

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Füüsika instituut

Agnes Rohtsalu

Ristviikmaatriksiga takistuslülituslike memristorstruktuuride
valmistamine ja karakteriseerimine

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Materjaliteadus

Juhendajad: Tauno Kahro, MSc
Toomas Daniel Viskus, MSc
Taivo Jõgiaas, PhD

Tartu 2025

Ristviikmaatriksiga takistuslülituslike memristorstruktuuride valmistamine ja karakteriseerimine

Käesolevas töös valmistati ristviikmaatriksiga memristorstruktuure ning uuriti nendes aset leidvat takistuslülitusnähtust. Memristorstruktuurid ehk takistuslülituslikud mäluelemendid (ingl ReRAM) omavad potentsiaali tulevikus olla läbimurdeks andmeedastusaja vähendamisel arvutites.

Valmistatud memristorstruktuurideks olid Si/SiO₂/Ru/HfO₂/Ti/Pt, Si/SiO₂/Ti/Ru/HfO₂/Ti/Pt ja Si/SiO₂/Ti/Au/HfO₂/Ti/Pt.

Elektronkiiraurustiga aurustati Ti, Au ja Pt ning magnetrontolmustamise meetodil tolmustati Ru. Elektroodide tegemisel kasutati fotolitograafia meetodit.

Ru alumiste elektroodidega struktuuridel kasutati viikude tegemiseks osooniga söövitamise meetodit (ingl O₃ *dry-etching*) ning Au alumiste, ja kõigi struktuuride ülemiste, elektroodide viikude tegemisel *lift-off* meetodit.

Dielektrikkileks sadestati töös aatomkihtsadestamise (ingl Atomic Layer Deposition, ALD) meetodil HfO₂ (8 nm – 12 nm), kasutades nii HfCl₄ + H₂O kui ka TEMAHf + O₂ protsessi. Mõlemas reaktoris kasutatavaks temperatuuriks oli ligikaudu 300 °C.

Demonstreeriti, et seadmeid on võimalik valmistada ka elektroodide kõrgendatud servaprofiilita (ingl „*rabbit ears*“), mis tüüpiliselt *lift-off* meetodil tekivad ning on mäluseadmete nõrkadeks kohtadeks.

Struktuuride volt-ampere karakteristika graafikud näitavad mitu suurusjärku laia lülitusakent ning Si/SiO₂/Ti/Ru/HfO₂/Ti/Pt stabiilseim lülitus pakkus võimalust objektile teha ka vastupidavusmõõtmisi kuni 100 takistuslülitustsüklini.

Märksõnad: takistuslülitus, memristorid, nanostruktuurid, fotolitograafia, aatomkihtsadestamine.

CERCS: P250 (Tahke aine: struktuur, termilised ja mehhaanilised omadused, kristallograafia, faaside tasakaalud), P260 (Tahke aine: elektrooniline struktuur, elektrilised, magneetilised ja optilised omadused, ülijuhtivus, magnetresonants, spektroskoopia) ja T150 Materjalitehnoloogia.

Fabrication and characterization of crossbar array resistive switching memristor structures

In this work, memristor structures with crossbar arrays were fabricated and the resistance switching phenomenon occurring in them was studied. Memristor structures, also known as resistive switching memory elements (ReRAM), have the potential to be a breakthrough in reducing data transmission time in computers in the future.

The fabricated memristor structures were Si/SiO₂/Ru/HfO₂/Ti/Pt, Si/SiO₂/Ti/Ru/HfO₂/Ti/Pt, and Si/SiO₂/Ti/Au/HfO₂/Ti/Pt. Metals Ti, Au, and Pt were evaporated using an electron beam evaporator, and Ru was deposited using magnetron sputtering. Photolithography was used for making the electrodes.

For structures with Ru bottom electrodes, the O₃ dry-etching method was used for making connections, while the lift-off method was used for making connections for Au bottom electrodes and all top electrodes. HfO₂ (8 nm – 12 nm) was deposited as the dielectric layer using the Atomic Layer Deposition (ALD) method, utilizing both HfCl₄ + H₂O and TEMA Hf + O₂ processes. The temperature used in both reactors was approximately 300 °C.

It was demonstrated that devices can be fabricated without elevated edge profiles of the electrodes (known as "rabbit ears"), which typically occur with the lift-off method and are weak points of memory devices. The current-voltage characteristic graphs of the structures show a wide switching window of several orders of magnitude, and the most stable switching of the Si/SiO₂/Ti/Ru/HfO₂/Ti/Pt structure allowed for endurance measurements up to 100 resistance switching cycles.

Keywords: resistive switching, memristors, nanostructures, photolithography, atomic layer deposition.

CERCS: P250 (Condensed matter: structure, thermal and mechanical properties, crystallography, phase equilibria), P260 (Condensed matter: electronic structure, electrical, magnetic and optical properties, superconductors, magnetic resonance, relaxation, spectroscopy) and T150 Material technology.

Sisukord

Lühendid ja tähised	5
1. Sissejuhatus	6
2. Kirjanduse ülevaade	7
2.1. Memristorstruktuurid	7
2.2. Mäluelementides kasutatavad elektroomaterjalid.....	9
2.3. Mäluelementide elektroomkonfiguratsioonid	12
3. Eksperimentaalne osa.....	13
3.1. Memristorstruktuuride valmistamine.....	13
3.1.1. Protsess Ru alumiste elektroomidega memristorstruktuuri valmistamiseks.....	13
3.1.2. Protsess parandatud adhesiooniga Ru alumiste elektroomidega memristorstruktuuri valmistamiseks	15
3.1.2.1 Osooniga ruteeniumi söövitamine.....	19
3.1.3. Protsess Au alumiste elektroomidega memristorstruktuuri valmistamiseks.....	20
3.2. Dielektrikikihi sadestamine, kasutades aatomkihtsadestuse meetodit.....	21
3.3. Elektrilised mõõtmised	23
4. Tulemused.....	24
4.1. Memristorstruktuuride karakteriseerimine.....	24
4.1.1. XRR ja GIXRD meetodite tulemused aatomkihtsadestatud HfO ₂ kile kohta.....	24
4.1.2. Elektroomide kvaliteet	26
4.2. Elektriliste mõõtmiste tulemused.....	29
Kokkuvõte.....	34
Summary	35
Allikad.....	36
Tänuavaldused	39
Lisad.....	40
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks.....	42

Lühendid ja tähised

ALD	aatomkihtsadestamine
EBE	elektronkiiraurustamine
EDX	energiadispersiivne röntgenspektroskoopia
GIXRD	libiseva kiire röntgendifraktsioon
MIM	metall-isolaator-metall
OM	optiline mikroskoopia
ReRAM	takistuslülituslik muutmälu
SEM	skaneeriv elektronmikroskoopia
XRF	röntgenfluorestsents
XRR	röntgenpeegeldumine

1. Sissejuhatus

Bakalaureusetöös valmistatavad memristorstruktuurid on pooljuht-mäluseadmed, mis salvestavad mäluolekuid sõltuvalt elektrootide vahelise dielektrikihhi takistusolekust. Inglise keeles on takistustel põhinevad mäluseadmed tuntud kui ReRAM (ka RRAM) (ingl *resistive random access memory*). Kuigi selle tehnoloogia uurimist alustati juba 1960ndatel [1] on materjalide takistustlülituslikule käitumisele taas tähelepanu hakatud pöörama kuna pikemas perspektiivis pakub ReRAM paljutõotavat alternatiivi teistele mäluseadmetele oma väikese energiatarbe, kiibi mõõtmete ja paremate lugemis- ja kirjutamiskiiruste poolest.

Aktuaalsust lisab veel tänapäeval kiiresti arenev tehisintellekti valdkond, kus on vajadus nanomõõtmistes mäluseadmetele, mis jäljendavad samaaegselt bioloogilisi neuroneid ja sünapse. Tehis-sünapside arendamine on suuresti kiirenenud just tänu uurimis- ja arendustööle mäluseadiste valdkonnas. ReRAM tüüpi mäluseadmetes aset leidev takistustlülituslik nähtus sarnaneb sünapside käitumisele [2]. Memristorstruktuurid võivad antud valdkonna viia tasemele, kus suudetakse pooljuhtseadmetega pakkuda inimaju kognitiivseid funktsioone [3]. Antud töös uuriti, kuidas valmistada takistustlülitusel põhinevat ristviikmaatriks-seadet, kuna ristviikmaatriks võimaldab kahemõõtmeliste mäluseadmete tihedaimat mäluelementide ehk salvestuspunktide pakkimist. Alumise ja ülemise elektrooti valimisel saab adresseerida ristumispunkti ehk mäluseadet.

Takistustlülitus, ReRAM seadme omadusena, kirjeldab elektriliselt juhtiva filamendi teket ja katkemist elektrootide vahelises dielektrikihhis. Tänu sellele omadusele on võimalik eristada vähemalt kahte erinevat takistusolekut – kõrge ja madal, ehk binaarkoodis 1 ja 0. Mäluseadme eluiga sõltub lülituskordade arvust ehk kui mitu korda saame korrata lülitumist samadel tingimustel.

Töö eesmärgiks oli valmistada ja karakteriseerida ristviikudel baseeruvaid memristorstruktuure. Lisaks lahendada viikude delamineerumise ja adhesiooni probleem ning valmistamisprotsessi, ja elektrootide valikut, varieerides leida parima lülitusvõimekusega seade.

2. Kirjanduse ülevaade

2.1. Memristorstruktuurid

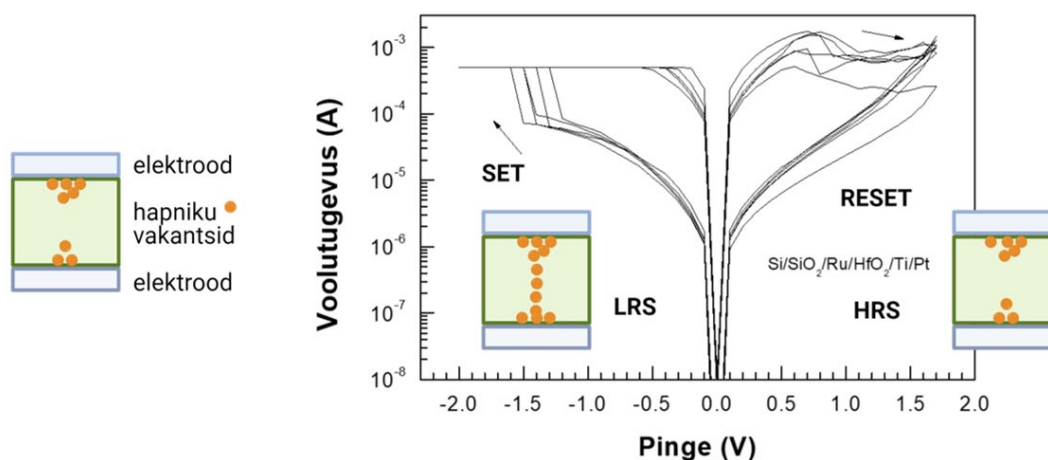
Memristorid (ingl *memory resistors*) on seadmed, mille takistus sõltub seadet varasemalt läbinud elektrivoolust. Kui memristori pinge ja vool on määratud saab kontrollida seadme takistust korratavalt nõnda, et takistuse muutus säilib ka elektrivälja eemaldamisel. [4]

Memristorid, tuntud kui ka MIM (ingl *metal-insulator-metal*) struktuurid, koosnevad tavapäraselt kahest elektroodist ning nendevahelisest isolaatormaterjalist. Memristoriks klassifitseeritakse seadmeid, mis võimaldavad vähemalt kahte eristatavat takistuse olekut – kõrge takistuslik olek (ingl *high resistance state*, HRS) ja madal takistuslik olek (ingl *low resistive state*, LRS) [5] (vt. Joonis 1).

Üleminekut kõrge takistusega olekust madala takistusega olekusse nimetatakse SET protsessiks (“seadistuspinge”) ja üleminekut madala takistusega olekust kõrge takistusega olekusse RESET protsessiks (“lähtestuspinge”).

SET ja RESET protsessid muudavad HRS ja LRS olekuid ühest teise. Olek tuvastatakse ja loetakse välja lugemispingega (READ operatsiooniga). See tähendab, et mõõdetakse väikese pingega (nt 0,2 V) voolu ja sellest suhtest arvutatakse takistus. Suure takistusega olekut tuvastame binaarkoodis kui 0 ja väikese takistusega olekut kui 1.

SET ja RESET võivad toimuda samal pingepolaarsusel (unipolaarne takistuslülitus) ning erinevatel polaarsustel (bipolaarne takistuslülitus). Antud töös keskenduti bipolaarsele lülitumisele.



Joonis 1. Volt-amper karakteristika graafik bipolaarsest takistuslülitusest, SET ja RESET protsessid kirjeldatud hapnikuvakantside migratsiooniga. Joonis inspireeritud [6] graafilisest sissejuhatusest.

Memristorstruktuure on mitmeid, nt ReRAM [5], MRAM (ingl *magnetoresistive random access memory*) [7] and FRAM (ingl *ferroelectric random access memory*) [8].

ReRAM omab võrreldes teiste memristorstruktuuridega madalamat opereerimispinget, stabiilsemat ja korratavamata lülitust koos kiirema kirjutamis- ning lugemiskiirusega [9].

Nõudlust pakub ReRAM-idele tänapäeval kiiresti arenev tehisintellekti valdkond, mille tõttu vajadus nano-suurustele neuromorfsetele mäluseadmetele suureneb. Neuromorfset andmetöötlussüsteemid sobivad tehisintellekti valdkonda, kuna nad on kiiremad ning energiatõhusamad, pakkudes paremat alternatiivi John von Neumanni protsessori arhitektuurile. Neuromorfsete mälusüsteemide olulisim omadus on võimekus jäljendada bioloogilisi süsteeme riistvara tasemel. [2]

Von Neumanni paradigma seisneb selles, et praegune arhitektuur, kus mälu ja protsessor on eraldiseisvad üksused, limiteerib süsteemide arvutuslikku võimekust. Sellele lahenduseks on viia arvutuslik võimekus mälu sisse. [10] Neuromorfsetes mäluseadmetes on hea arvutuslik võimekus ning uut tiigrühpet selles valdkonnas on kiirendanud memristorstruktuurseadmed, mille takistuslülituslik omadus sarnaneb sünapside käitumisele närvivõrkudes [2].

Memristorstruktuurid töötavad takistuslülitusmehhanismidel, mille tagajärjel tekib dielektrikkihis juhtiv filament.

Takistuse muutusel põhinevad lülitusmehhanismid [11]:

1. Elektrokeemiline metalliseerimine (ingl *electrochemical metallization*, ECM).
2. Valentsimuutus mehhanism (ingl *valence change mechanism*, VCM)
3. Termokeemiline mehhanism (ingl *thermochemical mechanism*, TCM)

Defektid, mille tõttu filament formeerub, võivad tekkida nii dielektrikkihi sisemusest, kuid on ka võimalik nende välimine sisseviimine.

Välimiselt tekkivate defektide näide on metalli ioonid, mis muutuvad elektrolüütideks elektrilise pingel, nt CBRAM (ingl *conductive bridge random access memory*) ja ECM tüüpi mäluelementides [12]. Mäluelemendi konfiguratsioonis, kus pealmiseks elektroodiks on aktiivsem metall, nt Ag, ja alumiseks elektroodiks on inertsem metall, nt Pt, toimub seadme pealmist elektroodi positiivselt pingestades Ag oksüdeerimine ($\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$) ja alumise

elektroodi juures Ag^+ katioonide redutseerimine ($\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$). Sellise protsessi tagajärjel tekib elektrodide vahel nõ juhtiv sild ning ReRAM läheb madaltakistuslikku olekusse. [13]

ECM puhul on tüüpiliseks bipolaarne takistuslülitus.

Seesmiselt tekkivad defektid on hapniku vakantsid dielektrikutest oksiidikihtides, selliste ReRAM-ide spetsiifilisem nimetus on OxRAM (ingl *oxide-based random access memory*). [12]

Valentsmuutusmehhanism põhineb hapniku anioonide migratsioonil [11], ning selle mehhanismi näiteks on OxRAM.

OxRAM tüüpi mälulement lülitub tänu hapniku asümmeetrilisele osakaalule elemendi dielektrikkihis ning tekib kaks kihti, millel on erinev keemiline potentsiaal hapnikku siduda. Lülituse SET protsessil surutakse vakantside tekke tõttu sama hulk vabu hapnikuaatomeid võreasendist välja anoodi poole vahetuskihti (ingl *oxygen exchange layer*, OEL) [12]. Lülituse RESET protsessil liiguvad hapnikuaatomid vahetuskihist dielektrikkihti tagasi, et kombineeruda vabade hapniku vakantsidega või oksüdeerida juhtiva filamendi metallilised sidemed, lülitades seadme HRS olekusse [14].

VCM puhul on tüüpiliseks bipolaarne takistuslülitus.

Lisaks lülituvad osad ReRAM seadmed termokeemilise mehhanismi (TCM) abil. TCM seisneb temperatuuri tõusust tekitatud faasimuutusest oksiidikihis, kui sellest vool läbi lastakse. Selle meetoodika peamiseks probleemiks on positsioonselektiivsete voolude tekitamine seadmesse.

TCM puhul on tüüpiliseks unipolaarne takistuslülitus. Lokaalselt temperatuuri tõstes (Joule kuumutamine) liiguvad alumisest elektroodist augud oksiidikihti, seejärel toimub metalloksiidkihis (nt NiO) metallfilamendi nukleatsioon ning kasv kuni teise elektroodini. Tüüpiliselt sellist lülitusmehhanismi kasutavad ReRAM seadmed omavad keerukamaid struktuure (nt püramiid struktuurid), et elektrilist välja ja filamendi kasvu paremini kontrollida. [15]

2.2. Mälulementides kasutatavad elektroodmaterjalid

Mälulementides kasutatavad elektroodmaterjalid omavad olulist rolli lülitusakna ehk HRS/LRS takistuste suhte suuruses ning ka elemendi vastupidavuse omaduste määramisel.

Elektroodiks kasutatava materjali omadused määravad lülituse polaarsuse, hapnikuvakantside difusiooni materjalis ning kriitiline on ka kahe elektroodi omavaheline aktiivsuste erinevus.

Mäluelementides kasutatavad tüüpilised elektroodmaterjalid on järgmised: Pt, Ag, Au, Ir, Cu, Co, Ru, Ni, Ti, Zr, Hf, Ta, TiN, Al, La, W, süsiniknanotorud ja grafeen. [12]

Elektroodmaterjalid jaotatakse tavapäraselt kolme gruppi [12]:

1. Väärismetallid: Pt, Au, Ru, Ir.
2. Aktiivsed metallid, mida kasutatakse OxRAM-ide puhul: Ti, Zr, Hf, Ta, Al, Ni.
3. Aktiivsed metallid, mida kasutatakse CBRAM-ide puhul: Cu, Ag, Co.

Väärismetallid, erinevalt aktiivsetest metallidest, mida kasutatakse OxRAM-ide puhul, ei reageeri hapnikuga ning pakuvad stabiilsemat lülitust.

Aktiivsete elektroodidega OxRAM-ides tekivad dielektrikkihti (nt HfO_2), kus lülitus toimub, hapniku vakantsid. Aktiivsed metallid, nagu Ti, käituvad elektroodmaterjalis termodünaamilise keemilise potentsiaali tõttu kui hapniku liigutajad, tekitades elektroodi ja dielektrikkihi vahele hapniku vahetuskihi. [16]

Regulaarseks lülituseks on vaja õigel määral defekte/asümmeetriat struktuuris. Liiga paljude defektide korral on näha, et elektriliste mõõtmiste ajal hakkavad struktuurid lekkima ehk toimuvad kontrollimatud läbilöögid. Defektivabade dielektrikkihtide puhul läbilööki materjalis ei teki.

Erinevad asümmeetrilised mäluelementide struktuurid võivad olla näiteks stöhhiomeetriline oksiid koos aktiivse metallelektroodiga ($\text{HfO}_2 + \text{Ti}$) või binaarne oksiid väärismetall elektroodiga ($\text{TiO}_x + \text{Pt}$) [12].

Antud bakalaureusetöö keskendub elektroodmaterjalidele nagu ruteenium (Ru), plaatina (Pt), kuld (Au) ning titaan (Ti). Metallid Ti käsitleme kui pealmise elektroodi vaheelektroodina aatomkihtsadestatud kile peal, ja ka kui adhesiooni parandajana metallelektroodi ja aluse vahel. Metallid Ru ja Au on antud töös valitud ReRAM struktuuride alumisteks elektroodideks, Ti/Pt aga pealmiseks elektroodiks.

Dielektrikkihiks antud bakalaureusetöös valiti HfO_2 , kuna takistuslülitusnähtust antud materjalis on põhjalikult uuritud ka varasemates teadustöodes [17] [18]. See pakkus võimalust keskenduda ristviikmaatriks-elektroodide ja seadme valmistamisele.

Metallid Au, Ru ja Pt pole nii aktiivsed ning vajavad suuremat energiat hapniku redutseerimisreaktsiooni jaoks [12]. Sellepärast on ka nende tekitatav mäluseadme lülitus stabiilsem.

Ru on hea elektrootmetall, kuna sellel on kõrge väljumistöö, seetõttu kasutatakse seda mäludes kitsa keelutsooni ja kõrge dielektrilise läbitavusega oksiidide puhul nagu perovskiidid või TiO_2 [19].

Eelnevalt tehtud teadustöö [20] on näidanud, et kasutades Ru-d elektrootmaterjalina opereerivad mäluseadmed palju madalamatel pingetel ning töötavad ka õhukeste (4 nm) dielektrikkiledega.

Näiteks kasutatakse mäluseadmetes elektrootdina lisaks Ru-le ka tema juhtivat oksiidi, RuO_2 -te, seda sellepärast, et toetada hapnikuvakantside teket. Kuid mäluseadmete puhul, kus dielektrikkihiks on HfO_2 või väikese TiO_2 sisaldusega HfO struktuur, ei sõltu lülitus sellest, kas see on kasvatatud Si, Ru või RuO_2 pinnale. Isegi kui TiO_2 sisaldus on kiledes suur, on Ru ja RuO_2 pindadele kasvatatud kiled sarnase faasikoostisega. Suure TiO_2 sisaldusega kilede struktuur on Ru ja RuO_2 pindadel erinev juhul, kui hapniku lähteaineks on O_3 asemel H_2O . Väikese TiO_2 sisalduse juures, kus ka Si-le kasvab monokliinne faas, ei ole vaja Ru-d enne kasvatamist oksüdeerida ning elektrootdiks sobib Ru. [21]

Samuti on Ru elektrootdi viigud juhtivamad kui RuO_2 viigud, mis on mäluelemendi mõttes parem.

Pt on hea elektrootmetall, kuna see on inertne ning vajab lülitumiseks madalamaid kriitilisi pingeid kui Ru. Pt baasil ReRAM seadmed omavad unipolaarseid ja bipolaarseid lülitusi, millel on suur töökindlus ja vastupidavus.

Au on hea elektrootmetall, kuigi see on väärismetall, siis selle käitumine dielektrikkihiga, nt HfO_2 , panustab OxRAM tüüpi mäluelemendi lülitusmehhanismile. Hapniku lahustuvus Au-s on 0% [22], oksiid ei moodustu, vaid kuhjub Au ja HfO_2 vahelises pinnakihis. Kui pinge seadmelt maha võetakse, siis difundeerub O_2 tagasi HfO_2 kihti, kuhu filamenti formeerumisel jäid hapnikuvakantsid. Negatiivseks küljeks on Au-põhistel seadmetel suurem vajaminev SET pinge. [23]

Lisaks sobivale elektrootmaterjalile valikule tuleks enamasti parendada ka nende adhesiooni alusega (enamasti Si/ SiO_2 -ga). Selle jaoks aurustatakse juurde Ti nakkekiht (< 10 nm). Ti on hapniku suhtes afiinsem kui väärismetallid, nt Ag, seega on sellel parem adhesioon SiO_2 -ga kui väärismetallidel, mis ei suuda moodustada oksiidset vahesidet [24].

Teiseks on hea lisada Ti vahekiht elektroodi ja dielektrikihi vahele, et lülituse stabiilsust parandada. Tegemist on aktiivse metalliga, mis oksüdeerub kergesti ning tänu sellele panustavad Ti ja TiO₂ hapniku vakantside tekkeprotsessi. [25]

2.3. Mäluelementide elektroodkonfiguratsioonid

Levinumad ReRAM elektroodkonfiguratsioonid on punktmaatriks (sobilik struktuuris olevate materjalide uurimiseks ja testimiseks) ja ristviikmaatriks (keerukas tehniline seade sobides reaalsseteks rakendusteks).

Elektroodide ristviikmaatriksi konfiguratsioon on optimeerituim struktuurivalik seadme mäluüheduse mõttes. Iga ristuva ülemise ja alumise elektroodi paar on omaette seade, suutes salvestada kas 1 või 0. Töötavaid ristviikmaatriksstruktuure on kajastatud ka Nature artiklis [26] (64 × 64 maatriks), millel on näidatud madalatel pingetel stabiilseid lülitusi.

Ristviikmaatriksid on neuromorfsete mälumaterjalide alus, seda näitab ka TaO_{2-x} baasil 128 × 64 ristviikmaatriksi struktuur. Tegemist on üldjoones positiivsete näitajatega toimivate struktuuridega, kuid lahendada jäävad veel probleemid nagu lekked ja nn hiilivad voolud (ingl *sneak currents*). [27] Mäluüheduse suurendamise üks eesmärkidest on kasutada ReRAM seadmeid neuromorfsetes mäludes jäljendamaks närvivõrkude sünapse. Neuromorfsete kiipide tegemiseks on kasulik kasutada ristviikmaatriksi konfiguratsiooni, kuna suurte närvivõrkude mudelid vajavad palju mälumahtu.

Praegu puudub arusaam, kuidas materjalide ja seadmete vooluringide probleemid on seotud memristori massiivi arvutusvõimega. See takistab keerukate arhitektuuride simuleerimist ja arendamist, kui kasutatakse ristviikmaatriksi konfiguratsioone reaalses arvutusrakendustes. [27]

Ristviikmaatriksi konfiguratsioon annab ka võimaluse luua selektiivseid mäluseadmeid [28]. Sellised seadmed omavad elektroodide vahel mitut dielektrikihti, mille vahel on neid eraldavad kihid. Tänu kihilisele struktuurile saab tekitada elektroodide vahele mitu takistusolekut ning selle võrra salvestada rohkem mälu ühe raku kohta.

3. Eksperimentaalne osa

3.1. Memristorstruktuuride valmistamine

Memristorstruktuuride valmistamine hõlmas eri etappe: aluste puhastus, fotolitograafia, magnetrontolmustamine, elektronkiiraurustamine (EBE), aatomkihtsadestamine (ALD), plasmatöötlus ja osooniga söövitamine [29].

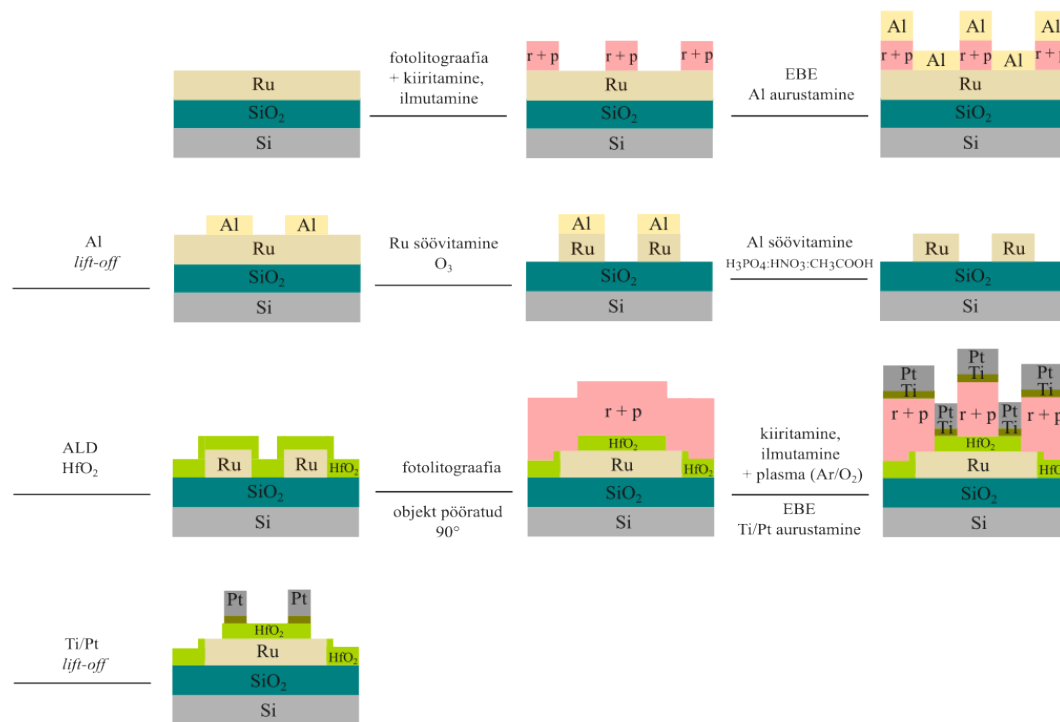
Esmalt lõhestati Si tükid teemantskraiberijaga ja viidi läbi objektide puhastus: füüsiline (atsetoon+läätsapaber) ja keemiline puhastamine (piraajapuhastus, SCA-1 ja SCA-2, HF (SiO₂ eemaldamiseks) [30]).

Bakalaureusetöö käigus kujunes välja kolm erinevat protsessi memristorstruktuuride valmistamiseks.

1. Protsess Ru (alumine) - Pt (ülemine) elektroodidega memristorstruktuuri valmistamiseks;
2. protsess parandatud adhesiooniga Ru (alumine) - Pt (ülemine) elektroodidega memristorstruktuuri valmistamiseks;
3. protsess Au (alumine) ja Pt (ülemine) elektroodidega memristorstruktuuri valmistamiseks.

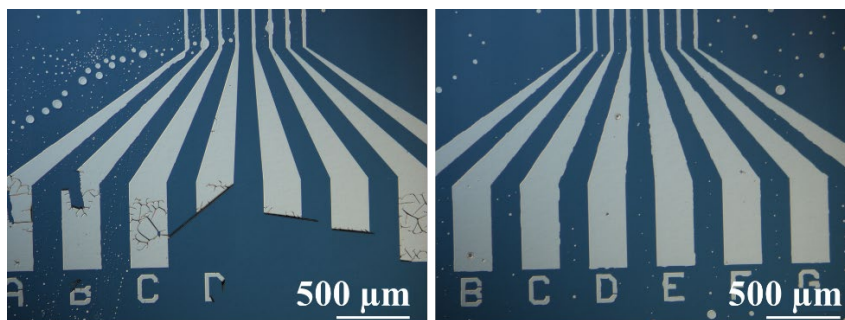
3.1.1. Protsess Ru alumiste elektroodidega memristorstruktuuri valmistamiseks

Alumiseks elektroodmaterjaliks valiti Ru ning pealmiseks Ti/Pt, Ti aurustati Pt alla ülemiste elektroodide parema nakkuvuse eesmärgil ning samuti käitub Pt all olev Ti vaheelektroodina panustades lülitusse. Struktuuri detailset valmistamise protsessi kõigi etappidega on näha Jooniselt 2.



Joonis 2. Protsess Ru elektroodidega memristorstruktuuri tegemiseks

Antud protsessiga valmistatud elektrilistesse mõõtmistesse jõudnud memristorstruktuuride elektroodid koorusid (vt. Joonis 3) ning kuigi elektrilisi mõõtmisi oli võimalik objektidele teha, otsustati antud elektroodidega kvaliteetsema memristorstruktuuri jaoks luua teine valmistamisprotsess, kus Ru elektroodide adhesioon pinnaga oleks parem. Pikemalt seletatakse kogu memristorstruktuuride valmistamise protsessi lahti järgmises peatükis.



Joonis 3. OM pildid pärast osoonitöötlust ja Al söövitamise protsessi hapete segus, Ru elektroodide adhesioon alumise pinnaga on halb, osadel elektroodidel esineb delamineerumine.

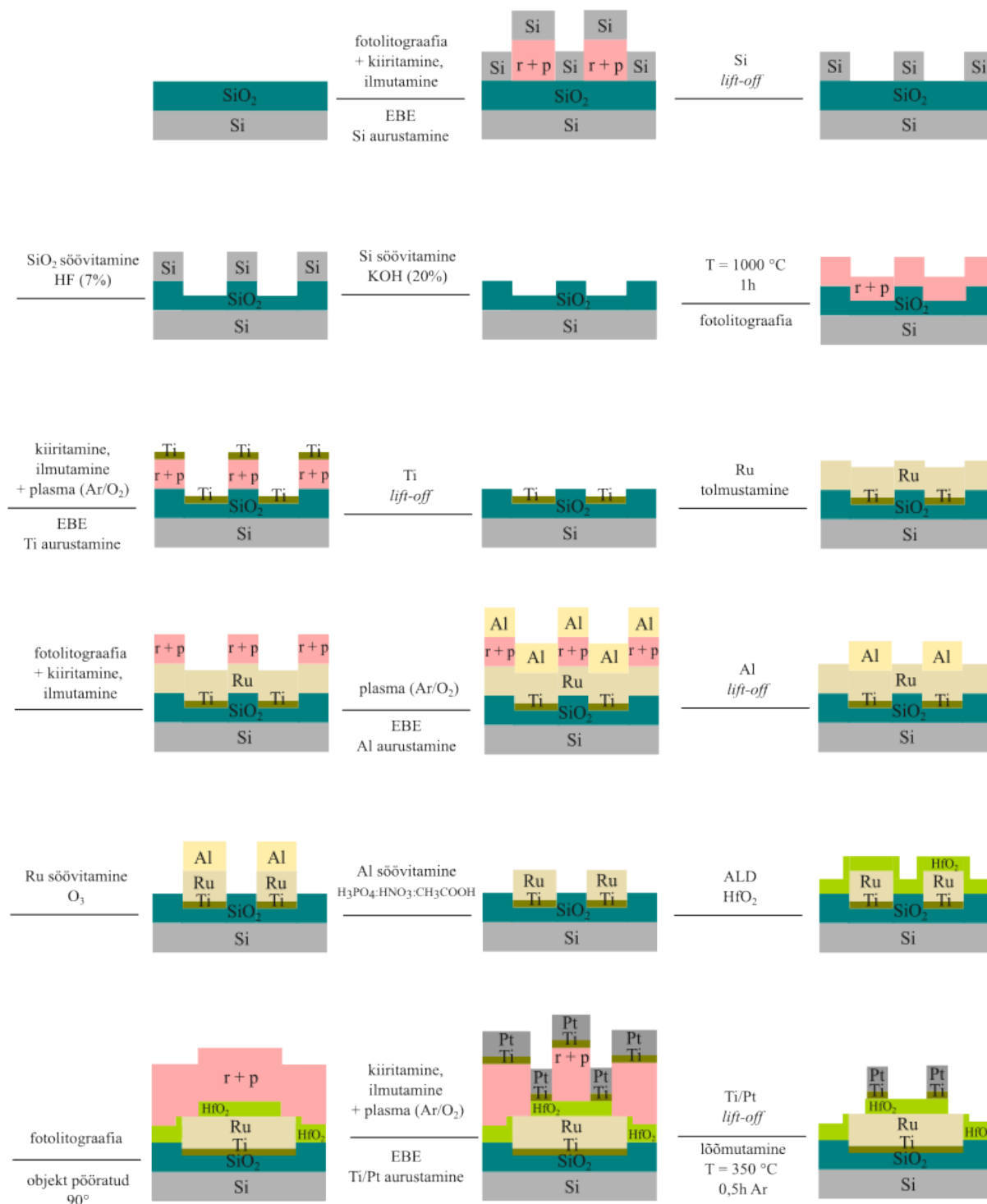
3.1.2. Protsess parandatud adhesiooniga Ru alumiste elektrootidega memristorstruktuuri valmistamiseks

Selleks, et Ru elektrootide adhesioon pinnaga oleks parem, aurustati Ru elektrootide alla samuti Ti. Kuna Ru elektrootide tegemiseks kasutati O₃ kuivsöövitamise-metoodikat (ingl *dry-etching*) [29], tuli Ti aurustamiseks luua mitme-etapiline süvendite tegemise protsess (vt. Joonis 3). Eksperimendid näitasid, et struktuuri Si/SiO₂/Ti/Ru söövitamisel tekkis Ti-Ru faas (kui Ti oli üle kogu pinna Ru all), mis SiO₂ pealt O₃-ga ära ei söövitanud ning lühistas naaberelektrootid. Seega, Ru adhesiooni parendamiseks, tuli Ti aurustada tulevase Ru elektrooti alla, mitte üle kogu Si/SiO₂ pinna. Protsessi kirjeldab Joonis 4.

Kuna Ru sulamis- ja keemistemperatuur on kõrged, Ru tolmustatakse, mitte ei aurustata nagu teisi elektrootmetalle [31]. See loob eelduse, et Ru alumisi elektroode ei saa valmistada *lift-off* meetodil*, kuna füüsika instituudi kiletehnoloogia labori magnetrontolmustamise seade katab tolmustamise käigus ka kiiritatud ja ilmutatud fotoresisti seinad (töövaakum 3×10^{-3} mbar Ar keskkonnas pole piisavalt hea) ja *lift-off* ei õnnestu.

* Pärast fotoresisti ilmutamist tehtav *lift-off* protsess kujutab endas atsetoonis resisti ning selle peal oleva üleliigse materjali (näiteks metalli) eemaldamist.

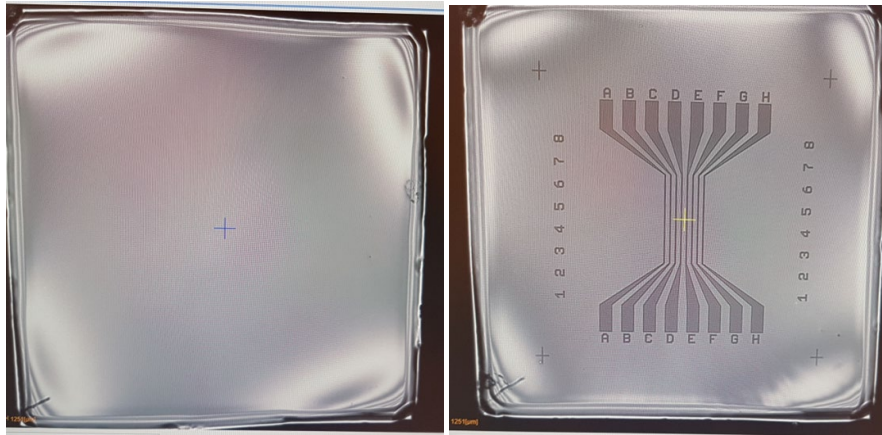
Järgnevates etappides on sees nii objekte, kus SiO₂ tehti puhastatud Si pinnale termiliselt ahjus lõõmutamise teel (1000 °C, 3 h) kui ka kommertsiaalseid, mille peal oli 100 nm või 300 nm paksusega SiO₂ kiht. Lõõmutatud SiO₂ paksus, 132 nm, tehti kindlaks ellipsomeetriaga.



Joonis 4. Protsess Ru elektroodidega objekti tegemiseks, Ru adhesiooni parandamise eesmärgil.

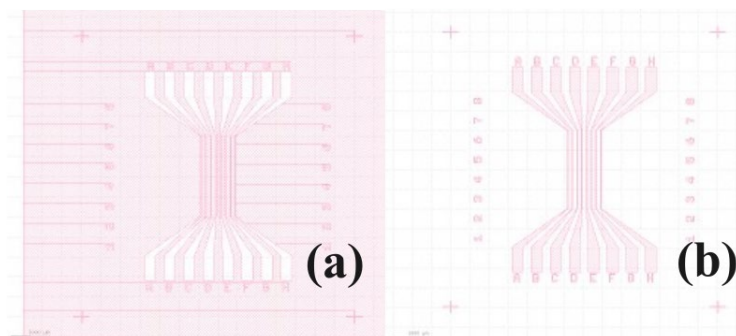
Tartu Ülikooli füüsika instituudis asub puhusruum puhtusastmega ISO5, puhusruumi tasemed võivad varieeruda ISO9 kuni ISO1 (suurim puhtus). ISO on lühendiks ingliskeelsele väljendile *International Standards Organization* [32]. ISO5 tähendab, et ruumis on 3520 osakest m³ kohta, mis on suuremad kui 0,5 µm.

Selles asuva maskivaba fotolitograafia seadmega μ MLA (Heidelberg Instruments) kiiritati fotoresistiga kaetud objektile elektroodide ristviikmaatriksi struktuur (vt. Joonis 5).



Joonis 5. Fotoresistiga kaetud Si/SiO₂ alus (vasakul). Sama alus peale kiiritamist ja ilmutamist (paremal). Resisti paksus $\sim 2 \mu\text{m}$.

Maskivaba fotolitograafia on protsess, kus kujutis kantakse alusmaterjali pinnale kasutades ultraviolettkiirgust (lainepikkus 390 nm) ja füüsilise maski asemel digitaalset kujutist (disaini). Objektile kantakse valgustundlik kemikaal ehk fotoresist ning seejärel kiiritatakse UV valgusega. Kujutise ilmutamisel lahustub kiiritatud fotoresist. Antud töös kasutati positiivset fotoresisti AR-P 3510T ning nii invertteeritud (pööratud) kui ka invertteerimata (pööramata) digitaalset maski (vt. Joonis 6).



Joonis 6. Invertteeritud digitaalne alumiste elektroodide mask (a), mitteinvertteeritud digitaalne mask (b).

Esimese etapina selles protsessis kasutati maskivaba litograafias invertteeritud digitaalset maski, mis täidab sama põhimõtet soovitud struktuuri saamisel kui negatiivse fotoresisti kasutamine. Seejärel promootor koos positiivse fotoresistiga kanti objekti pinnale vurrkatturiga (4000 RPM 60 s, promootori paksus 30–40 nm, fotoresisti paksus $2 \mu\text{m}$), kuumutati $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 60

s, kiiritati ja seejärel ilmutati. Promootor lisati resisti alla adhesiooni parandamise eesmärgil. Joonisel 3 on märgitud promootor ja resist lühendiga r + p.

Järgnes 30 nm Si aurustamine, kasutades EBE. Profilomeetri järgi oli aurustatud Si paksus 40 – 50 nm.

Peale Si *lift-off* protsessi söövitati järgmisena 50 nm sügavused süvendid SiO₂ sisse, kasutades HF (7%) lahust ning selleks kuluv aeg oli 70s. Profilomeetri järgi mõõdetud EBE aurustatud Si paksus ja söövitatud SiO₂ olid kokku vahemikus 80 – 90 nm. Ning pärast süvendite tegemist SiO₂ sisse, kaitsev Si kiht söövitati KOH (20%) lahuses. Selleks kuluv aeg oli 16 min. Profilomeetri järgi oli SiO₂ süvendite sügavus 30 – 40 nm.

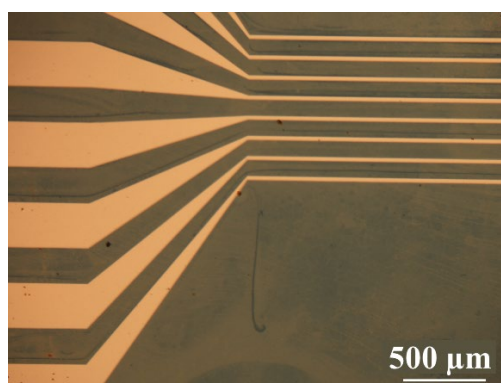
Järgnevas etapis struktuurid lõõmutati 1000 °C 1h läbi, et Si jäägid oksüdeerida.

Eelnevalt tehtud protsessid on vajalikud Ru elektrodide adhesiooni parandamiseks. Samuti sai objekt plasmatöötlust (Ar/O₂, 50:50), et promootori jäägid SiO₂ pealt eemaldada. Seejärel aurustati EBEGA SiO₂ süvenditesse Ti nakkekiht. Enne Ti aurustamist ja Ru tolmustamist kasutati fotolitograafias mitteinverteeritud elektrodide struktuurmaski (disaini).

Magnetrontolmustamisega kaeti kogu SiO₂ pind, mille süvendites oli Ti nakkekiht, ühtlase 50 nm paksuse Ru-ga.

Selleks, et valmistada Ru elektrodviigud, varjestati osa Ru pinnast kaitsva 50 nm paksuse Al-ga, mis tehti EBEGA. Varjestamata Ru söövitati seejärel O₃-ga. Pärast O₃ söövitamise protsessi eemaldati Al hapete segus H₃PO₄:HNO₃:CH₃COOH (70:3:3:24), HNO₃ oksüdeerib Al, seejärel H₃PO₄ söövitab Al₂O₃ ning CH₃COOH on segus märgamiseks.

Parandatud protsessis peale osoonitöötlust saavutatud elektrodide pind (vt. Joonis 7).



Joonis 7. OM pilt pärast osoonitöötlust ja Al söövitamise protsessi, Ru elektrodide adhesioon alumise pinnaga on hea ning koorumise märke ei ole.

Pealmised elektroodid tehti aatomkihtsadestatud HfO₂ kile peale kasutades maskivaba fotolitograafiat ja elektronkiiraurustamise meetodit. Pealmiseks elektroodiks Ru alumise elektroodiga objektile oli Pt. Seadme struktuur oli järgmine: Si/SiO₂Ti/Ru/HfO₂/Ti/Pt. Viimaks kuumutati objekt 350 °C juures Ar keskkonnas 0,5 h. Elektrilisi mõõtmisi tehti ka kuumutamata objektile, kuid järelkuumutatud struktuur pakkus paremaid lülitusi (see oli stabiilsem, ning ka kestvus oli parem).

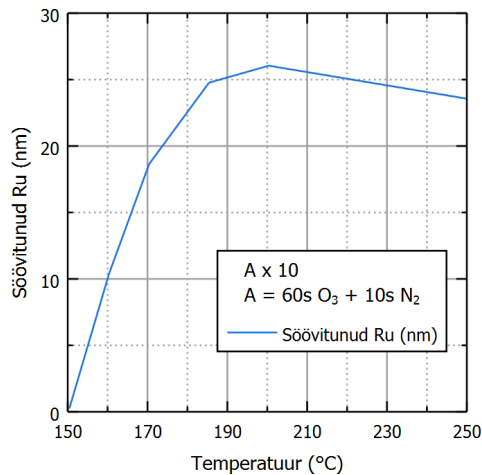
3.1.2.1 Osooniga ruteeniumi söövitamine

Kuivsöövitus (ing k. *dry-etching*) on elektroodide tegemise osas parem kui märg-keemiline protsess, kuna viimane ronib struktuuride alla ning protsess ega elektroodide kuju ei ole niivõrd kontrollitav.

Referentsartiklis [29], mille protsessi läbiviimisel aluseks võtsime, kirjeldati kahte peamist söövitusprotsessi mehhanismi.

Kui O₃ molekul läheneb pinnale, võib moodustuda toksiline, kuid lenduv RuO₄ või mittelenduv RuO₂. Protsess on kiirem, kui moodustub koheselt lenduv RuO₄, tekkiv RuO₂ pärssib söövituskiirust. [29]

Artikli järgi [29] toimus kiireim söövitusprotsess temperatuuril 150 °C. Ka meie katsete järgi joonistus välja, et kõrgematel temperatuuridel soodustus RuO₂ teke, mis pärssis Ru söövitusprotsessi. Eksperimentaalsete andmete järgi oli füüsika instituudi kiletehnoloogia labori reaktorit kasutades maksimaalseks söövitusefektiivsuseks temperatuur 200 °C (vt. Joonis 8). Ru kile, paksusega 50 nm, söövitus 20 tsükliga, kus konstantset O₃ voogu lasti objekti pinnale 60 s, millele järgnes 10 s N₂ pulss. Osooni kontsentratsioon reaktorikambris oli 253 g/m³.



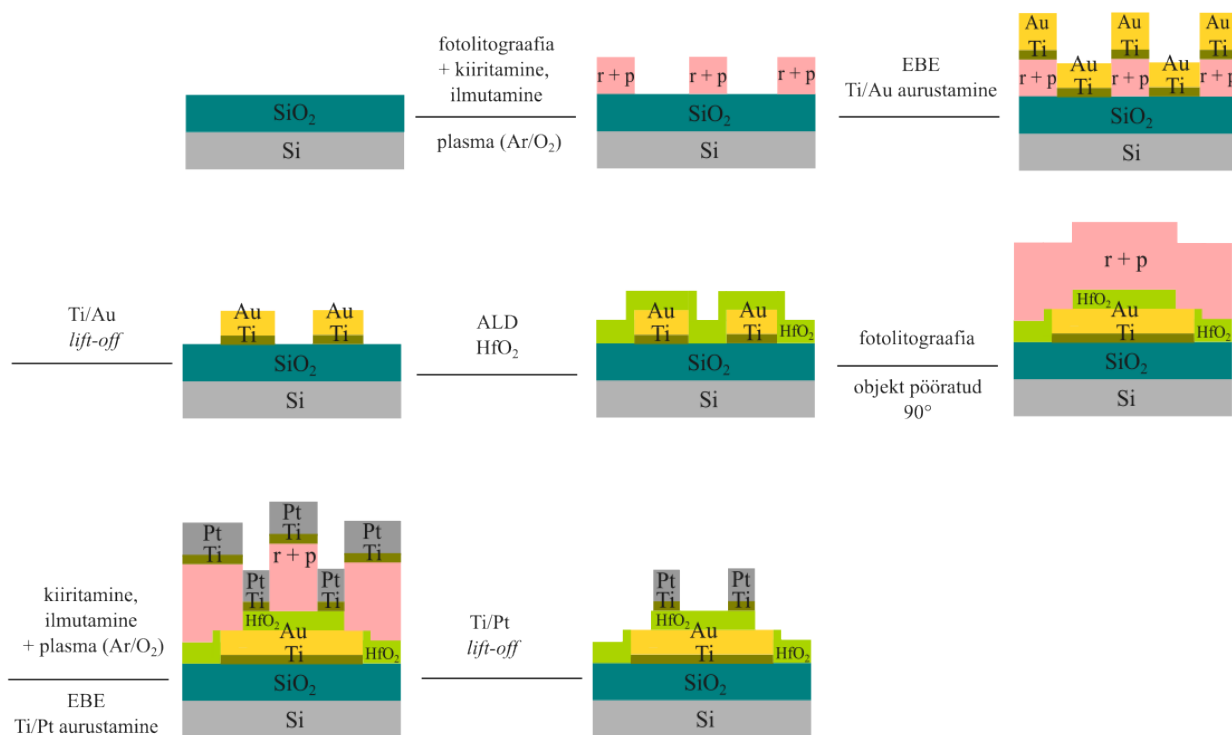
Joonis 8. Ruteeniumi söövitamiskiiruse sõltuvus temperatuurist.

Söövitamise järgselt objektide relatiivsed paksused määrati röntgenfluorestsents spektromeetria meetodil (XRF).

Selleks, et söövitada Ru sisse rajad, oli osa pinnast kaetud Al kaitsekihiga. Peale osoonitöötlust tehti struktuurile Si/SiO₂/Ti/Ru/Al ka SEM-EDX näitamaks, et elektroodi viikude vahel Ru puudub (vt. Joonis 14). Ru elektroodid olid profilomeetri järgi kõrgusega 25 nm (ülejäanu oli süvendis). Lisaks tehti viikudele elektrilised mõõtmised kontrollimaks radadevahelist takistust.

3.1.3. Protsess Au alumiste elektroodidega memristorstruktuuri valmistamiseks

Antud protsess vajab vähem etappe kui Ru elektroodidega struktuuride tegemine, kuna Au saab aurustada, kasutades EBE ning puudub osooni söövitamise protsess alumise elektroodi kuju saamiseks. Protsessi kirjeldab Joonis 9.



Joonis 9. Protsess memristorstruktuuri Si/SiO₂/Ti/Au/HfO₂/Ti/Pt tegemiseks.

3.2. Dielektrikihi sadestamine, kasutades aatomkihtsadestuse meetodit

Aatomkihtsadestamine on õhukeste ja ühtlaste kilede valmistamise protsess, kus sadestamine aluse pinnale toimub aatomkihthaaval. Tegemist on ennastpiirava protsessiga ning kilet tekitab reaktsioon leiab aset kahe lähteaine kokkupuutel. Aatomkihtsadestamine võimaldab soovitud kile paksuse, kvaliteedi ja stöhhiomeetria täpset kontrolli [33].

Bakalaureusetöös käsitletakse HfO₂-kilede sadestamist aatomkihtsadestamise meetodil. ReRAM seadmetes on HfO₂ tuntud kui hea dielektrikust oksiidikiht, võimaldades hapniku vakantside koondumist [23], olles aktiivsete elektroodide vahel hapniku reservuaariks SET ja RESET protsesside käigus [14].

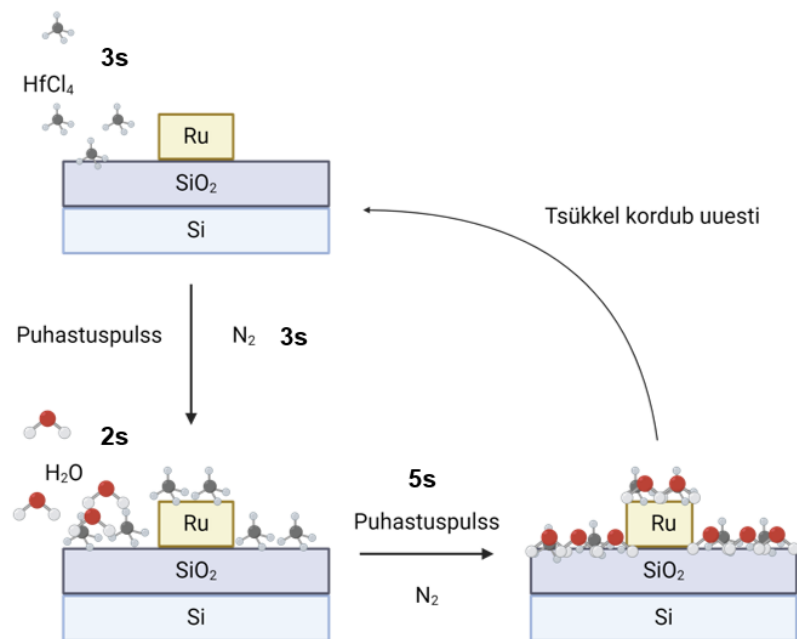
Bakalaureusetöös kasutati HfO₂ sadestamisel kahte eri meetodit ja reaktorit. Lisaks HfCl₄ ja H₂O protsessile tehti ka TEMAHf ehk Hf[N(CH₃)(C₂H₅)₄] ja O₂-plasmagaasi lähteaine baasil sadestamist. HfCl₄ protsessi negatiivseks küljeks on objekti sisse jäävad Cl jäägid (0,095 ± 0,012 at. % [34]), TEMAHf puhul C ja N (0,3–0,6 at.-%, 0,1–0,2 at.-% [35]).

ReRAM seadmete puhul on aatomkihtsadestatud kile valik ning sadestuskvaliteet olulised lülitusvõimekust määravad tegurid. Sadestusest oksiidikihti jäävad jäägid, nt Cl jäägid HfCl₄ lähteaine puhul, võivad takistada filamendi teket. Seega on oluline tagada hea

sadestuskvaliteet, leides proovisadestuste käigus parimad temperatuuri ja lähteainete ning puhastuspulsside pikkuste parameetrid.

Protsessi käiku selgitab Joonis 10, sadestamisel kasutatud pulsipikkused esimeses reaktoris: HfCl_4 (3 s), N_2 puhastuspulss (3 s), H_2O (2 s), N_2 puhastuspulss (5 s). Seejärel kordub tsükkel uuesti.

Reaktoris kasutatava sadestuskambri temperatuur oli $295\text{ }^\circ\text{C}$ ning aurusti $163\text{ }^\circ\text{C}$, 8 nm HfO_2 kile saamiseks oli vaja teha 60 sadestustsükli.



Joonis 10. HfO_2 kile aatomkihtsadestamine memristorstruktuuri $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Ru}/\text{HfO}_2/\text{Ti}/\text{Pt}$ jaoks, lähteaineteks HfCl_4 ja H_2O .

Sadestamisel kasutatud pulsipikkused PICOsun reaktoris: TEMAHf (0,3 s), N_2 puhastuspulss (4 s), O_2 (15 s), N_2 puhastuspulss (4 s). Seejärel kordub tsükkel uuesti.

Plasmagaasi voog oli 380 scc/m (standard kuupsentimeetrit minutis) ning TEMAHf voog 120 scc/m. TEMAHf lähteaine temperatuur reaktoris oli $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Reaktoris kasutatavaks temperatuuriks oli $300\text{ }^\circ\text{C}$ ning 120 sadestustsükliga saadi 10,5 nm paksusega HfO_2 kile.

3.3. Elektrilised mõõtmised

Mäluseadmete töökindluse ja lülitusvõimekuse kaardistamiseks viidi läbi elektrilised mõõtmised. Objekti pingestades hakkavad oksiidikihis olevad hapnikuvakantsid koonduma, moodustades polükristallide piirpindadel defektide tunneli ehk juhtiva filamendi oksiidikihis. Valmistatud memristorstruktuuridele teostati voltamperomeetrilised mõõtmised. Mõõtmised viidi läbi füüsika instituudi sondijaamas seadmega Cascade Microtech EPS150TRIAX integreeritult toiteallikas-mõõteaparaadiga (source-meter) Keithley 2636A. Mõõtmised toimusid varjestatud valguseta kambris.

Mäluelemendi elektrodidega kontakti saamiseks kasutati nii volframsondi kui ka õrnemat kuldkarvasondi. Valitud alumiste ja ülemiste elektrodide viigud määrasid uuritava mäluelemendi.

SET protsessiks rakendati seadmele kasvavat pinget ning mõõdeti tekkivat voolu ja seda kuni lülituspinge väärtuseni. Kuigi objektile rakendati väikeseid pingeid, kasutati mõõtmistel voolupiirajat, et piirata seadme ohutuse mõttes sellest läbi minevat voolu. Kui läbilööök ei tekkinud suurendati pinget või voolupiiraja maksimaalse voolu väärtust.

Mõõtmisi teostati samadel tingimustel kõikidele memristorstruktuuridele ning jälgiti sarnaste lülituste korratavust. Struktuurile Si/SiO₂/Ti/Ru/HfO₂/Ti/Pt teostati lisaks vastupidavusmõõtmised, mis demonstreerisid seadme võimekust pidada vastu mitmeid takistuslülitustsükleid.

4. Tulemused

4.1. Memristorstruktuuride karakteriseerimine

Protsesside tulemusena valmisid järgnevad memristorstruktuurid:

1. Si/SiO₂/Ru/HfO₂/Ti/Pt
2. Si/ SiO₂/Ti/Ru/HfO₂/Ti/Pt
3. Si/ SiO₂/Ti/Au/HfO₂/Ti/Pt

Objektide karakteriseerimiseks valmistamisprotsessi vältel kasutati mitmeid erinevaid seadmeid ja meetodikaid.

Skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM) operaatoriteks olid nii Helle-Mai Piirsoo (PhD) kui ka Markus Kõiv.

Röntgenkiirpeegelduse (XRR) ja libiseva kiire röntgenpeegelduse analüsaatori (GIXRD) operaatoriks oli Hugo Mändar (PhD).

Elektriliste mõõtmiste Keithley 2636A operaator sondijaamas oli Toomas Daniel Viskus (MSc).

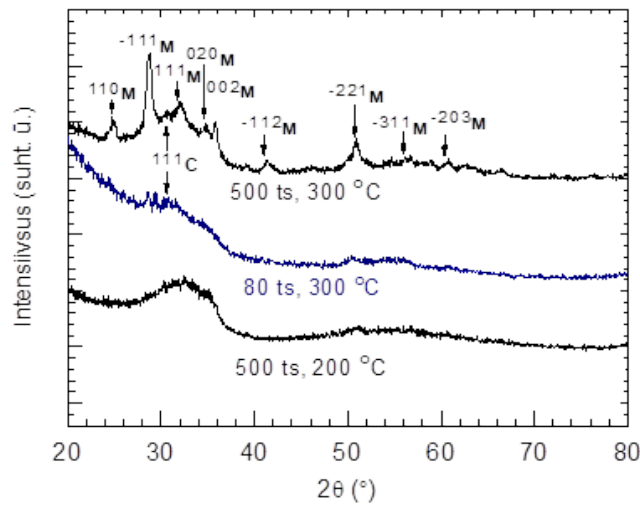
4.1.1. XRR ja GIXRD meetodite tulemused aatomkihtsadestatud HfO₂ kile kohta

Memristorstruktuuri dielektrikihi HfO₂ tihedus ja paksus sõltub metallelektroodidest mille peale see sadestatud on.

Röntgenpeegeldus on tehnika, mida kasutatakse õhukeste kilede paksuse ja tiheduse määramiseks. Graafikutel on x-teljeks peegeldusnurk 2θ ning y-teljel intensiivsus.

Varasemalt on näidatud, et esimesed identifitseeritavad difraktsioonijooned (näiteks kuubiline ja monokliinne faas) sadestatud HfO₂ kiledes Si alustel hakkavad ilmuma 300 °C juures 500 sadestustsükli kasutamisel, vt Joonis 11 [36]. On teada, et nii TEMAHf kui HfCl₄ lähteainetest sadestatud kiled on omavahel sarnased, küll aga erineb kasvukiirus.

On alust arvata, et Ru või RuO₂ peale kasvanud kile on nanokristalne ja Au peal röntgenamorfne. Selle paremaks kindlakstegemiseks oleks vaja teha läbivalgustava elektronmikroskoopia (TEM) mõõtmisi, mis on plaanis teha käesoleva töö jätkuks.

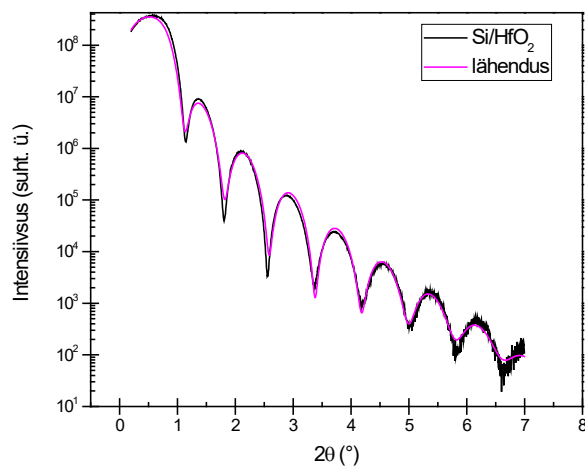


Joonis 11. GIXRD difraktogramm HfO₂ kile kasvust Si alusel erinevatel sadestustemperatuuridel ja -tsüklitel.

[36]

HfO₂ kilede paksuste hindamiseks erinevatel alustel ja andmete modelleerimise lihtsustamiseks röntgenpegelduse meetodil (XRR) valmistati spetsiaalsed referentsobjektid, mille metallipaksus oli õhem elektrootides (viikudes) kasutatavatest, st. objektid tehti nominaalse paksusega 15 nm, mitte 50 nm. Tulemusi metallidel võrreldi Si referentsobjektiga.

Antud tingimustel sadestatud HfO₂ kile Si alusel on XRR järgi 10,7 nm (tihedusega 8.7 g/cm³) (vt. Joonis 12), Au peal aga näiteks 13,3 nm (9,1 g/cm³) ja Ru/RuO₂ peal paigutub see nende kahe tulemuse vahele [37]. Võttes arvesse modelleeritud struktuuride XRR paksuste viga, mis on 1 – 2 nm, siis kilede paksused erinevatel alustel ei erine.

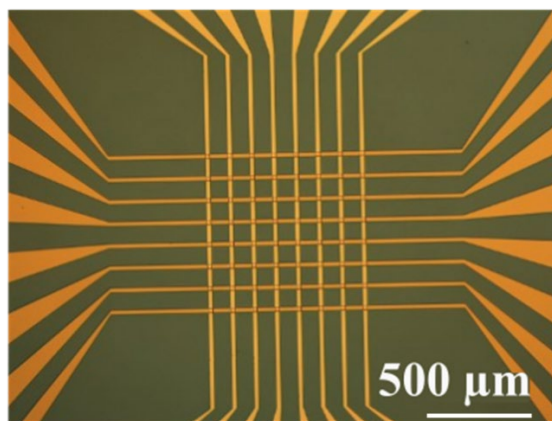


Joonis 12. XRR peegelduskõver Si substraadil kasvatatud HfO₂ kile kohta 300°C juures 120 kasvutsükliga.

4.1.2. Elektroodide kvaliteet

Ru adhesiooni parandamiseks mõeldud süvendite tegemise protsessis, kus Ti aurustati radadena Ru alla, näitas võrreldes tavapärase protsessiga suurt eelist.

Kui esialgse Ru elektroodidega protsessi lõpus valminud memristorstruktuurid olid kehva kvaliteediga ning elektroodid koorusid, siis protsess, kus Ti lisati Ru alla ning adhesiooniprobleem sai parandatud, struktuurid ei koorunud (vt. Joonis 13) ning viigud olid terved.

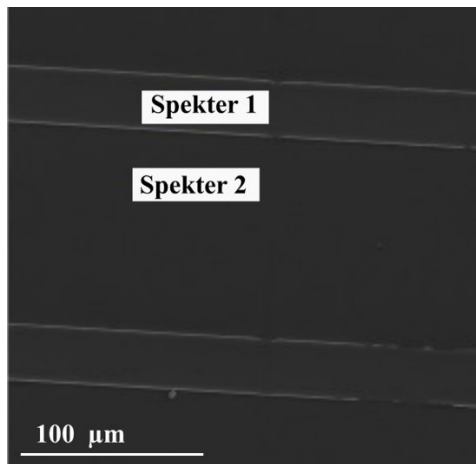


Joonis 13. OM pilt Si/SiO₂/Ti/Ru/HfO₂/Ti/Pt ristviikstruktuurist.

Kui Ru adhesioon alusega sai parandatud, viies läbi ka rohkem puhastus- ning töötlustappe, ei esinenud enam Ru jääke ka radade vahel (vt. Tabel 1) ning naaberelektroodid olid oomiliselt eraldatud. Joonisel 14 on spekter 1 objekti Ru rada ja spekter 2 radadevaheline ala.

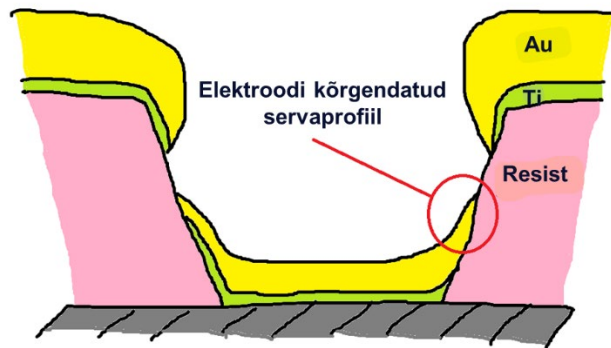
Tabel 1. SEM-EDX ristviikmaatriksi alumiste Ru elektroodide vahelt ning pealt. Struktuur Si/SiO₂/Ti/Ru/Al.

Spekter	O (%)	Al (%)	Si (%)	Ti (%)	Ru (%)	Max. (%)
Spekter 1	5,38	2,83	72,00	0,71	19,07	100
Spekter 2	16,13	0,00	83,87	0,00	0,00	100



Joonis 14. SEM-EDX analüüs ristviikmaatriksi alumiste Ru elektroodide vahelt ning pealt. Struktuur Si/SiO₂/Ti/Ru/Al enne Al söövitamist hapete segus.

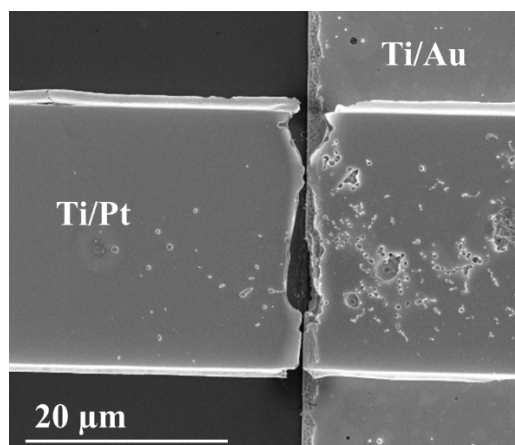
On teada, et *lift-off* meetod, ehk meetod üleliigse metalli eemaldamiseks atsetooniga, jätab elektroodidele kõrgendatud servaprofiili (ingl *rabbit ears* [26]), mis on lülituste jaoks nõrk koht. See on tingitud sellest, et positiivse fotoresisti servaprofiil ei ole 90° nurgaga, vaid ülelõikega (ingl *overcut*) (vt. Joonis 15).



Joonis 15. Elektroodi kõrgendatud servaprofiil (ingl *Rabbit ears*).

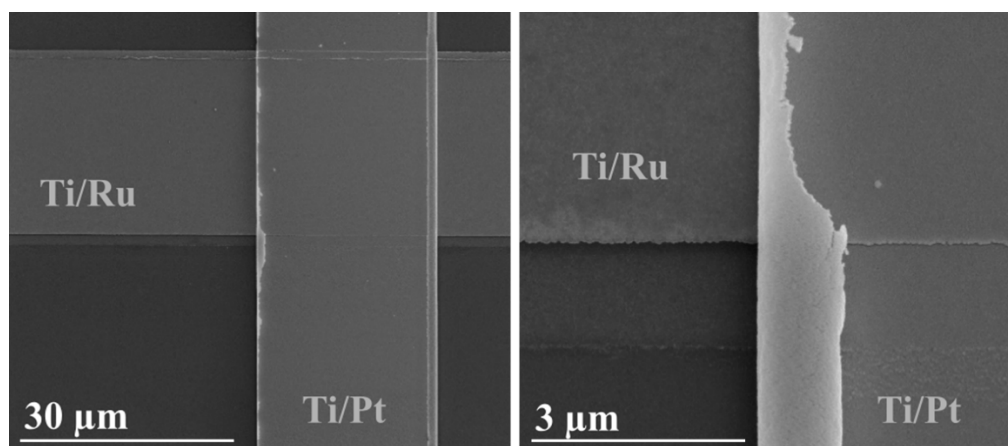
Esimese protsessi Ru elektroodid hakkasid suuresti kooruma küll adhesiooniprobleemide tõttu, kuid lahendades selle probleemi, suutsime parandada ka elektroodide kõrgendatud servaprofiili. Probleemiks on need kahel juhul: alumise elektroodide “kõrvad” põhjustavad ülemiste elektroodide murdumist ning elektriliste mõõtmiste mõttes on need seadme nõrgaks kohaks, suurendades ohtu voolu lekkele.

Joonisel 16 on näha, kuidas alumise elektroodi halb servakvaliteet on põhjustanud pealmise elektroodi murdumist.



Joonis 16. SEM pilt murdunud Ti/Pt pealmisest elektroodist. Struktuur Si/SiO₂/Ti/Au/HfO₂/Ti/Pt.

Pärast *lift-off* meetodi vahetamist O₃ söövitamisega olid viigud terved. SEM-i pilt näitas visuaalselt korras olevat alumist elektroodi ning pealmise elektroodi karedat serva (vt. Joonis 17). Pealmise elektroodi valmistamiseks *lift-off* meetod sobib, kuna atsetoon dielektrikile ei riku. Pealmisi elektroode saab ka parendada happes, siis ei tohiks happed Pt alla pääseda ja dielektrikile kahjustada, kuid seadme töökindlust mõjutab eelkõige alumiste elektroodide servaprofiil.



Joonis 17. SEM pildid struktuuri Si/SiO₂/Ti/Ru/HfO₂/Ti/Pt ristumiskohast Ti/Ru elektrood (horisontaalne) ja Ti/Pt elektrood (vertikaalne).

4.2. Elektriliste mõõtmiste tulemused

Peale osoonitöötlust struktuuri Si/SiO₂/Ru/Al radade elektrilised mõõtmised TÜ füüsika instituudi sondijaamas. U=0,1 V. Voolu limiit 1,3 mA (vt. Tabel 2). Viikude adresseerimiseks on alumised elektroodid tähistatud tähtedega A-H ning ülemised numbritega 1-8.

Tabel 2. Si/SiO₂/Ti/Ru/Al radade elektrilised mõõtmised

Si/SiO ₂ /Ti/Ru/Al			
Nr	Vool (mA)	Nr	Lekk (pA)
A-A	0,98		
B-B	1,10	A-B	14,00
C-C	1,20	B-C	39,00
D-D	1,27	C-D	30,00
E-E	1,27	D-E	27,00
F-F	1,20	E-F	25,00
G-G	1,10	F-G	33,00
H-H	0,98	G-H	31,00

Elektrilised mõõtmised peale Al eemaldamist, st Ru raja takistus:

U=0,1 V. Voolu limiit 1,3 mA. Ru raja takistus ligikaudu 700 Ω (vt. Tabel 3).

Tabel 3. Si/SiO₂/Ti/Ru radade elektrilised mõõtmised

Si/SiO ₂ /Ti/Ru			
Nr	Vool (mA)	Nr	Lekk (pA)
A-A	0,12		
B-B	0,12	A-B	1,00
C-C	0,13	B-C	1,00
D-D	0,14	C-D	1,00
E-E	0,14	D-E	1,00
F-F	0,13	E-F	1,00
G-G	0,13	F-G	1,00
H-H	0,11	G-H	1,00

Elektrilised mõõtmised Au alumistel elektroodidel.

U=0,1 V. Voolupiirajat ei rakendatud. Au raja takistus ligikaudu 70 Ω (vt. Tabel 4).

Tabel 4. Si/SiO₂/Ti/Au radade elektrilised mõõtmised

Si/SiO ₂ /Ti/Au			
Nr	Vool (mA)	Nr	Lekk (pA)
A-A	1,45		
B-B	1,54	A-B	1,00
C-C	1,77	B-C	1,00
D-D	1,87	C-D	1,00
E-E	1,86	D-E	1,00
F-F	1,79	E-F	1,00
G-G	1,64	F-G	1,00
H-H	1,44	G-H	1,00

Elektrilised mõõtmised Pt alumistel elektroodidel. Antud mõõtmisteks tehti lisa referentsobjektid, kuna struktuuris on Pt pealmiseks elektroodiks.

$U=0,1$ V. Voolupiirajat ei rakendatud. Pt raja takistus on ligikaudu 500Ω (vt. Tabel 5).

Tabel 5. Si/SiO₂/Ti/Pt radade elektrilised mõõtmised

Si/SiO ₂ /Ti/Pt			
Nr	Vool (mA)	Nr	Lekk (pA)
A-A	0,17		
B-B	0,19	A-B	1,00
C-C	0,21	B-C	1,00
D-D	0,22	C-D	1,00
E-E	0,22	D-E	1,00
F-F	0,21	E-F	1,00
G-G	0,19	F-G	1,00
H-H	0,17	G-H	1,00

Kuna elektroodide viikude lekete mõõtmiste tulemused olid suurusjärgus pA, võib järeldada, et viigud olid üksteisest eraldatud. Samuti on eeldatav, et 1 pA on Keithley 2636A mõõdetud müra.

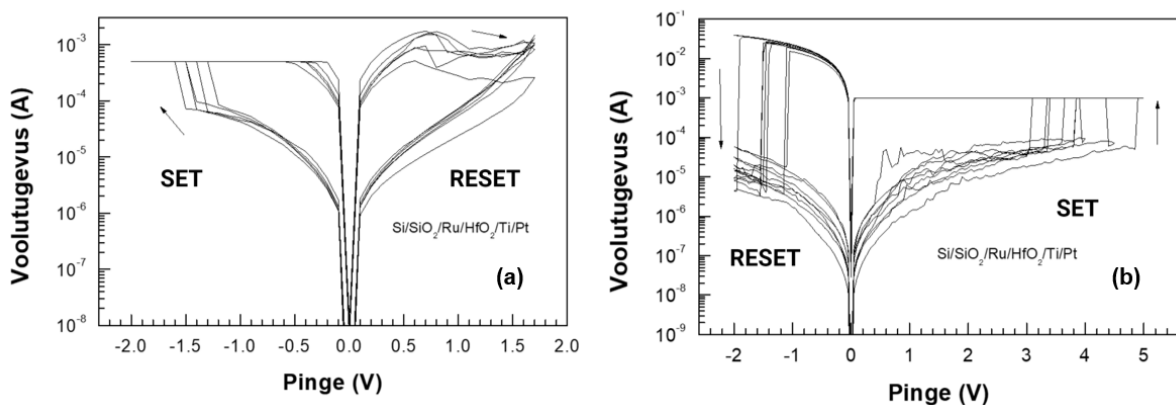
Tabelitest 2-5 on näha voolu kasvu kuni D-D viikudeni ning E-E viikudest algavat kahanemist. Seda põhjustab elektroodide kuju, kus kõik viigud ei ole sama laiad, struktuur vajab veel optimeerimist.

Memristorstruktuure elektriliselt karakteriseerides on peamise tähtsusega parameetriteks suur lülitusaken, vastupidavus, püsivus ning väikeste pingete kasutamise võimalus.

Suur lülitusaken on memristorstruktuurile vajalik sellepärast, et kui mälulement kiibina arvutiga integreerida, siis on suurema lülitusakna puhul kergem LRS ja HRS väärtuseid eristada. Nõnda esineb vähem vigu ning 0 bit ja 1 bit on korrektselt määratud. Kuigi eksperimentaalselt on näha trendi, et kui lülitusaken on liiga suur, siis vastupidavus ka selle võrra väiksem.

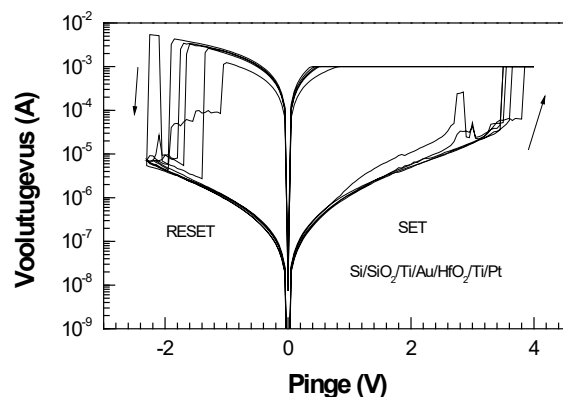
Mälulementi Si/SiO₂/Ru/HfO₂/Ti/Pt ühel kindlal seadmehel (elektroodide ristumiskohas) toimus lülitus nii päripidi kui ka vastupidi analoogset käitumist on täheldatud töös [38]. Joonis 18 (a) graafikul toimub negatiivsel polaarsusel SET ja seejärel positiivsel polaarsusel RESET, (b) graafikul toimub positiivsel polaarsusel SET protsess ja negatiivselt polaarsusel RESET protsess. See ei ole mälulementi jaoks hea, sest kui RESET ja SET lülitamispinged on ligikaudselt sama väärtuse juures ja ühel polaarsusel võivad toimuda mõlemad protsessid. Selle

tulemusena on võimalik olukord, kus rakule kirjutamise asemel hoopis kustutame seda. Seda nähtust võis põhjustada seadme sümmeetrilisus. On põhjust arvata, et kui seade on liiga sümmeetrilise struktuuriga, siis võib lülitumine toimuda mõlemat pidi. Näiteks Jeong et al. on näidanud, et sümmeetrilistes Pt/TiO₂/Pt toimub lülitumine nii päri- kui vastupäeva [39]. Si/SiO₂/Ru/HfO₂/Ti/Pt struktuuriga seadmete mäluakna laiuks oli mitu suurusjärku. Vastupidavus, mis iseloomustab, mitu korda on võimalik seadet lülituma panna enne mäluakna märkimisväärset kahanemist, ulatus Si/SiO₂/Ru/HfO₂/Ti/Pt seadmel vaevu paarikümne lülitustsüklini.



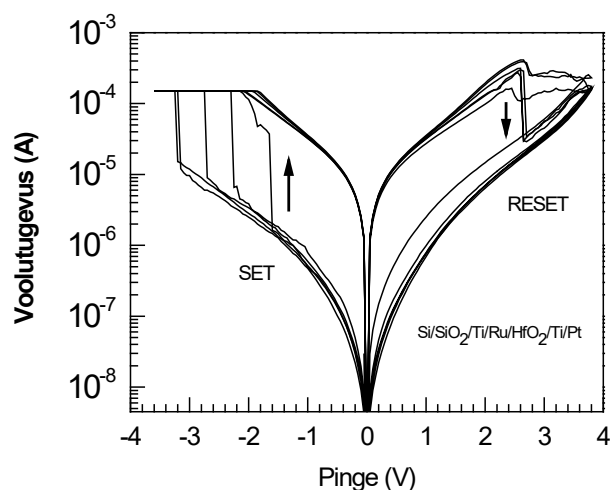
Joonis 18. Memristorstruktuuri Si/SiO₂/Ru/HfO₂/Ti/Pt kahesuunaline lülitumine. Protsess (a) SET toimub negatiivsel polaarsusel ning RESET positiivsel polaarsusel. Protsess (b) SET toimub positiivsel polaarsusel ja RESET negatiivsel polaarsusel.

Mäluelemendi Si/SiO₂/Ti/Au/HfO₂/Ti/Pt elektrilised mõõtmised (vt. Joonis 19) näitasid samuti madalaid lülitumispingeid ning mitu suurusjärku laia lülitusakent. Seadme elektroodid küll ei koorunud, kuid murdusid ristumiskohtadest, seega seadmel vastupidavusmõõtmisi teha ei saanud.



Joonis 19. Si/SiO₂/Ti/Au/HfO₂/Ti/Pt objekti volt-amper karakteristika graafik.

Järgnevad graafikud on saadud, mõõtes elektriliselt objekte, millel on tehtud Ru adhesiooni parandamise protsess. Joonisel 20 on näha stabiilsemat lülitust kui graafikutel joonisel 15, kus struktuuris ei olnud Ti vahekihina Ru all ning elektrodid koorusid. SET protsess toimus pingetel 1,6 V – 3,2 V, voolupiiraja u 200 μ A, RESET protsess toimus pingetel 2,6 V – 3,6 V.



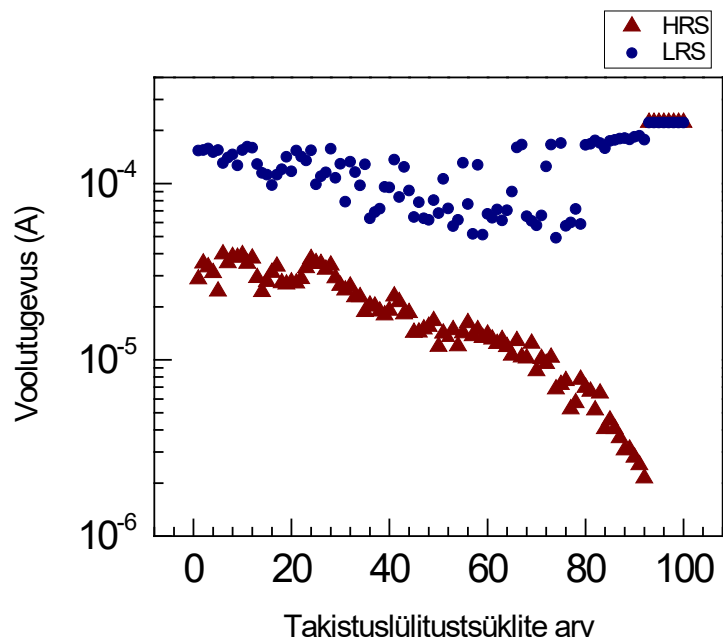
Joonis 20. Volt-ampere karakteristika graafik. Ristviikmaatriksi struktuur Si/SiO₂/Ti/Ru/HfO₂/Ti/Pt + kuumutamine 350 °C 1h, keskkonnaks Ar.

Struktuurile Si/SiO₂/Ti/Ru/HfO₂/Ti/Pt tehti ka vastupidavusmõõtmised lugemispingel 0,2 V. Mõõtmised olid olulised näitamaks, mitu lugemis- ja kirjutamistsükli seade vastu peab. Nagu Jooniselt 21 näha, pidas seade vastu ligikaudselt 100 takistustsükli.

Alguses takistus suureneb nii kõrge- kui ka madalatakistusolekus ning umbes 70 takistustsükli juures on näha takistuse vähenemist madalatakistusolekus. Kõrgetakistuslik olek jätkab trendi takistuse suurenemise poole, umbes 95 takistustsükli järel on näha, et seade jääb madalatakistusolekusse, mis viitab mittetaastuvale dielektrilisele läbilöögile.

Kuna mõlemas olekus on täheldada alguses takistuse suurenemist, võib arvata, et RESET pinget oli materjali jaoks liiga kõrge.

Takistuse vähenemine madalatakistusolekus, 70 tsüklist alates, indikeerib filamentide rohkust või mingi suurema filamendi laienemist. Mittetaastuvat dielektrilist läbilööki võis põhjustada suurema filamendi jäädav formeering.



Joonis 21. Vastupidavus mõõtmise. Ristviikmaatriksi struktuur Si/SiO₂/Ti/Ru/HfO₂/Ti/Pt + kuumutamine 350°C 1h, keskkonnaks Ar.

Kokkuvõte

Käesoleva töö raames valmistati erinevate alumiste metallelektroodidega ristviikmaatriksiga memristorstruktuurid. Alumisteks metallelektroodideks olid nii Ru, Ti/Ru kui ka Ti/Au, pealmiseks metallelektroodiks kasutati Ti/Pt. Elektronkiiraurustiga aurustati Ti, Au ja Pt ning magnetrontolmustamise meetodil Ru.

Magnetrontolmustatud Ru tõttu oli viikude tegemiseks vajalik kasutada keerukamat protsessi, sellepärast et tüüpiliselt kasutatav *lift-off* meetod laboris kasutatava magnetronseadme kehva töövaakumi tõttu (3×10^{-3} mbar) ei tööta.

Töö käigus ületati tehnilised raskused adresseeritavate viikude tegemisel ning saavutati takistuslülituseks vajalik elektroodide kvaliteet. Selle võimekuse andis mitme-etapiline litograafiline protsess ning O₃ kuivsoõvitamise meetodika, millega demonstreeriti, et seadmeid on võimalik valmistada ka elektroodide kõrgendatud servaprofilita (ingl „*rabbit ears*“).

Dielektrikkileks sadestati töös ALD meetodil HfO₂ (8 nm – 12 nm), mis kuldelektroodi peal XRR järgi on röntgenamorfne ning varasemalt laboris tehtud XRR eksperimentide kohaselt on Ru elektroodi peal HfO₂ kile nanokristalne. HfO₂ kiled sadestati, kasutades kahte eri protsessi. Esimene protsess: HfCl₄ (3 s), N₂ puhastuspulss (3 s), H₂O (2 s), N₂ puhastuspulss (5 s), 60 sadestustsükli (kile paksus 8 nm, XRF).

Teine protsess: TEMA₂Hf (0,3 s), N₂ puhastuspulss (4 s), O₂ (15 s), N₂ puhastuspulss (4 s), 120 sadestustsükli (kile paksus 12 nm, XRF). Mõlemas reaktoris kasutatavaks temperatuuriks oli ligikaudu 300 °C.

Kõikide struktuuride volt-amper karakteristikuga graafikud näitavad mitu suurusjärku laia lülitusakent. Stabiilseima lülitusega Si/SiO₂/Ti/Ru/HfO₂/Ti/Pt struktuur pakkus võimalust objektile teha ka vastupidavusmõõtmisi, mille käigus seade pidas vastu 100 takistuslülitustsükli.

Käesoleva töö raames kirjutatakse ka teaduslik publikatsioon, mille tarbeks tehti erinevate HfO₂ ja Al₂O₃ kilede suhtega memristorstruktuurid Si/SiO₂/Ti/Ru/HfO₂:Al₂O₃ /Ti/Pt.

Lisaks on plaanis liikuda antud valdkonnas ka maatriksmõõtmiste näitamisele sarnase struktuuriga ristviikelektroodidel.

Summary

In this work, memristor structures with crossbar arrays were fabricated using different bottom metal electrodes. The bottom metal electrodes were Ru, Ti/Ru, and Ti/Au, while the top metal electrode used was Ti/Pt. Metals Ti, Au, and Pt were evaporated using an electron beam evaporator, and Ru was deposited using magnetron sputtering.

Due to the magnetron-sputtered Ru, a more complex process was required for making the crossbar arrays, as the typically used lift-off method did not work due to the poor vacuum (3×10^{-3} mbar) of the magnetron device used in the laboratory. During the work, technical difficulties in making addressable connections were overcome, and the necessary electrode quality for resistance switching was achieved. This capability was provided by a multi-step lithographic process and an O₃ dry etching method, demonstrating that devices can be fabricated without elevated edge profiles of the electrodes (known as "rabbit ears").

HfO₂ (8 nm – 12 nm) was deposited as the dielectric layer using the Atomic Layer Deposition (ALD) method. According to XRR, the HfO₂ film on the gold electrode is X-ray amorphous, while previous XRR experiments in the laboratory showed that the HfO₂ film on the Ru electrode is nanocrystalline. HfO₂ films were deposited using two different processes. The first process: HfCl₄ (3 s), N₂ purge pulse (3 s), H₂O (2 s), N₂ purge pulse (5 s), 60 deposition cycles (film thickness 8 nm, XRF). The second process: TEMAHF (0,3 s), N₂ purge pulse (4 s), O₂ (15 s), N₂ purge pulse (4 s), 120 deposition cycles (film thickness 12 nm, XRF). The temperature used in both reactors was approximately 300 °C.

The current-voltage characteristic graphs of all structures show a wide switching window of several orders of magnitude, and the more stable switching of the Si/SiO₂/Ti/Ru/HfO₂/Ti/Pt structure allowed for endurance measurements up to 100 resistance switching cycles.

A scientific publication will also be written as part of this work, for which memristor structures with different ratios of HfO₂ and Al₂O₃ films were made (Si/SiO₂/Ti/Ru/HfO₂:Al₂O₃/Ti/Pt). Additionally, there are plans to move towards matrix measurements in this field with similar crossbar electrode structures.

Allikad

- [1] T. W. Hickmott, „Low-Frequency Negative Resistance in Thin Anodic Oxide Films“, *Journal of Applied Physics*, kd 33, nr 9, lk 2669–2682, sept 1962, doi: 10.1063/1.1702530.
- [2] F. Nowshin ja Y. Yi, „ReRAM-Based Neuromorphic Computing“, *Frontiers of Quality Electronic Design (QED): AI, IoT and Hardware Security*, A. Iranmanesh, Toim, Cham: Springer International Publishing, 2023, lk 43–65. doi: 10.1007/978-3-031-16344-9_2.
- [3] L. E. Suárez, B. A. Richards, G. Lajoie, ja B. Mistic, „Learning function from structure in neuromorphic networks“, *Nat Mach Intell*, kd 3, nr 9, lk 771–786, sept 2021, doi: 10.1038/s42256-021-00376-1.
- [4] L. Chua, „Memristor-The missing circuit element“, *IEEE Transactions on Circuit Theory*, kd 18, nr 5, lk 507–519, sept 1971, doi: 10.1109/TCT.1971.1083337.
- [5] W. W. Zhuang *et al.*, „Novel colossal magnetoresistive thin film nonvolatile resistance random access memory (RRAM)“, *Digest. International Electron Devices Meeting*, dets 2002, lk 193–196. doi: 10.1109/IEDM.2002.1175811.
- [6] J. Lee *et al.*, „Role of oxygen vacancies in ferroelectric or resistive switching hafnium oxide“, *Nano Convergence*, kd 10, nr 1, lk 55, dets 2023, doi: 10.1186/s40580-023-00403-4.
- [7] S. S. P. Parkin *et al.*, „Exchange-biased magnetic tunnel junctions and application to nonvolatile magnetic random access memory (invited)“, *Journal of Applied Physics*, kd 85, nr 8 II B, lk 5828–5833, 1999, doi: 10.1063/1.369932.
- [8] S. Sinharoy, H. Buhay, D. R. Lampe, ja M. H. Francombe, „Integration of ferroelectric thin films into nonvolatile memories“, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, kd 10, nr 4, lk 1554–1561, juuli 1992, doi: 10.1116/1.578044.
- [9] J. S. Vetter ja S. Mittal, „Opportunities for Nonvolatile Memory Systems in Extreme-Scale High-Performance Computing“, *Computing in Science & Engineering*, kd 17, nr 2, lk 73–82, märts 2015, doi: 10.1109/MCSE.2015.4.
- [10] X. Chen, T. Song, ja Y. Han, „RRAM-based Analog In-Memory Computing : Invited Paper“, *2021 IEEE/ACM International Symposium on Nanoscale Architectures (NANOARCH)*, nov 2021, lk 1–6. doi: 10.1109/NANOARCH53687.2021.9642235.
- [11] E. W. Lim ja R. Ismail, „Conduction Mechanism of Valence Change Resistive Switching Memory: A Survey“, *Electronics*, kd 4, nr 3, Art. nr 3, sept 2015, doi: 10.3390/electronics4030586.
- [12] Y. Chen, „ReRAM: History, Status, and Future“, *IEEE Transactions on Electron Devices*, kd 67, nr 4, lk 1420–1433, apr 2020, doi: 10.1109/TED.2019.2961505.
- [13] Y. Huang *et al.*, „Amorphous ZnO based resistive random access memory“, *RSC Advances*, kd 6, nr 22, lk 17867–17872, 2016, doi: 10.1039/C5RA22728C.
- [14] K.-L. Lin, T.-H. Hou, J. Shieh, J.-H. Lin, C.-T. Chou, ja Y.-J. Lee, „Electrode dependence of filament formation in HfO₂ resistive-switching memory“, *Journal of Applied Physics*, kd 109, nr 8, lk 084104, apr 2011, doi: 10.1063/1.3567915.
- [15] H.-H. Choi *et al.*, „Facilitation of the thermochemical mechanism in NiO-based resistive switching memories via tip-enhanced electric fields“, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, kd 94, lk 233–239, veebr 2021, doi: 10.1016/j.jiec.2020.10.041.
- [16] T. Bertaud *et al.*, „Resistive switching of HfO₂-based Metal–Insulator–Metal diodes: Impact of the top electrode material“, *Thin Solid Films*, kd 520, nr 14, lk 4551–4555, mai 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2011.10.183.
- [17] K. Kukli *et al.*, „Atomic Layer Deposition and Characterization of HfO₂ Films on Noble Metal Film Substrates“, *J. Electrochem. Soc.*, kd 152, nr 7, lk F75, mai 2005, doi: 10.1149/1.1922888.
- [18] K. Kukli *et al.*, „Atomic layer deposition rate, phase composition and performance of HfO₂ films on noble metal and alkoxyated silicon substrates“, *Materials Science and Engineering: B*, kd 118, nr 1, lk 112–116, apr 2005, doi: 10.1016/j.mseb.2004.12.020.
- [19] S. E. Kim *et al.*, „Toward Advanced High-*k* and Electrode Thin Films for DRAM Capacitors via Atomic Layer Deposition“, *Adv Materials Technologies*, kd 8, nr 20, lk 2200878, okt 2023, doi: 10.1002/admt.202200878.

- [20] M. Seal, A. Deogaonkar, A. Senapati, S. Maikap, ja N. Raghavan, „Ruthenium based RRAM for low variability switching and scaling for contemporary computing systems“, *Microelectronics Reliability*, kd 138, lk 114623, nov 2022, doi: 10.1016/j.microrel.2022.114623.
- [21] L. Aarik, T. Arroval, P. Ritslaid, A. Vask, H. Mändar, ja J. Aarik, „Influence of Substrates on Structure Development and Concentration of Residual Impurities in Hafnium–Titanium–Oxide Films Grown by Atomic Layer Deposition“, *Crystal Growth & Design*, kd 23, nr 1, lk 548–557, jaan 2023, doi: 10.1021/acs.cgd.2c01174.
- [22] T. E. Jones, S. Piccinin, ja C. Stampfl, „Relativity and the nobility of gold“, *Materials Chemistry and Physics*, kd 141, nr 1, lk 14–17, aug 2013, doi: 10.1016/j.matchemphys.2013.04.049.
- [23] M. Saadi *et al.*, „On the mechanisms of cation injection in conducting bridge memories: The case of HfO₂ in contact with noble metal anodes (Au, Cu, Ag)“, *Journal of Applied Physics*, kd 119, nr 11, lk 114501, märts 2016, doi: 10.1063/1.4943776.
- [24] Z. Wang, X. Cai, Q. Chen, ja P. K. Chu, „Effects of Ti transition layer on stability of silver/titanium dioxide multilayered structure“, *Thin Solid Films*, kd 515, nr 5, lk 3146–3150, jaan 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.08.040.
- [25] T. Bertaud *et al.*, „Resistive switching of HfO₂-based Metal–Insulator–Metal diodes: Impact of the top electrode material“, *Thin Solid Films*, kd 520, nr 14, lk 4551–4555, mai 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2011.10.183.
- [26] H. Kim, M. R. Mahmoodi, H. Nili, ja D. B. Strukov, „4K-memristor analog-grade passive crossbar circuit“, *Nat Commun*, kd 12, nr 1, lk 5198, aug 2021, doi: 10.1038/s41467-021-25455-0.
- [27] M. Hu *et al.*, „Memristor-Based Analog Computation and Neural Network Classification with a Dot Product Engine“, *Advanced Materials*, kd 30, nr 9, lk 1705914, 2018, doi: 10.1002/adma.201705914.
- [28] L. Sun *et al.*, „Self-selective van der Waals heterostructures for large scale memory array“, *Nat Commun*, kd 10, nr 1, lk 3161, juuli 2019, doi: 10.1038/s41467-019-11187-9.
- [29] N.-K. Yu, J.-M. Lee, W.-H. Kim, ja B. Shong, „Chemical mechanism of oxidative etching of ruthenium: Insights into continuous versus self-limiting conditions“, *Applied Surface Science*, kd 636, lk 157864, nov 2023, doi: 10.1016/j.apsusc.2023.157864.
- [30] E. Kamieniecki ja G. Foggiato, „Analysis and Control of Electrically Active Contamination by Surface Charge Analysis“, 1993, lk 497–536.
- [31] „Kurt J. Lesker Company“. Vaadatud: 5. mai 2025. [Online]. Available at: https://www.lesker.com/newweb/deposition_materials/depositionmaterials_evaporationmaterials_1.cfm?pgid=ru1
- [32] „Clean Room Classifications & ISO Standards | American Cleanrooms Systems“. Vaadatud: 28. aprill 2025. [Online]. Available at: <https://www.americancleanrooms.com/cleanroom-classifications/>
- [33] C. Hao, J. Peng, R. Zierold, ja R. Blick, „Atomic Layer Deposition Films for Resistive Random-Access Memories“, *Advanced Materials Technologies*, kd 9, apr 2024, doi: 10.1002/admt.202301762.
- [34] L. Aarik, T. Arroval, P. Ritslaid, A. Vask, H. Mändar, ja J. Aarik, „Influence of Substrates on Structure Development and Concentration of Residual Impurities in Hafnium–Titanium–Oxide Films Grown by Atomic Layer Deposition“, *Crystal Growth & Design*, kd 23, nr 1, lk 548–557, jaan 2023, doi: 10.1021/acs.cgd.2c01174.
- [35] K. Kukli, M. Ritala, T. Sajavaara, J. Keinonen, ja M. Leskelä, „Atomic Layer Deposition of Hafnium Dioxide Films from Hafnium Tetrakis(ethylmethanamide) and Water“, *Chemical Vapor Deposition*, kd 8, nr 5, lk 199–204, 2002, doi: 10.1002/1521-3862(20020903)8:5<199::AID-CVDE199>3.0.CO;2-U.
- [36] T. Kahro *et al.*, „Hafnium Oxide/Graphene/Hafnium Oxide-Stacked Nanostructures as Resistive Switching Media“, *ACS Appl. Nano Mater.*, kd 4, nr 5, lk 5152–5163, mai 2021, doi: 10.1021/acsanm.1c00587.
- [37] L. Urb, „Memristorstruktuurid erineva jäikusega alustel“, Tartu Ülikool, 2024. Vaadatud: 5. mai 2025. [Online]. Available at: <https://hdl.handle.net/10062/105124>

- [38]S. Brivio, J. Frascaroli, ja S. Spiga, „Role of metal-oxide interfaces in the multiple resistance switching regimes of Pt/HfO₂/TiN devices“, *Applied Physics Letters*, kd 107, nr 2, lk 023504, juuli 2015, doi: 10.1063/1.4926340.
- [39]D. S. Jeong, H. Schroeder, U. Breuer, ja R. Waser, „Characteristic electroforming behavior in Pt/TiO₂/Pt resistive switching cells depending on atmosphere“, *Journal of Applied Physics*, kd 104, nr 12, lk 123716, dets 2008, doi: 10.1063/1.3043879.

Tänuavaldused

Uurimistööd on kaasrahastatud Euroopa Liidu ja Eesti Teadusagentuuri poolt projektide TemTA-31 ja PRG2594 kaudu.

Uurimistööd viidi läbi tänu uurimiskeskusele NAMUR+, mida rahastati projektide TT 13 ja TARISTU24-TK26 kaudu.

Peeter Ritslaid (XRF, tolmustamine)

Aarne Kasikov (EBE, ellipsomeetria, profilomeetria)

Aivar Tarre (PICOSun)

Hugo Mändar (GXRD, XRR)

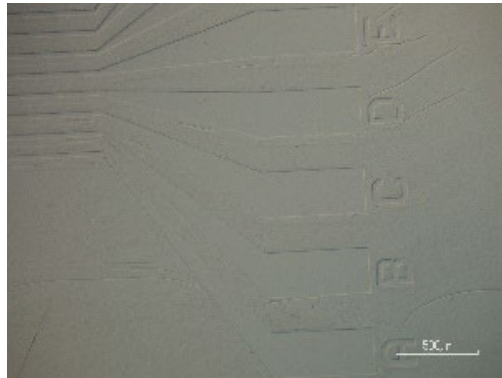
Markus Kõiv ja Helle-Mai Piirsoo (SEM, SEM-EDX)

Alma-Asta Kiisler

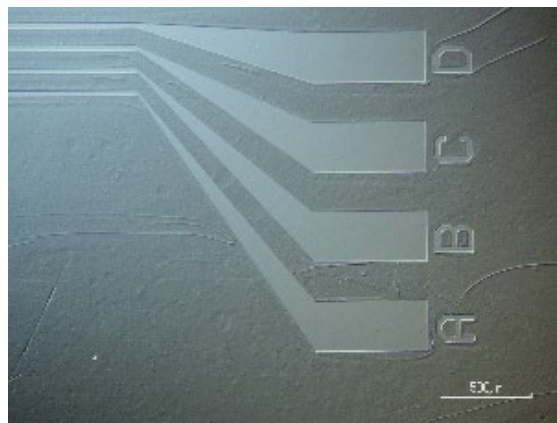
Joonas Merisalu

Kaupo Kukli

Lisad



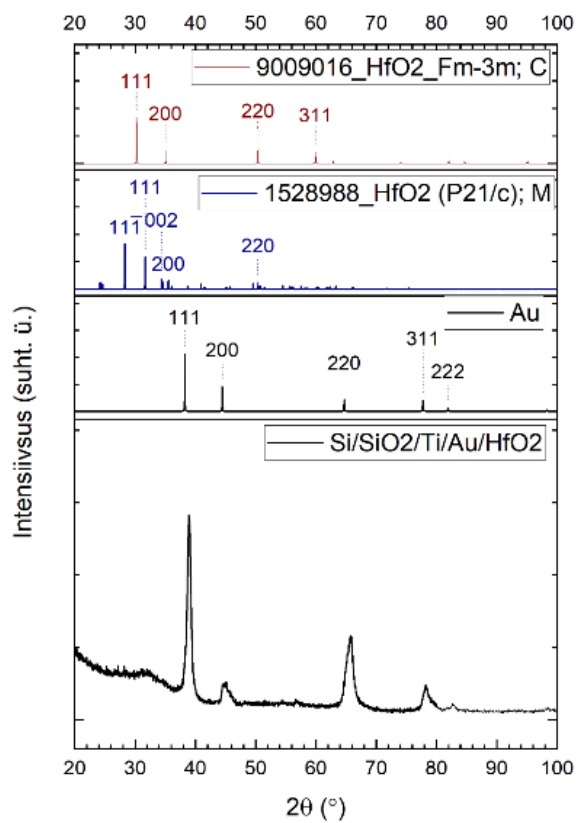
Lisa 1. OM pilt, Si/SiO₂/Ti/Ru struktuur pärast Ru tolmustamist. Skaala 500 mikromeetrit.



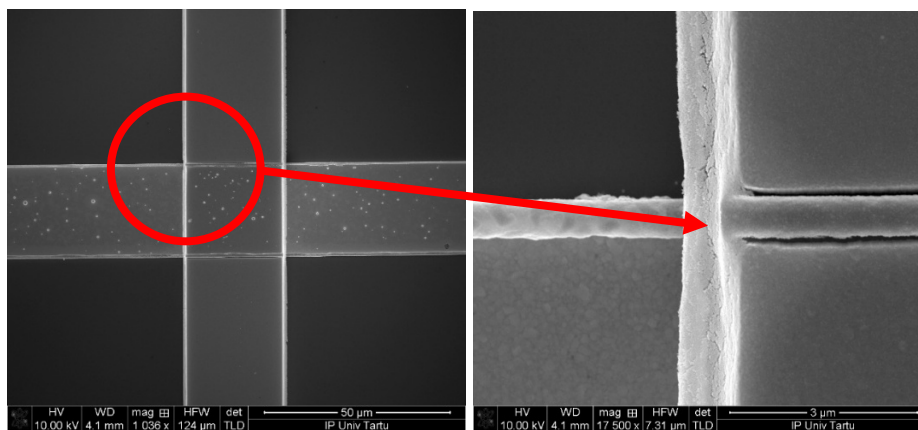
Lisa 2. OM pilt pärast Al (30 nm) EBega aurustamist ning *lift-off* protsessi. Skaala 500 mikromeetrit.



Lisa 3. Söövitamata Si/SiO₂/Ru/Al struktuuri pind (vasakul), poolsöövitatud (keskel), korralik söövitusprouss tehtud (paremal). Skaala (alustades vasakult) 50, 500 ja 50 mikromeetrit.



Lisa 4. GIXRD difraktogramm struktuuri Ti/Au/HfO₂ kohta.



Lisa 5. SEM pilt Ti/Au elektrood (horisontaalne) ja Ti/Pt elektrood (vertikaalne). Pildid iseloomustavad *lift-off* meetodil tekkinud elektroodide kõrgendatud servaprofiili.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Agnes Rohtsalu,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose Ristviikmaatriksiga takistuslülituslike memristorstruktuuride valmistamine ja karakteriseerimine

mille juhendajad on Tauno Kahro, Toomas Daniel Viskus ja Taivo Jõgiaas,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Agnes Rohtsalu

26.05.2025

