

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATEIRAIS**  
**GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**JOÃO HENRIQUE QUINTINO PALHARES**

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA DE  
COMUTAÇÃO RESISTIVA – MEMRISTORS A BASE DE TÂNTALO**

**BELO HORIZONTE**

**2017**

**JOÃO HENRIQUE QUINTINO PALHARES**

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA DE  
COMUTAÇÃO RESISTIVA – MEMRISTORS A BASE DE TÂNTALO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Sidney Nicodemos da Silva

**BELO HORIZONTE**

**2017**

**JOÃO HENRIQUE QUINTINO PALHARES**

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE DISPOSITIVOS DE MEMÓRIA DE  
COMUTAÇÃO RESISTIVA – MEMRISTORS A BASE DE TÂNTALO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em:

Banca examinadora:

---

Prof. Sidney Nicodemos da Silva– Orientador

---

Prof. Francisco Ermelindo de Magalhães

---

Prof. Wanderley dos Santos Roberto

## RESUMO

Novos dispositivos eletrônicos a base de óxidos de metais de transição têm sido apontados como uma promissora perspectiva de futuro para a eletrônica. Em particular, por se tratar de dispositivos amorfos, não se faz necessário o crescimento epitaxial que exige substratos cristalinos. Processos convencionais de deposição como *sputtering* podem ser utilizados para a deposição de metais e dielétricos para fabricação desses dispositivos eletrônicos. Na microeletrônica, a memória *flash*, tecnologia semicondutor de metal-óxido complementar (CMOS) tem dominado o mercado de dispositivos de memória não-volátil com processos de fabricação convencionais. No entanto, como os limites de escala fundamentais estão sendo atingidos, novas tecnologias estão sendo investigadas, incluindo *memristors* também chamado de memória de comutação resistiva, para substituir a atual tecnologia CMOS. O *Memristor*, previsto no início dos anos 70 por Leon Chua como o quarto elemento passivo dos circuitos elétricos, foi sintetizado por pesquisadores da empresa Hewlett-Packard (HP) pela primeira vez em 2008. A comutação resistiva denota um fenômeno reversível em dispositivos de dois terminais cuja variação de resistência se baseia em uma tensão de polarização. Os estados de resistência assumem dois ou mais valores. O estado de resistência permanece por um longo tempo e então é considerado não volátil. Existe uma ampla gama de materiais sendo estudados para aplicações dos *memristors* que usam diferentes mecanismos de comutação. Com o objetivo de desenvolver componentes processados com um protocolo compatível com a tecnologia CMOS largamente utilizada na fabricação de circuitos integrados (CI), este trabalho apresenta uma análise de *memristors* baseados em óxido metálico (tântalo). Esse dispositivo *memristor* consiste basicamente de uma camada de óxido de tântalo intercalada entre dois eletrodos metálicos (platina). Quando uma grande tensão é aplicada sobre o dispositivo, um campo elétrico gera vacâncias de oxigênio formando um filamento condutor em uma película fina de óxido entre eletrodos, mudando o dispositivo para um estado de baixa resistência. Este é o mecanismo de comutação mais aceito, mas ainda há uma compreensão limitada da energia dos processos atômicos relevantes envolvidos na seleção de materiais. Guiando a pesquisa para aplicação de dispositivos de memória, este trabalho apresenta e sugere uma discussão sobre os procedimentos de fabricação, propriedades elétricas e físicas dos *memristors*, a fim de obter um estudo conciso sobre esta tecnologia promissora.

Palavras-chave: Dispositivos eletrônicos, memórias não voláteis, *memristors*.

## ABSTRACT

New electronic devices based on transition metal oxides have been singled out as a promising future outlook for electronics. In particular, because they are amorphous devices, and then epitaxial growth requiring crystalline substrates is not required. Conventional deposition processes such as sputtering can be used for depositing metals and dielectrics for the fabrication of these electronic devices. Flash memory has dominated the non-volatile storage market by providing high density from conventional manufacturing processes. However, due to fundamental scaling limits being reached, a replacement memory device must be found, leading to the expansion of research in new technologies, including the memristors also called resistive switching memory. Predicted in early 70's by Leon Chua, as fourth passive element, and posteriorly synthesized by HP researchers. Resistive switching denotes a reversible phenomenon in two terminal devices which their resistance change based on a voltage biasing. The resistance state is suitable and assumes two or more values. The resistance state remains for a long time and then it is considered non-volatile. There is a wide range of materials being studied for memristor applications that use different switching mechanisms. Aiming to work with a technology compatible to CMOS technology this paper shows an analysis of metal oxide based memristive device. The oxide-based RRAM or memristor device consists of an oxide layer sandwiched between two electrodes. When a large voltage is applied across the device, the high electric field can generate oxygen vacancies in the oxide and also drive charged vacancies to form a conductive filament of oxygen vacancies across an oxide thin film between electrodes, changing the device to a low resistance state. This is the believed switching mechanism that involves the formation of a conductive filament. However, there is still limited understanding of the energetics of the relevant atomic processes involved for materials selection. Guiding the research for memory application this article presents and discusses manufacturing procedures, electrical and physical properties to obtain a concise study on this promising technology.

Keywords: Electronic devices, Non-volatile memory devices, Memristors.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Partes que formam um memristor típico.....	9
Figura 2 - O elemento postulado por Leon Chua relaciona carga e fluxo magnético, (b) O comportamento do dispositivo modelado na década de 70 foi observado em estruturas de óxido metálico (c) em 2008 por pesquisadores da HP .....	13
Figura 3 - Princípio de medição da técnica de elipsometria.....	18
Figura 4 - (a) Uma nova ponta AFM; (b) Uma ponta de AFM usada.....	19
Figura 5 - AFM trabalhando com uma alavanca óptica .....	19
Figura 6 - Processo de fotolitografia em photoresist positivo e negativo .....	21
Figura 7 - Processo de fotolitografia em photoresist positivo e negativo .....	22
Figura 8 - Esquema projeto de microfabricação do Memristor com óxido de tântalo. ....	23
Figura 9 - Projeto da máscara de sombras com dispositivos no formato dogbone. Software: CleWin 4.....	24
Figura 10 - Máquina para spin-coating da marca Laurell modelo WS-650SZ .....	25
Figura 11 - Máquina para fotolitografia modelo Microtech Lazerwriter LW405 .....	26
Figura 12 - Gráfico de corrente versus tensão e resistência versus tensão .....	28
Figura 13 - (a) O componente de software: interface desenvolvida em LabVIEW para programar os ensaios de caracterização, (b) O componente de hardware: placa customizada com os circuitos de caracterização .....	29
Figura 14 - Protocolo de varredura de pulsos.....	31
Figura 15 - Protocolo I-V convencional .....	31
Figura 16 - Protocolo para ensaios de resistência (ciclo de vida; Endurance) .....	32
Figura 17 - Taxa de crescimento dos filmes com alvo de tântalo x razão da vazão oxigênio. E, F e G são períodos diferentes de deposição, diferença de 3 meses entre cada batelada de processo (Origin 9). ....	33
Figura 18 - Tensão de catodo x razão da vazão oxigênio e argônio.....	34
Figura 19 - Fração de oxigênio do óxido de tântalo em função da vazão de oxigênio utilizada no processo de pulverização catódica (Origin 9).....	34
Figura 20 - Imagem das trilhas do dispositivo com a medida de uma das trilhas de cerca de 17,61µm.....	35
Figura 21 - Varredura de pulsos de escrita intercalado com pulsos de leitura de 0,2 volts (Origin 9).....	36
Figura 22 - Procedimento adotado para o ensaio com varredura de pulsos de escrita com valores crescentes de tensão intercalados com pulsos de leitura com valor fixo de 0,2 volts..	36
Figura 23 - Curva I-V de um memristor testado na plataforma de ensaios no modo varredura contínua (Origin9). ....	37
Figura 24 – a) Ensaio realizado com tensões de ligamento, desligamento e leitura de respectivamente 3,2, -3,85 e 0,2V b) Resultados experimentais para um ensaio de endurance. ....	38

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>9</b>
<b>2 OBJETIVO</b> .....	<b>11</b>
<b>2.1 GERAL</b> .....	<b>11</b>
<b>2.2 ESPECÍFICOS</b> .....	<b>11</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>12</b>
<b>3.1 MEMRISTORS</b> .....	<b>12</b>
<b>3.2 PULVERIZAÇÃO CATÓDICA (SPUTTERING)</b> .....	<b>14</b>
3.2.1 Plasma.....	14
3.2.2 Pulverização catódica R.F – Plasma gerado por fonte de rádio frequência .....	15
3.2.3 Pulverização catódica reativa (reactive sputtering) .....	16
3.2.4 Envenenamento do alvo no processo de pulverização catódica reativa .....	16
<b>3.3 ELIPSÔMETRO ESPECTROSCÓPICO</b> .....	<b>17</b>
<b>3.4 MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA (AFM)</b> .....	<b>18</b>
<b>3.5 FOTOLITOGRAFIA</b> .....	<b>20</b>
<b>3.6 ESPECTROSCOPIA DE RETRODISPERSÃO DE RUTHERFORD</b> .....	<b>22</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>23</b>
<b>4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS</b> .....	<b>24</b>
<b>4.2 MÁSCARA DE SOMBRAS</b> .....	<b>24</b>
4.2.1 Deposição do photoresist.....	25
4.2.2 Fotolitografia .....	25
<b>4.3 DEPOSIÇÃO DAS CAMADAS DE FILMES</b> .....	<b>26</b>
4.3.1 Espessura e taxa de crescimento dos filmes .....	27
4.3.2 Eletrodo de fundo (platina).....	27
4.3.3 Camada de óxido (tântalo).....	27
4.3.3.1 <i>Determinação da estequiometria do filme de óxido</i> .....	28
<b>4.4 PLATAFORMA DE ENSAIO ELÉTRICA DO MEMRISTOR DE TÂNTALO</b> .....	<b>28</b>
<b>4.5 PARAMETRIZAÇÃO DO DISPOSITIVO</b> .....	<b>29</b>
4.5.1 Plataforma de ensaios .....	29
4.5.1.1 <i>Protocolo de ensaios</i> .....	30
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>33</b>
<b>5.1 PULVERIZAÇÃO CATÓDICA REATIVA</b> .....	<b>33</b>
<b>5.2 ESTEQUIMETRIA DOS FILMES DE ÓXIDO DE TÂNTALO</b> .....	<b>34</b>
<b>5.3 FOTOLITOGRAFIA</b> .....	<b>35</b>
<b>5.4 COMPORTAMENTO DOS DISPOSITIVOS</b> .....	<b>35</b>
5.4.1 Performance do dispositivo (Endurance) .....	37
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	<b>39</b>
<b>7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>40</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>41</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

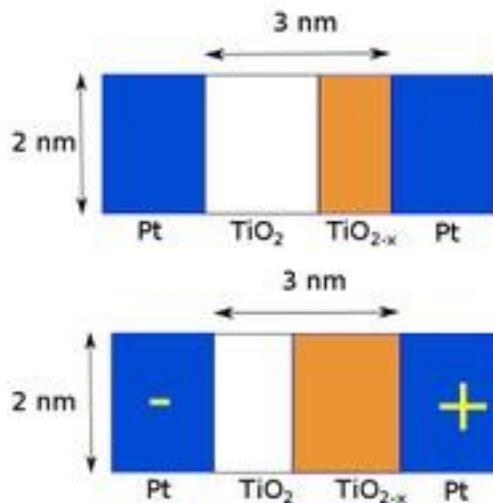
- STM - *Scanning tunnelling microscope* (Microscópio de varredura por tunelamento)
- RF – Rádio frequência
- VCM – *Valence change mechanism* (Mecanismo de mudança de valência)
- ReRAM – *Resistive random access memory* (Memória resistiva de acesso randômico)
- AFM – *Atomic force microscope* (Microscópio de força atômica)
- CMOS - *Complementary metal-oxide-semiconductor* (semicondutor de metal-óxido complementar)
- SCCM – *Standart centimeters cubic per minute* (centímetros cúbicos por minuto padrão)
- HP - Hewlett-Packard
- FPGA - *field-programmable gate array* (Arranjo de Portas Programáveis em Campo)
- UV – Ultra-violeta



## 1 INTRODUÇÃO

*Memristor* é uma abreviação de resistor com memória, sendo na prática um novo dispositivo aplicável aos processadores de computador ou componentes eletrônicos que possui memória da última diferença de potencial aplicada, mesmo após a energia ter sido desligada. As partes do sanduíche que compõe o primeiro *memristor* produzido pela equipe da HP são formadas por camadas de platina (Pt) como eletrodo de fundo e topo, e uma camada de óxido de titânio composto por dois óxidos com diferentes estequiometrias como ilustrado no exemplo da Figura 1. Uma das partes do óxido possui alta resistência (estequiométrico), e a outra, alta condutividade (subestequiométrico).

Figura 1: Partes que formam um *memristor* típico.



Fonte: Ilustração de Michael Lenz

Em termos técnicos, diz-se que esse memristor é uma junção TiO<sub>2</sub>, onde um lado é dopado (deficiente em oxigênio) e o outro é puro, uma perfeitamente estequiométrica e outra faltante de oxigênio. O dispositivo funciona como uma memória permanente, com resultados espetaculares à priori. Seus desenvolvedores não sabiam explicar o mecanismo responsável pelo comportamento mas alguns anos depois veio a explicação: quando se aplica uma tensão positiva no terminal dopado, as lacunas, que se comportam como cargas positivas, migram para o outro lado, aumentando a espessura da camada condutora e, assim, diminuindo a resistência do dispositivo. Diz-se que, nesse estado, o dispositivo está “ligado”, correspondendo ao *bit* “0” ou ao *bit* “1”, como preferir. Quando se aplica uma tensão negativa, esta atrai as lacunas, diminuindo a espessura da camada condutora, o que significa dizer que a resistência aumenta e

o dispositivo fica no estado “desligado”. Dentre os tipos de mecanismos de funcionamento das ReRAM, os dispositivos com a camada de óxido de tântalo, (outro material na qual se observa o fenômeno de comutação resistiva) são do tipo “memória de alteração de valência” (VCM). Nessa classe de funcionamento o dispositivo deve ser inicializado por um processo de eletroformação. A eletroformação é uma decomposição dielétrica que cria uma mudança de fase iônica na camada de óxido de tântalo aumentando sua condutividade, formando um filamento condutor sobre a camada isolante entre os eletrodos metálicos. Uma vez criado, o canal condutor pode apresentar alguns estados de resistência quando dissolvido ou formado, ou seja, estado ligado ou desligado. Neste trabalho, foi investigado um *memristor* obtido de óxido do tântalo apresentando propriedades interessantes de troca de resistência, consumo de energia, velocidade da comutação, níveis da tensão e corrente de operação. O estudo do processo de fabricação é uma etapa importante para compreender o dispositivo e fornecer a base para operação dele. Assim, através do controle do processo de *sputtering* reativo e através da caracterização elétrica é feito a análise do comportamento do dispositivo.

## 2 OBJETIVO

### 2.1 Geral

Desenvolver dispositivos *memristors ex-situ* baseado em óxido de tântalo processados por *sputtering* reativo e a avaliar suas propriedades elétricas.

### 2.2 Específicos

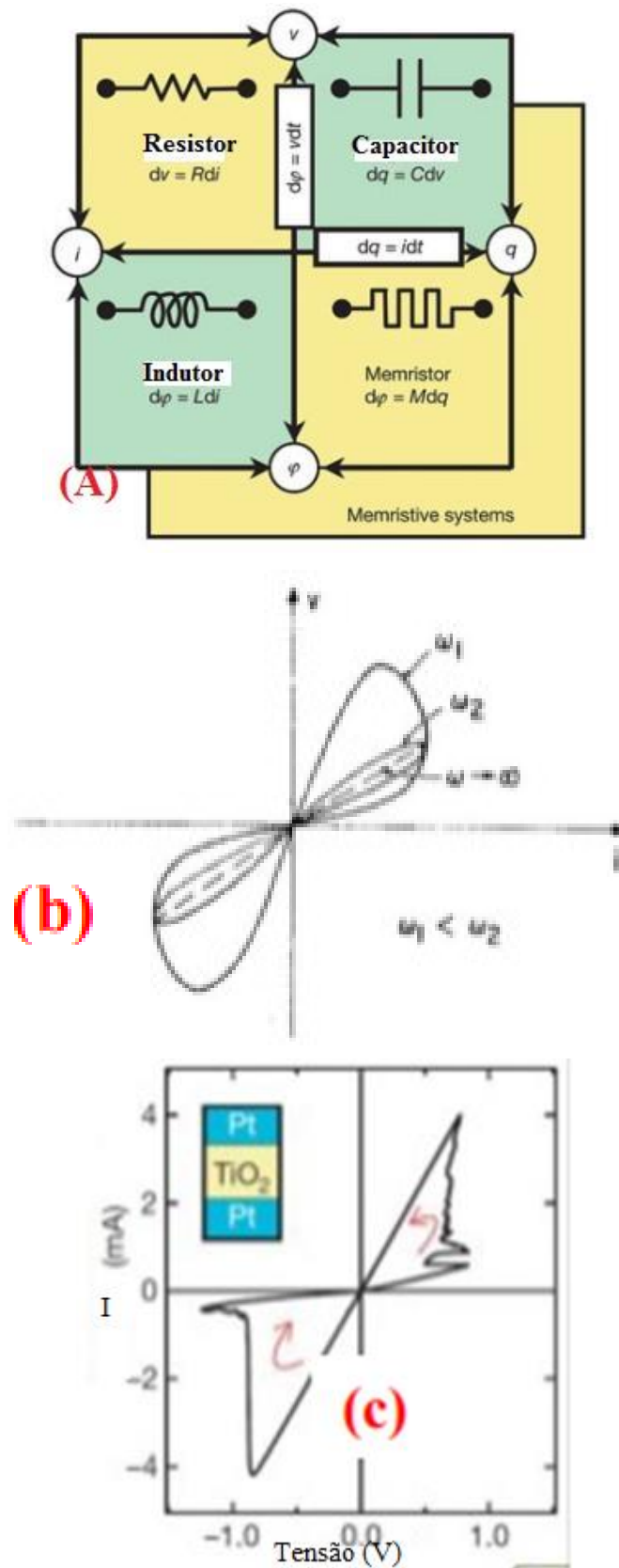
- Desenhar e construir dispositivos *memristors* de óxido de tântalo produzidos por fotolitografia e deposição de camadas por *sputtering* reativo.
- Realizar medições do comportamento elétrico dos dispositivos.
- Caracterizar os *memristors* e analisar o desempenho destes dispositivos quanto as parametrizações do processo de *sputtering*, bem como a performance ou comportamento (vida útil).
- Verificar a reprodutividade e variabilidade (parâmetros de operação) desse dispositivo em função dos parâmetros de fabricação e avaliar a influência de cada característica do processo no comportamento final do dispositivo.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 *Memristors*

Um *memristor* é um componente elétrico não linear passivo de dois terminais que relaciona carga elétrica e fluxo magnético, foi postulado em 1971 pelo cientista Leon Chua (CHUA, 1971). De acordo com as relações matemáticas características, o *memristor* operaria hipoteticamente da seguinte maneira: A resistência elétrica do *memristor* não é constante, mas depende da história de corrente que anteriormente fluiu através do dispositivo, ou seja, sua resistência atual depende de quanto de carga elétrica fluiu e em que direção. O último estado do dispositivo não muda com o tempo e isso é chamado de não volatilidade. Quando a fonte de alimentação elétrica é desligada, o *memristor* lembra sua resistência mais recente até que ela seja novamente ligada. Para melhor entender o fenômeno, considera-se um semicondutor de espessura  $D$ , colocado entre dois terminais metálicos, esse semicondutor possui uma região dopada e uma região não dopada. Assim, existe uma região condutora (dopada) e uma região não condutora (não dopada), de modo que quando uma tensão é aplicada sobre o dispositivo, esses dopantes (considerando íons) se deslocam em um campo elétrico uniforme com uma determinada mobilidade iônica mudando o tamanho dessa região condutora e não condutora e assim a resistência do dispositivo. De acordo com a polarização do dispositivo, é possível deslocar vacâncias de oxigênio ao longo do óxido metálico permitindo comutar o *memristor* para estados de baixa e alta resistência. A Figura 2 mostra elemento do *memristor* postulado por Leon Chua relacionando carga e fluxo magnético, bem como o comportamento do dispositivo modelado por pesquisadores da HP.

Figura 2 - O elemento postulado por Leon Chua relaciona carga e fluxo magnético, (b) O comportamento do dispositivo modelado na década de 70 foi observado em estruturas de óxido metálico (c) em 2008 por pesquisadores da HP



Fonte: HP, 2008

Em 2008, uma equipe da HP Labs alegou ter encontrado o *memristor* faltante de Chua com base em uma análise de uma película fina de dióxido de titânio, conectando assim a operação dos dispositivos ReRAM ao conceito *memristor* (STRUKOV, 2008). O resultado da equipe da HP labs foi publicado na Nature. Na sequência desta afirmação, Leon Chua argumentou que a definição *memristor* poderia ser generalizada para cobrir todas as formas de dispositivos de memória não volátil de dois terminais com base em efeitos de comutação de resistência. Estes dispositivos são destinados a aplicações em memórias nanoeletrônicas (GUO, 2017), lógica computacional (TORREZAN, 2011) e arquiteturas de computadores neuromórficas (KIM,2012). Em março de 2012, uma equipe de pesquisadores da HRL Laboratórios e da Universidade de Michigan anunciou a primeira matriz de *memristors* funcional construída em um *chip* CMOS.

### 3.2 Pulverização catódica (*Sputtering*)

Pulverização catódica (*sputtering*) indica a ablação física de um alvo (sólido) ao se chocar com partículas rápidas. O fenômeno foi descoberto pelo pesquisador William Robert Grove em 1852. O rendimento da pulverização (*sputtering yield*) é definido como o número de átomos pulverizados de um alvo a partir da superfície por partículas de uma dada energia. Ao variar a energia das partículas, as curvas de rendimento de pulverização catódica podem apresentar características distintas comuns aos vários tipos de combinações de partículas e alvos. Aumentando a energia das partículas até que se alcance a faixa de keV, o rendimento de pulverização atinge um valor máximo, e depois diminui lentamente à medida que a energia aumenta. Em particular os valores de rendimento máximo e energia variam com a massa e o número atômico das partículas que bombardeiam o alvo. Os íons (plasma) são usados geralmente como partículas impactantes pela facilidade de aceleração e detecção, mas a pulverização deve ser independente do estado de carga das partículas recebidas (BRANDT, 1967).

#### 3.2.1 Plasma

Quando se fornece energia para um sólido, aumenta-se o movimento relativo entre seus átomos ou moléculas constituintes, o que resulta, primeiro, em uma transição para o estado líquido e depois para um estado gasoso. Se o fornecimento de energia aumentar ainda mais, os processos de colisão entre as partículas constituintes tornam-se violentos o suficiente para que estes se

separem, formando subpartículas portadoras de carga, elétrons e íons. Este último estado, o plasma, geralmente é chamado de "quarto estado da matéria". Os plasmas podem ser criados deliberadamente aplicando alta tensão contínua ou alternada a um gás. Dependendo se o gás está à pressão reduzida (vácuo parcial) ou à pressão atmosférica e acima, pode-se assim obter um tipo de plasma de "descarga brilhante" (*glow discharge*) de baixa temperatura e sem equilíbrio, ou um plasma térmico de equilíbrio (JACKSON, 1970).

### 3.2.2 Pulverização catódica R.F – Plasma gerado por fonte de rádio frequência

O plasma gerado por fonte de rádio frequência (rfGD) é uma das fontes mais utilizadas no processo de pulverização catódica (*sputtering*) porque é capaz de produzir um grande volume de plasma estável. Através de um alvo dielétrico que deve ser pulverizado, uma tensão de radiofrequência (R.F) é aplicada ao eletrodo de suporte metálico e, como resultado do acoplamento capacitivo através do alvo, uma tensão de R.F é induzida na superfície frontal do alvo. Os elétrons são mais móveis do que íons positivos, portanto, mais elétrons são atraídos para a superfície frontal do alvo durante o meio ciclo positivo da tensão alternada de alimentação, do que os íons positivos no meio ciclo negativo. A corrente de elétrons resultante faz com que a superfície dielétrica adquira uma tensão de polarização negativa crescente durante ciclos sucessivos até que um estágio seja atingido quando a superfície é positiva em relação ao potencial de parede normal por um curto período do ciclo de radiofrequência. Durante este tempo, elétrons suficientes são atraídos para a superfície para neutralizar a carga de íons positiva acumulada durante o resto do ciclo. Durante a maior parte do ciclo de radiofrequência, a superfície é conduzida para um valor de polarização menos negativo por acumulação de carga positiva. O número de elétrons que chegam durante o breve período de coleta de elétrons no potencial máximo positivo do ciclo rf é suficiente para restaurar a polarização negativa de corrente contínua ao seu valor original. Supondo uma corrente iônica constante  $I$ , a taxa de mudança de potencial ( $dV / dt$ ) na superfície do alvo é dada por  $(dV/dt) = (I / C)$ , onde  $C$  é a capacitância do alvo. Supondo que a  $I$  seja  $200A$ ,  $C = 200nF$ , então  $(dV / dt) = 10^9Vs^{-1}$ . Se uma queda de tensão de  $100V$  no potencial de polarização durante cada ciclo r.f é tolerável, então uma frequência da ordem de  $10MHz$  é necessária. Os íons são acelerados essencialmente pelo potencial de polarização em vez do potencial de R.F e bombardeiam o alvo com uma energia da ordem do potencial de polarização. O *Sputtering* é geralmente realizado usando íons de alguns keV, portanto são necessárias tensões de frequência de rádio de alguns kV (JACKSON,1970).

### 3.2.3 Pulverização catódica reativa (*reactive sputtering*)

A pulverização catódica reativa ou *sputtering* reativo é um processo que permite que os compostos sejam depositados introduzindo um gás reativo (oxigênio ou nitrogênio) no plasma que é tipicamente formado por um gás inerte tal como argônio (mais comum). Neste processo, o gás reativo é ativado pelo plasma e reage quimicamente com a superfície do alvo da *sputtering* que é subsequentemente pulverizada. Controlando as quantidades relativas dos gases inertes e reativos, é possível controlar a composição do filme resultante do processo. Os óxidos, nitretos, carbeto são tipicamente gerados por pulverização catódica reativa. O objetivo do processo de pulverização reativa é criar películas finas de estequiometria e estrutura estreitamente controladas (LOHN, 2013).

### 3.2.4 Envenenamento do alvo no processo de pulverização catódica reativa

O fornecimento de oxigênio na câmara do pulverizador catódico (*sputtering*) inicialmente favorece a formação de um composto, resultado da combinação do gás ativo com o alvo erodido, no substrato e, dessa forma, a taxa de crescimento do filme fino aumenta com a taxa de fluxo de oxigênio. A partir de um fluxo de oxigênio específico, nem toda quantidade de gás reativo é consumida pelo material pulverizado do alvo, e assim, essa quantidade de oxigênio restante contamina a superfície do alvo (envenenamento), diminuindo a área útil do alvo a ser pulverizado e conseqüentemente o rendimento do processo (*sputter yield*), podendo variar assim a estequiometria do composto formado no substrato. Desta forma, ocorre uma diminuição da taxa de crescimento do filme correspondente à formação do composto na superfície do alvo, corroborando a hipótese de um ponto de operação (vazão de oxigênio) favorável à formação de um óxido estequiométrico. Testando e avaliando a relação entre a tensão do cátodo, que está diretamente relacionada à composição do composto formado na superfície do alvo (envenenamento) e ao fluxo de gás reativo durante o controle de fluxo, aumentando e reduzindo o fluxo de oxigênio na câmara. Essas relações fornecem com sucesso o ponto de operação do processo de pulverização reativa para obter uma composição específica ou estequiometria do óxido que compõe o dispositivo (*memristor*). Durante o fenômeno de envenenamento, o coeficiente de emissão de elétrons secundário do composto é diferente do alvo puro, fazendo com que a composição do plasma mude e a tensão no alvo também (tensão de catodo), uma vez que a resistência do alvo no sistema alvo-plasma é alterada e a corrente é a mesma desde que Íons e elétrons não sejam distinguidos na corrente do sistema. Dessa forma, num processo



contrário, depois do envenenamento do alvo, quando na operação ocorre a diminuição da vazão de oxigênio, um fenômeno de histerese é observado, até que o fluxo de oxigênio não seja suficiente para suportar a formação do composto no alvo. Portanto, para um determinado fluxo, o composto está quebrado e a superfície do alvo retorna ao normal retornando à tensão inicial. É na região onde a histerese (região proibida) ocorre que a fração metálica (substequiométrica) e dielétrica (estequiométrica) do material depositado é determinada (LOHN, 2013).

### 3.3 Elipsômetro espectroscópico

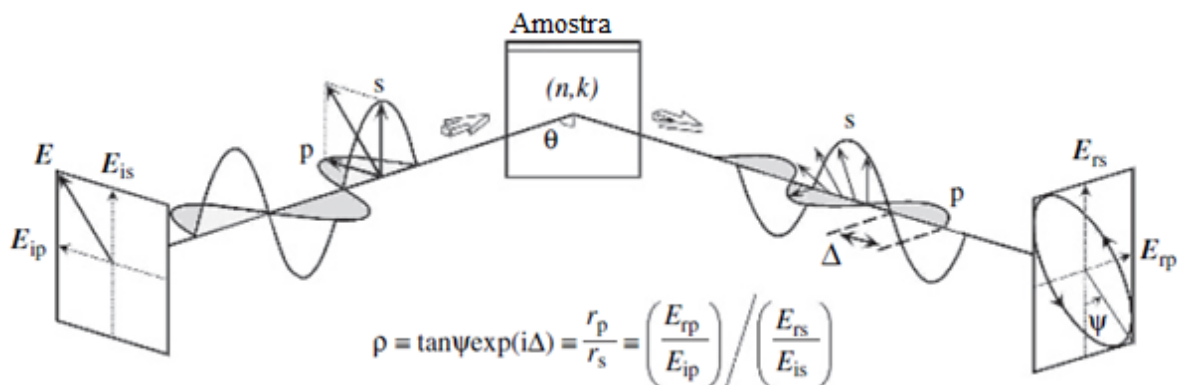
A elipsometria (elipsometria de reflexão) mede as mudanças no estado de polarização da luz após a reflexão a partir de uma superfície. O fato de que as mudanças são medidas, em vez de a intensidade absoluta da luz, torna a elipsometria sensível à cobertura da superfície da submontagem. Como uma ferramenta não invasiva e não destrutiva, a elipsometria requer apenas uma fonte de luz de baixa potência, e conseqüentemente, não afeta a maioria dos processos, o que torna a elipsometria uma ferramenta conveniente para estudos *in situ*. Uma descrição da elipsometria como técnica óptica não seria completa sem mencionar J.C. Maxwell (1831-1879). A teoria de Maxwell prediz que a luz é uma onda representada por dois vetores mutuamente perpendiculares: E é a amplitude da força do campo elétrico e B é a amplitude da força do campo magnético, ambos E e B são perpendiculares à direção de propagação, Z. A onda eletromagnética é descrita por sua amplitude e frequência em forma complexa (Equação 1):

$$E = E_0 e^{i(qz - \omega t)}, \quad eq.1$$

Na elipsometria, as ondas de luz polarizadas p e s são irradiadas para uma amostra no ângulo de Brewster, e as constantes óticas e a espessura da película da amostra são medidas a partir da mudança no estado de polarização por reflexão da luz ou transmissão. A Figura 2 ilustra o princípio de medição da elipsometria. O estado de polarização é expresso pela superposição de ondas que se propagam ao longo de dois eixos ortogonais. Na medida de elipsometria, os estados de polarização das ondas de luz incidente e refletida são descritos pelas coordenadas das polarizações p e s. Pode-se observar que as direções dos vetores de campo elétrico incidentes  $E_{ip}$  e  $E_{is}$  da Fig. 2, para polarizações P e S são invertidos nos lados incidente e reflexivo, a fim de facilitar a compreensão da elipsometria. Observa-se que os vetores nos lados do incidente e da reflexão se sobrepõem completamente quando o ângulo  $\theta = 90^\circ$  (Configuração direta). Na Figura 3, para a luz incidente com polarização linear orientada a  $45^\circ$  em relação ao

eixo Eip,  $E_{ip} = E_{is}$  (válido para esta polarização), uma vez que as amplitudes das polarizações P e S são iguais e a diferença de fase entre as polarizações é zero. Conforme mencionado anteriormente, os coeficientes de reflexão de amplitude para polarizações P e S diferem significativamente devido à diferença na radiação de dipolo elétrico. Assim, após a reflexão da luz em uma amostra, as polarizações p e s mostram diferentes mudanças na amplitude e na fase. Conforme mostrado na Figura 3, a elipsometria mede os dois valores ( $\psi$ ,  $\Delta$ ) que expressam a relação entre amplitude e a diferença de fase entre as polarizações P e S, respectivamente.

Figura 3 - Princípio de medição da técnica de elipsometria



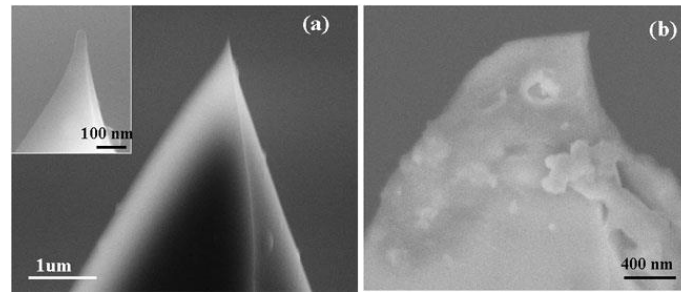
Fonte: FUJIWARA, 2007

Na elipsometria, portanto, a variação da reflexão da luz com polarizações P e S é medida como a mudança no estado de polarização. Em particular, quando uma estrutura de amostra é simples, a relação de amplitude  $\psi$  é caracterizada pelo índice de refração  $n$ , enquanto  $\Delta$  representa a absorção de luz descrita pelo coeficiente de extinção  $k$ . Nesse caso, os dois valores ( $N$ ,  $K$ ) podem ser determinados diretamente a partir dos dois parâmetros de elipsometria ( $\psi$ ,  $\Delta$ ) obtido a partir de uma medida aplicando as equações de Fresnel. Este é o princípio básico da medida da elipsometria (IRENE, 2001).

### 3.4 Microscópio de força atômica (AFM)

Os AFMs operam medindo força entre uma sonda e a amostra. Normalmente, a sonda é uma ponta afiada, que é uma pirâmide de 3-6 $\mu\text{m}$  com raio de extremidade de 15-40nm mostrado na Figura 4.

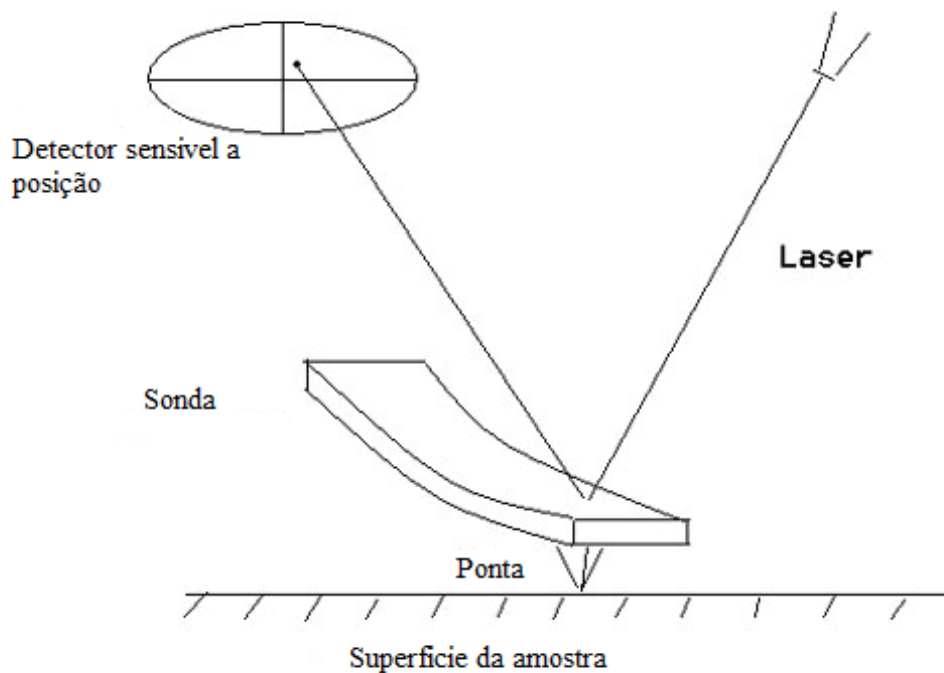
Figura 4 - (a) Uma nova ponta AFM; (b) Uma ponta de AFM usada



Fonte: Haugstad, 2012

Embora a resolução lateral do AFM seja baixa ( $\sim 30\text{nm}$ ) devido à convolução, a resolução vertical pode ser de até  $0,1\text{nm}$ . Para adquirir a resolução da imagem, os AFMs geralmente podem medir as deflexões verticais e laterais do *cantilever* usando a alavanca óptica. A alavanca óptica opera por refletir um raio laser do *cantilever*. O feixe de laser refletido atinge um fotodetector sensível à posição constituído por um fotodetector de quatro segmentos. As diferenças entre os segmentos de fotodetector de sinais indicam a posição do ponto laser no detector e, assim, as deflexões angulares do volante apresentado na Figura 5.

Figura 5 - AFM trabalhando com uma alavanca óptica



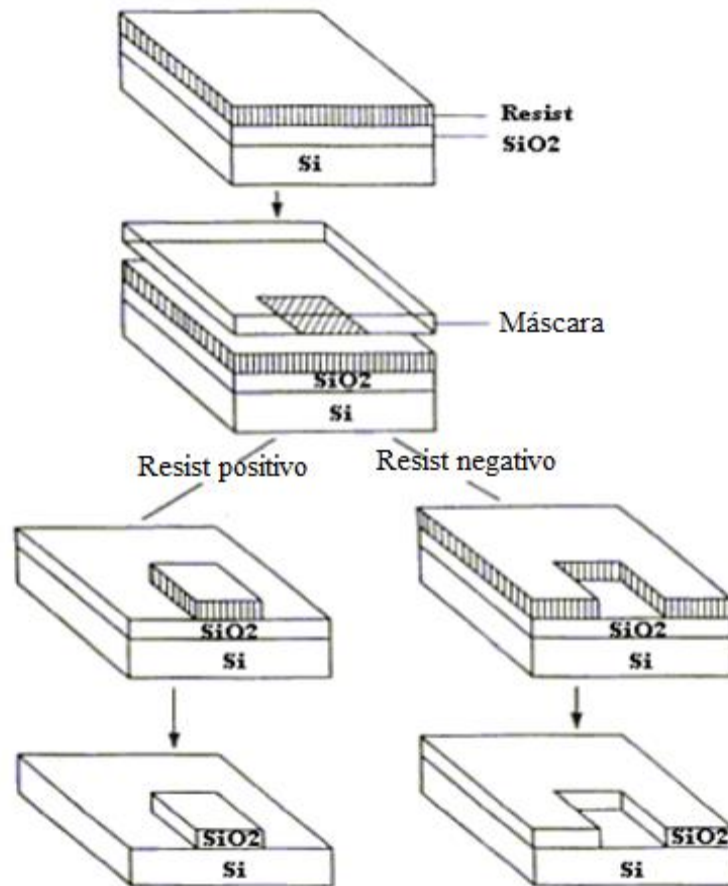
Fonte: Haugstad, 2012

Piezo-cerâmicas posicionam a ponta com alta resolução. A cerâmica piezoelétrica é uma classe de materiais que se expandem ou se contraem quando na presença de um gradiente de tensão. A cerâmica piezoelétrica possibilita a criação de dispositivos de posicionamento tridimensional de alta precisão arbitrária. No modo de contato, os AFMs usam *feedback* para regular a força na amostra. O AFM não apenas mede a força na amostra, mas também a regula, permitindo a aquisição de imagens em forças muito baixas. O *loop* de *feedback* consiste no *scanner* de tubo que controla a altura da ponta, o volante e a alavanca óptica, que medem a altura local da amostra, e um circuito de *feedback* que tenta manter constante a deflexão do volante ajustando a tensão aplicada ao *scanner*. Um *loop* de *feedback* bem construído é essencial para o desempenho do microscópio (HAUGSTAD, 2012).

### 3.5 Fotolitografia

A fotolitografia é o processo de transferência de formas geométricas de uma máscara para uma superfície de um substrato. As etapas envolvidas no processo fotolitográfico são a limpeza do substrato, aplicação de um polímero fotossensível (*photoresist*), cozimento suave, alinhamento da máscara, exposição e desenvolvimento. Primeiramente, os substratos são quimicamente limpos para remover partículas na superfície, bem como vestígios de impurezas orgânicas, iônicas e metálicas. A foto resistência é aplicada na superfície do substrato. Posteriormente, com centrifugação em alta velocidade, através da técnica conhecida como "*Spin Coating*", produz-se uma fina camada uniforme de *photoresist* na superfície do substrato. Existem dois tipos de *photoresist*, o positivo e o negativo apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Processo de fotolitografia em photoresist positivo e negativo



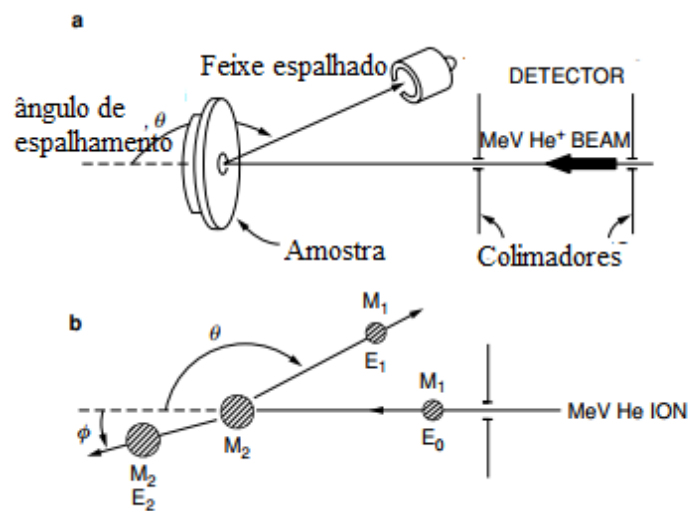
Fonte: NEMOTO, 2001

No *photoresist* positivo, a exposição à luz ultravioleta (U.V) altera a estrutura química do polímero para que ele se torne mais solúvel a uma substância que será usada para solubilizar a região sensibilizada pelo UV. O *photoresist* exposto é então lavado pela solução (revelador), deixando espaços vazios de exposição do material subjacente (a máscara, portanto, contém uma cópia exata do padrão que deve permanecer no substrato). *Photoresist* negativos se comportam da maneira oposta, a exposição à luz UV faz com que o *photoresist* negativo polimerize e se torne mais difícil de dissolver. Assim, o *photoresist* negativo permanece na superfície onde ele está exposto ao UV, e a solução do revelador remove apenas as porções não expostas. As máscaras usadas para *photoresist* negativos, portanto, contêm o inverso (ou "negativo" fotográfico do padrão a ser transferido). A Figura 6 mostra as diferenças de padrões gerados pelos dois tipos de *photoresist*, positivo e negativo (NEMOTO, 2001).

### 3.6 Espectroscopia de retrodispersão de Rutherford

Na espectroscopia de retrodispersão de Rutherford, partículas monoenergéticas de um feixe de íons incidente colidem com os átomos do material analisado e são espalhadas para trás no sentido do detector e do sistema de análise que mede as energias das partículas. Na colisão, a energia é transferida da partícula em movimento para um átomo alvo estacionário. A redução da energia da partícula dispersa depende das massas dos átomos incidentes e do átomo alvo e assim, a técnica fornece a assinatura do material analisado. Além do acelerador, que fornece um feixe colimado de partículas com energia cinética na faixa de MeV (geralmente  $4\text{He}^+$  ions), a instrumentação é conforme a Figura 7:

Figura 7 - Processo de fotolitografia em photoresist positivo e negativo



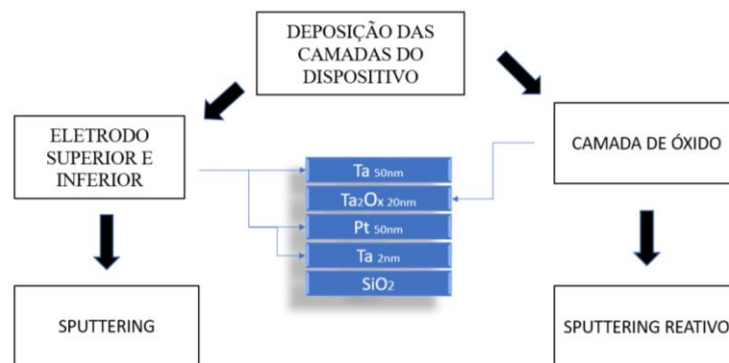
Fonte: Richtmyer, 1969.

São utilizados detectores de partículas nucleares de semicondutores que possuem um pulso de tensão de saída proporcional à energia das partículas dispersas da amostra no detector. A técnica é quantitativa, já que os íons de He são submetidos a colisões de dispersão de impacto próximo que são regidos pela repulsão de Coulomb entre os núcleos carregados positivamente do projétil e do átomo-alvo. A cinemática da colisão e a seção transversal de dispersão são independentes da ligação química e, portanto, as medidas de retrodispersão são insensíveis à configuração eletrônica ou à ligação química com o alvo (Richtmyer, 1969).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O dispositivo foi desenhado e fabricado no laboratório de filmes finos por *magnetron sputtering* do departamento de Física da UFMG, com os seguintes parâmetros de processamento: vazão de argônio de  $10\text{cm}^3/\text{min}$ , vazão oxigênio em torno de  $2,5\text{cm}^3/\text{min}$ , potência de 200W e tensão de cátodo de 508V., vide Figura esquema do processo de microfabricação.

Figura 8 - Esquema projeto de microfabricação do *Memristor* com óxido de tântalo.



Fonte: autor

O dispositivo foi feito com platina (eletrodo de fundo) de 99,99%, óxido de tântalo e tântalo (eletrodo superior) de 99,9%. Com espessuras de 30nm, 20nm e 50nm respectivamente. As espessuras e eficácia no processo de obtenção (taxas de crescimentos) dos filmes foram medidas por microscopia de força atômica (AFM) e elipsometria. Para a camada de óxido foi preciso realizar um ensaio durante o processo de *sputtering* através do controle de vazão de oxigênio para levantamento da curva de histerese causada pelo fenômeno de envenenamento do alvo de tântalo, recorrente no processo de *sputtering* reativo. O alvo fica contaminado com oxigênio na superfície, diminuindo a oferta de oxigênio na câmara, diminuindo a taxa de crescimento do filme e mudando a estequiometria do óxido formado. As curvas foram levantadas e foram feitos vários filmes com vazões de oxigênio variadas para avaliar a taxa de crescimento com as diferentes estequiometrias de óxido formado. Por fim os eletrodos superiores de platina foram depositados por meio de uma máscara de sombras.

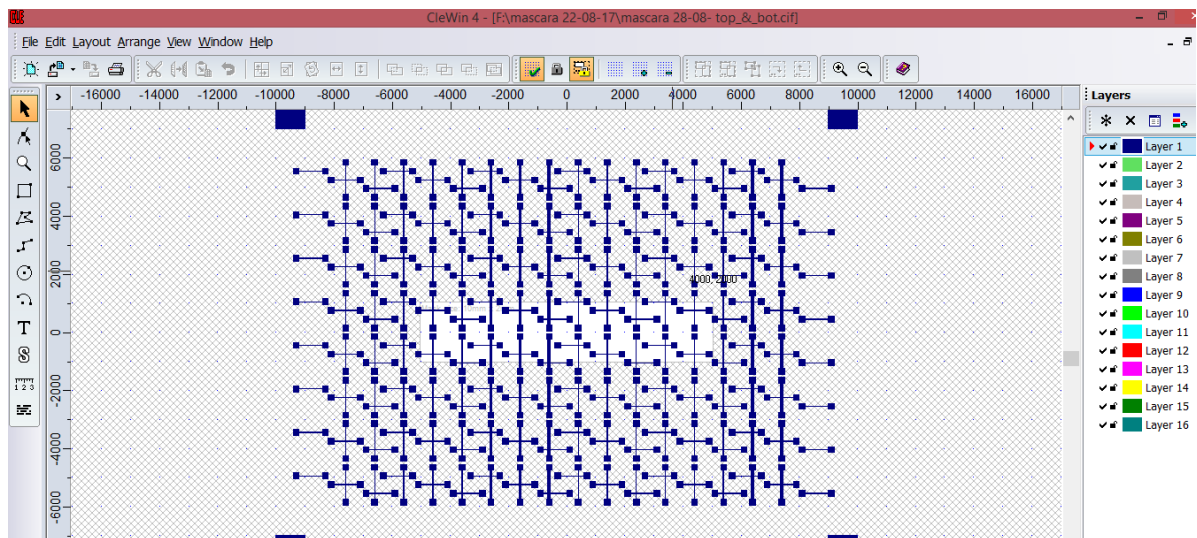
## 4.1 Preparação das amostras

Os *waffers* de silício (111) com camada de óxido nativo são clivados, usando uma caneta com ponta de diamante, em 6 pedaços no formato triangular com cerca de 100mm<sup>2</sup> de área cada. A limpeza das amostras é feita em duas etapas. Na primeira etapa a amostra é levada ao ultrassom em um becker com acetona por 5 minutos. Depois a amostra é lavada com água destilada e é colocada no ultrassom em um becker com álcool isopropílico por 5 minutos. Por fim as amostras são secadas com gás nitrogênio. Todo o procedimento é feito na sala limpa.

## 4.2 Máscara de sombras

O padrão da máscara é feito usando o *software* de desenho Clewin, o formato do arquivo é .cif e é compatível com a máquina de fotolitografia (*Laserwriter*).

Figura 9 - Projeto da máscara de sombras com dispositivos no formato dogbone. Software: CleWin 4



Fonte: autor

Os padrões são no formato “osso de cachorro” (*dogbone*) para facilitar o acesso com as pontas de ensaios, uma vez que, com a limitação do passo da ponta de ensaios, passos muito longos maiores do que a espessura dos filmes podem perfurar as camadas, acessar o substrato e curto-circuitar o componente. Os pontos de acesso da ponta (*pads*) são quadrados de 100µm e as trilhas que conectam o eletrodo de fundo e eletrodo de topo são de cerca de 20 micrômetros.



#### 4.2.1 Deposição do *photoresist*

Inicialmente os substratos de silício são colocados numa *spinner* (Laurell modelo:WS-650SZ) para deposição de um filme fino de *photoresist*, apresentado na Figura 10. A amostra é posicionada na base da *spinner* e o *photoresist* é aplicado sobre a superfície da amostra.

Figura 10 - Máquina para *spin-coating* da marca Laurell modelo WS-650SZ



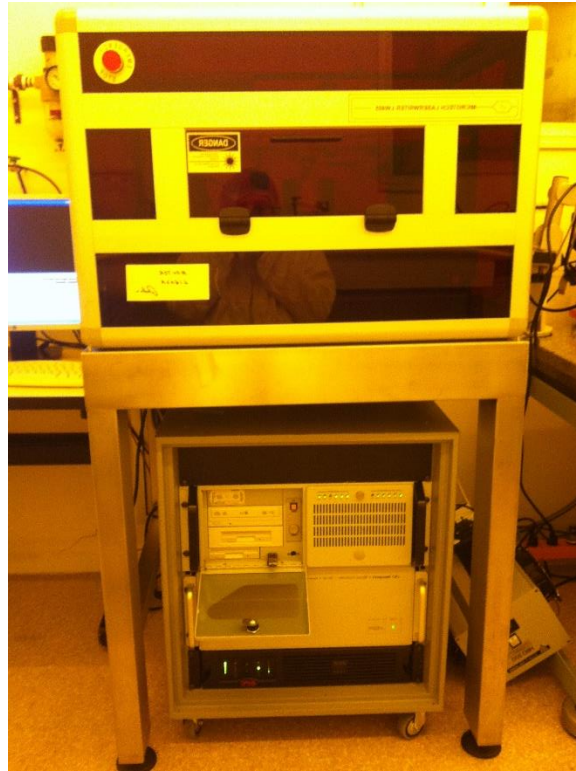
Fonte: autor

O *photoresist* é o S1813, e os parâmetros de operação da *spinner* para o processo foram: na primeira etapa do processo de deposição a aceleração foi de 20 revoluções por segundo num tempo de 10 segundos. Posteriormente a aceleração foi de 80 revoluções por segundo num tempo de 30 segundos.

#### 4.2.2 Fotolitografia

A amostra é posicionada na máquina de fotolitografia, modelo Microtech Lazerwriter LW405. A amostra é focada através de um microscópio ótico e centralizada através de uma mesa automática xyz como mostrado na Figura 11. A lente usada tem magnificação de 100 vezes. Os parâmetros do processo de fotolitografia foram: intensidade luminosa de 114 lúmens e passo/velocidade escrita de 1 $\mu$ m/seg.

Figura 11 - Máquina para fotolitografia modelo Microtech Lazerwriter LW405



Fonte: autor

O desenho da máscara deve ter o formato “.cif”. Após o processo de fotolitografia a amostra é revelada com o revelador MF26 e os padrões são verificados por microscopia ótica.

### 4.3 Deposição das camadas de filmes

A primeira camada é o eletrodo de fundo. Com as máscaras reveladas depois do processo de fotolitografia, as amostras são inseridas na câmara do pulverizador catódico. Seguidamente uma pequena camada de 2nm de titânio é depositada para entrepor o eletrodo de fundo que é a platina uma vez que a adesão da platina no substrato de silício é imprópria (o filme descola). Posteriormente a amostra com o eletrodo de fundo é levada para a sala limpa e então a máscara de sombras é preparada sobre a amostra para a deposição das duas últimas camadas de filmes que são o óxido de tântalo e tântalo (eletrodo de topo). Todos os filmes finos das camadas do dispositivo são depositados por pulverização catódica reativa e não reativa. As pressões de base da câmara do pulverizador são de cerca de  $10^{-7}$  torr, são usadas uma bomba mecânica e uma turbo molecular. Após atingir a pressão de base, a câmara é alimentada com argônio com uma vazão de cerca de  $10\text{cm}^3/\text{min}$ . A pressão é ajustada para  $6 \times 10^{-2}$  torr e o controlador RF é ajustado para 30W, o casamento de impedância do sistema é feito manualmente através de

potenciômetros. Quando o plasma é criado a pressão é ajustada para 3mtorr e a potência do alvo é aumentada para 200W de forma lenta. Quando o alvo (canhão) é aberto o processo de deposição é iniciado.

#### 4.3.1 Espessura e taxa de crescimento dos filmes

As espessuras dos filmes e taxas de crescimentos dos filmes foram medidas por microscopia de força atômica (AFM) e elipsometria. Amostras foram preparadas com espaços isolados por fita para separar uma parte com filme fino e sem filme fino na amostra. Depois do processo de deposição, a fita foi removida e por microscopia atômica de força no modo contato intermitente foi avaliado a diferença de altura entre o filme e o substrato.

#### 4.3.2 Eletrodo de fundo (platina)

O eletrodo de fundo é um filme de platina de 20nm e a deposição é feita por *sputtering*. A taxa de crescimento do filme de platina é de cerca de 8nm por minuto para a potência do alvo de 200W. A tensão no alvo é de cerca de 440V no processo de *sputtering* e o tempo de deposição de cerca de 2 minutos e 30 segundos. Após a deposição, a máscara de *photoresist* foi removido com acetona no ultrassom por 5 minutos permanecendo apenas os padrões do dispositivo com platina.

#### 4.3.3 Camada de óxido (tântalo)

A camada de óxido é depositada por pulverização catódica reativa, a câmara é alimentada com oxigênio numa vazão de 3,5cm<sup>3</sup>/min e o alvo de tântalo é alimentado com uma tensão de cerca de 385V e com potência de 200W. A taxa de crescimento do filme de óxido de tântalo para a vazão de 3,5cm<sup>3</sup>/min é de cerca de 8 nm/min. A espessura do filme é de cerca de 20nm.

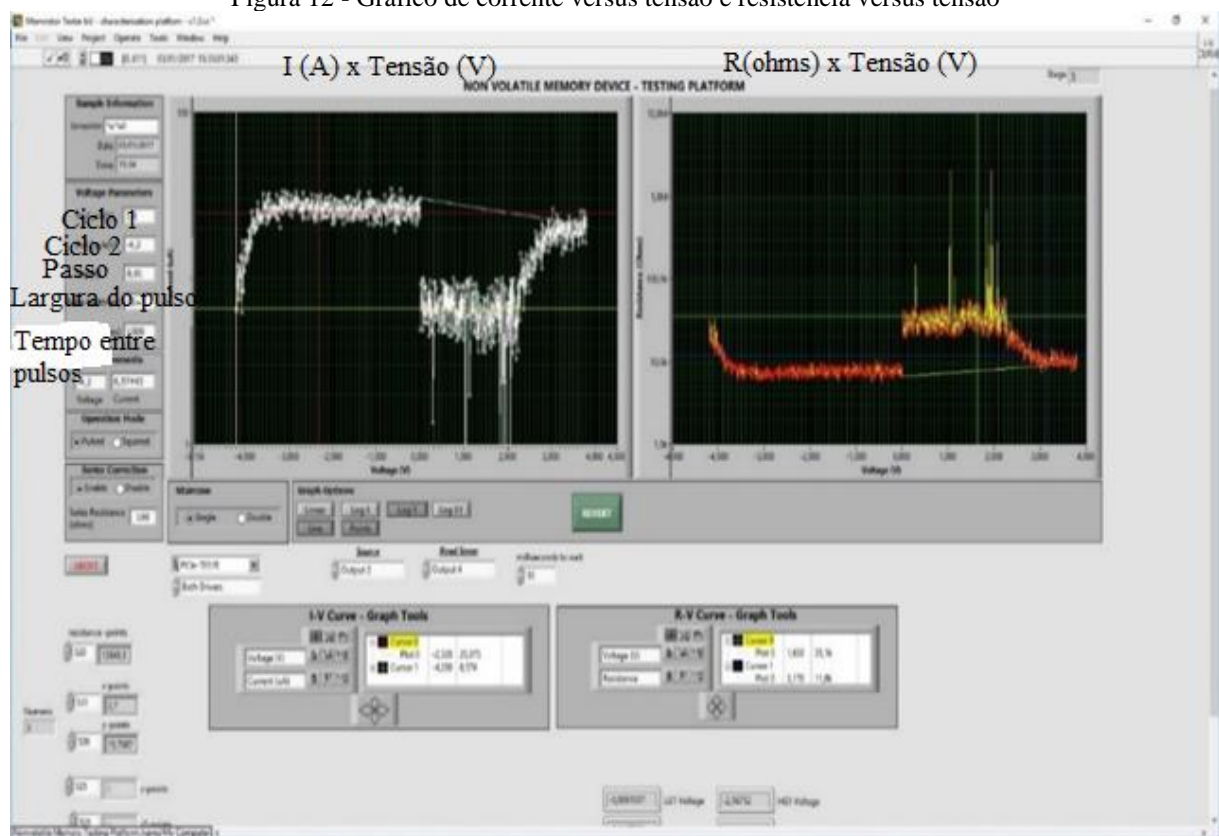
#### 4.3.3.1 Determinação da estequiometria do filme de óxido

As mudanças na taxa de crescimento do filme de óxido e nas tensões sobre alvo de tântalo para cada vazão de oxigênio são usadas como um indicio para verificação da mudança e definição da estequiometria de óxido de tântalo ideal para fabricação do dispositivo (LOHN, 2013). A estequiometria, razão entre a quantidade de oxigênio e tântalo na amostra é medida por espectroscopia de retrodispersão de Rutherford, foram preparadas 7 amostras com vazões variando de 1 a 3,5cm<sup>3</sup>/min.

#### 4.4 Plataforma de ensaio elétrica do *memristor* de tântalo

Foi utilizada uma plataforma de ensaio elétrica específica para testar o *memristor* de tântalo, fabricado sob uma condição de operação específica, a fim de analisar a influência de parâmetros de operação do *sputtering* reativo no comportamento do dispositivo apresentado na Figura 12.

Figura 12 - Gráfico de corrente versus tensão e resistência versus tensão



Fonte: autor

Foram registradas as características dos diagramas de corrente-tensão (I-V) por varreduras periódicas de tensão e ensaios pulsados com excitação de pulsos de tensão e respostas de

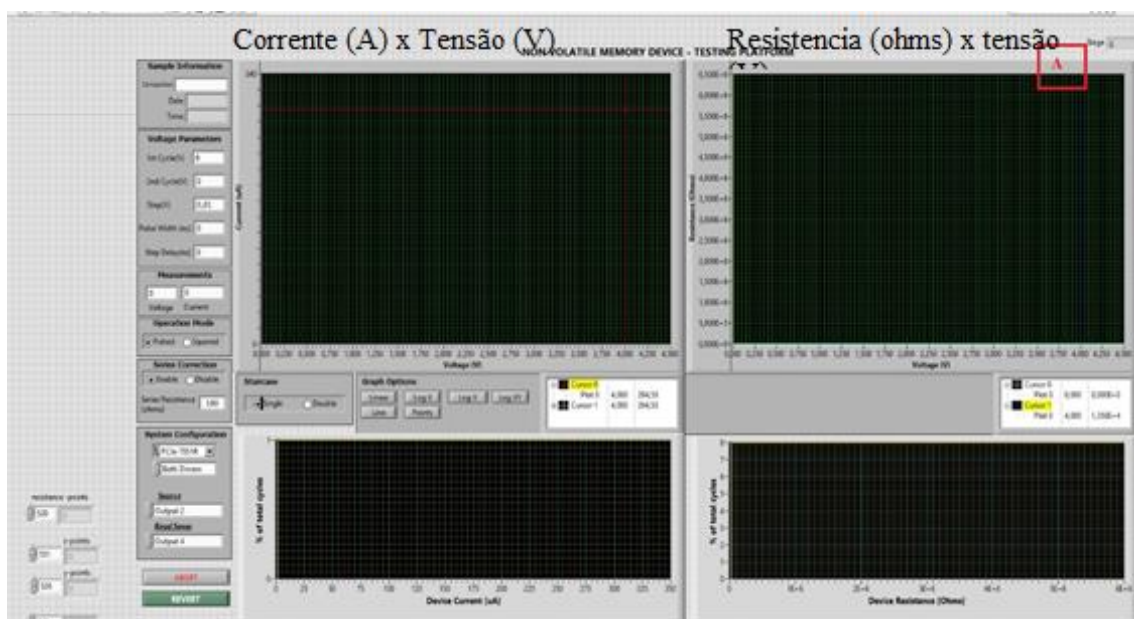
corrente. A maior parte do ensaio foi usando o modo pulsado, a tensão de leitura foi de 0,2V. No modo pulsado o dispositivo é excitado por uma tensão de escrita e, em seguida, é utilizado uma tensão de 0,2V fixa para ler a resposta do dispositivo à quantidade de tensão inicialmente utilizada. Primeiramente o dispositivo experimenta um ciclo variando de -6 volts a 6 volts. Cada valor de resistência correspondente a tensão do ciclo de escrita (o passo de tensão é de 5mV) é lido e registrado.

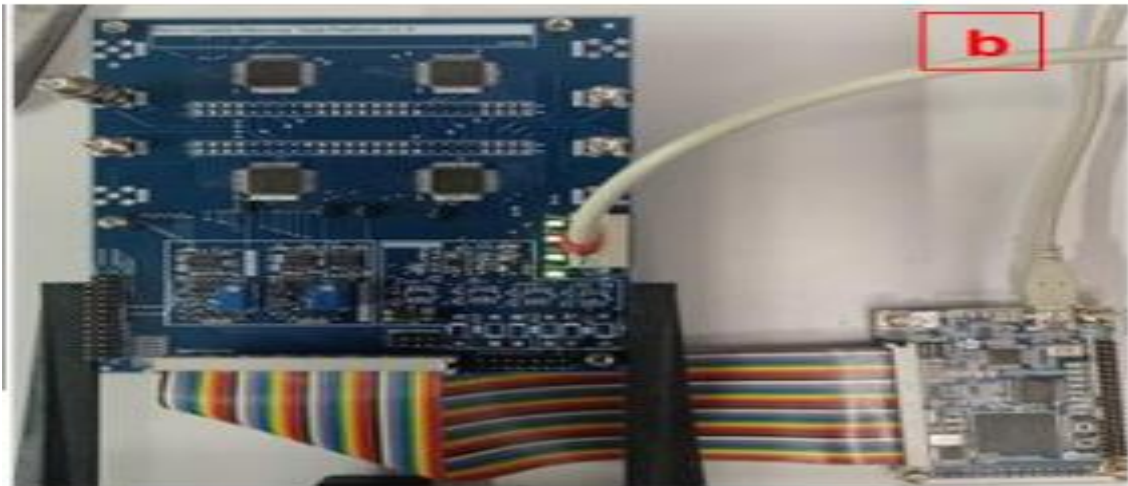
## 4.5 Parametrização do dispositivo

### 4.5.1 Plataforma de ensaios

A plataforma consta de circuitos geradores de padrões de tensão e aquisição de corrente de ampla faixa de frequência de operação controlados por uma unidade lógica de alta performance *Field-programmable gate array* (FPGA). A plataforma de ensaio possui flexibilidade de roteamento permitindo a extração de medidas elétricas sobre diversas condições de polarização e topologias de circuito. Isso é conseguido através da incorporação do roteamento dinâmico por meio de uma matriz de chaves analógicas, que são controladas em tempo de ensaio pela mesma unidade lógica. Dessa forma, o sistema é composto pelos componentes detalhados na Figura 13:

Figura 13 - (a) O componente de *software*: interface desenvolvida em LabVIEW para programar os ensaios de caracterização, (b) O componente de *hardware*: placa customizada com os circuitos de caracterização





Fonte: autor

A plataforma é compatível com sistemas comerciais (Keysight B150, Keithley 4225-PMU, etc.). As especificações da plataforma estão resumidas na Tabela 1:

Tabela 1 - Especificações da plataforma de ensaios

Especificação	Faixa de Operação	Descrição
Tensão de escrita	-10V a +10V (passo de 1mV )	Tensão entre pulsos de SET/RESET.
Tensão de Leitura	-10V a +10V (passo de 1mV )	Tensão aplicada para medição de corrente.
Intervalo entre L/E	500ns a 100us (passo de 10ns)	Intervalo entre os ciclos de leitura e escrita.
Largura do pulso	50ns a 50s (passo de 10ns)	Largura do pulso durante os ciclos de SET/RESET.
Ciclo de leitura	100us	Intervalo de tempo para aquisição de corrente.
Medição de corrente	10nA a 100mA (erro $\pm 10\%$ )	Faixa de corrente a ser medida
Roteamento analógico	8 x 32 canais	Possibilidades de multiplexagem de sinal.
Dimensões	4.3" x 5.5"(110mm x 140mm)	Dimensões da placa de circuito
Consumo	5W	Potência requerida para operação do sistema

Fonte: autor

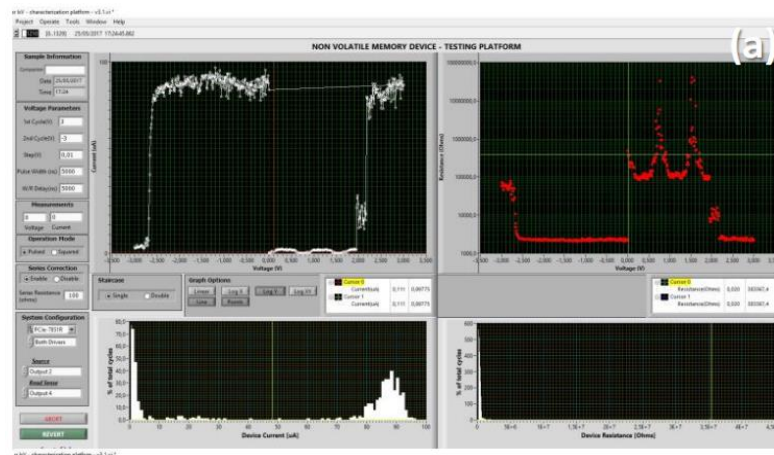
#### 4.5.1.1 Protocolo de ensaios

Três modos de operação distintos são descritos e todos os gráficos são gerados usando o *software* da plataforma de testes, o *labview*. A Figura 14 exibe um protocolo de ensaio pulsado, que é composto por estimular o dispositivo com um determinado impulso de altura pré-



determinada (eixo x, Tensão) e largura, e medição de corrente em um determinado nível de tensão de ensaio.

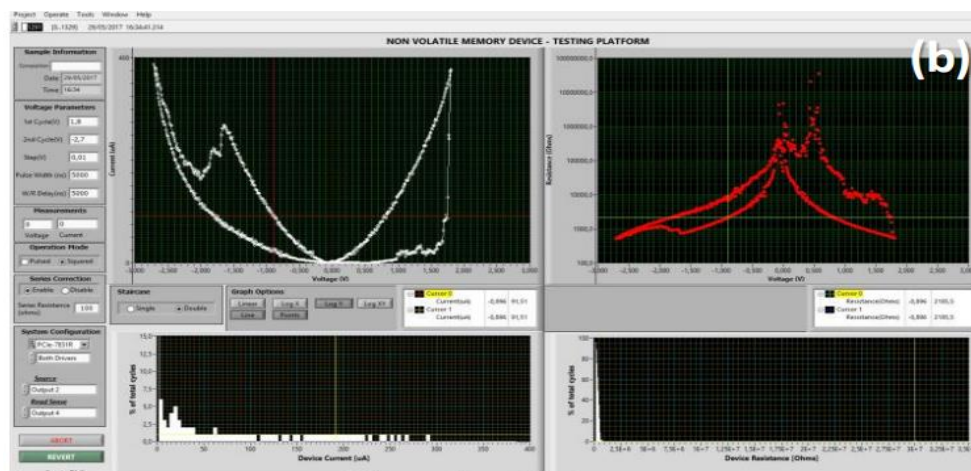
Figura 14 - Protocolo de varredura de pulsos



Fonte: autor

Isso é importante porque, como o dispositivo é extremamente dinâmico, a tensão de leitura também pode alterar a resistência do dispositivo. Como tal, o sistema permite excitar o dispositivo por um certo período de tempo e em uma dada amplitude de tensão, e depois medir a resposta a um nível de tensão que não irá perturbar o estado do dispositivo. Os traços em branco representam a corrente através do dispositivo, e em vermelho a resistência calculada na tensão de ensaio. A Figura 15 mostra uma característica I-V mais convencional de um dispositivo *memristor*.

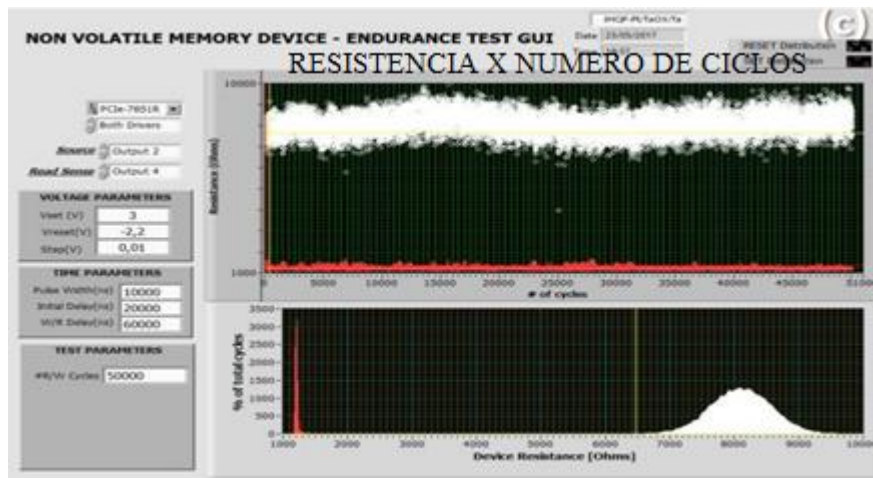
Figura 15 - Protocolo I-V convencional



Fonte: autor

Finalmente, a Figura 16 mostra um ensaio de resistência, ou ciclo de vida.

Figura 16 - Protocolo para ensaios de resistência (ciclo de vida; Endurance)



Fonte: autor

Através do ensaio de *endurance* é possível determinar a vida útil do componente, a quantidade de ciclos de escrita e leitura do dispositivo até o final de sua vida útil. Para tanto, o ensaio é feito basicamente aplicando pulsos de escrita com tensões próximas dos valores de chaveamento, e num momento posterior é realizado a leitura com tensões quase nulas apenas para leitura. A quantidade de vezes que o dispositivo permite a escrita e o chaveamento, representa a quantidade de vezes em que foi possível armazenar uma informação.

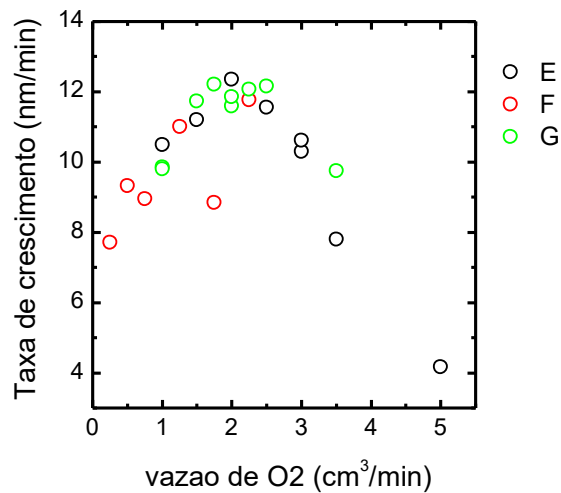


## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Pulverização catódica reativa

A Figura 17 mostra as curvas de taxa de deposição para cada filme com operações em vazões diferentes. É possível observar uma queda na taxa de crescimento dos filmes próximo aos valores de vazão de oxigênio na qual ocorre o envenenamento do alvo de tântalo.

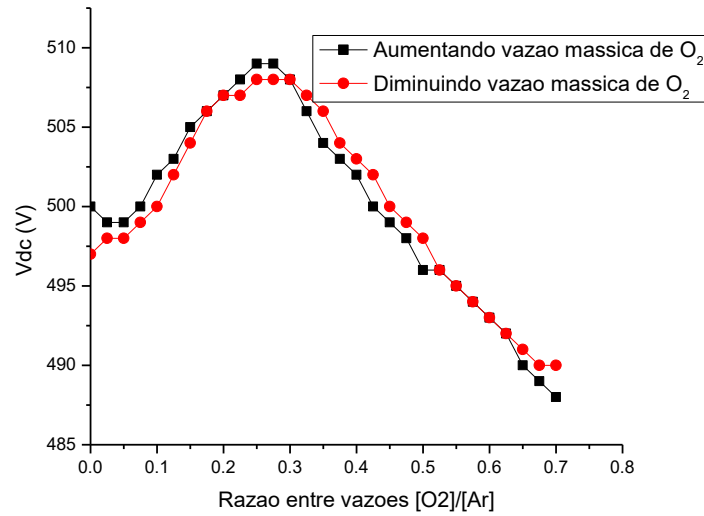
Figura 17 - Taxa de crescimento dos filmes com alvo de tântalo x razão da vazão oxigênio. E, F e G são períodos diferentes de deposição, diferença de 3 meses entre cada batelada de processo (Origin 9).



Fonte: autor

A queda na taxa de deposição dos filmes é devido a diminuição no *sputter yield* que é a relação entre a quantidade de gases de argônio que se chocam com o alvo de tântalo e a quantidade de tântalo que é retirada do alvo e vai em direção a amostra para formar o filme. A diminuição no *sputter yield* é devido à formação do composto de tântalo e oxigênio na superfície do alvo. Outro parâmetro do processo que indica uma alteração da característica do alvo e do filme depositado no substrato é a queda de tensão no alvo (tensão de catodo, vide Figura 18) é possível observar que também ocorre uma queda na tensão a partir de um valor de vazão de oxigênio que praticamente coincide com a queda na taxa de crescimento dos filmes. A queda na tensão é devido a superfície do alvo elementar ser coberta por um composto que tem um coeficiente de emissão de elétrons secundários mais elevado do que o alvo elementar.

Figura 18 - Tensão de catodo x razão da vazão oxigênio e argônio



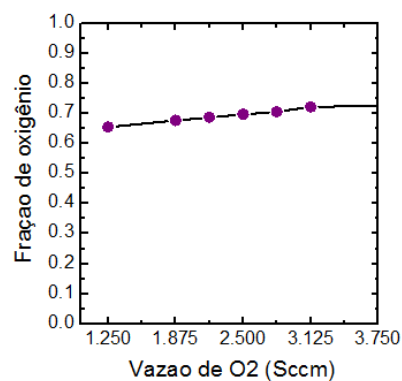
Fonte: autor

Nesse ensaio, o valor de tensão é diferente para um regime quando a vazão de oxigênio está aumentando ou diminuindo e isso se dá pelo fato de que o envenenamento do alvo ocorre de forma não instantânea.

## 5.2 Estequiometria dos filmes de Óxido de tântalo

Através da técnica de Espectroscopia de retrodispersão de Rutherford foi possível determinar as estequiometrias dos filmes finos de óxido de tântalo. As estequiometrias dos filmes produzidos por pulverização catódica reativa com as respectivas vazões de oxigênio utilizadas no processo estão na Figura 19:

Figura 19 - Fração de oxigênio do óxido de tântalo em função da vazão de oxigênio utilizada no processo de pulverização catódica (Origin 9)



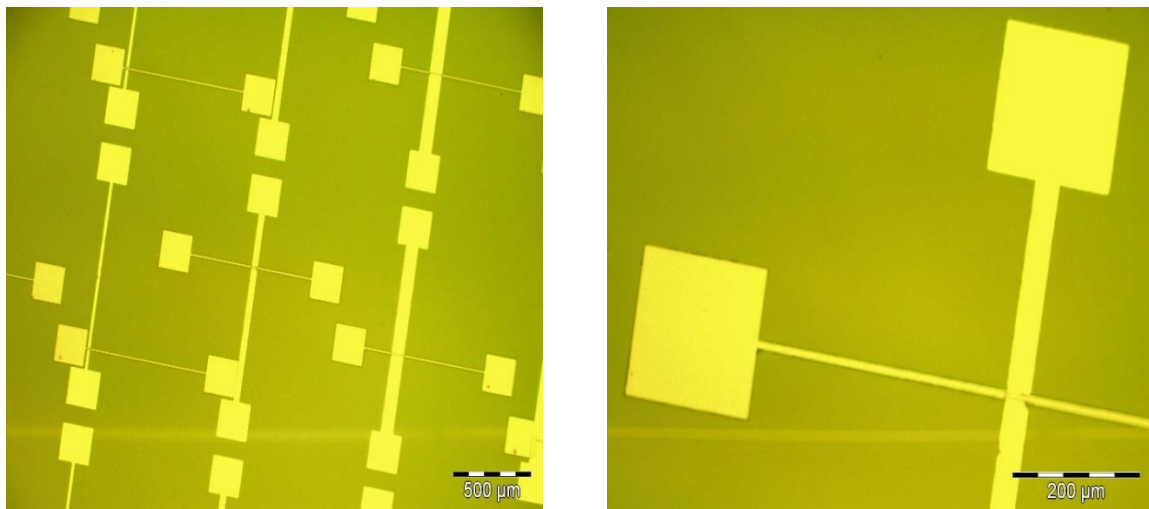
Fonte: Autor

Para as 7 amostras produzidas com vazões de oxigênio de 1,25; 1,5; 1,75; 2; 2,25; 2,5 e 3,5cm<sup>3</sup>/min, as respectivas frações e quantidades equivalentes de oxigênio vão de 4,5 a 4,9 (fórmula padrão do óxido: Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

### 5.3 Fotolitografia

As dimensões das trilhas do dispositivo correspondem ao padrão da máscara de sombras apresentado na Figura 20.

Figura 20 - Imagem das trilhas do dispositivo com a medida de uma das trilhas de cerca de 17,61μm



Fonte: autor

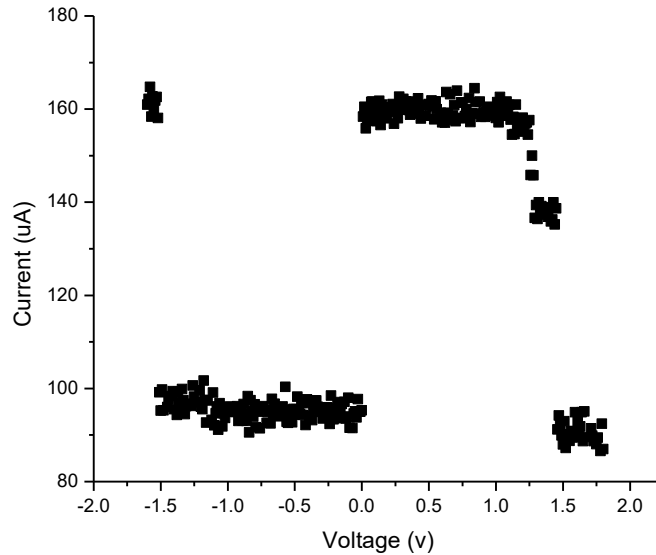
Os *pads* possuem algumas irregularidades nas bordas por conta de alguma eventual não sensibilização completa do *photoresist*. Pode ser também um problema na revelação, ou até mesmo na deposição por uma limitação do processo de *sputtering*, por conta da posição da amostra, ou penetração das partículas pulverizadas.

### 5.4 Comportamento dos dispositivos

Todas as curvas dos ensaios modo pulsado e varredura contínua foram realizados com dispositivos com camada de óxido depositadas com vazão de 3,5cm<sup>3</sup>/min, todos outros dispositivos feitos com vazões inferiores estavam curto-circuitados, com resistência próxima de 100Ω e não apresentavam comportamento memristivo. As resistências dos dispositivos variam entre 12kΩ a 200Ω e as tensões nas quais as comutações de resistência ou chaveamento

ocorrem (*setting* e *reseting*) do componente são em torno de 1,5V a 3V como mostrado na Figura 21.

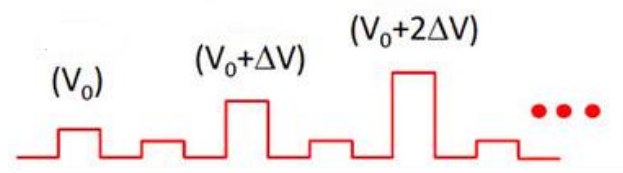
Figura 21 - Varredura de pulsos de escrita intercalado com pulsos de leitura de 0,2 volts (Origin 9).



Fonte: autor

Através da Figura 21 é possível identificar dois estados de resistência bem definidos: estado ligado e desligado. Pelo maior valor de corrente que passa no dispositivo se define o estado *on*, e pelo menor define-se o estado *off*. Além disso, na Figura 22, é possível encontrar as tensões de ligamento e desligamento, que são basicamente as tensões necessárias para mudar o estado de resistência do dispositivo.

Figura 22 - Procedimento adotado para o ensaio com varredura de pulsos de escrita com valores crescentes de tensão intercalados com pulsos de leitura com valor fixo de 0,2 volts

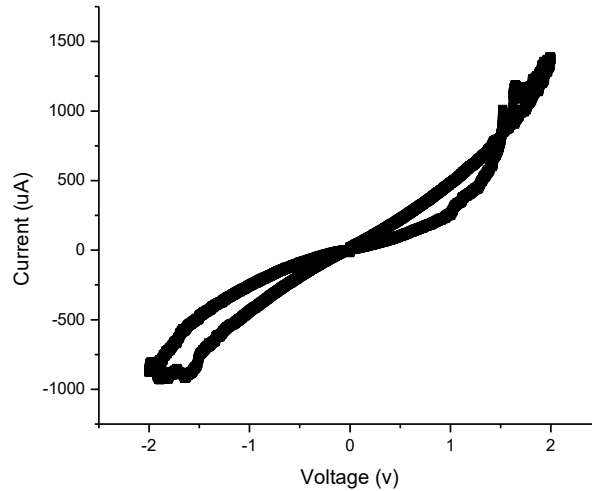


Fonte: autor

A curva de caracterização do dispositivo apresentado na Figura 21 foi realizada através de um ensaio de varredura com pulsos de escrita com tensões variando de -2V a 2V e pulsos de leitura de 0,2V similar ao esquema apresentado na Figura 22. A operação de ligamento (*setting*) é a comutação do estado de menor resistência para o de maior. E a operação de desligamento é o

contrário. A faixa de resistência para este dispositivo específico é  $1,2K\Omega$  a  $2K\Omega$ . Dando uma relação entre resistências no modo ligado e desligado de 1,7.

Figura 23 - Curva I-V de um memristor testado na plataforma de ensaios no modo varredura contínua (Origin9).

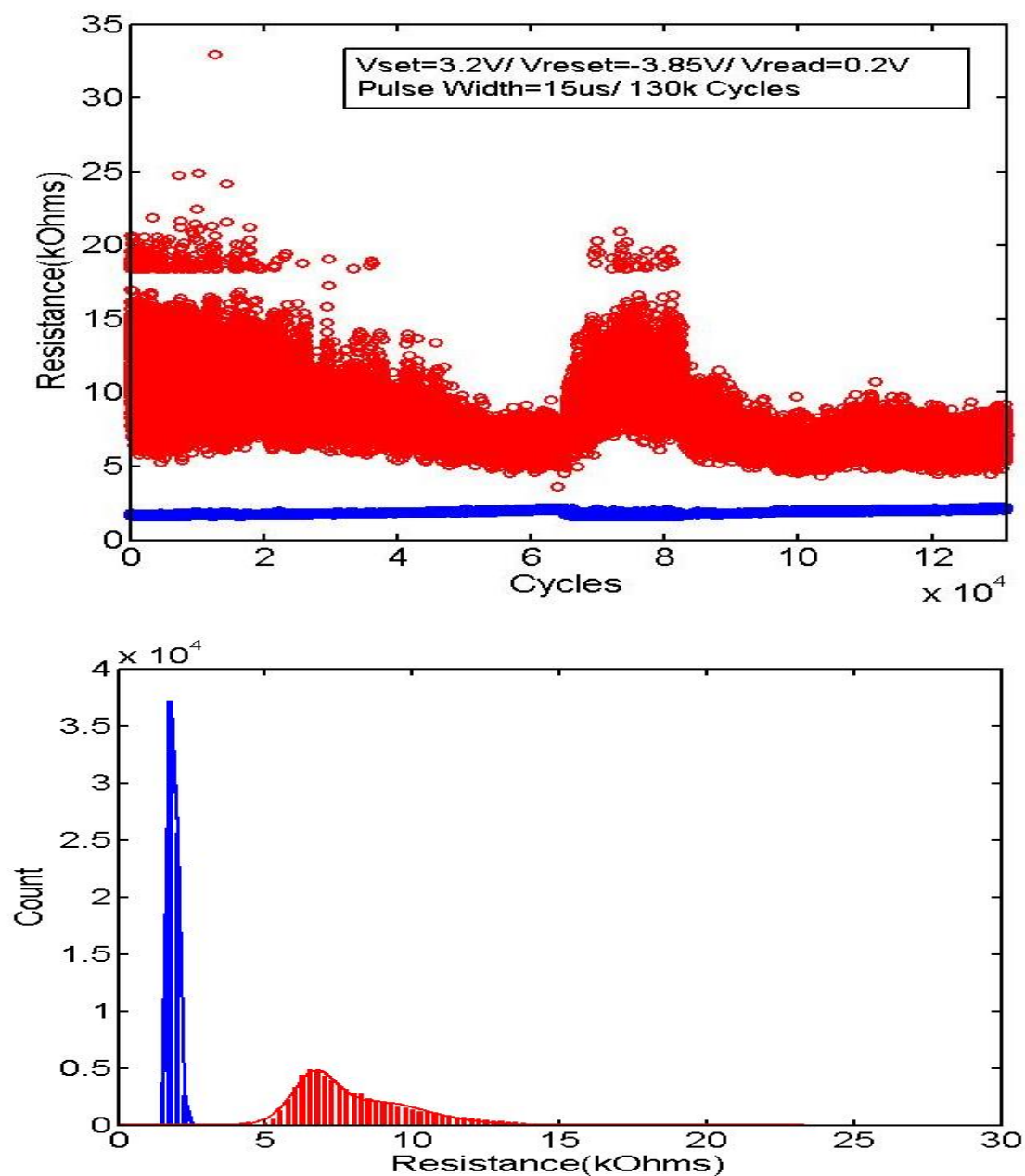


Na curva I-V da Figura 23 vê-se claramente que o dispositivo chaveia em valores próximos do observado no ensaio pulsado, -2 volts e +1,5 volts e as resistências do dispositivo são de  $3k\Omega$  e  $2k\Omega$  com uma razão de 1,5.

#### 5.4.1 Performance do dispositivo (*Endurance*)

Com as etapas iniciais de condicionamento do dispositivo e análise paramétrica, o ensaio de *endurance* foi configurado para executar ciclos de chaveamento com valores de tensão de escrita de 3,2 volts, de restabelecimento de 3,85 volts e de leitura de 0,2V. Os dados de medidas elétricas foram processados e analisados conforme mostra a Figura 24.

Figura 24 – a) Ensaio realizado com tensões de ligamento, desligamento e leitura de respectivamente 3,2, -3,85 e 0,2V b) Resultados experimentais para um ensaio de endurance.



Fonte: autor

## 6 CONCLUSÃO

A partir do controle do processo de *sputtering* reativo com ensaios de vazão e tensão de cátodo, foi possível verificar através da caracterização elétrica, comportamento memoresistivo no dispositivo fabricado com vazões de oxigênio próximas do ponto na qual o fenômeno de envenenamento do alvo de tântalo ocorre, em torno de  $3\text{cm}^3/\text{min}$  de oxigênio. Por meio da técnica de Espectroscopia de retrodispersão de Rutherford foi possível determinar as estequiometrias dos óxidos de tântalo para as várias vazões utilizadas no processo de pulverização catódica, a composição de oxigênio variou de 4,5 para 4,9 considerando o óxido do tipo  $\text{Ta}_2\text{O}_x$  para vazões variando de 1 a  $3,5\text{cm}^3/\text{min}$ . Com o desenho do memristores definido foi possível construir dispositivos memristores de óxido de tântalo produzidos por *magnetron sputtering*, com os seguintes parâmetros de processamento: vazão de argônio de  $10\text{cm}^3/\text{min}$ , vazão oxigênio em torno de  $3,5\text{cm}^3/\text{min}$ , potência de 200W e tensão de cátodo de 508V. O dispositivo foi obtido com eletrodo de fundo de platina, e eletrodos superiores óxido de tântalo e tântalo com espessuras de 30nm, 20nm e 50nm respectivamente. Através dos ensaios parametrização elétrica do componente foi possível considerar para o dispositivo com espessuras de filmes do eletrodo de topo, fundo e camada isolante de respectivamente 20nm, 50nm e 10nm e larguras de trilhas de  $20\mu\text{m}$  e  $80\mu\text{m}$ , tensões de ligamento e desligamento de 1,5V e -2V e valores de resistência do dispositivo ligado e desligado de  $200\Omega$  a  $12\text{K}\Omega$  nos ensaios varredura pulsada e varredura contínua. Nos ensaios de performance (endurance) as tensões de chaveamento foram de cerca de 3,5V para garantir o ligamento e desligamento do dispositivo e considerar a quantidade máxima de vezes em que o dispositivo é atuado. O dispositivo foi ligado e desligado 130 mil vezes, depois desses ciclos o dispositivo ficou curto-circuitado. Assim, através do método de controle de operação do *sputtering* reativo foi possível fabricar um dispositivo com comportamento memoresistivo.

## **7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

- Verificar a reprodutibilidade e variabilidade no comportamento desse dispositivo em função dos parâmetros de fabricação e avaliar a influência de cada característica do processo no comportamento final do dispositivo.
- Caracterizar o dispositivo no local de formação do canal de vacâncias através de microscopia de varredura por tunelamento para entender melhor o mecanismo de funcionamento do componente.
- Desenvolver uma aplicação para o dispositivo.



## REFERÊNCIAS

- AKÇALI, E.; NEMOTO, K. Cycle-time improvements for photolithography process in semiconductor manufacturing. **IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing**, v. 14, n. 1, p.111-222, jun. 2001.
- BINNING, G. et al. Surface studies by scanning tunneling microscopy. **Physical review letters**, Ibm zurich research laboratory, 8803 rii schlikon -zh, switzerland, v. 49, n. 1, p.111-222, jul. 1982.
- BRANDT, W. LAUBERT, G. "Unified sputtering theory". **Nuclear Instruments and Methods**, v. 47, n. 2, p.201-209, fev de 1967.
- JACKSON, G. "Unified sputtering theory". **Thin Solid Films**, v. 5, n. 4, p.209-246, abril 1970.
- CHUA, L. "Memristor-The missing circuit element", **IEEE Transactions on Circuit Theory**, vol. 18, no. 5, pp. 507-519, 1971.
- C. HUANG, W. et. al. "A Contact-resistive random-access-memory-based true random number generator", **IEEE Electron Dev. Lett.**, vol. 33, no. 8, pp. 1108-1110, 2012.
- FUJIWARA, H. **Spectroscopic ellipsometry: principles and application**. 1 ed. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Ibaraki, Japan: John Wiley & Sons Ltd, 2007. 108 p.
- HAUGSTAD, G. *Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications*. 1. ed. Nova Jersey: Wiley, 2012. 653p. ISBN: 9780470638828
- IRENE, D. G.; EUGENE, A. Fundamentals and applications of spectroscopic ellipsometry. **Quim. nova**, v. 25, n. 5, p. 794-800, nov. 2001.
- RICHTMYER, E; Kennard, H; Cooper, T. *Introduction to Modern Physics*, 6. ed. New York: McGraw-Hill, 1969. 767p.
- KIM, K-H. et al. A functional hybrid memristor crossbar-array/CMOS system for data storage and neuromorphic applications. **Nano Lett.** 12, 389–395, 2012.
- KIM, K. M. et al. Voltage divider effect for the improvement of variability and endurance of TaOx memristor. **Scientific Reports**. 6, 2008.
- LEE AR, Baek GH, Kim TY, et al. Memory window engineering of Ta2O5-x oxide-based resistive switches via incorporation of various insulating frames. **Scientific Reports**, 2016.
- STRUKOV, D., SNIDER, G., STEWART, D. WILLIAMS, S. The missing memristor found. **Nature** 453, 80–83, 2008.
- TORREZAN, J. Strachan, G. Medeiros-Ribeiro and R. Williams, "Sub-nanosecond switching of a tantalum oxide memristor", **Nanotechnology**, vol. 22, no. 48, p. 485203, 2011.

GUO, Y. ROBERTSON, J. "Materials selection for oxide-based resistive random access memories". **Applied Physics Letters**: Vol 105, No 22, Aip.scitation.org, 2017.

LOHN, A.. STEVENS, J.; Patrick, M., Marinella, M. "Optimizing TaOx memristor performance and consistency within the reactive sputtering forbidden region", **Applied Physics Letters**: vol 103, no. 6. P. 63502, 2013