

TARTU ÜLIKOOL  
Loodus- ja täppisteaduskond  
Füüsika instituut

Lii Urb

**MEMRISTORSTRUKTUURID ERINEVA JÄIKUSEGA  
ALUSTEL**

Bakalaureusetöö (12 EAP)  
Füüsika, keemia ja materjaliteadus

Juhendajad:  
Kaupo Kukli, PhD  
Tauno Kahro, MSc

Tartu 2024

# **MEMRISTOR STRUCTURES ON SUBSTRATES WITH DIFFERENT BENDABILITIES**

## **Abstract**

The study is devoted to preparation of memristor structures on wafers with different bendabilities and characterizing them with different methods of characterisation. In addition, the adhesion between substrates and different electrode metals and their effect on memristor structure was analyzed. Electrical measurements were also carried out for the memristors. Some electrical measurements are still being carried out.

## **Keywords:**

Graphene, 2D materials, atomic layer deposition, resistive switching, memristors, stacked nanostructures

**CERCS:** P260, T150

## **MEMRISTORSTRUKTUURID ERINEVA JÄIKUSEGA ALUSTEL**

### **Lühikokkuvõte**

Uurimistöö on suunatud memristorstruktuuride valmistamisele erineva jäikusega alustele ning seejärel erinevate karakteriseerimismeetoditega struktuuri osade karakteriseerimine. Lisaks sellele analüüsiti erinevatest metallidest elektroodide mõju memristorstruktuurile ja elektroodi adhesiooni erinevatest materjalidest alustega. Memristorstruktuuri takistuselülituslike omaduste karakteriseerimiseks viidi läbi elektrilised mõõtmised. Viimased elektrilised mõõtmised viiakse läbi hiljem.

### **Võtmesõnad:**

Grafeen, 2D materjalid aatomkihtsadestamine, takistuselülitus, memristorid, kihtstruktuurid

**CERCS:** P260, T150

# SISUKORD

<b>1. SISSEJUHATUS .....</b>	<b>5</b>
<b>2. ÜLEVAADE KIRJANDUSEST.....</b>	<b>6</b>
2.1. MEMRISTORID JA ReRAM .....	6
2.2. ReRAM STRUKTUURIDES KASUTATUD ELEKTROODID .....	6
2.3. PAINDUVAD ALUSED .....	8
2.4. GRAFEEN.....	9
2.5. GRAFEENI KASVATAMIS- JA ÜLEKANDMISMEETODID .....	9
<b>3. TÖÖ PRAKTILINE OSA .....</b>	<b>12</b>
3.1. OBJEKTIDE ETTEVALMISTUS.....	12
3.2. ALUMISE ELEKTROODI SADESTAMINE .....	13
3.3. DIELEKTRILISE KILE SADESTAMINE .....	14
3.4. LAIAPINNALISE GRAFEENI KASVATAMINE JA ÜLEKANDMINE.....	15
3.5. PEALMISTE ELEKTROODIDE VALMISTAMINE.....	17
<b>4. TULEMUSED.....</b>	<b>19</b>
4.1. ALUMISE ELEKTROODI ANALÜÜSI TULEMUSED .....	20
4.2. DIELEKTRIKU ANALÜÜSI TULEMUSED .....	21
4.3. GRAFEENI ANALÜÜSI TULEMUSED.....	22
4.4. PEALMISTE ELEKTROODIDE JA TAKISTUSLÜLITUSE ANALÜÜSI TULEMUSED .....	25
<b>5. KOKKUVÕTE .....</b>	<b>27</b>
<b>6. KASUTATUD KIRJANDUS .....</b>	<b>28</b>
<b>7. LISAD.....</b>	<b>31</b>

# 1. SISSEJUHATUS

Rohke info edastamise, töötlemise ning analüüsimise ajastul on tekkinud järjest suurem vajadus ka kiiremate elektroonikakomponentide järgi. Atraktiivseid omadusi, st. kiire lülitusvõime ja vähene voolutarbimine, on näidanud memristiivsete ehk takistuslülituslike omadustega ReRAM elemendid. Nende kasutusvaldkondadena nähakse peamiselt portatiivseid seadmeid, nagu aktiivsusemonitorid, nutikad kellad ja prillid ning kuulmisaparaadid [1].

Suurenev huvi aga painduvate ja venitatavate seadmete vastu on tekitanud ka vajaduse painduvate elektroonikakomponentide vastu. Seetõttu on painduvatel alustel memristorstruktuurid olnud juba mitmeid aastaid teadlaste huvivaldkonnaks. Painduvatel alustel memristore nähakse ka tehniliku inimnaha, meditsiiniseadmete ja elektritootmiskomponentide ehitamisel tarviliku osana [2]. Lisaks on leitud, et memristorstruktuuriga on võimalik matkida närvisünapsi käitumist ning seetõttu on painduval alusel memristor atraktiivne valik tehnilike närvivõrkude loomisel [3].

Käesoleva töö eesmärkideks on:

- uurida, kas on võimalik valmistada varem takistuslülitunud memristorstruktuure ka painduvatele alustele (polüimiid Kapton®)
- uurida erinevate alumiste elektroodide omadusi ja mõju memristorstruktuuri takistuslülitusele;
- uurida erinevate metallide (metallelektroodide) adhesiooni alustega.

Nanostruktuuride valmistamine erineva jäikusega alustele algas alumiste elektroodi valikust. Sobivad kandidaadid selleks olid Ni ja RuO<sub>2</sub>. Nikkel valmistati elektronkiiraurustamise ja RuO<sub>2</sub> magnetron tolmustamise meetodil. Lisaks uuriti elektroodide adhesiooni alustega. Ni puhul kasutati plasmataötlust ja kuumutustsükli mõju, RuO<sub>2</sub> puhul ainult plasmataötlust, kuna seade ei võimalda teha kuumutamist tolmustamise ajal. Tõhustamiseks RuO<sub>2</sub> adhesiooni alustega, tolmustati selle alla nõ nakkekihiks Ru metall, kuna tolmustamise seade ei võimalda protsessi ajal materjali vahetada. Aatomkihtsadestamise meetodit kasutati dielektriku kile sadestamiseks, keemilist aurufaassadestamist ja märgkeemilist ülekandmismeetodit grafeeni kasvatamiseks vaskfooliumile ja ülekandmiseks vastavatele alustele ning fotolitograafia meetodit pealmiste elektroodide valmistamiseks.

## 2. ÜLEVAADE KIRJANDUSEST

### 2.1. Memristorid ja ReRAM

Memristor on üks neljast elektriringi elementaarelemendist, mille olemasolu ennustas juba 1971. aastal Leon O. Chua [4]. Selle takistuslikud omadused sõltuvad rakendatud voolu (pinge) polaarsusest või amplituudist [5] ning eelnevalt rakendatud voolust, mille tõttu kindlal ajahetkel vaadelduna käitub memristor kui tavaline takisti [4]. Memristori takistus ei muutu seadmele rakendatud voolu eemaldamisel, seetõttu on tegemist ka mittevolaatilise ehk püsimaluga [6].

Memristiivsete omadustega on mitmeid elemente, näiteks ReRAM või RRAM (ingl. k. *resistive random access memory*), faasimuutus materjalid (ingl. k. *phase-change materials*), ferroelektrilised materjalid, kahedimensioonilised kihtmaterjalid ja mitmed teised [7].

ReRAM on üks laiemalt uuritud memristoride liike just tänu selle lühikesele lülitusajale, madalale energiatarbimisele ja mittevolaatilsetele ehk püsimalu omadustele [8]. Selle põhistruktuur on lihtne, vaid kahe juhtiva metallektroodi vahele sadestatud isolaatoromadustega metallioksiid [5]. On püstitatud teooria, et metalloksiidises ReRAMis salvestub info, kuna voolu rakendamisel toimuvad metalloksiidis teatavad struktuurimuudatused, mis on tingitud hapnikuvakantsidest ning seeläbi vakantsidega dopeeritud piirkond kas kasvab või kahaneb [9].

Eriliselt töötlemata ReRAM elemendis ei saa ebaühtlaselt paigutunud hapnikuvakantside liikumist reguleerida, mis võib esile kutsuda vajadust kõrgete pingete järgi, lekkevoolu ning tsüklite ja elementide vaheliselt suurt erinevust ning viia taastumatute olekuteni. Lisades aga nanopooridega grafeeni isolaatorkihi keskele saab tekitada laengukandjaid läbilaskvaid avasid, mis aitavad vähendada lülitumiseks vajalikku pinget. [10]

### 2.2. ReRAM struktuurides kasutatud elektroodid

Joonisel 1 on toodud varasemates uuringutes kasutatud materjalid nii alumise kui pealmise elektroodina (sinine) kui märgitud materjali oksiidi dielektrikukihina (roosa). Märgitute seast on dielektrikukihina laialdaselt uuritud vanaadiumoksiidi ( $\text{VO}_2$ ), tsirkooniumoksiidi ( $\text{ZrO}_2$ ),

nikkeloksiidi (NiO) ja hafniumoksiidi (HfO<sub>2</sub>), mille kasutamisel memristorstruktuuris on täheldatud memristorstruktuuri head säilivust. [11]

**Periodic Table of the Elements**

1 H																	18 He																														
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne																														
11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar																														
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr																														
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																														
55 Cs	56 Ba	57-71 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn																														
87 Fr	88 Ra	89-103 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og																														
<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>57 La</td> <td>58 Ce</td> <td>59 Pr</td> <td>60 Nd</td> <td>61 Pm</td> <td>62 Sm</td> <td>63 Eu</td> <td>64 Gd</td> <td>65 Tb</td> <td>66 Dy</td> <td>67 Ho</td> <td>68 Er</td> <td>69 Tm</td> <td>70 Yb</td> <td>71 Lu</td> </tr> <tr> <td>89 Ac</td> <td>90 Th</td> <td>91 Pa</td> <td>92 U</td> <td>93 Np</td> <td>94 Pu</td> <td>95 Am</td> <td>96 Cm</td> <td>97 Bk</td> <td>98 Cf</td> <td>99 Es</td> <td>100 Fm</td> <td>101 Md</td> <td>102 No</td> <td>103 Lr</td> </tr> </table>																		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu																																	
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr																																	

Its binary oxide that has been reported to have RS properties  
 Metal that is used for electrode

Joonis 1. ReRAM struktuurides kasutatud elektroodid (sinine) ja dielektrikukihid (roosa) [11].

Alumise ja pealmise elektroodina on varasemalt kasutatud plaatinat, kulda ja volframit [11] ning ka alumiiniumi [12]. Nikkel-elektroodi mõju memristorstruktuuri takistuslülitusele pole varasemalt antud struktuuriehitusega (Kapton-Ni-HfO<sub>2</sub>-grafeen-HfO<sub>2</sub>-Ti) uuritud.

Pindade vahelise adhesiooni parendamiseks on mitmeid erinevaid meetodeid. Üheks kiiremaks ja lihtsaimaks on puhastamine, mille käigus eemaldatakse pinnal olev mustus, mis võib kilede sadestamise järgselt pinnalt eemalduda ning lõhkuda selle peale sadestatud kile. Kilede vahelise adhesiooni parendamiseks kasutatakse ka keemilisi meetodeid, mille käigus muudetakse pinna keemilisi või füüsikalisi omadusi adhesiooni parendamiseks. Füüsikaliste meetoditena on levinud leektöötlus ja plasmätöötlus. Leektöötuse käigus puutub pind kokku gaasileegiga ning selle tulemusena funktsionaliseeritakse pinda. Plasmätöötuse käigus kasutatakse madalvaakumis tekitatud plasmata, mis reageerib töödeldava pinnaga ning tihti funktsionaliseerib seda. [13]

Lisaks on adhesiooni võimalik parandada kuumutamiseega. Varasemad uuringud [14] on näidanud, et kõrgematel temperatuuridel alusele sadestatud metallikiledel on parem adhesioon alusega.

### 2.3. Painduvad alused

Loomaks memristorstruktuuri painduvatele alustele, on vaja, et alus oleks vastupidav struktuuri valmistamisel vajalike etappide tingimuste suhtes, nagu vaakum, tugevad happed, orgaanilised lahustid ning kõrged temperatuurid. Mitmed polümeerid omavad selleks sobivaid omadusi.

Painduvate alustena polüvinüülalkoholi (PVA), mis on vastupidav madalvaakumi ja fotolitograafia protsessi suhtes, on oma omaduste tõttu atraktiivne valik orgaaniliste memristoride loomiseks, mille tulevikku nähakse painduvate loodussõbralike tehislake närvivõrkude osana [15]. Optiliselt läbipaistva omaduse tõttu on polüetüleen naftalaati (ingl. k. *polyethylene naphthalate*, PEN) kasutatud optiliselt läbipaistvate memristorstruktuuride painduva alusena. Lisaks on painduvate omaduste ning kergete kemikaalide- ja temperatuuritaluvuse tõttu kasutatud memristorstruktuuride alustena ka polüetüleentereftalaati (ingl. k. *polyethylene terephthalate*, PET) [16] ja polümetüülmetakrülaati (ingl. k. *polymethyl methacrylate*, PMMA) [17].

Painduva alusega elektroodide valmistamiseks on sobivaid omadusi näidanud polüümiidid, nagu Kapton ja Upilex. Kapton on polüümiidkile, mida kasutatakse laialdaselt elektroonikavaldkonnas isolaatorina, isoleeriva teibina ning torustikuelementide valmistamisel. Lisaks headele mehaanilistele omadustele on see vastupidav nii kõrgete temperatuuride kui ka kemikaalide suhtes: ei ole teada orgaanilist lahustit, mis lahustaks Kaptonit. See on aga lahustatav kontsentreeritud väävelhappes ja aurustuvate lisanditega lämmastikhappes (ingl. k. *fuming nitric acid*) [18]. Kapton on atraktiivne valik painduvaks aluseks memristorstruktuuride valmistamisel, kuna see säilitab oma kemikaalide- ja kuumuskindlad ning isoleerivad omadused kuni 400 °C juures. [19]

## 2.4. Grafeen

Grafeen on kahedimensionaalne ühe aatomkihi paksune struktuur, milles  $sp^2$  hübridisatsioonis süsiniku aatomid asetsevad ühtlaselt meekärjesarnases kuusnurkses struktuuris. Grafeen on justkui erinevate süsinikustruktuuride ehitusplokiks: seda on võimalik rullida süsiniknanotorudeks, voltida fullereenideks ning grafeeni kihte teineteise peale ladudes on tulemuseks laialt levinud grafiit. [20]

Viimase paarikümne aasta jooksul on ühekihiline grafeen populaarsust kogunud just oma eriliste omaduste ning paljude võimalike kasutusvaldkondade tõttu. Grafeeni tähelepanuväärsete omaduste hulka kuulub kõrge laengukandjate liikuvus, mis sõltub tugevalt grafeeni kihtide arvust ja alusest. Siiani kõrgeim dokumenteeritud laengukandjate liikuvus grafeenis on  $230\,000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , mis mõõdeti peale Si/SiO<sub>2</sub> ja grafeeni lõõmutamist [21]. Lisaks headele elektrilistele omadustele on grafeenil täheldatud silmapaistvaid mehaanilisi, keemilisi, soojuslikke ja optilisi omadusi. Nende alla kuulub kõrge tõmbetugevus ja elastsusmoodul, inertsus keemiliste reaktsioonide suhtes ja kõrge optiline läbipaistvus, mis on kõik mõjutatud grafeeni kihtide arvust, kvaliteedist, puhtusest või keemilisest tötlusest. [20]

Grafeen, tänu oma silmapaistvatele mehaanilistele, elektrilistele ja optilistele omadustele, on leidnud laialt kasutust polümeerkoostisainete koostises [20], painduvatel transistoridel [22], gaasi- ja biomolekulide sensori olulise osana [23], läbipaistva elektroodina [23], membraanina vee puhastamises [24] ning elektroodide struktuuriosana liitiumioon akudes ja elektrokeemilistes kondensaatorites [23].

## 2.5. Grafeeni kasvatamis- ja ülekandmismeetodid

Grafeeni kasvatamismeetodeid jaotatakse kahte gruppi: „ülalt alla“ (ingl. k. *top down*), kus grafiiti õhendatakse järjest, kuni tulemuseks on soovitud grafeen, ja „alt üles“ (ingl. k. *bottom-up*), kus grafeeni kasvatatakse süsinikku sisaldavate vedel- ja gaasifaasis lähteainete lagundamisel. Erinevatel meetoditel on omad eelised ja puudused vastavalt kasvatatud grafeeni kasutusvaldkonnale. [24]

Laiemalt levinud näited ülalt alla meetodist on keemiline lõhestamine ja mehaaniline lõhestamine. Keemilise lõhestamise käigus eraldatakse grafeen grafiidist oksüdeerivate või

redutseerivate reagentide abil. Aastate jooksul on leitud meetodeid vähendamaks grafeeni kahjustavat kõrget temperatuuri ning ohtlikke keemilisi jääke [25]. Mehaanilise lõhestamise meetodikaid on mitmeid erinevaid, alustades kleeplint-lõhestamise meetodiga (ingl. k. *Scotch tape exfoliation*), kus grafeeni saadakse korduval kleeplindi kleepimisel ja eemaldamisel grafiidist, ning lõpetades kuulfreesimisega, mille raames rakendatakse grafiidile nihkejõudu grafeeni eraldamiseks ning millega on võimalik toota kommertsiaalsel tasemel grafeeni helbeid. [24]

Alt üles meetodite seas on kõige populaarsemad keemiline aurufaassadestamine ning epitaksiaalne kasvatamine. Epitaksiaalsel kasvatamisel lõõmutatakse kõrgel temperatuuril ränikarbiid ( $\text{SiC}$ ) alust ning kuumutamise käigus materjal laguneb ja süsinik formuleerub grafeeniks. [26]

Keemilise aurufassadestuse meetodil kasutatakse kõrgeid temperatuure lagundades kõrges või madalas rõhus süsinikku sisaldavaid lähtematerjale, mida kannab sadestusruumi kandevgaas ning millest sadeneb süsinik grafeenina katalüsaatoriks olevale metallplaadile. Metallkatalüsaatorina on kasutatud niklit, platinat ning vaske, kuid vask on oma madala süsiniku lahustuvuse tõttu osutunud populaarseimaks kasvatamiseks valdavalt ühekihilist grafeeni. Süsinikku sisaldavate lähtematerjalidena on kasutatud süsinikku sisaldavaid gaase, vedelikke, aerosoole ning ka tahkiseid. Protsessi käigus kasutatavad temperatuurid sõltuvad lähteaine lagunemistemperatuurist ning grafeeni tekkimise temperatuurist. CVD eelise epitaksiaalse kasvatamise ees on metallkatalüsaatori olemasolul madalam temperatuur ning ka madalam töövaakum. [27]

Grafeeni ülekandmise protsess hõlmab endas grafeeni eemaldamist sadestusaluselt ning tõstmist sobivale alusele. Ülekandismeetodid on peamiselt jaotatud kaheks – märgkeemilised ülekandismeetodid ning kuivkeemilised ülekandismeetodid [27]. Märgkeemilise ülekandismeetodi peamiseks põhimõtteks on grafeeniga sadestusaluse katmine polümeeriga, sadestusaluse söövitamine, grafeeni ülekandmine koos polümeeriga sobivale alusele vesikeskkonnas ning polümeeri eemaldamine. Taoliseid meetodeid kasutades võib grafeen kergelt saastuda ning sadestusalust ei ole võimalik taaskasutada [28]. Leidub ka meetodikaid, kus ei kasutata polümeerikihti ülekandmisel või ei ole vajalik sadestusaluse söövitamise samm [27]. Kuivkeemilistel ülekandismeetoditel on väiksem risk grafeeni saastumiseks ning üle on võimalik kanda ka laiapinnalist kõrgkvaliteetset grafeeni; antud meetod hõlmab endas

peamiselt grafeeni delamineerimist polümeeri abil või sadestusaluse katmist metallioksiidiga: oksüdeeriva keskkonna abil oksüdeeritakse sadestusalust peale grafeeni sadestamist ning oksiidi ja grafeeni vahel oleva nõrgema seoseenergia tõttu on võimalik grafeen oksiidi pinnalt lihtsamalt eemaldada, kui sadestusaluse pinnalt [28]. Erinevad kuivkeemilised meetodid võivad aga grafeeni tihti kahjustada [29]. Lisaks kuiv- ja märgkeemilistele meetoditele on kasutusel ka mullipõhised (ingl. k. *bubbling*) meetodid, mille raames toodetakse elektrokeemiliselt või lihtsa keemilise reaktsiooni tulemusena O<sub>2</sub> ja/või H<sub>2</sub> mulle, mille abil grafeen eemaldatakse sadestusaluselt [28]. Tihti aga mullide tekitatud turbulents või grafeeni eemaldamise käigus selle alla lõksu jäänud mullid lõhuvad grafeeni [30].

## 3. TÖÖ PRAKTIINE OSA

### 3.1. Objektide ettevalmistus

Antud töö raames kasutati painduvaks aluseks polüimidi, Kaptonit, mis oli võrreldes muude painduvate alustega atraktiivseim valik, kuna sellel on hea keemiline vastupidavus, mis on vajalik omadus aatomkihtsadestamise ja fotolitograafia protsessis, kõrge temperatuuritaluvus, mis on vajalik aatomkihtsadestamise protsessis, ning Kapton on kommertsiaalsel tasemel kätte saadav fotolitograafia protsessi jaoks sobiliku paksusega (125  $\mu\text{m}$ ), et struktuuri oleks võimalik valmistada ilma lisavahenditeta.

Painduva Kaptoni kõrval kasutati võrdlusobjektidena jäiksid räni(Si)-aluseid. Viimaste pealt oli võimalik karakteriseerida dielektrikku ja teisi kihte (XRR, XRD, profilomeetria).

Mõlemad materjalid (Si ja Kapton) olid algselt suuremas tükis. Si lõhestati ja Kapton lõigati 10×10 mm suurusteks objektideks.

Enne memristorstruktuuri valmistamist läbisid kõik objektid puhastusprotseduurid. Si aluste puhastust alustati atsetooni ja läätsepaberiga kergelt puhastades, et eemaldada laaduvad osakesed pinnalt. Järgmisena läbisid Si alused standardpuhastuse (RCA, ingl. k. *Radio Corporation of America*) puhastus, mille etapid ning nende eesmärgid on välja toodud järgmises loetelus [31]:

1. 2:5 suhtega  $\text{H}_2\text{O}_2$  ja  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lahus, „piraaaja“, objekte hoiti 80 °C lahuses 5 min. Eemaldati orgaaniline mustus.
2. Destilleeritud  $\text{H}_2\text{O}$  ultrahelivannis, objekte hoiti ultrahelivannis 5 minutit. Objekte loputati järgmiseks sammuks.
3. RCA 1, 5:1:1 suhtega  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30% lahus) ja  $\text{NH}_4\text{OH}$  (29% lahus) lahus, objekte hoiti 80 °C lahuses 10 min. Eemaldati orgaanilised jäägid objektide pinnalt.
4. Destilleeritud  $\text{H}_2\text{O}$  ultrahelivannis, objekte hoiti ultrahelivannis 5 minutit. Objekte loputati järgmiseks sammuks.
5. RCA 2, 5:1:1  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30% lahus) ja  $\text{HCl}$  (37% lahus) lahus, objekte hoiti 80 °C lahuses 10 minutit. Eemaldati metallilised ja oksiidsed jäägid.
6. Destilleeritud  $\text{H}_2\text{O}$  ultrahelivannis, objekte hoiti ultrahelivannis 5 minutit. Objekte loputati järgmiseks sammuks.

7. Vesinikfluoriidhape (HF). Eemaldati protsessi käigus tekkinud võimalik passiveeriv oksiidikiht.

Kapton aluseid kuumutati otse pliidil 300 °C juures 1 tund, mille eesmärgiks oli vähendada materjalis sisepingeid ning tekitada objektidele esimene kuumašokk enne järgnevate protsesside läbiviimist, milles alus puutub kokku kõrgete temperatuuridega. Kapton aluste puhastamiseks kasutati atsetooni ning läätsepaberit, et eemaldada suurem orgaaniline mustus, ning seejärel loputati isopropüülalkoholiga (IPA).

Mõlemast materjalist alused nummerdati 1...8 (Si aluste puhul lisaks 9...12, mida kasutati referentsobjektidena) ning tähistamiseks kasutati Si-(nr) ja Kapton-(nr). Paarisarvulised objektid läbisid plasmatootluse, mille eesmärk oli viia läbi viimane puhastamise samm, pinda modifitseerida ning uurida selle mõju adhesioonile aluse ja alumise elektroodi vahel.

### **3.2. Alumise elektroodi sadestamine**

Takistuselülituslike mälumaterjalide valmistamise esimene samm on alumise elektroodi sadestamine, kui ei kasutata juhtivaid aluseid (näiteks Si/TiN). Antud töös uuriti niklist (Ni) ning ruteeniumist ja ruteeniumoksiidist (Ru/RuO<sub>2</sub>) valmistatud alumisi elektroode ning nende adhesiooni erineva jäikusega alustega. Töös uuriti Ni elektroodi kui võimalikku alternatiivi Ru/RuO<sub>2</sub> elektroodile, kuna Ni elektroodi mõju ei ole varasemalt antud struktuuri (Kapton-Ni-HfO<sub>2</sub>-grafeen-HfO<sub>2</sub>-Ti) takistuselülitusele uuritud ning tegemist on odavam ja lihtsamalt valmistatava elektroodiga. RuO<sub>2</sub> alumise elektroodina Si/TiN alustel on varasemalt näidanud ReRAM toimimist [32]. RuO<sub>2</sub> puhul on aga mõningatel juhtudel täheldatud halba adhesiooni Si alustega. Kuna magnetrontolmustamise seadmes ei ole võimalik objektidele viia läbi kuumutustsükli nagu Ni elektroodide puhul, siis adhesiooni parendamiseks sadestati RuO<sub>2</sub> ja aluse vahele ka Ru. Töösse on kaasatud Ru ja RuO<sub>2</sub> paksuste varieerimise mõju varasemad tulemused.

Ni sadestati antud töös elektronkiiraurustamise (ingl. k. *electron beam evaporation*, EBE) meetodil. EBE on füüsikaline sadestusmeetod, mille raames termiliselt emiteeritud elektronid kiirendatakse kõrgvaakumis ning suunatakse elektronkiirena magnetvälja toimel tiigliselt

aurustatava ainega. Elektronikiire kõrge energia kandub üle aurustatavasse materjali ning toimub materjali aurustumine ja sadenemine alusel (vt. Lisa 1). [33]

Ni aurustati antud töö raames kuuele Si alusele, millest kaks valiti referentsobjektideks, ning neljale Kapton alusele. Pooled (kaks) objektid läbisid sadestamisel kuumutustsükli 250 °C juures, mille eesmärk oli parandada ja ka uurida aluse ja alumise elektroodi vahelist adhesiooni. Niklist alumised elektroodid sadestas uurimisobjektidele doktor Arne Kasikov.

Ru/RuO<sub>2</sub> elektrood sadestati magnetrontolmustamise meetodil. Antud meetod toimub madalvaakumis, kus kiirendatakse elektrone, mis põrkuvad keskkonda täitvate gaasi aatomitega ning ioniseerivad need. Ioniseeritud gaasi aatomid suunatakse katoodile sadestatavale materjalile, mis pommitamise tulemusena tolmustatakse ning mis kondenseerub aluse pinnale (vt Lisa 2). [34]

Ru/RuO<sub>2</sub> sadestati kuuele Si alusele, millest kaks valiti referentsobjektideks, ning neljale Kapton alusele. Uuriti Ru ja RuO<sub>2</sub> paksuste erinevaid konfiguratsioone, kuid antud töö raamesse jäi 25 nm Ru ja 25 nm RuO<sub>2</sub>. Ru/RuO<sub>2</sub> materjalist alumise elektroodi sadestas Peeter Ritslaid.

Pooled objektid läbisid peale alumise elektroodi ja vahetult enne dielektrikukihi sadestamist plasmatootluse, mille eesmärk oli puhastada pinda ning uuriti, kuidas mõjutab plasmatootlus kihtide omavahelist adhesiooni.

### **3.3. Dielektrilise kile sadestamine**

Dielektrikust hafniumoksiidi (HfO<sub>2</sub>) kile sadestamiseks kasutati käesoleva töö raames aatomkihtsadestamise (ingl. k. *atomic layer deposition*, ALD) meetodit.

ALD on CVD erimeetod, mis põhineb pinnareaktsioonidel sadestatava materjali lähteaine ja aluse materjali funktsionaalrühmade vahel ning ALD erineb teistest keemilise sadestamise meetoditest tsüklilise protsessi tõttu, mis koosneb neljast sammust, mida korratakse soovitud arv kordi: (i) esimese lähteaine sadestuskambrisse pumpamine, (ii) esimese lähteaine sadestuskambrist välja pumpamine, (iii) teise lähteaine sadestuskambrisse pumpamine, (iv) teise lähteaine sadestuskambrist välja pumpamine (vt Lisa 3) [35]. ALD meetodile annab

füüsikaliste sadestusmeetodite ees eelise selle toimimise põhimõttest tulenev isepiirav (ingl. k. *self-limiting*) käitumine, mis piirab kile kasvu pinnal asuvate funktsionaalrühmadega, mis annab hea kontrolli kile paksuse üle ning võimaldab kasvatada ühtlast ja defektivabat kilet [36]. ALD on parem valik grafeenile dielektriku kile sadestamisel kui füüsikalised sadestusmeetodid, kuna ALD kahjustab grafeeni vähem, kuna puuduvad kõrge energiaga vastu grafeeni põrkuvad aatomid [37].

Bakalaureusetöö raames kasutati ALD meetodit dielektrikust hafniumoksiidi ( $\text{HfO}_2$ ) sadestamiseks alumisele elektroodile ning hiljem grafeenile. Dielektrikuna kasutati  $\text{HfO}_2$ , kuna varasem uuring [38] on näidanud, et kasutades  $\text{HfO}_2$  dielektrikuna grafeeniga memristorstruktuuris on süsteem lülitusvõimeline titaan-nitriidiga (TiN) kaetud ränist alustel.

Alumistele elektroodidele sadestati  $\text{HfO}_2$  kile 200 °C juures kasutades lähtainena tetra(etüülmetüülamido)hafnium(IV) ( $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)]_4$ , TEMAH, voog 120 sccm) ning argooni (Ar, voog 50 sccm) ja hapniku ( $\text{O}_2$ , voog 380 sccm) plasmata, kandevgaasiks oli samuti Ar. Esmalt sadestati 65 tsüklit  $\text{HfO}_2$  lähteainest TEMAH Ar plasmaga ning seejärel sadestati 80 tsüklit  $\text{HfO}_2$  lähteainest TEMAH ja  $\text{O}_2$  plasmaga.

Varasem uuring [38] on näidanud, et grafeeni kvaliteeti aitab säilitada enne  $\text{HfO}_2$  kilet madalamal temperatuuril sadestatud õhem lähtekile (ingl. k. *seed layer*). Antud töö raames enne lähtekile sadestamist viidi objektidele läbi eelkuumutamine 1 tund 300 °C juures; protsess andis objektidele ettevalmistava kuumašoki ning aitas puhastada võimalikest orgaanika jääkidest ja niiskusest. Lähtekileks sadestati  $\text{HfO}_2$  125 °C juures 20 tsüklit ning ülejäänud kile sadestati 300 °C juures 60 tsükliga.

Sadestamisel kaeti alumine elektrood kahelt poolt Si kildudega. See takistas dielektriku sadenemist elektroodile, mis võimaldaks hiljem sondide vaba juurdepääsu ehk otsekontakti alumise elektroodiga elektriliste mõõtmiste käigus.

### **3.4. Laiapinnalise grafeeni kasvatamine ja ülekanndmine**

Enne grafeeni sadestamist viidi läbi vaskfooliumi ettevalmistamise etapid, milleks oli lõikamine sobivaks suuruseks, esmapuhastus (atsetoon ja isopropüülalkohol) ja pressi all silumine. Vahetult enne sadestamist viidi läbi uus, põhjalikum puhastamine:

1. vaskfooliumi hoidmine atsetoonis ultrahelivannis 10 minutit. Protsessi käigus eemaldati võimalikud orgaanilised jäägid;
2. vaskfooliumi lisaloputamine isopropüülalkoholi ja deioniseeritud veega;
3. vaskfooliumi hoidmine 20%-s äädikhappe lahuses 5 minutit. Protsessi käigus eemaldatakse võimalik vaskoksiid fooliumi pinnalt;
4. vaskfooliumi loputamine deioniseeritud vee ja isopropüülalkoholiga. Protsessi käigus loputati äädikhape vaskfooliumi pinnalt.

Puhastatud foolium asetati reaktorisse, kus seda lõõmutati 950...1000 °C juures 1 tund Ar ja H<sub>2</sub> keskkonnas rõhuga 1 mbar. Lõõmutamise käigus suurenesid vase kristallidid (>100 µm) ning H<sub>2</sub> toimel redutseeriti ja puhastati pinda sadestamise etapiks.

Grafeeni sadestamiseks avati lisaks Ar ja H<sub>2</sub> voole ka metaan (CH<sub>4</sub>, Ar/CH<sub>4</sub> 10% segu). Metaan lagunes katalüsaatorite (vaskfoolium, vesinik) toel süsinikuks ja vesinikuks, millest süsinik sadenes vase pinnale, formeerudes grafeenvõreks. Kasvatamisprotsess kestis 2 tundi.

Kasvatatud grafeeni ülekandmine sobivatele alustele toimus märgkeemilisel ülekandmismeetodil. Peale kasvatamist kaeti grafeeniga kaetud fooliumi üks pool polümetüülmetakrülaadiga (PMMA), mis kaitseb grafeeni järgmistes etappides. Seejärel eemaldati plasmäsöövitus käigus PMMA-ga katmata grafeen fooliumi teiselt poolelt. Järgmisena vask söövitati 1 molaarse kontsentratsiooniga (1 M) ammooniumpersulfaadi ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) vesilahuses üleöö (umbes 12 tundi). Peale vase söövitamist loputati grafeen/PMMA-d tõstes seda kordamööda vähemalt kolme deioniseeritud veega täidetud nõusse. Jõudes kolmanda nõuni oli (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> kontsentratsioon nõus piisavalt väike, et selle koguse ja mõju võis lugeda tühiseks. Seejärel õngitseti grafeen/PMMA ettevaatlikult sobivale elektroodi ja dielektrikuga kaetud alusele ning lasti kuivada ca 24 tundi.

Enne PMMA eemaldamist viidi osadele objektidele läbi kuumutamine 150 °C juures 1 tund, mis parendas grafeeni adhesiooni alusega ja aitas eemaldada vedelikku grafeeni alt. Peale jahtumist eemaldati PMMA kiht grafeenilt 50 °C-ses atsetoonis 20-30 min jooksul. Painduvate aluste korral eelistati lühemaid, st 20 min aegasid, kuna oli märgata, et pikematel aegadel hakkasid ilmema delamineerumise tundemärgid.

Ülejäänud objektidele kuumutamist ei tehtud, ka PMMA eemaldati toatemperatuuril atsetoonis. Ajad olid samad, mida eelnevalt kirjeldati (vt Lisa 4, 5 ja 7).

Grafeen kanti üle ka referentsobjektidele Si/SiO<sub>2</sub> ning Si/TiN, et uurida lähemalt kahetemperatuurilise ALD mõju grafeenile (vt Lisa 8).

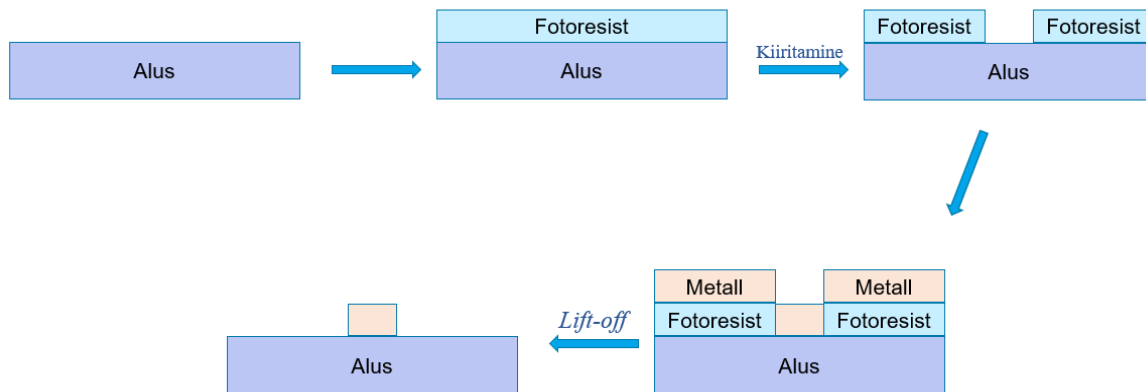
### 3.5. Pealmiste elektrootide valmistamine

Fotolitograafia meetodit kasutatakse mikroelementide valmistamiseks. Protsessi käigus tekitatakse alusele geomeetrilisi struktuure valguse abiga [39] (vt Joonis 2). Maskivaba fotolitograafia korral ei kasutata traditsioonilisi Cr/klaas vms fotomaske, vaid piisab ainult digitaalsetest CAD disainidest elektrooti mustri objektile kandmiseks. Valgustamiseks kasutatakse UV LED lampe või lasereid.

Pealmised elektrootid valmistati maskivaba fotolitograafia ja *lift-off* meetodil ning elektrooti lõplik materjal titaan (Ti) aurustati EBE meetodil. Pealmiste elektrootide materjaliks valiti Ti, kuna varasemalt on Ti end näidanud usaldusväärse takistuslülituslikes lülitustes [38].

Antud töö raames kasutati fotolitograafia protsessis positiivset fotoresisti. Positiivne fotoresist on materjal, mis muutub kokkupuutes UV-valgusega sobivas ilmutis lahustuvaks. Kiiritati UV-valgusega lainepikkusega 390 nm.

Peale fotolitograafiat kaeti objektide pinnad EBE meetodil õhukese Ti (nominaalselt 50 nm) metallikihiga. Kiiritamata fotoresisti ning sellel oleva „üleliigse metalli“ eemaldamiseks kasutati *lift-off* meetodit, mis tähendab seda, et allesjäänud (st. kiiritamata) fotoresist lahustatakse atsetoonis ning selle peal olev üleliigne Ti koorub maha. Protsess viidi läbi atsetoonis 20 minuti jooksul.



Joonis 2. Maskivaba fotolitograafia protsessi illustreeriv skeem.

## 4. TULEMUSED

Tabelis 1 on näha kõikide uurimisobjektide läbitud protsesse ning lõpp-tulemuste kommentaare. Kõik paarisarvulised objektid läbisid plasmatootluse enne ja peale alumise elektroodi sadestamist. Tabelis on toodud, milline elektrood objektile sadestati ning Ni elektroodi puhul on märgitud ka kuumutustsükli läbimine.

Tabel 1. Objektide struktuuride variatsioonid ning kommentaarid. X tähistab tulbas märgitud protsessi läbimist.

Objekt	Plasmatootlus (enne ja peale alumist elektroodi)	Alumine elektrood	Grafeen	Kommentaarisid
Si-1		Ni	X	
Si-2	X	Ni		
Si-3		Ni + kuumutustsükkel		
Si-4	X	Ni + kuumutustsükkel	X	
Si-5		Ru/RuO <sub>2</sub>	X	
Si-6	X	Ru/RuO <sub>2</sub>		Alumine elektrood koorus
Si-7		Ru/RuO <sub>2</sub>		Takistuslülituslikud omadused
Si-8	X	Ru/RuO <sub>2</sub>		Alumine elektrood koorus
Kapton-1		Ni	X	
Kapton-2	X	Ni		
Kapton-3		Ni + kuumutustsükkel	X	
Kapton-4	X	Ni + kuumutustsükkel	X	
Kapton-5		Ru/RuO <sub>2</sub>	X	
Kapton-6	X	Ru/RuO <sub>2</sub>	X	
Kapton-7		Ru/RuO <sub>2</sub>		Takistuslülituslikud omadused
Kapton-8	X	Ru/RuO <sub>2</sub>		

## 4.1. Alumise elektroodi analüüsi tulemused

Alumist elektroodi karakteriseeriti profilomeetriga, röntgenfluorestsents spektromeetria ja röntgenpeegeldusmeetodil ning sooritati elektrilise takistuse mõõtmised. Profilomeetriga karakteriseerimiseks sadestati Si alusel referentsobjektidele alumine elektrood ainult poolele alusele.

Profilomeetrias skaneeritakse teemantteravikuga, mille tipu läbimõõt on 12.5  $\mu\text{m}$ , mööda objekti pinda ning registreeritakse teraviku vertikaalne liikumine. Jõudes elektroodi piirini, teeb teravik järsu hüppe üles, registreerides materjalikihi paksuse. Ni ja Ru/RuO<sub>2</sub> elektroodide karakteriseerimiseks viidi läbi kolm mõõtmist ning arvutati tulemuste aritmeetiline keskmine. Sedasi saadi Ni elektroodi paksuseks 71 nm ning Ru/RuO<sub>2</sub> summaarseks paksuseks 45 nm. Mõlemal juhul plaaniti nominaalseks paksuseks 50 nm.

Röntgenfluorestsents spektromeetria (ingl. k. *X-ray fluorescence spectrometry*, XRF) on meetod, mis põhineb aatomi sisekihi elektronide ergastamisel röntgenkiirega ning seetõttu tekkinud materjalile omase karakteristliku röntgenkiirguse analüüsimisel [40]. XRF meetodil analüüsiti võimalike lisandite sisalduvust alumistes elektroodides ning leiti, et Ni alumine elektrood sisaldas vähesel määral süsinikku.

Röntgenpeegeldus analüüsi (ingl. k. *X-ray reflectivity*, XRR) käigus suunatakse objekti pinnale väikese nurga all röntgenkiir, mis kriitilise langemisnurga korral peegeldub täielikult pinnalt ning suurema nurga korral tungib objekti sisse. Kilede materjalide elektrontihedused mõjutavad röntgenkiirt erinevalt ning seetõttu tekivad ostsilleeriva kõveraga graafikud, millelt on võimalik arvutada materjalikihi paksust ja tihedust. [41]

Ni elektroodi tiheduseks saadi seeläbi 9.08 g/cm<sup>3</sup> ning paksuseks 72.8 nm. Antud paksuse tulemus langeb kokku profilomeetria mõõtmistulemustega. Ru/RuO<sub>2</sub> elektroodil oli võimalik leida eraldi Ru ja RuO<sub>2</sub> kilede tihedused ja paksused. Ru kile tiheduseks saadi 11.7 g/cm<sup>3</sup> ja paksuseks 21.2 nm ja RuO<sub>2</sub> kile tihedus oli 7.17 g/cm<sup>3</sup> ja paksus 23.7 nm ning summaarne paksus tuli 44.9 nm, mis langeb kokku profilomeetria mõõtmistega.

Mõlemale elektroodile Si alusel viidi läbi elektrilise takistuse mõõtmised. Ni elektroodi takistuseks saadi 4.7  $\Omega$  ning Ru/RuO<sub>2</sub> elektroodi takistuseks 30-40  $\Omega$ .

## 4.2. Dielektriku analüüsi tulemused

Dielektriku kilesid analüüsiti XRR meetodil Si alusel Ni elektroodiga ja Si alusel Ru/RuO<sub>2</sub> elektroodiga objektidel ning neile lisaks Si/TiN alusel ja Si alusel HfO<sub>2</sub> kilesid. Saadud tulemused on toodud Tabelis 2.

Tabel 2. HfO<sub>2</sub> kile paksus kahel Si alusega uurimisobjektil ning Si/TiN ja Si alusega referentsobjektidel esimese aatomkihtsadestamise korral (enne grafeeni ülekandmist)

	Si/Ni/HfO <sub>2</sub>	Si/Ru/RuO <sub>2</sub> /HfO <sub>2</sub>	Si/TiN/HfO <sub>2</sub>	Si/HfO <sub>2</sub>
HfO <sub>2</sub> kile paksus (nm)	7.7	10.2	9.485	10.685
HfO <sub>2</sub> kile tihedus (g/cm <sup>3</sup> )	7.6	7.67	8.03	8.9

Võrreldes XRR meetodil mõõdetud HfO<sub>2</sub> kile omaduste tulemusi, on näha, et Ni elektroodil on kõige väiksema paksusega HfO<sub>2</sub> kile. Kuna kõikidele objektidele sadestati HfO<sub>2</sub> sama aja vältel, siis võib järeldada, et Ni elektroodile kasvas HfO<sub>2</sub> kõige aeglasemalt ning Si alusele ja Ru/RuO<sub>2</sub> elektroodile kõige kiiremini. Taoline tulemus võib olla tingitud Ni elektroodi keemiliste funktsionaalrühmade puudumisest ja seetõttu ka esialgselt keemilisest inertsusest ALD protsessi alguses, mis aeglustas HfO<sub>2</sub> sadestusprotsessi. Ru/RuO<sub>2</sub> elektroodi pind on keemiliselt reaktiivsem ühendis sisalduva hapniku tõttu ning seetõttu on ka HfO<sub>2</sub> sadestusprotsess kiirem.

Peale esimest dielektriku sadestamist seisid pooled objektid laboritingimustes 3 kuud petri tassis. Kolme kuu möödumisel täheldati visuaalsel inspeksioonil kahel objektidel delamineerumist. Tegemist oli Si alusel Ru/RuO<sub>2</sub> elektroodiga objektidega ning nendele ei pööratud seetõttu suuremat tähelepanu. Sama struktuuriga Kapton alustel ei täheldatud elektroodi koorumise märke.

HfO<sub>2</sub> on detailsemalt uuritud töös [38].

### 4.3. Grafeeni analüüsi tulemused

Kõikidele uurimisobjektidele, millele kanti üle grafeen, viidi läbi analüüs optilise mikroskoobiga (OM) (vt Lisa 4 ja 5).

OM järgi oli enamikel objektidel grafeen ühtlane, st. ilma suuremate aukudeta. OM järgi oli näha, et Kapton-3 ja Kapton-4 pealt oli grafeen maha koorunud (vt Lisa 5). Seetõttu objektile Kapton-4 viidi läbi ka teine ülekandmine. Kuid grafeen koorus taas. Grafeeni koorumine võib olla tingitud aluse pinnal olevatest süsinikku sisaldavatest rühmadest (C—H, C—O, C=O, —O—C=O), mid on uuritud töös [42].

Objektide Kapton-5 ja Kapton-6 pind hägustus atsetoonis PMMA eemaldamise käigus. Lähemal OM analüüsil (vt Lisa 5) leiti, et objekti pinnale on tekkinud sirgjoonelised struktuurid, mis võivad olla tingitud alumise elektroodi lõhenemisest või osalisest delamineerumisest. Grafeen oli ühtlane ning defekte (kortsud, augud) ei täheldatud.

Programmi OriginLab abil on teostatud kõikide objektide (sh referentsobjektide) grafeeni Raman spektrite analüüs. Programmi abil on eemaldatud spektri foon ning ribade analüüsiks kasutati Lorentzi lähendust.

Varasemad uuringud on näidanud, et ühekihilisel, CVD meetodil kasvatatud ja Si/SiO<sub>2</sub> alusele ülekantud grafeeni Raman spektri karakteristikud ribad, G ja 2D, asuvad vastavalt sagedustel ~1585 cm<sup>-1</sup> ja ~2685 cm<sup>-1</sup> ning nende (2D/G) ribade intensiivsuste suhe on vähemalt kaks. Defektse grafeeni puhul esineb ~1350 cm<sup>-1</sup> juures ka D piik. Lisaks on leitud, et ühekihilise grafeeni Raman spektri G ja 2D piigi laiused poolkõrgusel (ingl. k. *full width half maximum*, FWHM) vastavalt ~15.5 cm<sup>-1</sup> ja ~30 cm<sup>-1</sup>. [43]

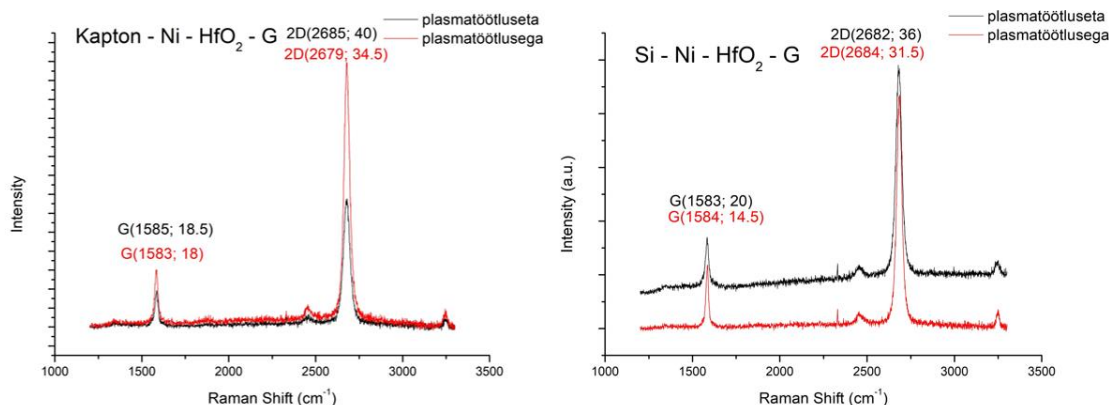
Uurimistöö raames Si/SiO<sub>2</sub> alusele ülekantud grafeeni Raman spektril esinesid G ja 2D piigid eeltoodud sagedustel ning intensiivsuste suhe oli üle kahe. Lisaks oli G ja 2D FWHM vastavalt 14.5 cm<sup>-1</sup> ja 30 cm<sup>-1</sup>. Oli märgata 1350 cm<sup>-1</sup> juures asuvat madala intensiivsusega D riba (vt Lisa 9). Võib järeldada, et tegemist on küllaltki kvaliteetse (defektivaba) ühekihilise grafeeniga.

Tabeli 3 tulemustest on näha, et Ni elektrood tekitab punanihet G ja 2D ribade sagedustel Si alusel ning Ru/RuO<sub>2</sub> elektrood sininihet samuti mõlema riba korral, võrreldes Si/SiO<sub>2</sub> alusel grafeeniga. Kaptonist aluse ja Ni elektroodi koosmõju ei tekita märgatavat nihet G ega 2D riba sageduses, võrreldes Si/SiO<sub>2</sub> alusega, kuid Ru/RuO<sub>2</sub> elektrood Kaptonist alusel tekitab nii G kui 2D riba puhul märgatavat punanihet. Mõlema aluse ja elektroodi korral laienes nii G kui 2D riba FWHM. Kõige vähem mõjutas grafeeni Raman spektri G riba FWHM-i Kapton alusel Ni elektrood (3 cm<sup>-1</sup>) ning kõige rohkem Kapton alusel Ru/RuO<sub>2</sub> elektrood (12 cm<sup>-1</sup>). 2D riba FWHM-i mõjutas kõige nõrgemalt Si alusel Ru/RuO<sub>2</sub> (5.5 cm<sup>-1</sup>) elektrood ning kõige tugevamalt Kapton alusel Ru/RuO<sub>2</sub> elektrood (14.5 cm<sup>-1</sup>).

Plasmatöödeldud objektidel Si alusel Ni elektroodiga täheldati sininihet G ribal suurusega 1 cm<sup>-1</sup> ning 2D ribal 2 cm<sup>-1</sup> (vt Joonis 3). Lisaks kitsenes nii G kui 2D riba FWHM vastavalt 5.5 cm<sup>-1</sup> ja 4.5 cm<sup>-1</sup> võrra. Kapton alusel Ni elektroodiga plasmatöötamise korral täheldati G riba 2 cm<sup>-1</sup> suurust ning 2D riba puhul 6 cm<sup>-1</sup> suurust punanihet (vt Joonis 3). Mõlema riba FWHM vähenes vastavalt 0.5 cm<sup>-1</sup> ja 5.5 cm<sup>-1</sup> võrra. Varasemad uuringud [44] on leidnud, et vabalt seisva grafeeni G riba FWHM on laiem kui aluse poolt mõjutatud grafeeni oma. Sellest võib järeldada, et plasmatöötamise läbimisel oli grafeenil tugevam interaktsioon alusega, kui plasmatöötluseta objekti korral.

Tabel 3. Teise aatomkihtsadestamisele eelnevate ja järgnevate Raman spektrite G ja 2D ribade tulemused keskmistatuna sama struktuuriga objektidel. Punanihe märgitud tabelis punasega ja sininihe sinisega referentsi Si/SiO<sub>2</sub>/G suhtes.

Objekt	Asukoht G (cm <sup>-1</sup> )	FWHM G (cm <sup>-1</sup> )	Asukoht 2D (cm <sup>-1</sup> )	FWHM 2D (cm <sup>-1</sup> )
Si/SiO <sub>2</sub>	1586	14	2685	29.5
Si/Ni/ALD 1/G	1584	25.5	2683	36
Kapton/Ni/ALD 1/G	1585	18	2685	40
Si/Ni/ALD 1/G/ALD 2	1590	33	2687	46
Kapton/Ni/ALD 1/G/ALD 2	1591	42	2695	50
Si/Ru/RuO <sub>2</sub> /ALD 1/G	1587	17	2688	35
Si/Ru/RuO <sub>2</sub> /ALD 1/G/ALD 2	1587	41	2689	49
Kapton/Ru/RuO <sub>2</sub> /ALD 1	1580	26	2674	44
Kapton/Ru/RuO <sub>2</sub> /ALD 1/G/ALD 2	1590	31	2693	44



Joonis 3. Kapton ja Si alusel Ni elektrodiga grafeeni Raman spektrid plasmatöötusega ja -töötuseta objektidel. Siin ja edaspidi on Raman spektritel piigi tähistuse järel sulgudes märgitud piigi sagedus ( $\text{cm}^{-1}$ ) ja piigi FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ ).

ALD 2 järgselt täheldati Si alusel Ni elektroodi korral G riba sininihet ( $7 \text{ cm}^{-1}$ ) ja FWHM-i suurenemist ( $7 \text{ cm}^{-1}$  võrra) ning 2D ribal samuti sininihet ( $5 \text{ cm}^{-1}$ ) ja FWHM-i suurenemist ( $10 \text{ cm}^{-1}$  võrra). Lisaks ilmnes Raman spektrile D riba  $1346 \text{ cm}^{-1}$  ning D' riba  $1629 \text{ cm}^{-1}$  juures, mis mõlemad viitavad grafeeni defektsusele. Varasemad uuringud [44] näitavad, et grafeenile mõjuva pinge korral tekib G ja 2D riba sagedustel sininihe. Sellest võib järeldada, et ALD 2 sadestamise järgselt mõjuvad grafeenile mehaanilised pinged. Si alusel Ru/RuO<sub>2</sub> elektroodi korral ei täheldatud ALD 2 järgselt märgatavat nihkumist G ega 2D riba korral. Mõlema riba FWHM aga suurenes vastavalt  $24 \text{ cm}^{-1}$  ja  $14 \text{ cm}^{-1}$  võrra. Lisaks ilmneseid ALD 2 järgselt Raman spektril D ja D' ribad vastavalt sagedustel  $1347 \text{ cm}^{-1}$  ja  $1629 \text{ cm}^{-1}$ .

Kapton alusel täheldati nii Ni kui Ru/RuO<sub>2</sub> elektroodide korral G ja 2D riba sininihet, mis võib taaskord viidata mehaanilise pinge suurenemisele grafeenis. Lisaks suurenes ka mõlema riba FWHM märgatavalt ( $5\text{-}24 \text{ cm}^{-1}$  võrra). Ni elektroodi korral täheldati ALD 2 järgselt D riba sagedusel  $1351 \text{ cm}^{-1}$  ning D' riba sagedusel  $1630 \text{ cm}^{-1}$  ning Ru/RuO<sub>2</sub> elektroodiga objektide korral tekkis D riba  $1349 \text{ cm}^{-1}$  juures ning D' riba  $1624 \text{ cm}^{-1}$  juures (vt. Lisa 10-13).

Aatomkihtsadestamise järgselt ei ole võimalik grafeenile OM analüüsi läbi viia ning seetõttu analüüsiti objekte skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM) abil. SEM järgi olid nii grafeen kui HfO<sub>2</sub> ühtlased, suuremate defektideta (augud, rullunud grafeen). Kapton alusega Ni elektrodiga objektidel täheldati mõningast ebaühtlust, mis võib olla tingitud Kaptoni pinna suurest karedusest (vt Lisa 7 d)).

Uuriti lähemalt objektidel Kapton-5 esinevaid sirgjoonelisi struktuure, mis võivad olla tingitud alumise elektroodi lõhenemisest või delamineerumisest. Täheldati ka grafeeni võimalikku delamineerumist objekti pinnalt, mis on märgatav tumedamate aladena (vt Lisa 7 e) ja f)).

Pärast pealmise  $\text{HfO}_2$  sadestamist grafeenile oli D riba intensiivsem Ni elektrodidega varustatud alustel kui võrrelda Ru/RuO<sub>2</sub> peal olevatega. D riba intensiivsuse kasv võib tähendada seda, et grafeeni ja  $\text{HfO}_2$  vahele on tekkinud keemiline side, sarnast olukorda on täheldatud varasemates uuringutes [43].

Varasemad uuringud [43] on näidanud, et grafeeni Raman spektri D riba intensiivsus muutub vastavalt grafeeniga keemiliselt interakteeruvate materjalide omadustele. Ka antud juhul võib seda täheldada grafeeni ja  $\text{HfO}_2$  vahel.

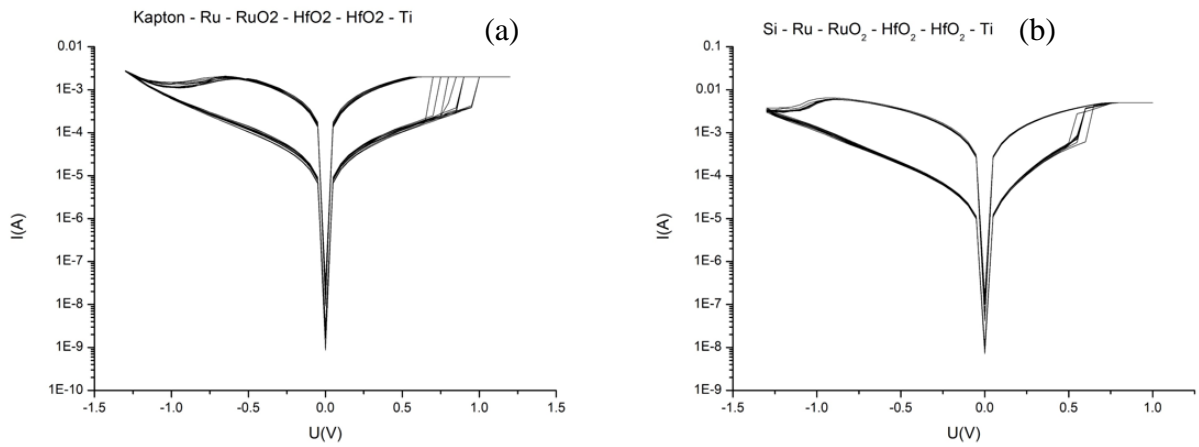
#### **4.4. Pealmiste elektrodide ja takistuselülituse analüüsi tulemused**

OM analüüsil olid enamike objektide pealmised elektrodid selgelt eristatavad ning ilma defektideta (vt Lisa 14-15).

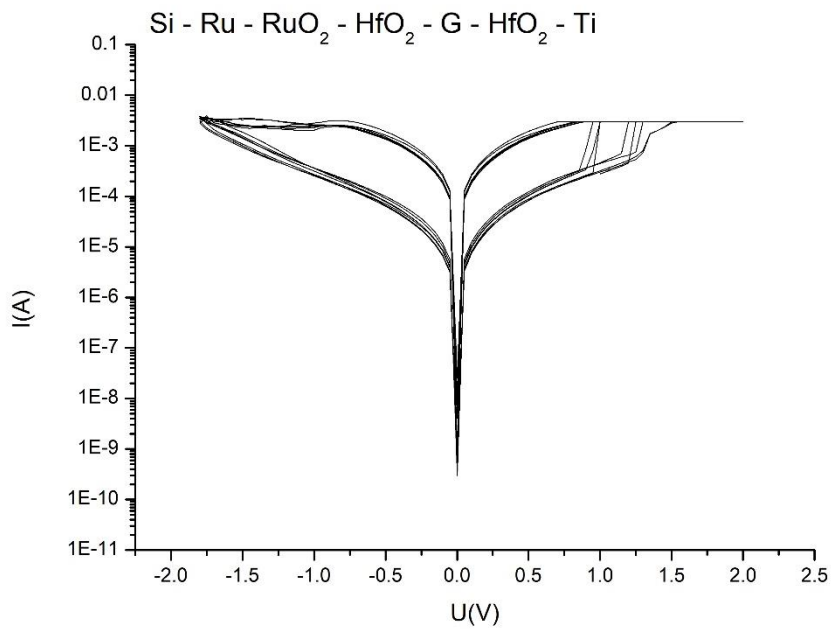
Objektidel Kapton-1 ja Kapton-5 puhul märgati *lift-offi*'i käigus objektide pindade hägustumist. OM analüüsil täheldati sirgjoonelisi „mullirea“ sarnaseid struktuure, mis võivad olla tingitud varasematest defektidest alumistes struktuuriosades (vt Lisa 15).

Elektrilistel mõõtmistel täheldati selgelt takistuselülituslikku käitumist Si ja Kaptonist alusel Ru/RuO<sub>2</sub> elektrodiga referentsobjektidel, mis viitab memristorstruktuuri tomimisele nii jäigal kui painduval alusel (vt Joonis 4). Lisaks näitas takistuselülituslikku käitumist Si alusel Ru/RuO<sub>2</sub> elektroodi ja grafeeniga objekt (vt Joonis 5).

Ülejäänud objektid on endiselt mõõtmistes.



Joonis 4. Kaptonst (a) ja Si (b) alusel Ru/RuO<sub>2</sub> elektroodiga objektide takistuslülituslikku käitumist tõendavad hüstereesisilmused.



Joonis 5. Si alusel Ru/RuO<sub>2</sub> elektroodiga ja grafeeniga objekti takistuslülituslikku käitumist tõendav hüstereesisilmus.

## 5. KOKKUVÕTE

Uurimistöö raames valmistati memristorstruktuurid jääkadele (Si) ja painduvatele (Kapton) alustele kasutades alumise Ni elektroodi aurustamiseks elektronkiiraurustamise meetodit ning Ru/RuO<sub>2</sub> elektroodi tolmustamiseks magnetrontolmustamise meetodit. Si alustel täheldati Ru/RuO<sub>2</sub> elektroodi delamineerumist pikema aja möödudes.

HfO<sub>2</sub> dielektrikukiht kasvas kõige kiiremini otse Si/TiN alusele ning Ru/RuO<sub>2</sub> elektroodile, kõige aeglasemalt kasvas see aga Ni elektroodile.

Grafeen kahe dielektrikukihi vahele valmistati aurufaasdestuse ja mähgkeemilise ülekandmise meetodil. Kaptonist alusel Ni elektroodiga oli kuumtöötluseta ülekandmine kõige vähem edukas. Grafeen hävis atsetoonis PMMA eemaldamise käigus. Grafeeni Raman spektrid näitasid, et alused ja elektroodid mõjutavad grafeeni ribade sagedusi erinevalt. Võrreldes Si/SiO<sub>2</sub> alusele ülekantud CVD grafeeniga tekitas Si alusel Ni elektrood valdavalt punanihet ning Ru/RuO<sub>2</sub> elektrood sininihet. Kaptonist alusel olid mõlema elektroodi korral G ja 2D riba asukoht samaks jäänud või nihkunud väiksema sageduse suunas. ALD 2 järgselt ilmnisid kõikidel objektidel defekte märkivad D ja D' ribad ning G ja 2D ribade FWHM laienes igal objektil. Lisaks tekitas ALD 2 igal objektil nii G kui 2D riba sininihet, mis viitab suurenenud mehaanilisele pingele grafeenis.

Memristorstruktuuride viimaseks sammuks oli pealmiste elektroodide valmistamine, mida tehti fotolitograafia meetodil 390 nm lainepikkusega UV-valgusega ning Ti aurustati EBE meetodil. Elektriliste mõõtmiste käigus näitasid struktuurid Si-Ru-RuO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-Ti, Kapton-Ru-RuO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-Ti ja Si-Ru-RuO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-G-HfO<sub>2</sub>-Ti takistuslülituslikke omadusi.

Käesoleva tööga näidati, et takistuslülituvaid memristorstruktuure on võimalik üle viia jääkadelt alustelt ka painduvatele.

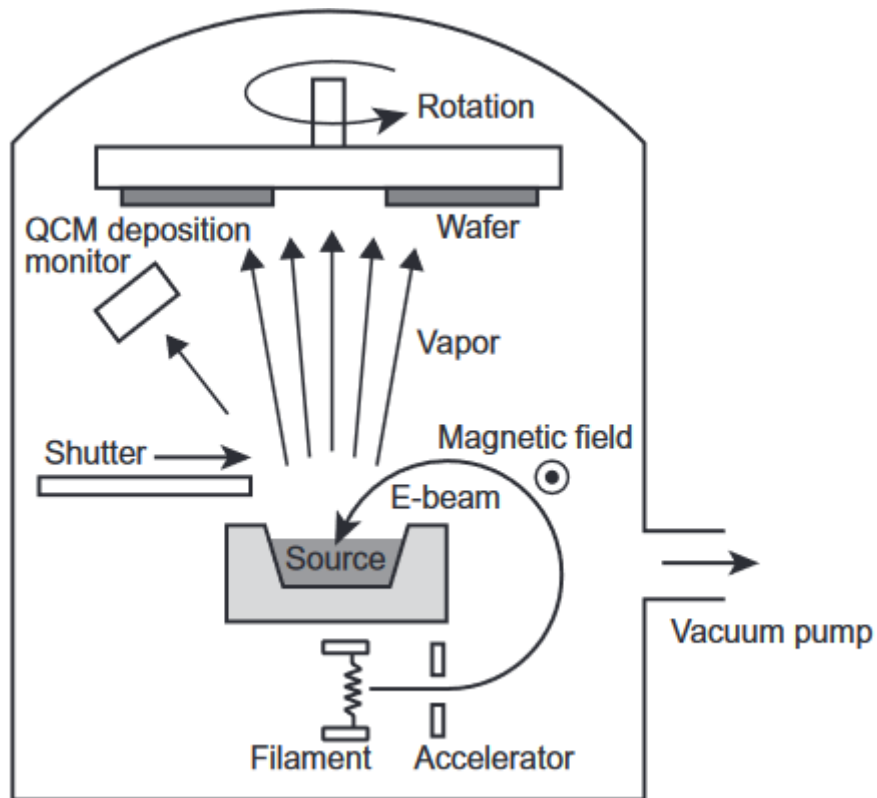
## 6. KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] Fujitsu Limited, „Fujitsu Semiconductor Memory Solution - ReRAM,“ [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.fujitsu.com/jp/group/fsm/en/products/reram/>. [Kasutatud 29 November 2023].
- [2] S. Park, M. Vosguerichian ja Z. Bao, „A review of fabrication and applications of carbon,“ *Nanoscale*, nr 5, pp. 1727-1752, 2013.
- [3] H. Zhang, L. Ruping, H. Zhao, Z. Sun, Z. Liu, L. He ja Y. Li, „Research Progress of Biomimetic Memristor Flexible Synapse,“ *Coatings*, kd. 12, nr 21, pp. 1-28, 2022.
- [4] L. O. Chua, „Memristor-The missing circuit element,“ *IEEE Transactions on Circuit Theory*, kd. 18, nr 5, pp. 507-519, 1971.
- [5] H.-S. P. Wong, H.-Y. Lee, S. Yu, Y.-S. Chen, Y. Wu, P.-S. Chen, B. Lee, F. T. Chen ja M.-J. Tsai, „Metal–Oxide RRAM,“ *Proceedings of the IEEE*, kd. 100, nr 6, pp. 1951-1970, 2012.
- [6] J. Boukhobza ja P. Olivier, „Emerging Non-volatile Memories,“ %1 *Flash Memory Integration. Performance and Energy Considerations*, ISTE Press - Elsevier, 2017, pp. 203-224.
- [7] M. Lanza, A. Sebastian, W. D. Lu, M. Le Gallo, M. F. Chang, D. Akinwande, F. M. Puglisi, H. N. Alshareef, M. Liu ja J. B. Roldan, „Memristive technologies for data storage, computation, encryption, and radio-frequency communication,“ *Science*, kd. 376, nr 6597, 2022.
- [8] N. Wainstein, G. Adam, E. Yalon ja S. Kvatinsky, „Radio Frequency Switches Based on Emerging Resistive Memory Technologies: A Survey,“ *Proceedings of the IEEE*, kd. 109, nr 1, pp. 77-95, 2021.
- [9] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart ja R. S. Williams, „The missing memristor found,“ *Nature*, kd. 453, pp. 80-83, 2008.
- [10] J. Lee, C. Du, K. Sun, E. Kioupakis ja W. D. Lu, „Tuning Ionic Transport in Memristive Devices by Graphene with Engineered Nanopores,“ *ACS Nano*, kd. 10, nr 3, pp. 3571-3579, 2016.
- [11] K. Sun, J. Chen ja X. Yan, „The Future of Memristors: Materials Engineering and Neural Networks,“ *Advanced Functional Materials*, kd. 31, nr 8, 2021.
- [12] A. Yesil, F. Gül ja Y. Babacan, „Emulator Circuits and Resistive Switching Parameters,“ %1 *Memristor and Memristive Neural Networks*, 2018, pp. 41-61.
- [13] Master Bond Inc., „Master Bond,“ [Võrgumaterjal]. Available: [https://fpg.phys.virginia.edu/fpgweb/useful\\_info/Master\\_Bond-Proper\\_Surface\\_Preparation\\_Bonding.pdf](https://fpg.phys.virginia.edu/fpgweb/useful_info/Master_Bond-Proper_Surface_Preparation_Bonding.pdf). [Kasutatud 15 mai 2024].
- [14] J. F. Silvain, A. Veyrat ja J. J. Ehrhardt, „Effect of the temperature on the adhesion and the morphology of thin metal films evaporated on polyethylene terephthalate,“ *Thin Solid Films*, kd. 221, nr 1-2, pp. 114-119, 1992.
- [15] S. Oh, H. Kim, S. E. Kim, M.-H. Kim, H.-L. Park ja S.-H. Lee, „Biodegradable and Flexible Polymer Based Memristor Possessing Optimized Synaptic Plasticity for Eco-Friendly Wearable Neural Networks with High Energy Efficiency,“ *Authorea*, 2022.
- [16] F. B. Fauzi, M. H. Ani, R. Othman, A. Z. A. Azhar, M. A. Mohamed ja S. H. Herman, „Fabrication of Flexible Au/ZnO/ITO/PET Memristor Using Dilute Electrodeposition

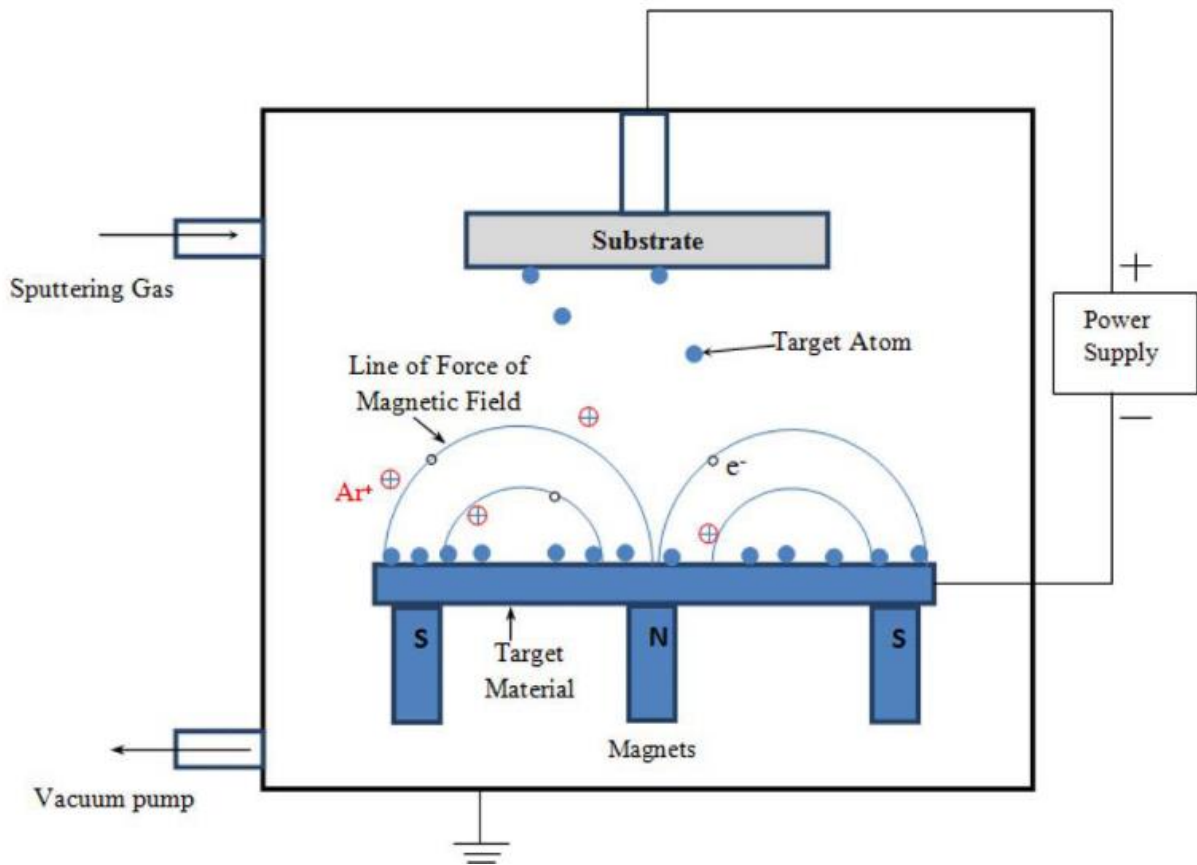
- Method," *IOP Conference Series: MAterials Science and Engineering*, kd. 99, pp. 1-6, 2015.
- [17] H. An, W. K. Kim, C. Wu ja T. W. Kim, „Highly-stable memristive devices based on poly(methylmethacrylate): CsPbCl<sub>3</sub> perovskite quantum dot hybrid nanocomposites," *Organic Electronics*, kd. 56, pp. 41-45, 2018.
- [18] DuPont, „Kapton," [Vörgumaterjal]. Available: <https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/ei-transformation/public/documents/en/EI-10157-Kapton-Safety-in-Handling-and-Use.pdf>. [Kasutatud 14 mai 2024].
- [19] DuPont, „Kapton Polyimide Films," [Vörgumaterjal]. Available: [https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/ei-transformation/public/documents/en/EI-10142\\_Kapton-Summary-of-Properties.pdf](https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/ei-transformation/public/documents/en/EI-10142_Kapton-Summary-of-Properties.pdf). [Kasutatud 14 mai 2024].
- [20] J. Phiri, P. Gane ja T. C. Maloney, „General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites," *Materials Science and Engineering*, nr 215, pp. 9-28, 2017.
- [21] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiand, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim ja H. L. Stormer, „Ultrahigh electron mobility in suspended graphene," *Solid State Communications*, nr 146, pp. 351-355, 2008.
- [22] W. Wei, E. Pallecchi, M. Belhaj, A. Centeno, Z. Amaia, D. Vignaud ja H. Happy, „Graphene field effect transistors on flexible substrate: Stable process and high RF performance," %1 *11th European Microwave Integrated Circuits Conference (EuMIC)*, London, 2016.
- [23] B. Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts ja R. S. Ruoff, „Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications," *Advanced Materials*, kd. 22, pp. 3906-3924, 2010.
- [24] Q. Abbas, P. A. Shinde, M. A. Abdelkareem, A. H. Alami, M. Mirzaeian, A. Yadav ja A. G. Olabi, „Graphene Synthesis Techniques and Environmental Applications," *Materials*, kd. 15, 2022.
- [25] G. G. Gebreegziabher, A. S. Asemahegne, D. W. Ayele, M. Dhakshnamoorthy ja A. Kumar, „One-step synthesis and characterization of reduced graphene oxide using chemical exfoliation method," *Materials Today Chemistry*, kd. 12, pp. 233-239, 2019.
- [26] G. R. Yazdi, T. Iakimov ja R. Yakimova, „Epitaxial Graphene on SiC: A Review of Growth and Characterization," *Crystals*, kd. 6, nr 53, 2016.
- [27] M. Ikram, A. Maqsood, A. Bashir, A. R. R. Hernandez, A. G. Cruz ja J. Campos-Delgado, „Chemical Vapor Deposition Synthesis of Graphene on Copper Foils," %1 *Graphene - A Wonder MAterial for Scientists and Engineers*, 2023, pp. 59-74.
- [28] S. Ullah, X. Yang, H. Q. Ta, M. Hasan, A. Bachmatiuk, K. Tokarska, B. Trzebicka, L. Fu ja M. H. Rummeli, „Graphene transfer methods: A review," *Nano Research*, kd. 14, nr 11, pp. 3756-3772, 2021.
- [29] C. Kim, M.-A. Yoon, B. Jang, J.-H. Kim ja K.-S. Kim, „A Review on Transfer Process of Two-dimensional Materials," *Tribology and Lubricants*, kd. 36, nr 1, pp. 1-10, 2020.
- [30] J. Sun, S. Deng, W. Guo, Z. Zhan, J. Deng, C. Xu, X. Fan, K. Xu, W. Guo, Y. Huang ja X. Liu, „Electrochemical Bubbling Transfer of Graphene Using a Polymer Support with

- Encapsulated Air Gap as Permeation Stopping Layer," *Journal of Nanomaterials*, kd. 2016, p. 7024246, 2016.
- [31] W. Kern, „The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology," *The Electrochemical Society*, kd. 137, nr 6, pp. 1887-1892, 1990.
- [32] J. Merisalu, T. Arroval, A. Kasikov, J. Kozlova, M. Rähn, P. Ritslaid, J. Aarik, A. Tamm ja K. Kukli, „Engineering of atomic layer deposition process for titanium-aluminum-oxide based resistively switching medium," *Materials Science and Engineering: B*, kd. 282, p. 115797, 2022.
- [33] T. I. Awan, A. Bashir ja A. Tehseen, „Electron beam evaporation," %1 *Chemistry of Nanomaterials: Fundamentals and Applications*, 2020, pp. 51-87.
- [34] P. J. Kelly ja R. D. Arnell, „Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications," *Vacuum*, kd. 56, nr 3, pp. 159-172, 2000.
- [35] M. Ritala ja M. Leskelä, „Atomic Layer Deposition," %1 *Handbook of Thin Film Materials*, Academic Press, 2002, pp. 103-159.
- [36] S. M. George, „Atomic Layer Deposition: An Overview," *Chemical Reviews*, kd. 110, nr 1, pp. 111-131, 2010.
- [37] X. Tang, N. Reckinger, O. Poncelet, P. Louette, F. Ureña, H. Idrissi, S. Turner, D. Cabosart, J.-F. Colomer, J.-P. Raskin, B. Hackens ja L. A. Francis, „Damage evaluation in graphene underlying atomic layer deposition dielectrics," *Scientific Reports*, kd. 5, nr 13523, 2015.
- [38] T. Kahro, A. Tarre, T. Käämbre, H.-M. Piirsoo, J. Kozlova, P. Ritslaid, A. Kasikov, T. Jõgiaas, G. Vinuesa, S. Dueñas, H. Castan, A. Tamm ja K. Kukli, „Hafnium Oxide/Graphene/Hafnium Oxide-Stacked Nanostructures as Resistive Switching Media," *ACS Applied Nano Materials*, kd. 4, pp. 5152-5163, 2021.
- [39] R. M. Guijt ja M. C. Breadmore, „Maskless photolithography using UV LEDs," *Lab on a Chip*, kd. 8, pp. 1402-1404, 2008.
- [40] L. Wulandari, R. Idroes, T. R. Noviandy ja G. Indrayanto, „Application of chemometrics using direct spectroscopic methods as a QC tool in pharmaceutical industry and their validation," *Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology*, kd. 47, pp. 327-379, 2022.
- [41] M. Yasaka, „Y-ray thin-film measurement techniques. X-ray reflectivity measurement," *The Rigaku Journal*, kd. 26, nr 2, 2010.
- [42] R. Lukose, M. Lisker, F. Akhtar, M. Fräschke, T. Grabolla, A. Mai ja M. Lukosius, „Influence of plasma treatment on SiO<sub>2</sub>/Si and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si substrates for large-scale transfer of graphene," *Scientific Reports*, kd. 11, 2021.
- [43] M. W. Iqbal, A. K. Singh, M. Z. Iqbal ja J. Eom, „Raman fingerprint of doping due to metal adsorbates on graphene," *Journal of Physics: Condensed Matter*, kd. 24, 2012.
- [44] B. Tang, H. Guoxin ja H. Gao, „Raman Spectroscopic Characterization of Graphene," *Applied Spectroscopy Reviews*, kd. 45, pp. 369-407, 2010.
- [45] S.-J. Jeong, Y. Gu, J. Heo, J. Yang, C.-S. Lee, M.-H. Lee, Y. Lee, H. Kim, S. Park ja S. Hwang, „Thickness scaling of atomic-layer-deposited HfO<sub>2</sub> films and their application to wafer-scale graphene tunnelling transistors," *Scientific Reports*, kd. 6, 2016.

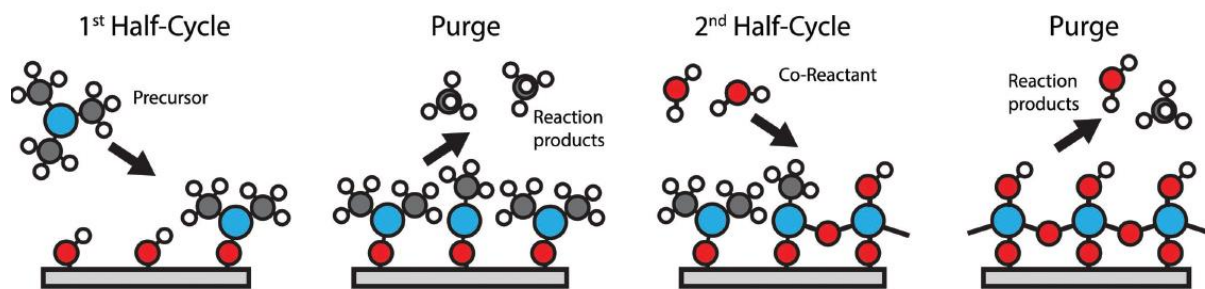
## 7. LISAD



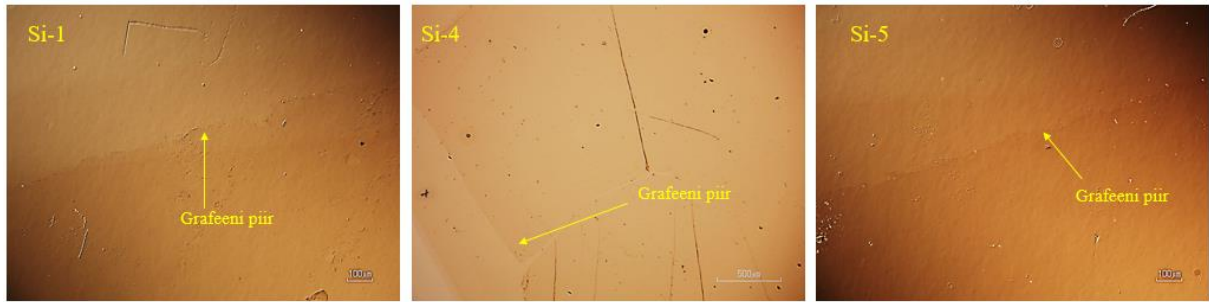
Lisa 1. Elektronkiiraurustamise meetodi toimimise skeem. J. X. J. Zhang, K. Hoshino. „Chapter 2: Fundamentals of nano/microfabrication and scale effect,“ kogumikus *Molecular Sensors and Nanodevices (Second Edition)*, J. X. J. Zhang, K. Hoshino, eds. (Academic Press, 2019), lk. 43-111.



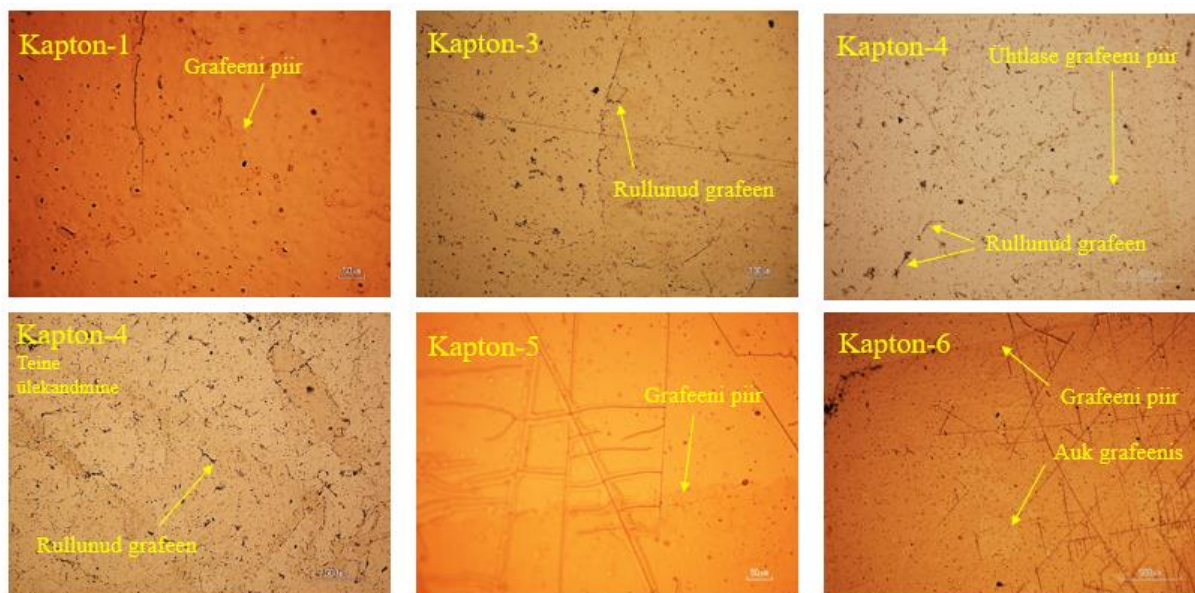
Lisa 2. Magnetrontolmustamise meetodi toimimise skeem. N. K. Jain, M. S. Sawant, S. H. Nikam, S. Jhavar, „Metal Deposition: Plasma-Based Processes,“ kogumikus *Encyclopedia of Plasma Technology – Two Volume Set (First Edition)* (CRC Press, 2016).



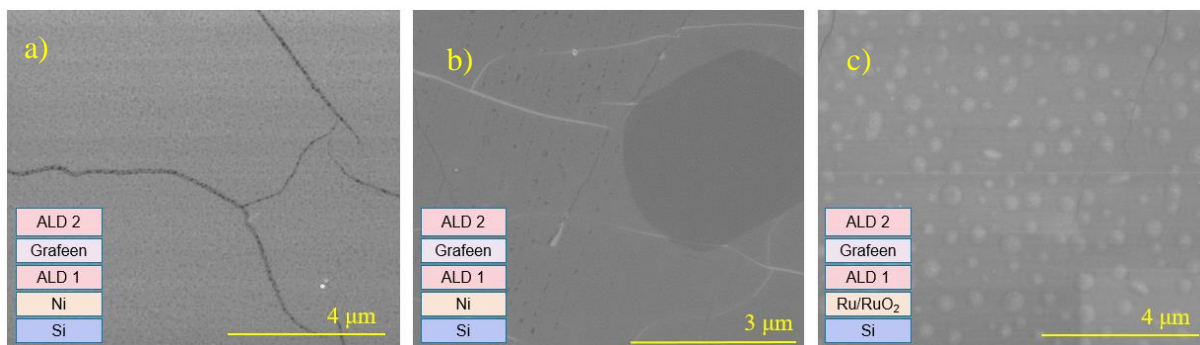
Lisa 3. Aatomkihtsadestamise meetodi toimimise skeem. *1st Half-Cycle* märgib esimese lähteaine sadestuskambrisse pumpamist; *Purge* märgib esimese lähteaine (ja reaktsiooniproductide) sadestuskambrist välja pumpamist; *2nd Half-Cycle* märgib teise lähteaine sadestuskambrisse pumpamist; *Purge* märgib teise lähteaine (ja reaktsiooniproductide) sadestuskambrist välja pumpamist. R. H. J. Vervuurt, W. M. M. (E.) Kessels, A.A. Bol, „Atomic Layer Deposition for Graphene Device Integration“, *Adv. Mater. Interfaces*, **4**, lk 1-19 (2017).



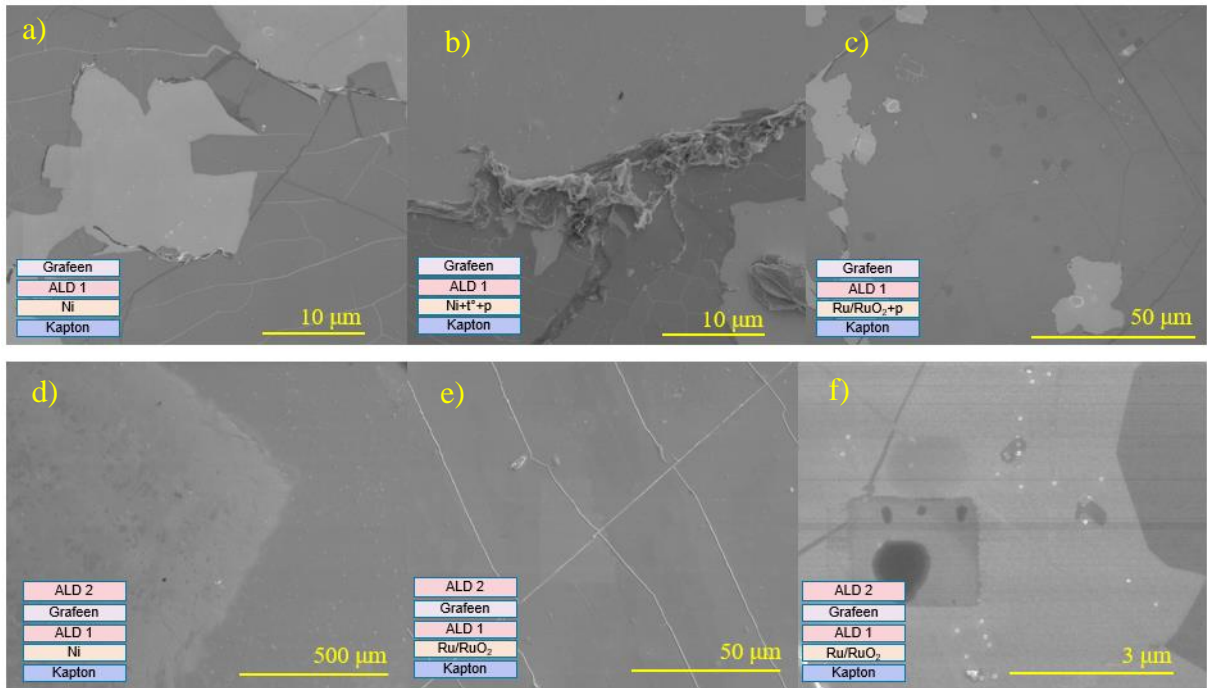
Lisa 4. Si alusel optilise mikroskoopia pildid peale grafeeni ülekandmist ning PMMA eemaldamist. Pilte on redigeeritud (kontrast, heledus, teravus) toomaks pinnal olevaid struktuure paremini nähtavale.



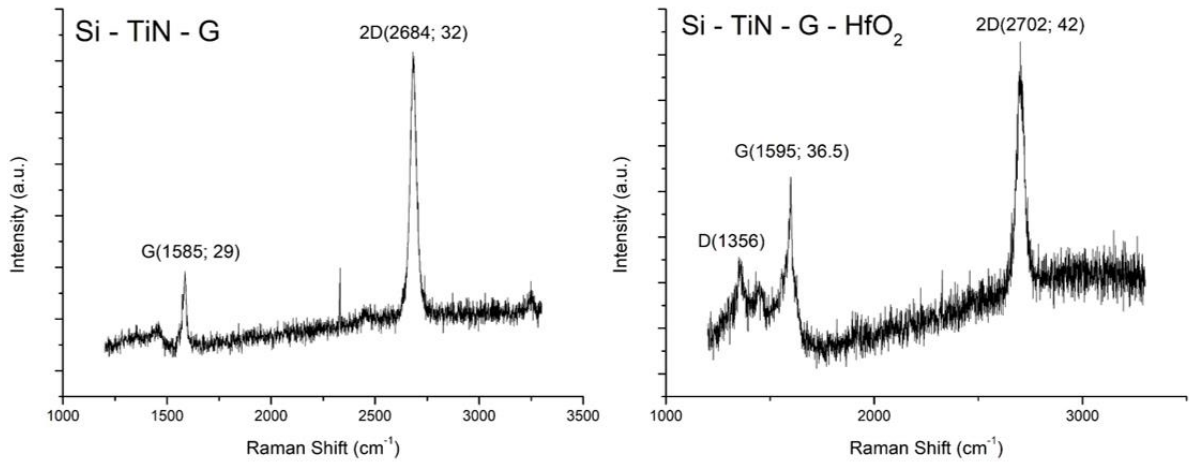
Lisa 5. Kaptonist alustel optilise mikroskoopia pildid peale grafeeni ülekandmist ning PMMA eemaldamist. Pilte on redigeeritud (kontrast, heledus, teravus) toomaks pinnal olevaid struktuure paremini nähtavale.



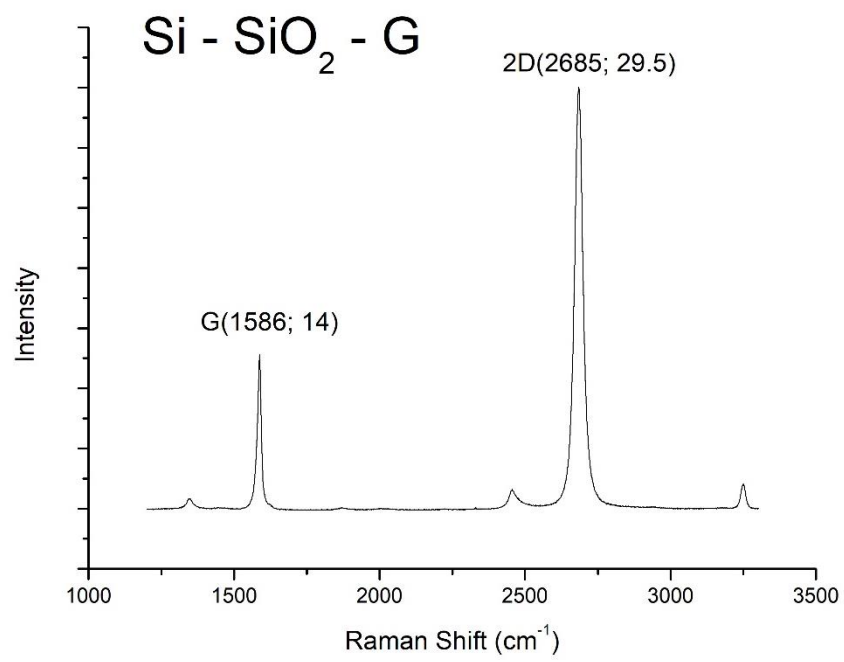
Lisa 6. Si alusel Ni ja Ru/RuO<sub>2</sub> elektrodidega objektide SEM analüüsi pildid.



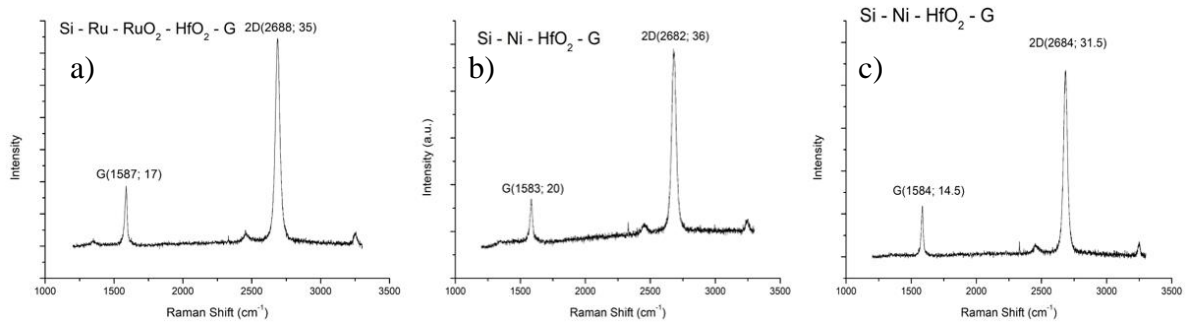
Lisa 7. Kapton alusel objektid Ni ja Ru/RuO<sub>2</sub> elektroodiga SEM uuringu piltidel. Ülemisel real on näha grafeeni peale ülekandmist ning alumisel real on näha objekte peale ALD 2.



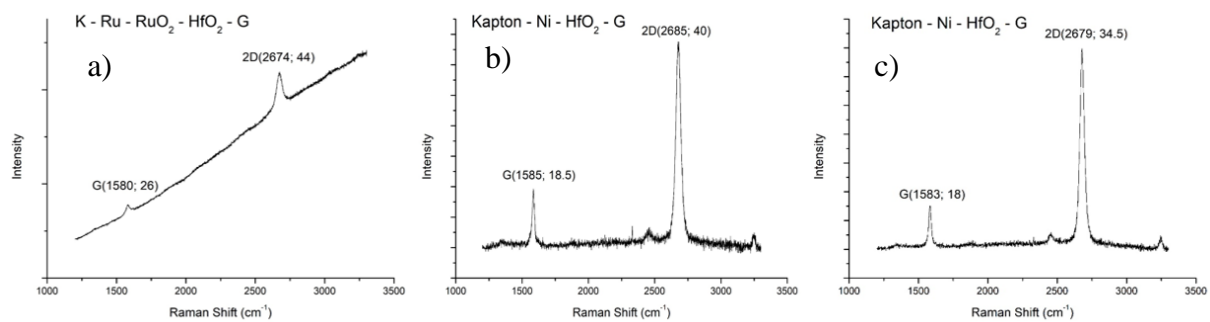
Lisa 8. Si/TiN alusel grafeeni Raman spektrid enne ja peale ALD 2.



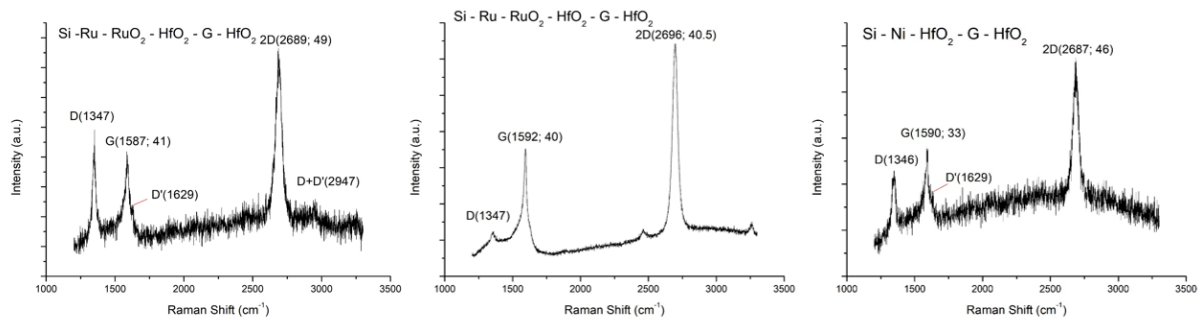
Lisa 9. Si/SiO<sub>2</sub> referentsobjektile üle kantud grafeeni Raman spekter.



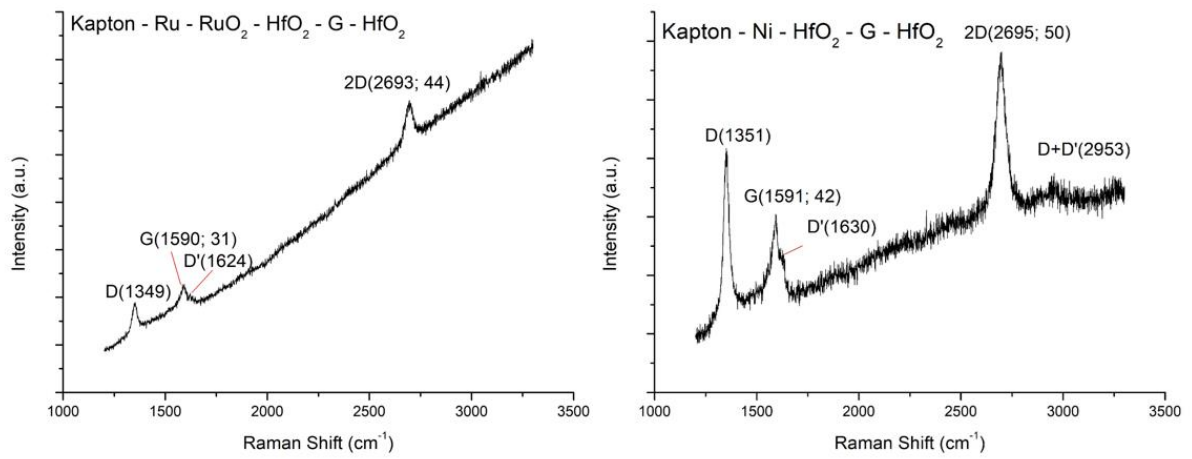
Lisa 10. Si alusel Ru/RuO<sub>2</sub> ja Ni elektrodidega objektid. Objektile b) on läbiviidud plasmatootlus ning grafeen/PMMA-le on tehtud kuumutamine 150 °C juures. Objektidele a) ja c) ei viidud läbi plasmatootlust ning grafeen kanti üle ilma kuumutamiseta.



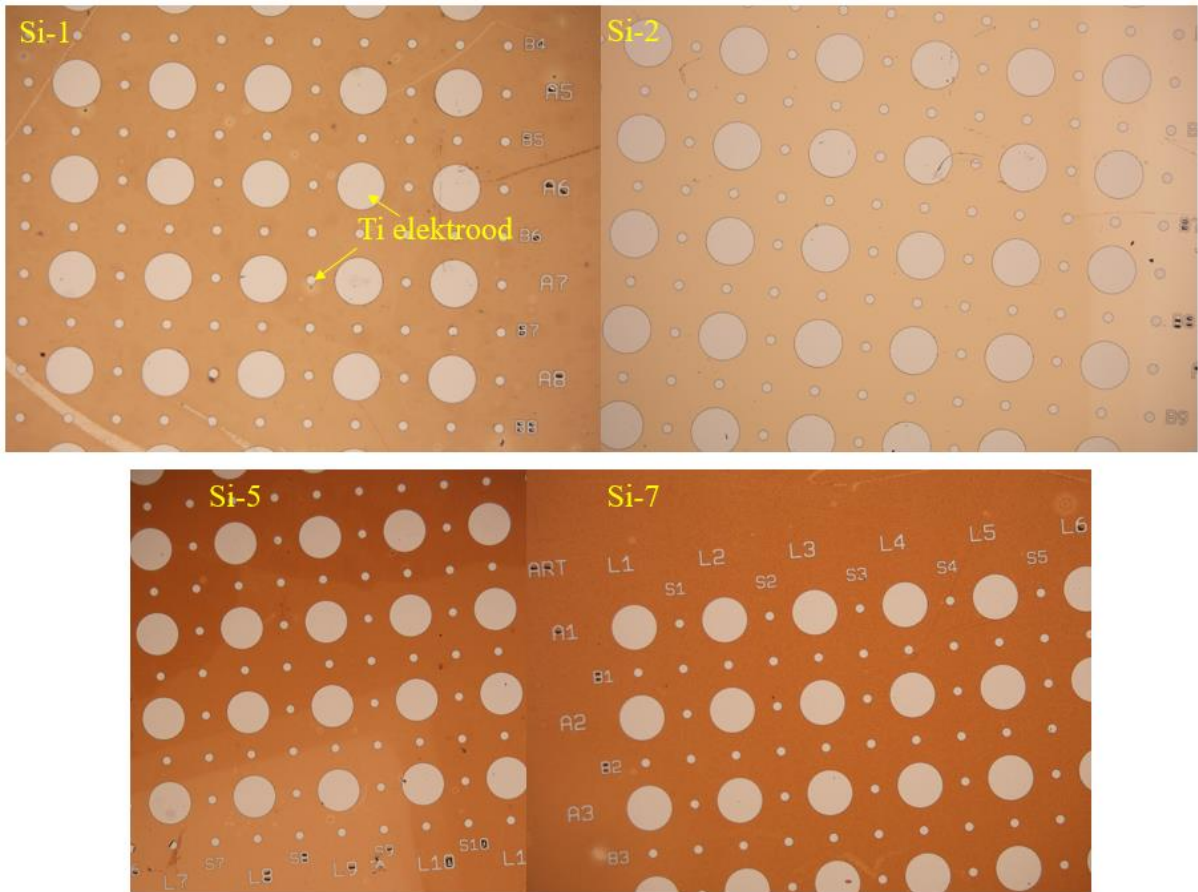
Lisa 11. Kapton alustel objektid Ru/RuO<sub>2</sub> ja Ni elektrodidega enne ALD 2. Objektid a) ja b) läbisid enne ja peale alumise elektroodi sadestamist plasmatootluse.



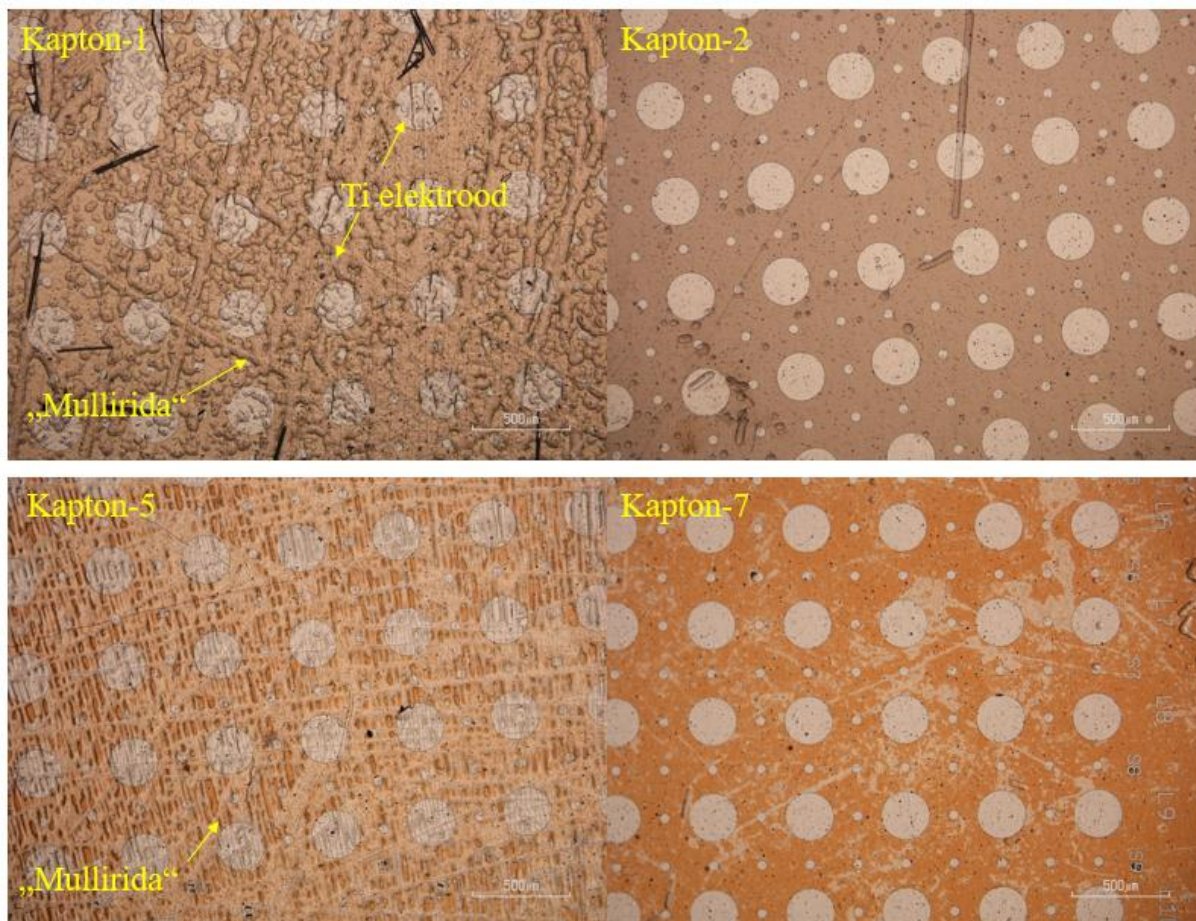
Lisa 12. Si alusel Ru/RuO<sub>2</sub> ja Ni elektrodidega objektide Raman spektrid peale ALD 2.



Lisa 13. Kapton alusel Ru/RuO<sub>2</sub> ja Ni elektrodidega objektide Raman spektrid peale ALD 2.



Lisa 14. Si alusel objektid Ti elektroodidega vahetult peale *lift-off* i.



Lisa 15. Kapton alustel objektid Ti elektroodidega vahetult peale *lift-off* i.

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Lii Urb,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose Memristorstruktuurid erineva jäikusega alustel,

mille juhendajad on Tauno Kahro ja Kaupo Kukli

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.

*Lii Urb*  
**23.05.2024**