente do que foi observado nas imagens da primeira linha, é possível verificar que desde os filmes com menor

espessura, até os mais espessos, a orientação cristalográfica preferencial dos grãos do PW é [111], evidenciada pelos grãos piramidais. Ao comparar as espessuras nas imagens de seção transversal para as amostras depositadas de PB (0,30 V) e PW (0,10 V) é possível verificar que a espessura da amostra de PB é aproximadamente o triplo da amostra de PW. Este resultado é confirmado pelas medidas de perfilometria apresentadas nesta dissertação, em que a amostra de PB com 10 mC de carga eletrodepositada possui aproximadamente 220 nm enquanto a amostra de PW possui 70 nm.

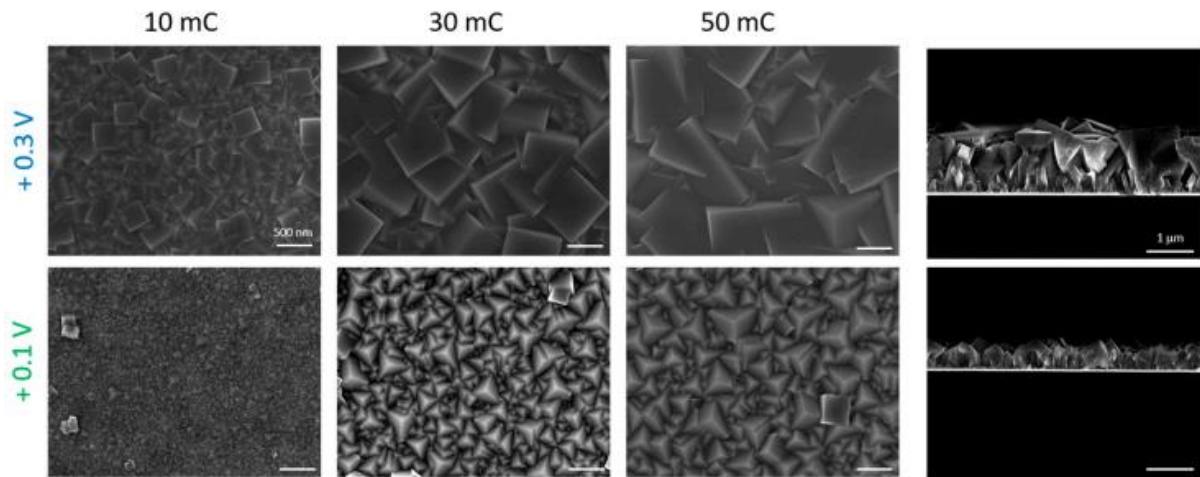


Figura 28 Nas colunas 1,2 e 3 são apresentadas imagens de SEM-FEG de amostras eletrodepositadas com valores de carga de 10, 30 e 50mC, respectivamente. As linhas 1 e 2 são para os potenciais de deposição de 0,3 e 0,1V, respectivamente. A coluna 4 apresenta imagem de SEM-FEG lateral da amostra com 50mC crescido nos dois potenciais [44].

As figuras 29 e 30 apresentam imagens de alta magnificação e resolução para que, dessa forma, seja possível observar com mais detalhes a superfície dos filmes de PB e PW, depositados em 0,3 e 0,1V, respectivamente, com carga total de 30mC.

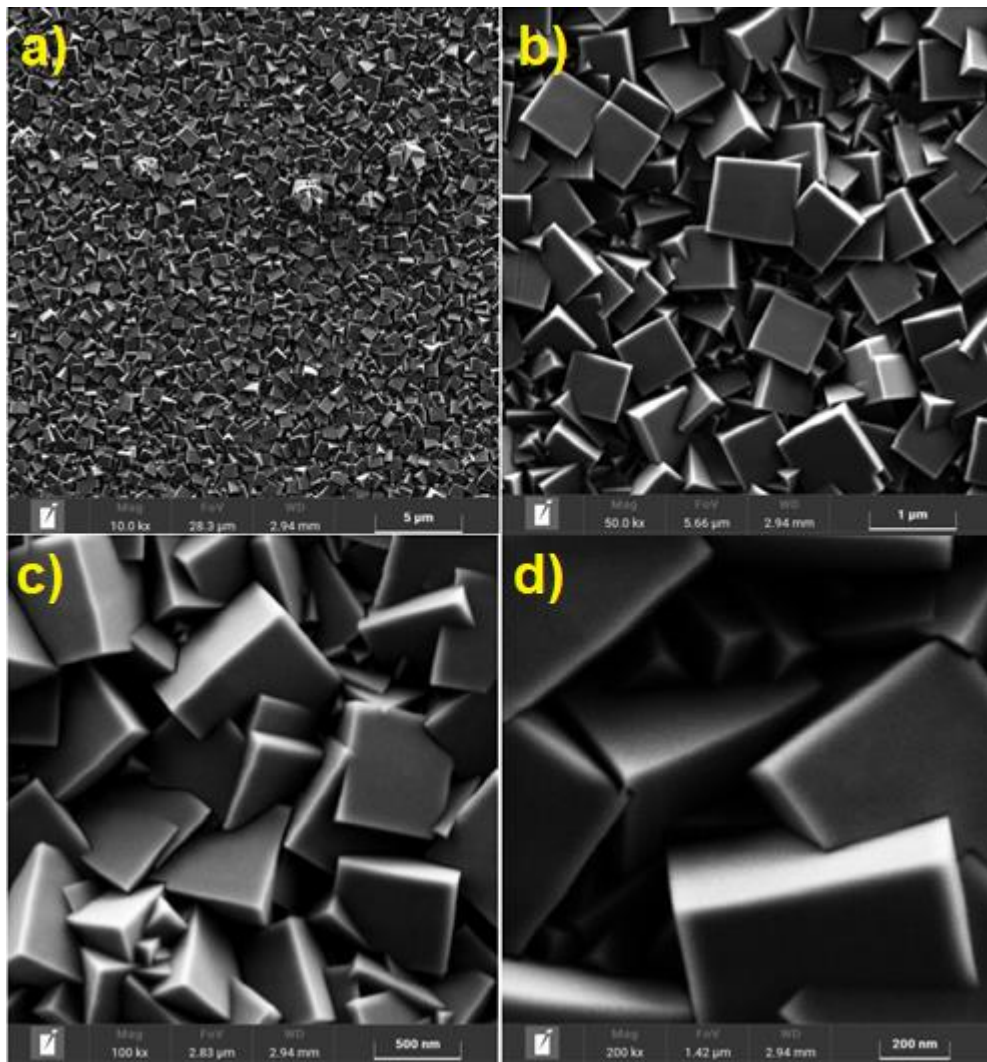


Figura 29 Imagem de Alta resolução para filmes de PB depositados a 0,3V com 30mC de carga. Com a magnificação em a) 10 mil vezes, b) 50 mil vezes, c) 100 mil vezes e em d) 200 mil vezes

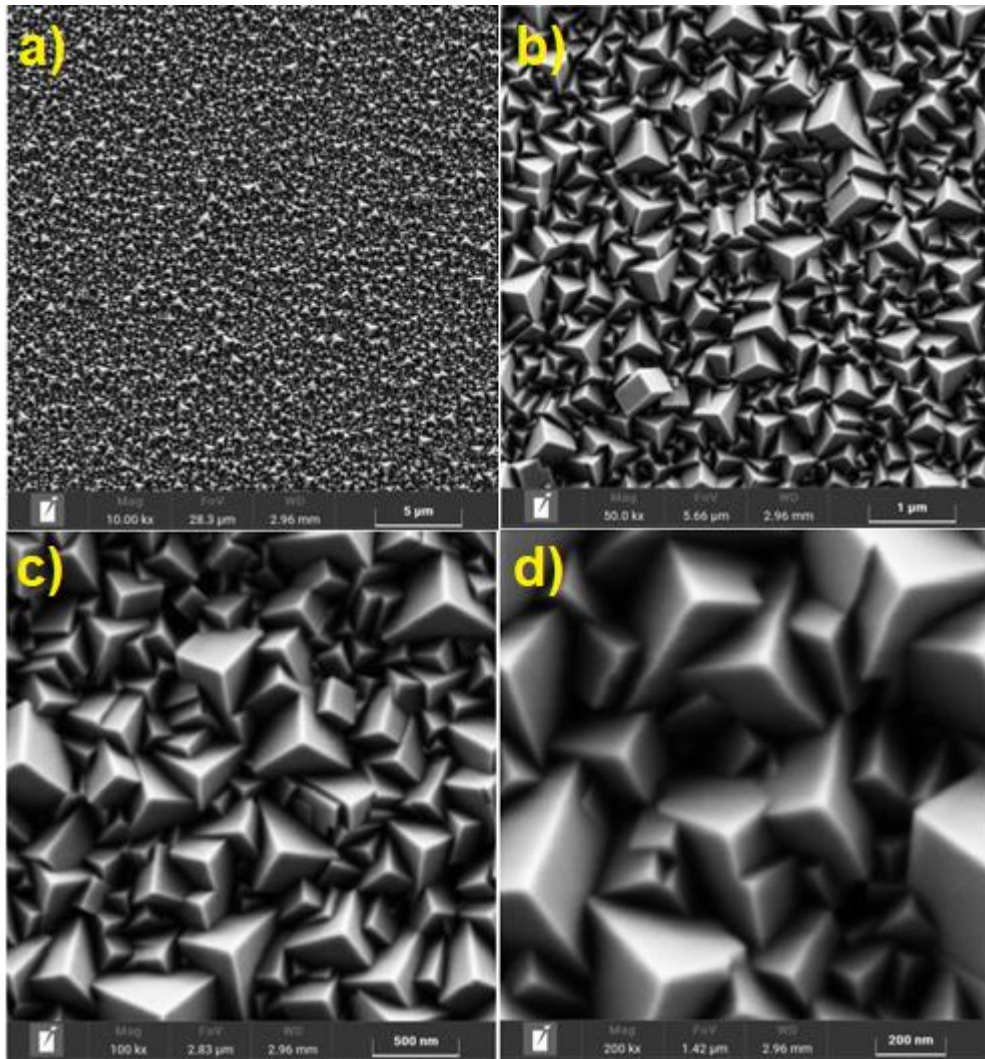


Figura 30 Imagem de Alta resolução para filmes de PW depositados a 0,1V com 30mC de carga. Com a magnificação em a) 10 mil vezes, b) 50 mil vezes, c) 100 mil vezes e em d) 200 mil vezes

Com o objetivo de obter informações quantitativas do crescimento dos filmes de PB e PW, foi utilizado um processo de seccionamento dos filmes realizado por FIB e obtenção de imagens de transmissão. A Figura 21 mostra as imagens de transmissão para os filmes de PB e

PW, ambos preparados por eletrodeposição potenciostática nos potenciais de 0,3 e 0,1V, respectivamente, com carga total depositada de 30 mC. Na Figura 31 a) para o PB, observa-se nitidamente um grão crescendo da base do Au até a superfície. Os grãos não crescem de maneira homogênea, assumindo uma forma cônica, mais estreita na superfície do Au e se alargando à medida que a espessura aumenta.

Este trabalho sugere que, para ocorrer o efeito de mudança de resistividade, certos mecanismos de formação de canais metálicos e migração iônica são necessários para a ocorrência do efeito. Ambos processos podem ocorrer na interface dos grãos formados, pois, é possível observar, essa interface liga o topo da amostra com a base do substrato em que é crescido.

Os filmes finos PB e PW foram produzidos nesse trabalho com diferentes conjuntos de parâmetros, os quais conseguimos manter o controle, o que resultou em uma boa reprodutibilidade. Todas as amostras apresentaram estruturas compactas e com distribuição homogênea dos grãos por todo o substrato.

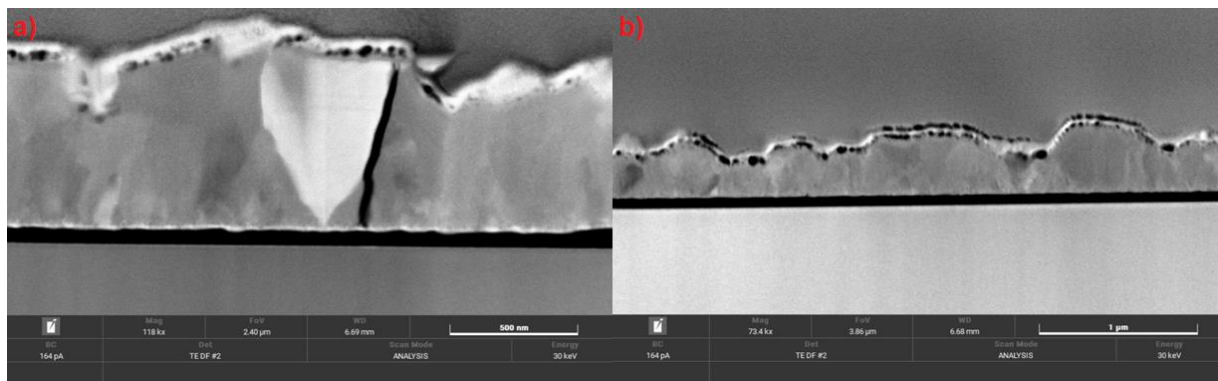


Figura 31 Imagem de transmissão em a) PB e b) PW

4.3 ANÁLISE COMPOSICIONAL USANDO XPS

As análises químicas foram feitas através da técnica de XPS realizadas com uma Thermo Scientific K-Alphausing, uma pistola monocromática Al $K\alpha$ Source Gun Type com um Spot Size de $400\ \mu m$, onde os espectros XPS foram analisados usando o software CasaXPS. Foram feitas análises para amostras depositadas nos potenciais de -0,2; -0,1; 0,0; 0,1; 0,2; 0,3 e 0,4V com carga total depositada de 30 mC.

Para a calibração dos espectros foi considerado como referência a posição do pico de C1s em 284,6 eV [45]. Vale lembrar aqui as ligações presentes nos filmes de PB $Fe^{+3} - NC - Fe^{+2} - CN - Fe^{+3}$ e PW $Fe^{+2} - NC - Fe^{+2} - CN - Fe^{+2}$, uma vez que essas ligações precisam ser levadas em consideração no processo de ajuste dos espectros. Como pode ser verificado na Figura 32, todos os picos esperados apareceram, demonstrando a presença dos elementos C, N, Fe, O e K.

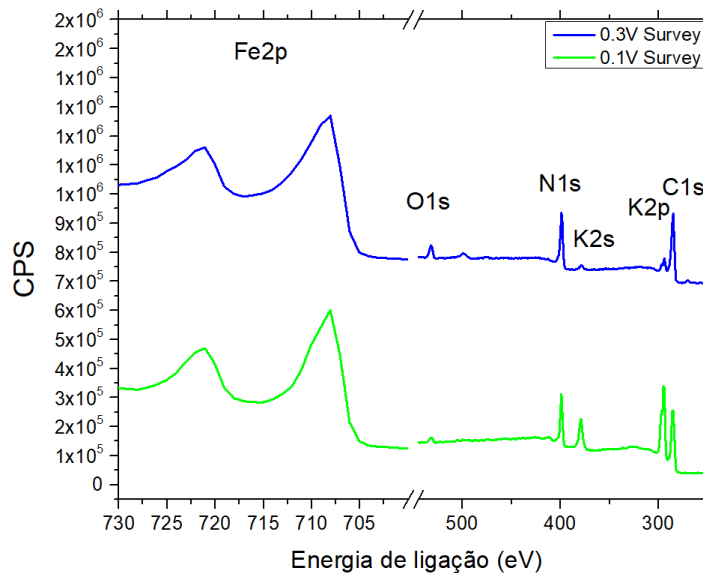


Figura 32 Espectro para amostras de PB (PD 0,3V) e PW (PD 0,1V)

Na Figura 33 são apresentados os espectros de alta resolução do elemento $Fe 2p$ para a amostra de PB Figura 33(a) e PW Figura 33(b). O primeiro pico em 708,1 eV é atribuído ao $Fe^{2+} p_{3/2}$ e seu respectivo dubleto $Fe^{2+} p_{1/2}$ em 721,3 eV com separação de energia entre os picos de 13,2 eV, e mantém essa separação para os demais picos [45]. Na Tabela 1 os valores de energia para o elemento Fe^{3+} são melhor representado.

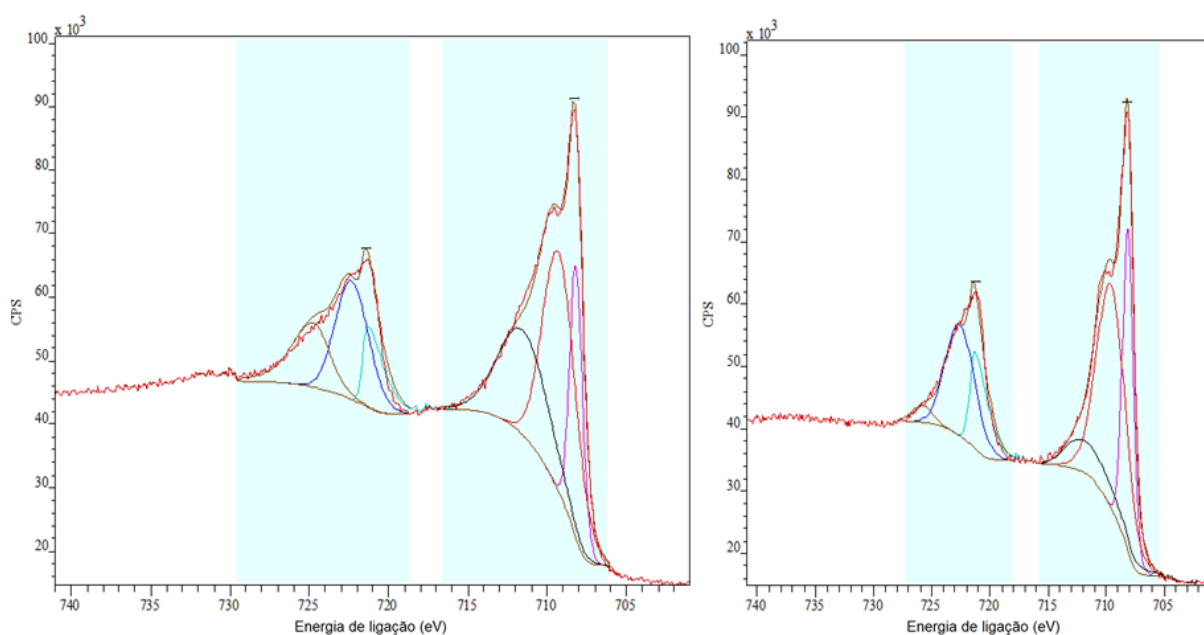


Figura 33 a) Ajuste do espectro do elemento Fe2p para amostra PB (PD 0,3V), b) Ajuste do espectro do elemento Fe2p para amostra PW (PD 0,1V)

A energia de ligação para o fotoelétrons da banda $Fe^{2+}p_{3/2}$ nas amostras de PB e PW em 708,1 eV está relacionado ao composto $K_4[Fe^{II}(CN)_6]$ [46], enquanto a linha do $Fe^{3+}p_{1/2}$ está relacionado a $K_3[Fe(CN)_6]$ [47] com o pico em 709,4 para o PB e 709,5 para o PW.

Os picos das linhas de fotoelétrons $Fe 2p_{3/2}$ e $Fe 2p_{1/2}$ apresentaram uma divisão nas principais linhas de fotoelétrons (para ambos $Fe 2p_{3/2}$ e $Fe 2p_{1/2}$) em três subestruturas distintas, expostos na Tabela 1. A ligação máxima de energia para as linhas de fotoelétrons $Fe 2p_{3/2}$ e $Fe 2p_{1/2}$ estão localizadas entre 708.1 - 709.5 eV e 721.3 e 722.7 eV, respectivamente (com a separação das órbitas de spin de 13.2 eV), corrigida contra C1s a 284,6 eV (a energia de ligação mais baixa de fotoelétrons C 1s) [45]. As três subestruturas distintas das linhas de fotoelétrons $Fe 2p_{3/2}$ são atribuídas à presença de Fe^{II} em 708,1 eV e Fe^{III} em 709,4 eV, de acordo com os valores da literatura relatados [45]. A terceira subestrutura (pico) localizada em 711,5 eV referente ao satélite do Fe^{III} , é atribuída aos íons de ferrocianeto que fazem a transferência de carga do grupo $C\equiv N$ para o ferro [46].

Tabela 1 Posição dos picos dos estados do Fe2p para o PB e PW

$Fe2p$	$Fe^{2+} p_{3/2}$	$Fe^{2+} p_{1/2}$	$Fe^{3+} p_{3/2}$	$Fe^{3+} p_{1/2}$	Satélite $p_{3/2}$	Satélite $p_{1/2}$
PB	708,1	721,3	709,4	722,6	711,5	724,7
PW	708,1	721,3	709,5	722,7	712,4	725,6

Para uma melhor visualização de como está ocorrendo a variação de concentração dos elementos nas amostras depositadas, é apresentado na Figura 34 a concentração dos elementos calculado através das áreas em função do potencial de deposição. Ao quantificar espectros XPS, são usados os Fatores de Sensibilidade Relativa (RSF do inglês Relative Sensitivity Factors) que relacionam as áreas onde aparecem os picos das medidas, de modo que a variações das áreas para cada pico sejam representadas relacionando a quantidade de material presente na superfície da amostra. Os fatores RSF's usados neste trabalho estavam presentes na biblioteca do próprio programa CASAXPS

Como é possível observar a concentração se mantém até o potencial de deposição de 0,2V, no qual os filmes de Branco da Prússia são representados pela fórmula geral $K_a Fe^{2+} [Fe^{2+} (CN)_6]_b$, para o potencial de deposição de 0,3V temos a formação dos filmes de Azul da Prússia representados pela fórmula $K_c Fe^{3+} [Fe^{2+} (CN)_6]_d$. Na produção de filmes de PB há uma queda significativa na quantidade de potássio presente nas amostras e um aumento na concentração dos demais elementos presentes.

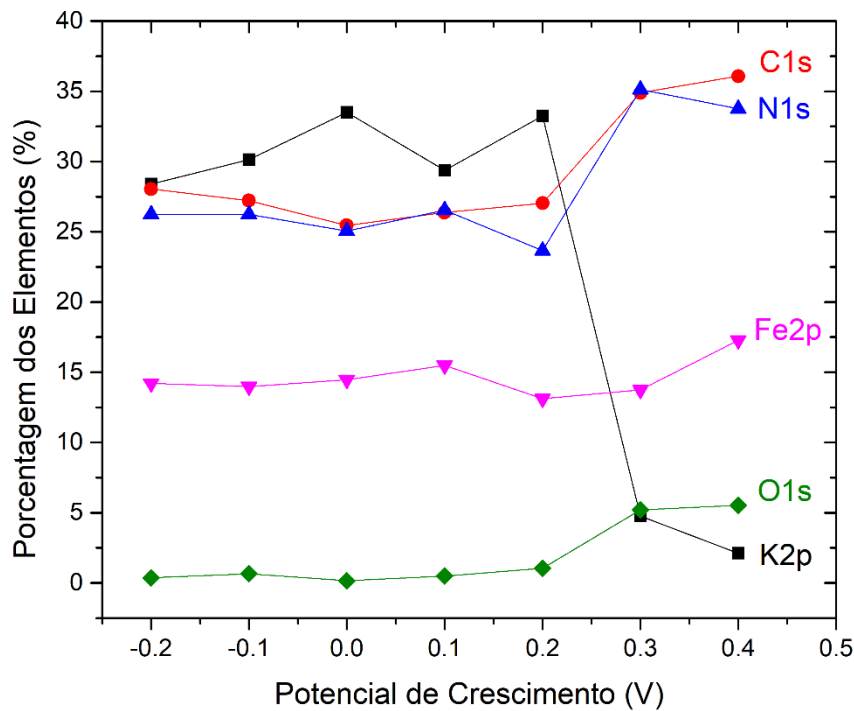


Figura 34 Concentração dos elementos nas amostras em função do potencial de deposição

Os dados obtidos para as concentrações de cada elemento em função do potencial podem ser visualizados na Tabela 2. Para efetuar a análise da concentração dos elementos é feito um cálculo usando as áreas obtidas após os ajustes no programa CASAXPS. A evolução qualitativa dos elementos observados pela técnica de XPS apresenta o mesmo comportamento que o observado pela técnica de EDS, que será discutida mais adiante no trabalho.

No Tabela 2 são apresentados os valores nominais para filmes de PB e PW, calculados a partir das fórmulas teóricas (mencionadas acima) sugeridas para os materiais, ou seja esses valores não levam em consideração nem um tipo de contaminação. Para fazer as análises comparando os valores teóricos com os experimentais obtidos por XPS, foram escolhidos os potenciais de 0,3 e 0,1V, pois é onde se encontram fases mais “puras” de azul da prússia e branco da prússia, respectivamente.

Como é possível observar, para a amostra de PB os valores teóricos calculados para os elementos ficaram próximos dos experimentais. Já para a amostra de PW, a quantidade de K calculada por XPS é mais que o dobro da quantidade teórica. Isso se deve primeiramente ao fato de que para depositar filmes de PW são aplicados potenciais que promove a incorporação potássio, favorecendo a segregação deste elemento na superfície. Segundo, XPS é uma técnica de análise de superfície, explicando assim a quantificação elevada de K.

Tabela 2 Concentração nominal, calculados a partir das fórmulas químicas para filmes de PB e PW

Elemento	<i>PB</i>	<i>PW</i>
<i>Fe</i>	13,3	12,5
<i>K</i>	6,6	12,5
<i>N</i>	40,0	37,5
<i>C</i>	40,0	37,5

4.4 ANÁLISE COMPOSICIONAL USANDO EDS E WDS

Com o intuito de descobrir o motivo da discrepância entre os valores nominais de *K* e os calculados pela técnica de XPS nas amostras de PW, e comprovar a baixa concentração do mesmo em filmes finos de PB, foram feitas análises usando a técnica de EDS para os elementos de *Fe* e *K*, e para *N* e *C* usou-se a técnica de WDS.

Na Figura 35 são apresentados os resultados de concentração de *K* e *Fe* em filmes eletrodepositados em função do potencial. No topo da Figura são apresentadas imagens de amostras depositadas. No potencial de 0,1V tem-se a amostra de PW, na qual a coloração mais esbranquiçada, característica de amostras depositadas entre 0,1 e 0,22V. Em 0,3V é o potencial onde ocorre a mudança de cor, ficando da cor azul, e se mantém até o potencial de deposição de 0,4V.

Ao analisar os resultados da composição para as amostras eletrodepositadas é possível identificar dois regimes distintos: de 0,1 a 0,22V a quantidade de potássio, mantém-se constante com aproximadamente 47% e corresponde à os filmes de PW; já para os potenciais de 0,22 a 0,4V ocorre uma grande variação nos valores da concentração, variando de 47% até 22% de potássio presente nas amostras, esse intervalo de potencial corresponde a filmes de PB.

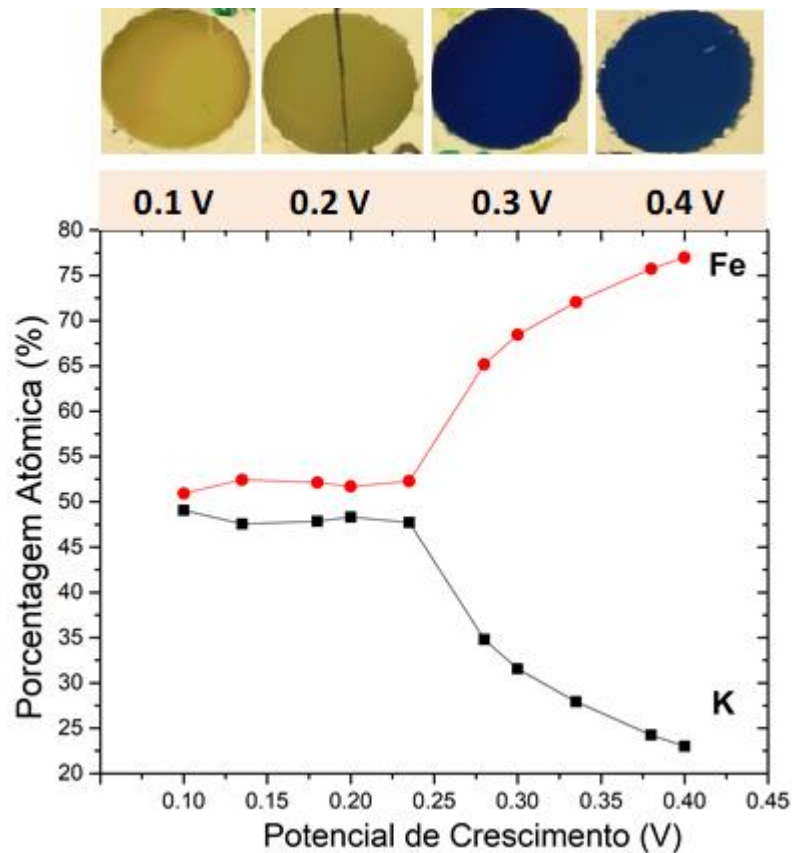


Figura 35 Gráfico da concentração de *Fe* e *K* obtidas através da análise de EDS em função do potencial de crescimento dos filmes

Na Tabela 3 são apresentados os valores da concentração dos elementos e a respectiva técnica usada para quantificação. Como é possível observar, as concentrações de potássio atingiram valores esperados (Tabela 3) tanto para a amostra de PB como para a de PW. Como foi discutido acima, a análise de XPS é exclusivamente uma medida de superfície, já o EDS é uma técnica volumétrica, o que permite avaliar os filmes em profundidade. Assim é possível ter acesso a conhecimento sobre a composição do material para camadas mais internas.

Tabela 3 Concentração dos elementos em filmes de PB e PW, analisados pelas técnicas de EDS e WDS

Elemento	PB	PW	Técnica
<i>Fe</i>	20,8	18,2	EDS
<i>K</i>	5,3	11,3	
<i>N</i>	31,3	32,5	WDS
<i>C</i>	32,5	32,0	

Para o elemento de *Fe* ocorreu uma diferença grande entre o valor esperado e o medido. Essa diferença se deve a quantificação, foi usada a linha L_α (L alpha) de ionização dos átomos. Como a camada *L* é mais distante do núcleo, fica mais fácil excitar elétrons dessa região.

Para quantificação dos elementos *N* e *C*, foi usada a técnica de WDS, pois tratam-se elementos mais leves e mais difíceis de fazer sua quantificação por EDS. Em consequência de termos uma melhor quantificação do elemento de *K*, a concentração de *N* e *C* aumentaram ficando mais próximas dos valores nominais apresentados na Tabela 2.

4.5 CHAVEAMENTO DE RESISTIVIDADE EM FILMES DE PW E PB

Para observar o efeito de chaveamento de resistividade é realizada uma varredura de potencial. A Figura 36 exibe o resultado da medida I vs V da amostra PW/Au/Cr/Si com o potencial de deposição de 0,1V. As medidas foram efetuadas à temperatura ambiente, não sendo necessário limitar a corrente. Foi realizada uma varredura começando na polarização negativa até a polarização positiva como é apresentado pelas setas na figura. A medida começa em -0,5V no estado LRS com a corrente na faixa de 10^{-10} A. Em aproximadamente 0,0V (estágio 1) a corrente diminui abruptamente para $\approx 10^{-13}$ A e o resistividade comutou para o estado HRS. Perto do potencial de +0,4V ocorre novamente a mudança de estado, aumentando o calor da corrente de $\approx 10^{-10}$ A passando agora de HRS para LRS (estágio 2). Na volta perto do potencial de +0,1V ocorre novamente a queda da corrente (estágio 3) e a passagem do estado de LRS para HRS, e em torno do potencial de -0,4V a corrente aumenta novamente (estágio 4), completando o ciclo em -0,5V.

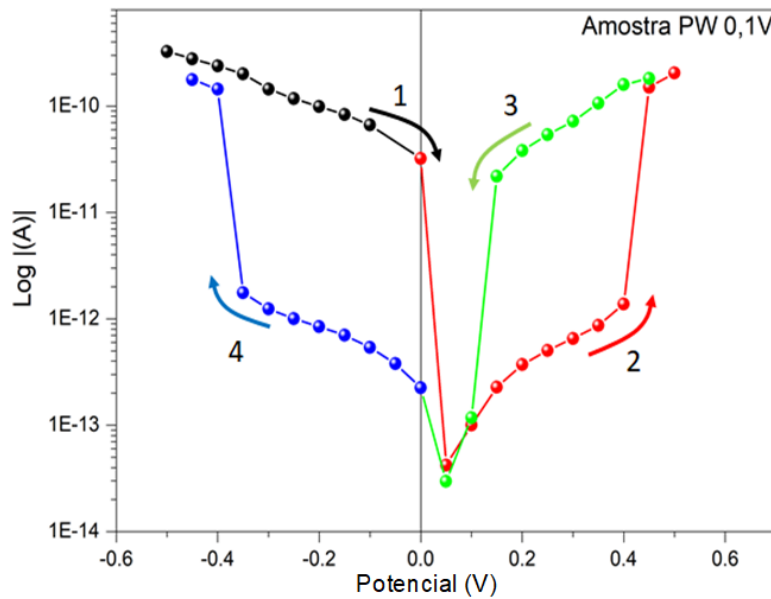


Figura 36 Curva I vs V amostra PW 0,1V

Assim que o comportamento de RS é observado, um teste de fadiga é realizado para verificar se o comportamento é mantido para o mesmo ponto na amostra. A Figura 37 apresenta gráfico I vs V para uma amostra de PW depositada em 0,1V, com varredura de potencial entre -0,5 e +0,5V. Nela, o comportamento de chaveamento de resistividade se apresenta bastante estável, com leve variação nos potenciais onde ocorrem as mudanças de resistividade.

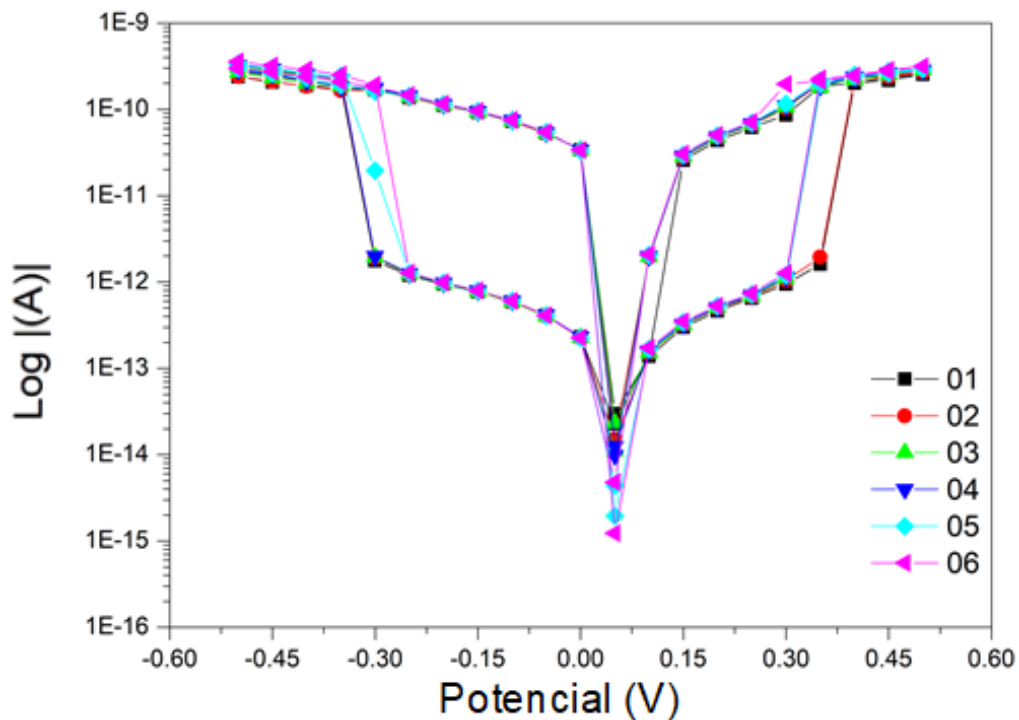


Figura 37 Curva I vs V amostra PW 0,1V com variação de potencial entre -0,5 a +0,5V

É apresentado também na Figura 38 gráfico $I vs V$ para uma amostra de PW depositada no potencial de 0,135V. Para efetuar as medidas elétricas para essa amostra foi necessário aumentar a janela de potencial, pois não estava apresentando o efeito de RS, para essa amostra a varredura de potencial foi de -1,0 a +1,0V. As amostras de PW apresentaram efeito de chaveamento resistivo muito bem definidos, os potenciais de RESET se manterão o mesmo, já o potencial onde ocorre a mudança para o estado de LRS é maior para a amostra de PW depositada em 0,135V.

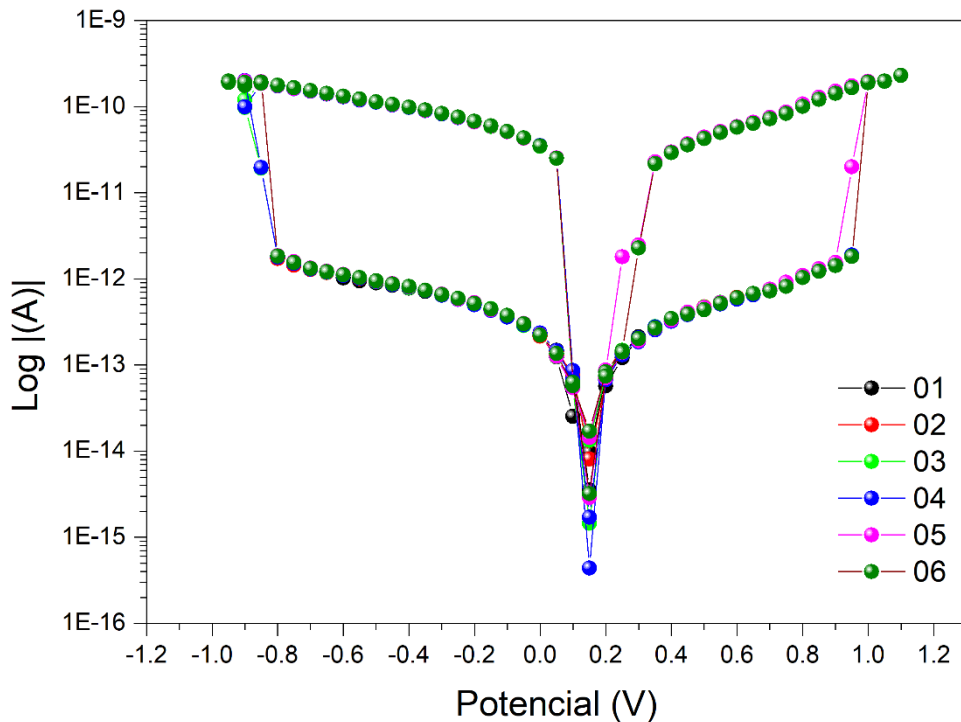


Figura 38 Curva $I vs V$ amostra PW 0,135V com variação de potencial entre -1,0 a +1,0V

O mesmo procedimento é realizado para caracterização das amostras de PB, onde é feito a varredura de potencial de -0,1 a +0,1V. A Figura 39 exibe o resultado da medida $I vs V$ para estrutura PB/Au/Cr/Si, o filme de PB é depositado em 0,3V. As medidas foram também efetuadas à temperatura ambiente não sendo necessário limitar a corrente. Para as amostras de PB, a varredura de potencial começa em 0,0V e vai em direção a polarização positiva de +0,1V, e volta, até atingir a polarização negativa em -0,1V como é apresentado na Figura 39. A medida começa em 0,0V no estado HRS com valor de corrente medida com aproximadamente $10^{-5}A$, ao aumentar o potencial, em torno de 0,6V (na volta) ocorre a mudança para o estado de LRS com a corrente medida de aproximadamente $10^{-3}A$. Esse estado é mantido até o potencial de -0,1V, na volta em torno do potencial de -0,5V ocorre a queda na corrente para $10^{-6}A$.

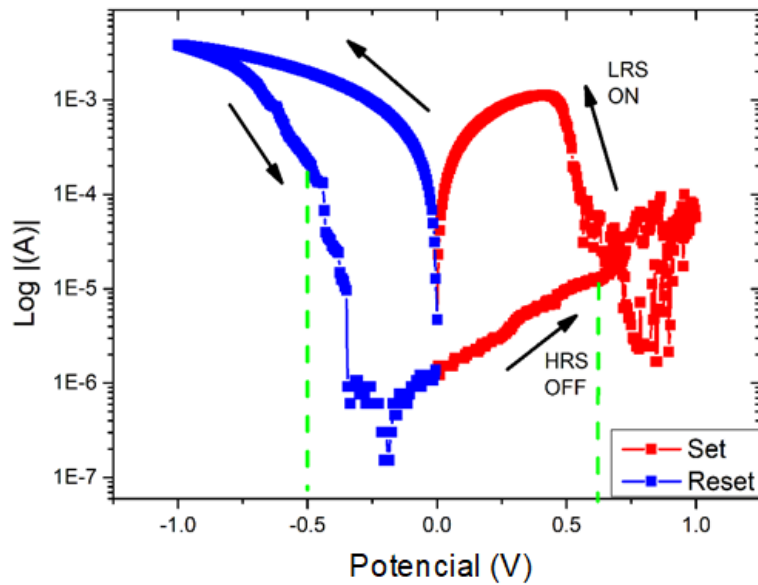


Figura 39 Curva I vs V amostra PB 0,3V

Após identificado o efeito de troca de resistividade na amostra de PB, é efetuado o teste de fadiga. A amostra é submetida à variação de potencial de -1,0 a 1,0V por 100 ciclos, como mostrado na Figura 40. O comportamento de chaveamento se manteve estável durante 100 ciclos mantendo os potenciais onde ocorrem as trocas de resistividade muito próximos. Como pode-se observar, o efeito se manteve na amostra de PB.

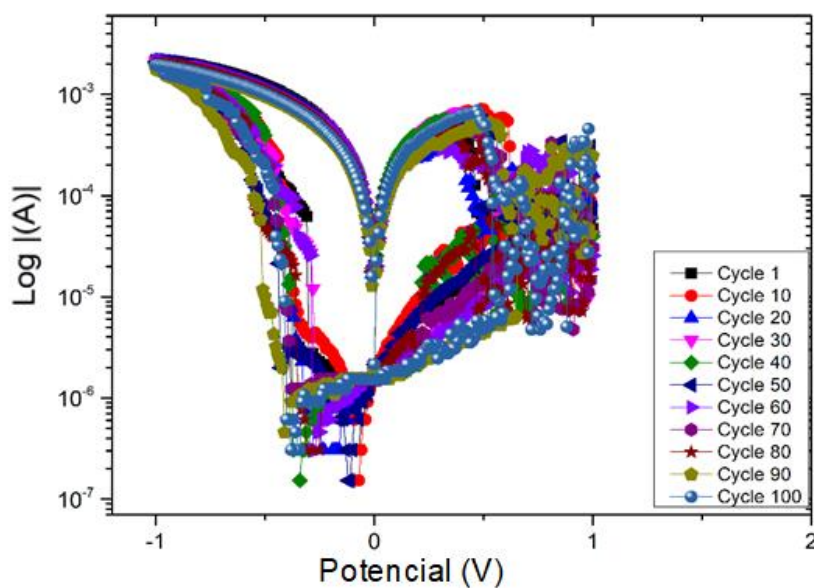


Figura 40 Curva I vs V amostra PB 0,3V após 100 ciclos

Podemos concluir que, para as amostras de PW apresentaram mecanismo de chaveamento de resistividade do tipo Unipolar, pois os processos de ligar (*Set*) e desligar (*Reset*) ocorrem para a mesma polaridade de potencial. E para as amostras de PB o mecanismo é do tipo Bipolar, com a polaridade do potencial positiva no qual ocorre o processo de ligar e desligar para potenciais negativos.

4.6 MECANISMOS DE CONDUÇÃO NOS FILMES DE PW E PB

Uma das questões centrais do efeito de RS é, evidentemente, qual é a origem do efeito de RS. Pode-se investigar as origens da mudança de resistividade analisando as curvas I vs V obtidas, para os estados de baixa e alta resistividade. A Figura 41 apresenta o ajuste para a estrutura PW/Au/Cr/Si, que apresentou comportamento unipolar de chaveamento. A inclinação obtida para os estados LRS e HRS ao fazer o ajuste linear foi próximo de 2, o que indica condução do tipo SCLC, no qual há uma relação entre a corrente e o potencial aplicado na forma $I \propto V^2$. Assim não há condução ôhmica nem antes do chaveamento de resistividade e nem depois.

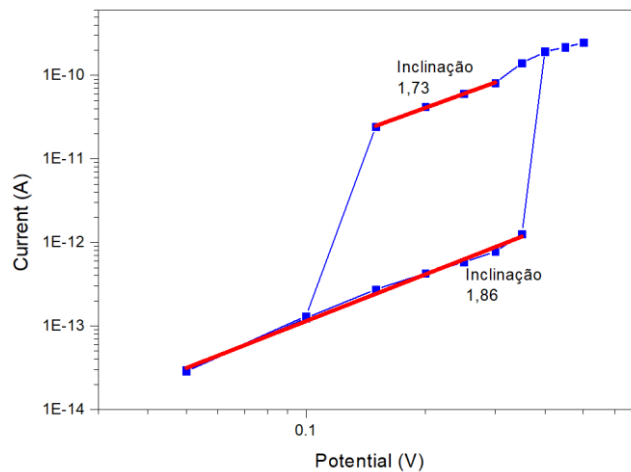


Figura 41 Gráfico Log vs Log para amostra de PW para o quadrante positivo

A Figura 42 apresenta o ajuste para a estrutura PB/Au/Cr/Si, que apresentaram comportamento do tipo bipolar. O ajuste é feito na polaridade positiva, pois é onde ocorre o primeiro processo de *Set* da amostra. A inclinação obtida para os estados LRS e HRS ao fazer o ajuste linear foi próximo de 1, o que indica condução do tipo ôhmica.

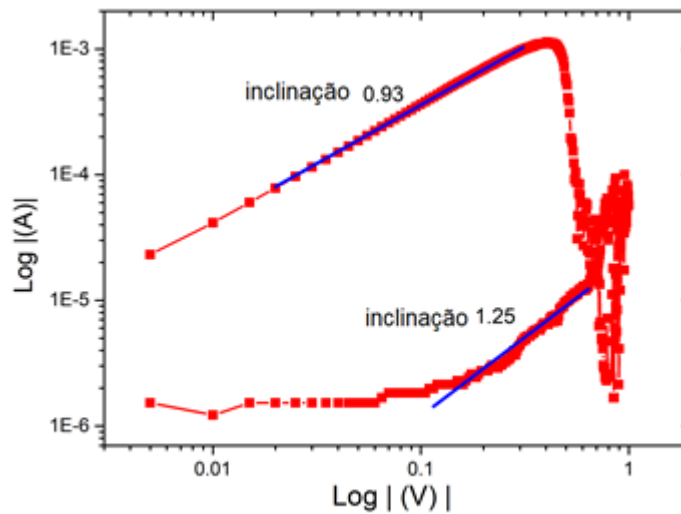


Figura 42 Gráfico Log vs Log para amostra de PB para o quadrante positivo

Além das caracterizações físicas, podem ser realizados experimentos de estabilidade e retenção nas amostras. A medida da estabilidade consistiu em definir o estado de resistividade em LRS ou HRS pela aplicação de um pulso de tensão apropriado. Logo após é executado a etapa de leitura para testar o grau de estabilidade de tais estados de corrente/resistividade.

As Figuras 43 e 44 exibem curvas de retenção para amostras de PW depositadas nos potenciais de 0,1 e 0,135V, com a tensão de leitura de +0,35 e 0,5 V, respectivamente. As análises de retenção foram conduzidas definindo os estados de LRS ou HRS, pela aplicação de um pulso de tensão apropriado (*set* ou *reset*), medindo ininterruptamente o valor da corrente sob a aplicação de um valor de tensão constante (+0,135 e +0,5V) para um tempo 1000 s.

Os resultados das medidas de estabilidade e retenção para os estados LRS e HRS apresentados são bastante estáveis. Há uma nítida distinção entre os valores de corrente medidos com aproximadamente 2 ordens de magnitude, não exibindo degradação dos estados resistivos, e preservando uma ampla janela de memória. Em termos de aplicações em dispositivos de memória, pode-se dizer que as informações armazenadas neste dispositivo podem ser mantidas, o que evidencia a potencial aplicação deste dispositivo em dispositivos RRAMs.

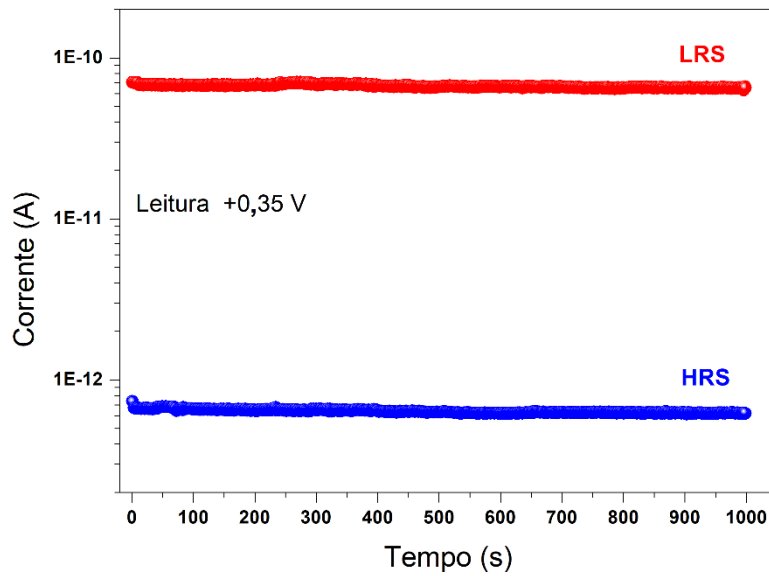


Figura 43 Curva de retenção para amostra de PW depositada em 0,1V com tensão de leitura de 0,35V

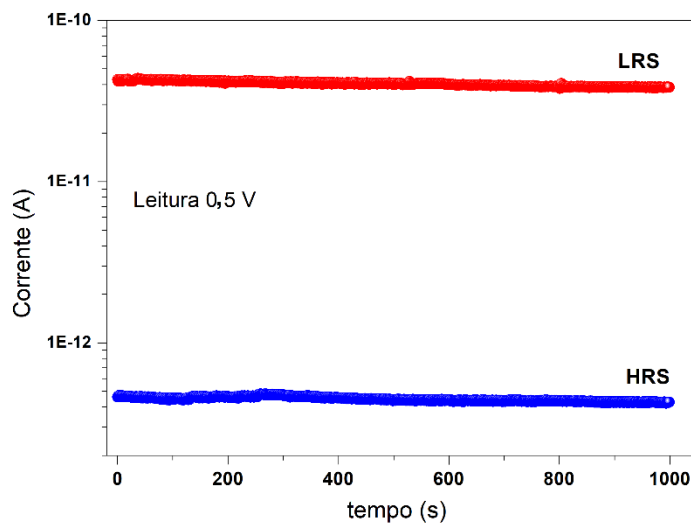


Figura 44 Curva de retenção para amostra de PW depositada em 0,135V com tensão de leitura de 0,5V

O processo de formação dos canais nos dispositivos PB/Au/Cr/Si e PW/Au/Cr/Si pode se dar pela migração dos íons de *K* presente nas amostras. Um possível motivo para os filmes de PB e PW apresentarem diferentes mecanismos de condução e escala de corrente, pode se dar a diferença na quantidade de potássio que cada amostra apresenta na sua estrutura.

5 CONCLUSÃO

O presente estudo teve por objetivo analisar o comportamento de chaveamento resistiva em filmes finos eletrodepositados de Azul da Prússia e Branco da Prússia.

Os resultados mostraram que as amostras de PW e PB eletrodepositadas pelo método de deposição potencioestática apresentaram efeito de chaveamento resistivo, e para as amostras de PB o efeito manteve-se estável após 100 ciclos, sugerindo boa estabilidade, a razão entre os estados de alta resistividade e baixa resistividade HRS/LRS (razão de chaveamento) foi de aproximadamente duas ordens de grandeza, mantendo uma diferença de aproximadamente 100 ohms durante as medidas; o que torna esse material recomendável para aplicações em memórias não-voláteis.

Os filmes apresentaram diferentes respostas elétricas aos potenciais aplicados, com os filmes de PW variando o valor de corrente entre 10^{-12} a 10^{-10} A, e os filmes de PB entre 10^{-5} a 10^{-3} A, porem manteve a razão entre os estados de LRS/HRS em duas ordem de grandeza. O motivo para essa diferença pode estar no fato dos filmes apresentarem diferentes mecanismos de condução que regem o efeito de Chaveamento resistivo.

De um modo geral, os resultados obtidos para os materiais PW e PB permitiram explorar um novo campo de estudos envolvendo esses materiais. No entanto, é muito importante ressaltar que os resultados obtidos neste trabalho envolvem conceitos como a corrente limitada por carga espacial, que não estão descritos em sua totalidade, e devem ser explorados de forma mais sistemática.

São propostas algumas sugestões para trabalhos futuros para que possam ser mais bem esclarecidos quais os tipos de mecanismos estão presentes nos filmes e porque são diferentes.

Como perspectivas futuras, serão feitos estudo sistemático do comportamento resistivo em função da temperatura a fim de confirmar os mecanismos. Além disso, evaporado diferentes tipos de metais no topo do material como: Al, Cr, Au, para melhorar a aquisição de dados e proteger os filmes. Por fim, aumentar a razão entre os estados de LRS e HRS.

REFERÊNCIAS

- [1] Alexander Kraft, “On the Discovery and History of Prussian Blue,” *Bull. Hist. Chem.*, vol. 33, no. 2, pp. 61–67, 2008.
- [2] H. J. BUSER, D. SCHWARZENBACH, W. PETTER, and A. LUDI, “The Crystal Structure of Prussian Blue : Crystal Structure of Prussian Blue,” *Inorg. Chem.*, vol. 16, no. 11, 1977.
- [3] S. S. Kaye and J. R. Long, “Hydrogen storage in the dehydrated prussian blue analogues $M_3[Co(CN)_6]_2$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$),” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 18, pp. 6506–6507, 2005.
- [4] M. N. Kozicki, M. Mitkova, M. Park, M. Balakrishnan, and C. Gopalan, “Information storage using nanoscale electrodeposition of metal in solid electrolytes,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 34, no. 3–6, pp. 459–465, 2003.
- [5] Y.-G. Guo, J.-S. Hu, and L.-J. Wan, “Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Conversion and Storage Devices,” *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 15, pp. 2878–2887, 2008.
- [6] Z. L. Wang, “Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 16, no. 25, pp. R829–R858, 2004.
- [7] D. Zhang, K. Wang, D. Sun, X. Xia, and H. Chen, “Potentiodynamic deposition of Prussian blue from a solution containing single component of ferricyanide and its mechanism investigation,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 7, no. 9, pp. 561–566, 2003.
- [8] S.-T. Han, Y. Zhou, and V. A. L. Roy, “Towards the Development of Flexible Non-Volatile Memories,” *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 38, pp. 5425–5449, 2013.
- [9] T. W. Hickmott, “Low-Frequency Negative Resistance in Thin Anodic Oxide Films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 9, pp. 2669–2682, Sep. 1962.
- [10] F. Argall, “Switching phenomena in titanium oxide thin films,” *Solid State Electron.*, vol. 11, no. 5, pp. 535–541, 1968.
- [11] J. G. Simmons and R. R. Verderber, “New Thin-film Resistive Memory,” *Radio Electron. Eng.*, vol. 34, no. 2, pp. 81–89, 1967.
- [12] L. Chua, “Memristor-The missing circuit element,” *IEEE Trans. Circuit Theory*, vol. 18, no. 5, pp. 507–519, 1971.
- [13] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “The missing memristor found,” *Nature*, vol. 453, no. 7191, pp. 80–83, 2008.
- [14] J. Borghetti, G. S. Snider, P. J. Kuekes, J. J. Yang, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “Memristive switches enable stateful logic operations via material implication,” *Nature*, vol. 464, no. 7290, pp. 873–876, 2010.
- [15] T. Driscoll *et al.*, “Memristive adaptive filters,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 9, pp. 2–5, 2010.
- [16] M. D. Pickett, G. Medeiros-Ribeiro, and R. S. Williams, “A scalable neuristor built with Mott memristors,” *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 2, pp. 114–117, 2013.
- [17] F.-C. Chiu, “Conduction Mechanisms in Resistance Switching Memory Devices Using Transparent Boron Doped Zinc Oxide Films,” *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 11, pp. 7339–7348, 2014.

- [18] A. C. Torrezan, J. P. Strachan, G. Medeiros-Ribeiro, and R. S. Williams, "Sub-nanosecond switching of a tantalum oxide memristor," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 48, 2011.
- [19] F. Pan, S. Gao, C. Chen, C. Song, and F. Zeng, "Recent progress in resistive random access memories: Materials, switching mechanisms, and performance," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 83, no. 1, pp. 1–59, 2014.
- [20] H. Biederman, "Metal-insulator-metal sandwich structures with anomalous properties," *Vacuum*, vol. 26, no. 12, pp. 513–523, 1976.
- [21] D. Panda and T. Tseng, "Perovskite Oxides as Resistive Switching Memories: A Review," *Ferroelectrics*, vol. 471, no. 1, pp. 23–64, Oct. 2014.
- [22] H.-D. Kim *et al.*, "Large resistive-switching phenomena observed in Ag/Si₃N₄/Al memory cells," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 6, p. 065002, Jun. 2010.
- [23] H.-D. Kim, H. An, E. B. Lee, and T. G. Kim, "Stable Bipolar Resistive Switching Characteristics and Resistive Switching Mechanisms Observed in Aluminum Nitride-based ReRAM Devices," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 58, no. 10, pp. 3566–3573, Oct. 2011.
- [24] I. Valov and M. N. Kozicki, "Cation-based resistance change memory," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 7, p. 074005, Feb. 2013.
- [25] R. C. G. Naber, K. Asadi, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw, and B. de Boer, "Organic Nonvolatile Memory Devices Based on Ferroelectricity," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 9, pp. 933–945, Mar. 2010.
- [26] B. Cho, S. Song, Y. Ji, T. Kim, and T. Lee, "Organic Resistive Memory Devices: Performance Enhancement, Integration, and Advanced Architectures," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 15, pp. 2806–2829, Aug. 2011.
- [27] M. M. Izquierdo, "Analysis of the Resistive Switching phenomenon in MOS devices for memory and logic applications," *Univ. Auton. Barcelona, Tese*, p. 173, 2017.
- [28] T. Tsuruoka, T. Hasegawa, K. Terabe, and M. Aono, "Operating mechanism and resistive switching characteristics of two- and three-terminal atomic switches using a thin metal oxide layer," *J. Electroceramics*, vol. 39, no. 1–4, pp. 143–156, 2017.
- [29] G. Ma *et al.*, "Ultra-high ON/OFF ratio and multi-storage on NiO resistive switching device," *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 1, pp. 238–246, 2017.
- [30] P. Jančovič, B. Hudec, E. Dobročka, J. Dérer, J. Fedor, and K. Fröhlich, "Resistive switching in HfO₂-based atomic layer deposition grown metal-insulator-metal structures," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 312, pp. 112–116, 2014.
- [31] D. S. Kim *et al.*, "Electrochemically Assembled Cu₂O Nanoparticles Using Crystallographically Anisotropic Functional Metal Ions and Highly Expeditious Resistive Switching via Nanoparticle Coarsening," *ACS Nano*, vol. 13, no. 5, pp. 5987–5998, 2019.
- [32] J. S. Lee, S. Lee, and T. W. Noh, "Resistive switching phenomena: A review of statistical physics approaches," *Appl. Phys. Rev.*, vol. 2, no. 3, p. 031303, Sep. 2015.
- [33] S. Park, K. Cho, J. Jung, and S. Kim, "Annealing Effect of Al₂O₃ Tunnel Barriers in HfO₂-Based ReRAM Devices on Nonlinear Resistive Switching Characteristics," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 15, no. 10, pp. 7569–7572, Oct. 2015.
- [34] B. Govoreanu *et al.*, "10×10nm² Hf/HfO_x crossbar resistive RAM with excellent performance, reliability and low-energy operation," in *2011 International Electron Devices Meeting*, 2011, pp. 31.6.1–31.6.4.
- [35] Y. Li *et al.*, "Conductance Quantization in Resistive Random Access Memory," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 10, no. 1, p. 420, Dec. 2015.
- [36] M.-J. Lee *et al.*, "A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device made

- from asymmetric Ta₂O_{5-x}/TaO_{2-x} bilayer structures,” *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 8, pp. 625–630, Aug. 2011.
- [37] A. C. Torrezan, J. P. Strachan, G. Medeiros-Ribeiro, and R. S. Williams, “Sub-nanosecond switching of a tantalum oxide memristor,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 48, p. 485203, Dec. 2011.
- [38] S. Balatti, S. Ambrogio, and D. Ielmini, “Normally-off Logic Based on Resistive Switches — Part I: Logic Gates,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 62, no. 6, pp. 1831–1838, 2015.
- [39] A. M. M. Pasa, *Electrodeposition—Encyclopedia of Chemical Processing*. New York: Dekker Encyclopedias, 2006.
- [40] M. L. Munford, “Eletrodeposição de nanoestruturas metálicas em silício monocristalino,” *Doutorado, Tese, Univ. Fed. St. Catarina*, 2002.
- [41] A. A. Karyakin, “Prussian blue and its analogues: Electrochemistry and analytical applications,” *Electroanalysis*, vol. 13, no. 10, pp. 813–819, 2001.
- [42] C. A. Lundgren and R. W. Murray, “Observations on the composition of Prussian blue films and their electrochemistry,” *Inorg. Chem.*, vol. 27, no. 5, pp. 933–939, Mar. 1988.
- [43] L. A. T. Quispe, “Estudo Morfológico e Estrutural de Filmes de Ni(OH)₂ e NiO,” *Doutorado, Tese, Fed. Univ. Catarina, St.*, 2017.
- [44] B. Baggio *et al.*, “Morphology and Structure of Electrodeposited Prussian Blue and Prussian White Thin Films,” *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 7, p. 1103, Apr. 2019.
- [45] J. F. M. C. D. W. W. M. R. L.E.Davis, “HANDBOOK OF X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY,” *Perkin-Elmer Corp. Phys. Electron. Div.*
- [46] S. J. Gerber and E. Erasmus, “Electronic effects of metal hexacyanoferrates : An XPS and FTIR study,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 203, pp. 73–81, 2018.
- [47] J. Qu, S. Kang, X. Du, T. Lou, and J. Qu, “Synthesis, Characterization and Applications of a New Prussian Blue Type Material,” *Electroanalysis*, vol. 25, no. 7, pp. 1722–1726, Jul. 2013.