TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduskond

Füüsika instituut

Mark-Erik Aan

Aatomkihtsadestatud tina- ja hafniumoksiidi mitmikkihtide takistuslülituslik käitumine

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Juhendajad: Joonas Merisalu, MSc

Kristjan Kalam, PhD

Tartu 2023

Aatomkihtsadestatud tina- ja hafniumoksiidi mitmikkihtide takistuslülituslik käitumine

Bakalaureusetöö

Mark-Erik Aan

Lühikokkuvõte:

Käesolevas töös uuriti takistuslülitusnähtust aatomkihtsadestamise teel valmistatud objektides, mis koosnesid titaannitriidiga kaetud pooljuhtränile sadestatud hafniumoksiidi ja tina(IV)oksiidi mitmikkihtidest, millele elektronkiiraurustamise kaudu sadestati kullast elektroodide maatriks. Kõikides uuritud takistuslülituvates objektides esines bipolaarne takistuslülitumine, seejuures võis samal objektil bipolaarne lülitumine toimuda mõlemas suunas, ehk polaarsus, mille korral takistuslülituse protsessid toimusid, ei olnud sama kõigi objekti elektroodide jaoks. Objektilt mitmikkihtide struktuuriga SnO_2 | HfO_2 | SnO_2 | HfO_2 tuvastati ka stabiilne komplementaarne lülitumine ehk kahe vastaspidiste polaarsustega bipolaarselt takistuslülituva elemendi koosmõju. Uuritavalt objektilt mitmikkihtide struktuuriga HfO_2 | SnO_2 | HfO_2 mõõdeti stabiilne bipolaarne lülitumine I_{LRS}/I_{HRS} suhtega kuni kolm suurusjärku, ning samal objektil mõõdeti ka lülitumisvastupidavus 2500 tsüklit. Käesolevas töös mõõdetud tulemuste põhjal on hafnium- ja tina(IV)oksiidi mitmikkihtidest moodustatud tahkiskiled paljulubavad edasise uurimise allikad stabiilselt komplementaarselt takistuslülituva ja hea lülitusvastupidavusega objektide väljatöötamiseks, mis oleksid head kandidaadid kasutuseks takistuslülituvates muutmäludes.

CERC: P250 (Tahke aine: struktuur, termilised ja mehhaanilised omadused, kristallograafia, phase equilibria) ja P260 (Tahke aine: elektrooniline struktuur, elektrilised, magneetilised ja optilised omadused, ülijuhtivus, magnetresonants, spektroskoopia)

Resistive switching properties of atomic layer deposited tin and hafnium oxide thin films

Bachelors' thesis

Mark-Erik Aan

Abstract:

This thesis covers the electrical characterization and study of resistive switching properties in objects composed of hafnium oxide and tin(IV)oxide layers created through atomic layer deposition with a bottom electrode of titanium nitride covered silicon and a matrix of gold top electrodes. Of the studied objects which displayed resistive switching properties, all exhibited bipolar resistive switching. The object with an oxide layer structure of SnO_2 | HfO_2 | SnO_2 | HfO_2 additionally displayed complementary resistive switching properties, with two bipolar resistive switching cells acting in series. The object with an oxide layer structure of HfO_2 | SnO_2 | HfO_2 displayed bipolar resistive switching with a ratio of high and low resistance states of three orders of magnitude, in an endurance measurement 2500 cycles with a distinguishable difference between low and high resistance states were also measured from this object. Based on the results found in thesis, objects composed of hafnium oxide and tin(IV)oxide layers are a promising candidate for the creation of stable complementary resistive switching cells with good switching endurance, which would be promising candidates for use in resistive-switching random access memory.

CERC: P250 (Condensed matter: structure, thermal and mechanical properties, crystallography, phase equilibria) and P260 (Condensed matter: structure, thermal and mechanical properties, crystallography, phase equilibria)

Sisukord

Lühikokkuvõte: 1

Abstract: 2

1. Sissejuhatus 4

2. Töö taust 5

3. Takistuslülitus 8

3.1. Takistuslülituse mehhanismid 13

4. Valmistamis- ja uurimismeetodid 15

4.1. Aatomkihtsadestamine 15

4.2. Elektronkiiraurustamine 16

4.3. Röntgenfluorestsentsspektroskoopia 17

4.4. Röntgendifraktsioonanalüüs 19

4.5. Ellipsomeetria 20

5. Elektriliste mõõtmiste metoodika 21

6. Uuritud objektid 24

6.1. HfO_2:SnO_2 struktuuride kirjeldus 26

6.2 HfO_2:SnO_2 takistuslülituslik käitumine / elektrimõõtmiste tulemused 28

7. Kokkuvõte 36

8. Kirjandus 37

1. Sissejuhatus

Takistuslülituse nähtus esineb dielektrilistes, algselt isoleerivates materjalides, millele teatud tugevusega välise vahelduva ehk ümberlülitatava polaarsusega elektrivälja rakendamisel muutub materjali elektritakistus. Takistuslülituse esile kutsumiseks vajalikud pinged ja voolud sõltuvad uuritava materjali koostisest, aga lisaks ka sellise materjalikihi paksusest ning elektroodide materjalist. Et materjali üldse saaks nimetada takistuslülituvaks, peavad selles eksisteerima vähemalt kaks eristatavat ja kontrollitavalt sisselülitatavat kahe erineva takistusega olekut. Takistuslülituslike omadustega materjalid võivad tegelikult omada isegi rohkem kui kahte erineva elektrilise takistuse väärtusega olekut, juhul kui eesmärgiks oleks rakendada kõrgemat numbrisüsteemi kui binaarsüsteem. Lülitumised ühest takistusolekust teise peaksid põhimõtteliselt olema korratavad võimalikult paljude tsüklite jooksul, mis iseloomustaks lülituva tahkiskeskkonna vastupidavust (*endurance*, ingl. k.) ja selline ümberlülitunud seisund peaks püsima võimalikult pika aja jooksul, suhestudes n.-ö. püsivuskarakteristikuga (*retention*, ingl. k.).

Takistuslülituslikest materjalidest on seega võimalik valmistada nn. memristore, ehk elektriseadmete komponente, mis käituvad nagu takistid, kuid muudavad oma takistust neile rakendatava kindla väärtusega pinge mõjul, omades seeläbi mälu oma eelnevate olekute suhtes. Memristor ongi ingliskeelne sulandsõna sõnadest *memory* ja *resistor*, vastavalt mälu ja takisti. Kuna igal takistuslülituslike omadustega materjalil on vähemalt kaks kindlat elektrilise takistuse väärtust, on neid väärtusi teades ja omistades need vastavalt näiteks arvutimälu olekuteks „0“ ja „1“ binaarväärtustele, on võimalik kasutada takistuslülituslikust materjalist valmistatud objekti elektroonilise arvutimälurakuna [1]. Memristore peetakse oluliseks osaks neuromorfilise [2] (inimajutööpõhimõtte, neuronite ja sünapside toimimise laadse) arvutiarhitektuuri arendamisel, kus mäluga takisti toimib inimaju sünapsi rollis, kuigi tegu ei ole täielikult samase süsteemiga. Käesoleva uurimistöö eesmärgiks oli takistuslülituse nähtuse elektriline karakteriseerimine objektiseerial, hafniumi oksiidist ja tina oksiidist valmistatud struktuurides.. Nende oksiidide kombinatsioonidest koostatud tahkiskihtidest pole varem meile teadaolevalt mõõdetud takistuslülituslikke karakteristikaid ja ka nende materjalide aatomkihtsadestusprotsess on uudne.

2. Töö taust

Kaasaegne elektroonikatööstus on rajatud ränipõhistele integraalskeemidele, millest suure osa moodustavad loogika integraallülitused, mis koosnevad loogikaväravatest ja tegelevad arvutuste ja infotöötlusega. Protsessoritele lisanduvad mälu integraalskeemid, milles talletatakse andmeid ning muutujaid, mida süsteemi tööks on vaja ja mille poole saavad teised integraalskeemid pöörduda. Praegune elektrooniline mälutehnoloogia põhineb mõningatel erinevatel lähenemistel. Välkmälu (*flash memory*, ingl. k.) üksikrakk koosneb mitmekihilisest paisuoksiidiga transistorist, milles nn. kontrolliva paisuelektroodi (*control gate*, ingl. k.) abil tunnelleeritakse transistori kanalist kuumi elektrone läbi nn. tunneldielektrikkihi kahe laia keelutsooniga tahkiskihi vahele sadestatud võrdlemisi kitsa keelutsooniga ujupaisu (*floating gate*, ingl. k.). Kontrollpaisu pinge väljalülitamise järel jääb tunnelleerunud elektron kahe potentsiaalbarjääri vahele praktiliselt püsivalt lõksu, mis defineerib infobiti kirjutamise. Välkmälukiipides salvestatakse ja kasutatakse infot individuaalse raku tasemel kahest transistorist koostatud NAND-lülituste abil [3], millistest on võimalik koostada kõiki loogikalülitusi.

Dünaamiline muutmälu ehk DRAM (*dynamic random-access memory*, ingl. k.) on tänapäeval laialdaselt kasutuses, ning selle individuaalse mäluraku disain, erialakeelselt 1T1C, koosneb transistorist ja kondensaatorist. DRAM-i tehnoloogiline eelkäija staatiline muutmälu ehk SRAM (*static random-access memory*, ingl. k.) sisaldab ühes mälurakus kuut transistorit [4]. Need tehnoloogiad hakkavad aga jõudma oma füüsiliste mõõtmete vähendamise piirideni, kust mälurakkude väiksemaks ja seadmete kompaktsemaks muutmine on kas füüsikaliselt võimatu või praktiliselt saavutamatu. Võrdlemisi kompaktset individuaalse mäluraku ehitust võimaldavas DRAM tootmisprotsessis vähenes tehnoloogiageneratsioonide lõikes mälurakuridade vaheline poollaius (*node length*, ingl. k.) maatriksis 40 nm-lt aastal 2008 10 nm-ni aastaks 2016, kuid on täna ka sellesse piirkonda pidama jäänud [5]. Seetõttu on intensiivistunud uute tehnoloogiate otsing, võimaldamaks senistest mälutehnoloogiatest suurusjärgu jagu väiksemaid raku mõõtmeid [6].

Vahekokkuvõttena: DRAM kasutab MOSFET-ga komplementaarse ja interakteeruva mäluelemendina isoleeriva dielektrikkihiga kondensaatorit, samas kui mittevolatiilsed välkmälud kasutavad MOSFET-le lisatud ujupaisu, mis võimaldab salvestada laengut MOSFET-is endas.

Nende tehnoloogiate madal tootmiskulu ja suur füüsiline pindtihedus on neist teinud kaasaja populaarseimad digitaalmälu tüübid [7].

Alternatiivsed mälutehnoloogiad on eksisteerinud eelmise sajandi üheksakümnendatest aastatest saadik ning on leidnud ka spetsialiseeritud rakendusi. Sellisteks tehnoloogiateks on näiteks ferroelektriline muutmälu ehk FeRAM (*Ferroelectric Random Access Memory*, ingl. k.), mis põhineb vahetatava polaarsusega ferroelektrilisele materjalile ehitatud kondensaatoril või magnettakistuslik muutmälu ehk MRAM (*Magnetoresistive Random Access Memory*, ingl. k.), mille tööpõhimõte tugineb magnetilise polarisatsiooni suunast sõltuvale tunneltakistusele ja sellest sõltuvale spinnpolariseeritud lekkevoolule. Nende ning ka teiste sarnaste mälutehnoloogiate peamine nõrkus on madal skaleeritavus ehk mälubittide pindtihedus [7]. Levinud mälutehnoloogiatelt edasi liikumiseks peaks uus tehnoloogia õigustama massiivset tööstuslikku ümberorienteerumist, mida ei saavuta madalama andmesalvestustihedusega mälutehnoloogiaga, s.t. arvestades, et peamine põhjus uute mälutehnoloogiate otsimiseks ja kasutuselevõtmiseks on olemasolevate tehnoloogiate skaleeruvuse piir.

Üks paljulubav tehnoloogia, mis on suhteliselt hiljuti suuremat tähelepanu pälvinud, on RRAM (*resistive-switching random access memory*, ingl. k.) ehk takistuslülituslik muutmälu. Selle tehnoloogia puhul on mälurakkude rollis üksikud takistuslülituslike omadustega kilelised materjalistruktuurid, millesse info on salvestatud materjali elektrilise takistusena, mille püsiväärtus on muudetav välise elektrivälja abil. Oma disainilt on RRAM mälurakk esmapilgul sarnane üksikule kondensaatorile, milles dielektrilise, algselt isoleeriva materjali kiht asetseb kahe juhtivast, enamasti metallilisest materjalist elektroodi vahel. RRAM mälurakus, erinevalt kondensaatorist, peab aga dielektrikukihti olema võimalik muuta elektriliselt juhtivaks, et oleks võimalik rääkida mäluraku elektrilisest takistusest ja selle muutusest. Seetõttu ei pruugi kahe elektroodi vahel asetseda ainult ühest kindlast materjalist dielektrik, vaid tegu võib olla mitme erinevate elektriliste omadustega materjali kihiga. Siiski saab põhimõtteliselt kirjeldada RRAM mälurakku kahest elektroodist ja nende vahel asetsevast materjalist või materjalidest lateraalselt hästiskaleeritava kihtstruktuurina. Sellest tuleneb ka lootus, et RRAM tehnoloogia võimaldab väiksemate individuaalsete mälurakkudega elektrooniliste mälude tootmist, erinevalt praegustest tehnoloogiatest, kus mälurakk koosneb mitmest komponendist, on RRAM mälurakk üksik objekt.

Kuna selliste rakkude kasutamiseks on tarvilik neile kahest kontaktist ehk terminaalist ligi pääseda, on üks viis muutmälu disainiks on n.-ö. ristviikstruktuur, kus igale rakule vastab kindla sõnaliini (*wordline*, ingl. k.) ja kindla bitiliini (*bitline*, ingl. k.) ristumiskoht, samas nii ühe sõnaliiniga kui ka ühe bitiliiniga on maatriksis ühenduses mitu rakku [8]. Selline võrestikule sarnanev disain võimaldab takistuslülitusliku muutmälu rakkude arvu ilma rangete piirideta suurendada. Lisaks on RRAM tehnoloogial eeliseid, mis tulenevad otseselt füüsikalisest nähtusest, millel sellise raku töö põhineb. RRAM on madala energiakuluga ja pikaajalise vastupidavusega, mis muutmälude puhul on enamasti mõõdetav üksiku raku seisundi muutmiste maksimaalse võimaliku arvuga. RRAM võimaldab kiireid kirjutamis- ja lugemiskiirusi (ca 10 ns), mis eriti muutmälu puhul on üks olulisemaid omadusi [6]. Oma kiirustelt asetuvad RRAM seadmed kiirema DRAMi ja FLASH mälude vahel [9].

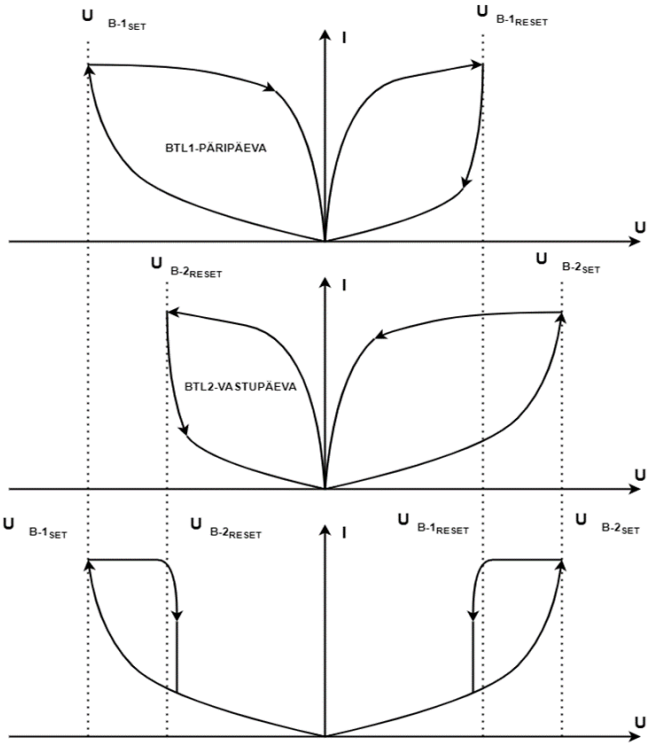
Konkreetse RRAM seadme parameetrid, nagu tööks vajalik pinge, voolutarve, seadmel eralduv võimsus ja sellest tingitud kuumenemine, mälurakkude vastupidavus korduvale lülitusele ja sellest tulenev seadme eluiga, on kõik otseselt sõltuvad seadmes kasutatavast takistuslülituslike omadustega materjalist ja selle omadustest. Seetõttu on suur väljakutse RRAM tehnoloogia arenduses sobivate takistuslülituvate materjalide leidmine, mille kõrge takistusega olekust madala takistusega lülitumise ja vastupidise protsessi parameetrid, vastupidavus korduvatele lülitustele ning muud RRAM seadme tööd mõjutavad omadused oleksid optimaalsed RRAM tehnoloogias rakendamiseks.

Takistuslülituslikel elementidel on ka teisi rakendusi peale RRAMi. Mõned neist kasutavad vaid üksikuid takistuslülituvaid seadmeid. Takistuslülituvaid struktuure rakendatakse ka detektorite [10] ja loogikaväravate [11] puhul, millest igaüks sisaldab alla kümne takistuslülituva raku, kuigi neid detektoreid ja loogikaväravaid võidakse kasutada tootes, mis sisaldab neid suurel hulgal. Samas RRAM tehnoloogia vajab olemuslikult miljardeid takistuslülituvaid rakke, kuna vastasel juhul oleks tegu mitterahuldava mahuga elektroonilise mäluga. Sarnastes kogustes vajavad takistuslülituslikke rakke ka neuromorfilised süsteemid, mis on ülesehitatud takistuslülituslikele elementidele ja nendevahelistele ühendustele [12].

3. Takistuslülitus

Takistuslülitusest rääkides on üldkasutuses terminid nagu madala takistusega olek (*low resistivity state*, ingl. k., LRS) ja kõrge takistusega olek (*high resistivity state*, ingl. k., HRS). Lülitumist kõrge takistusega olekust madala takistusega olekusse nimetatakse SET protsessiks ja lülitumist madala takistusega olekust kõrge takistusega olekusse nimetatakse RESET protsessiks. Lülitumine erineva elektrilise takistusega seisundite vahel välise elektrivälja rakendamise mõjul sõltub kasutatud materjalist, esineb nii unipolaarselt lülituvaid materjale, kus erinevate takistusseisundite vahel lülitumiseks rakendatakse sama polaarsusega kuid erineva tugevusega elektrivälju ning bipolaarselt lülituvaid materjale, kus erinevate takistusseisundite vahel lülitumiseks rakendatakse erineva polaarsusega ja tugevusega elektrivälja. Lisaks esineb veel ka komplementaarne lülitumine. Selliselt lülituv seadis koosneb kahest järjestikku asuvast bipolaarselt lülituvast materjali kihist. Need kihid asetsevad nõnda, et ühes kihis toimub bipolaarne lülitumine ühtepidi ja teisel teistpidi. Ehk kaks bipolaarset seadet asetsevad teineteise suhtes peegelpildis (*antiserial*, ingl. k.). Joonisel 1 on toodud piltlikustatud takistuslülitustüüpide karakteristikad.

Jooniselt 1 on näha, et komplementaarselt lülituv seade on alati kõrge takistusega olekus. Sellise disaini avaldas ühes publikatsioonis E. Linn et al. ja selline disain aitab vältida soovimatuid lekkevoolusid ristviik maatriks struktuuris [13].



Joonis 1. Päri- (ülemine) ja vastupäeva (keskmine) lülituva bipolaarse takistuslülituse teoreetilised volt-amper karakteristikud ning nende koosmõjust tekkiva komplementaarse (alumine) takistuslülituse volt-amper karakteristik. Joonisel kujutatud volt-amper karakteristikute kujud eeldavad voolude esitamist logaritmilisel skaalal.

Takistuslülituslike seadmete valmistamisel paigutatakse üldiselt takistuslülituslike omadustega materjal, mida nimetatakse ka takistuslülituskeskkonnaks (*medium*, *media*, ingl. k.), kahe elektroodi vahele. Enamasti paigutatakse takistuslülituv materjal elektroodide vahele horisontaalsihis üksteise peale valmistatud kihtidena. Oluline on siin märkida, et metallelektroodid on lahutamatu osa takistuslülituvast seadmest, takistuslülituskeskkond ei määra ainsana ehk eraldiseisvalt seadme omadusi [14].

Takistuslülituskeskkond on enamasti isolaator, sellisel juhul on kogu takistuslülituva seadme näol tegu metall/isolaator/metall ehk MIM (*metal/insulator/metal*, ingl. k.) seadmega, kuid uuritud on ka metall/isolaator/pooljuht ehk MIS (*metal/insulator/semiconductor*, ingl. k.) seadmeid. Kõige tavapärasemad metallid, mida takistuslülituvate seadmete elektroodidena kasutatakse, on plaatina, kuld, hõbe, titaan, nikkel ja vask, kuid sageli kasutatakse ka metallilise juhtivusega tantaalnitriidi (TaN) ja titaannitriidi (TiN) [14,15].

Erinevatest materjalikombinatsioonidest takistuslülituvas struktuuris tulenevad ka erinevad takistuslülituslikud omadused, mis avalduvad erinevate takistuslülituslike parameetritena. Need parameetrid võivad avalduda kõigepealt erinevate lülituspingetena ja voolutugevustena kummaski juhtivusseisundis. Takistuslülituslike seadmete kirjeldamisel uuritakse lülitumiseks vajalikke pingeid ja voolusid erinevatesse olekutesse lülitumisel. Unipolaarse takistuslülituse puhul toimuvad ülalmainitud SET ja RESET protsessid sama polaarsusega pinge rakendamisel, bipolaarse takistuslülituse puhul vajavad SET ja RESET protsessid vastastikuse polaarsusega pinge rakendamist. Bipolaarse takistuslülituse volt-amper karakteristikuid on kujutatud joonisel 1 ülemise kahe graafiku näol. Uni- ehk mittepolaarse takistuslülituse korral ei ole ei SET ega RESET protsessi puhul vahet, kumba pidi pinget rakendatakse, kuid lülitumisteks valitakse välja üks polaarsus. Lävendiline takistuslülitus ei ole seega defineeritud rakendatava pinge polaarsuse kaudu, vaid LRS oleku püsivuse kaudu. Teatud rakendatud pinge korral saavutab lävendiliselt takistuslülituv seade madala takistusega ehk LRS oleku, kuid see olek püsib vaid niikaua, kui seadmele on rakendatud vajalik pinge. Välise pinge eemaldamisel naaseb seade kohe iseenesest kõrge takistusega ehk HRS olekusse. Kombineerides kahte bipolaarselt lülituvat struktuuri jadamisi on võimalik moodustada veel erineva käitumisega seadmeid, nagu eelnevalt mainitud komplementaarne takistuslülitus, sellisel juhul peab üks mälustruktuur lülituma samadel pinge väärtustel päripäeva ja teine vastupäeva [1].

Päripäeva ja vastupäeva lülitumine siinkohal viitab bipolaarsele lülitumisele, mille korral lülituvale keskkonnale rakendatud pinge erinev polariseeritus kutsub esile SET ja RESET protsessid. Terminid kehtivad loogiliselt ettekujutatavate graafikute puhul, kus pinge on kujutatud X-teljel, negatiivsed väärtused vasakul pool ning vool Y-teljel, väiksemad väärtused nullpunktile lähemal. Päripäeva lülituvas seadmes toimub SET protsess negatiivse pinge korral ning RESET protsess positiivse pinge korral. Kuna vool nende protsesside käigus vastavalt suureneb ja väheneb, siis saabki öelda, et graafiku suund on päripäeva. Vastupäeva liikuva graafiku korral toimub ka analoogselt SET protsess positiivse pinge korral ja RESET protsess negatiivse pinge korral. Joonisel 1 on kujutatud kõige ülemisena päripäeva lülitav bipolaarne takistuslülitumine ning selle all vastupäeva lülituv bipolaarne takistuslülitumine.

Takistuslülituvaid seadmeid saab eristada ka sõltuvalt nende elektroodide pindalast, milles takistuslülitus esineb. Väikse pinna korral (<100 nm2) on tõenäolisemalt tegu filamentaarse takistuslülitusega, mille korral moodustuvad kas üksikud või mõned juhtivad filamendid seadmes,

mille katkestamisel toimub vastassuunaline lülitus. Pindalast sõltuv takistuslülitus tuleneb ja sõltub rohkem difusiooniefektidest ja elektroodi ning takistuslülituskeskkonna vahelise pinna defektidest. Suure pindala ja sellest sõltuva takistuslülituse puhul muutuvad mingi tõenäosusega ja mingil määral kogu tahkiskeskkonna omadused üle pindala. Ruumi- ja pinnaühiku kohta arvestades ei saa suurema pindalaga seadmeid ilmselt läbida nii suured voolud (voolutihedused) kui filamentaarse takistuslülituse korral. Sellest tulenevalt on pindalast sõltuva takistuslülitusega seadmetes voolutarve enamasti filamentaarse takistuslülitusega seadmete omast madalam, kuid filamentaarse takistuslülituse korral toimub lülitumine erinevate olekute vahel kiiremini, ulatudes suurusjärkudeni 300 ps [16]. Samuti on kõrge ja madala takistusega olekutes samal lugemispingel voolude suhe madala takistusega olekus (ILRS) ja kõrge takistusega olekus (IHRS), ehk ILRS/IHRS suurem, isegi kuni suhte väärtuseni 10^9 [17]. See voolude suhe peaks defineerima „mäluakna“ ehk mälubittide eraldatuse ja võimaliku püsivuse.

Takistuslülituslike elementide valmistamiseks ja testimiseks on mitmeid meetodeid. Ühise elektroodi meetodi puhul on tegu ühe ühise alumise elektroodiga, mille peale on kantud takistuslülituv materjal ning sellele omakorda eraldiseisvad pealmised elektroodid [14]. Sellist konfiguratsiooni kasutatakse reeglina ülikoolilaborites esmastes lülituskeskkonnamaterjalide uuringutes. Erinevatele elektroodidele elektrilist pinget rakendades on võimalik neid tüürida eraldi seadmetena. Sellise lähenemise juures peamine piirang on pealmiste elektroodide minimaalne suurus, kuna mõõtmiseks tuleb saavutada otsene mehhaaniline kontakt individuaalse elektroodiga. Seda on võimalik teostada sondijaamas näiteks volframist vedrusondiga või väiksemate elektroodide korral juhtiva aatomjõumikroskoobiga. Aatomjõumikroskoobi kasutamine on aga oluliselt aeganõudvam ja keerulisem, seetõttu on see oluliselt vähem levinud kui sondijaamas mõõtmiste sooritamine. Sondijaamaga mõõdetavate elektroodide suurus on samas piiratud, elektroodi pindala võiks olla võrreldav väärtusega 100 μm^2 [14] või soovitavalt ületama seda.

Väiksemate seadmete testimiseks ja samuti edasiseks skaleerimiseks on kasutuses seetõttu ristviikstruktuurid, mille korral ülemised ja alumised elektroodid on risti paiknevad pikad ja kitsad ristkülikukujulised ribad, mille ristumispunktides moodustuvad üksikud takistuslülituvad elemendid. Iga selline element on ühenduses vaid ühe alumise ja ühe ülemise elektroodiga ning nende kombinatsioon on unikaalne, mistõttu iga alumise ja ülemise elektroodi paari kombinatsiooniga saab mõõta ühte takistuslülituvat seadet. Selle lähenemise eeliseks on baasuuringute järgus (*at research-scale level*, ingl. k.), et elektroodiribade otsad saab valmistada

suurema pindalaga, millega on lihtsam sondiga kontakti saavutada. Seetõttu saab ristviikstruktuuri abil mõõta ühise elektroodi meetodiga võrreldes väiksemaid takistuslülituvaid seadmeid. Teisalt on ristviikstruktuuriga (ka põiklattstruktuuriga, *cross-bar structure*, ingl. k.) seadmeid oluliselt keerulisem valmistada ning esineb ka muid ristviikstruktuurist tingitud komplikatsioone. Nimelt on võimalik mahtuvuslik kaasmõju samadel lattelektroodidel paiknevatelt naaberrakkudelt, mistõttu ristviikstruktuuride uurimisega peaks kaasas käima sarnaste eraldiseisvate elementide uurimine [14].

Takistuslülituslike seadmete testimisel on oluline teada kõigepealt mõõdetavate rakkude ehk elektroodide pindala. See on eriti oluline filamentaarse takistuslülituse korral, kuna filamendid moodustuvad tõenäolisimalt seadme defektseimas punktis, mis muudab koheselt seadme elektrilist takistust ja voolu teed läbi seadme. Mida suurem on seadme pindala, seda suurem on nõrgema punkti leidmise tõenäosus, mistõttu sama kihistusega kuid erineva pindalaga seadmed võivad olla kirjeldatud märgatavalt erinevate elektriliste karakteristikutega. Üldiselt on väiksema pindalaga seadmetel võimalik registreerida suurema takistusega HRS olekuid ja kõrgemaid SET ja RESET pingeid [18]. Seetõttu peaksid suurema pindalaga seadmetel läbiviidud mõõtmised olema ideaaljuhul alati toetatud väiksemate, kuid materjalide koostise mõttes sarnaste seadmetega läbiviidud mõõtmistega, et demonstreerida kasutatud materjalide skaleeritavust [14].

Takistuslülitusliku seadme vastupidavuseks (*endurance*, ingl. k.) nimetatakse seadme võimekust lülituda ümber erinevate juhtivusolekute vahel, säilitades mingi püsiva ILRS/IHRS suhte eri olekus mõõdetud voolude (takistuste) vahel registreerituna samal konstantse väärtusega pingel. Seade võib takistuslülituslikud omadused kaotada küll juba üheainsa mõõtetsükli jooksul, kui näiteks moodustub selline filament, mis enam ei katke tingimustel, mis varasemalt põhjustasid RESET protsessi. Takistuslülituslike omaduste kadu võib ka toimuda pikema aja jooksul, kui erinevates olekutes takistuste suhe väheneb iga tsükliga, kuni lõpuks jõuab suhe allapoole mingit sallitavat piiri. Selle piiri täpne väärtus sõltub peamiselt sellest, mis eesmärgil seadet uuritakse. Mõõtmistel allpool sätestatud piire võib siiski esineda mõõtetehniliselt eristatavat jääktakistuslülitumist [14].

Peale vastupidavuse eri seisundite vahel lülitamisel on paljudes rakendustes, aga eelkõige muidugi püsimälu eesmärke silmas pidades oluline takistuslülituslike seadmete omadus nende võime kindlat seisundit ehk teisisõnu mälubitti hoida. Seda võib mõõta nii välise elektrilise mõju

puudumisel, kontrollides seadme takistust hetkeliselt mingi aja tagant, mis näitab seadme võimet hoida informatsiooni ainult ajast sõltuvalt, kui ka konstantse pinge rakendamise ajal, mis on praktiliselt kasulikum, kuna näitab seadme võimet hoida informatsiooni, kui seda pidevalt seadmelt loetakse [14].

Takistuslülituslike seadmete karakteriseerimisel on vajalik arvestada veel teistegi igale seadmele omaste suurustega. Lülituseks kuluv aeg ja biti hoidmiseks/lugemiseks vajalik energiatarve on olulised kaalutlused praktilises tootmises, samuti võib probleeme tekitada erinevate rakkude ning ka sama raku erinevate tsüklite vahelised elektriliste karakteristikute erinevused. Suuremahuliste statistiliste analüüside puudus võib tekitada ekslikult positiivseid arvamusi konkreetse seadme pealt mõõdetud tulemuste suhtes [14].

3.1. Takistuslülituse mehhanismid

Kuigi takistuslülitus on oma võimalike tehnoloogiliste rakenduste tõttu olnud suuresti eksperimentaalselt uuritud juba üle-eelmisel aastakümnel, on selle täpsed lülitusmehhanismid kindlalt kirjeldamata, ühtset teooriatki ei ole. Takistuslülitust võib registreerida väga erinevates materjalides, metallioksiididest orgaaniliste ühenditeni, kuid käesolevas töös uuritud metallioksiidide puhul võiksime tugineda ühele levinuimatest teooriatest takistuslülituse tekkemehhanismide kohta hapnikuvakantsidel takistuslülituvas materjalis [19].

Käesolevas töös uuritud objekte saab allpool vaadelda üldise RRAM seadmete konfiguratsiooni baasil, kus metallioksiidi kiht asub kahe juhtiva elektroodi vahel. Seejuures on uuritavates objektides tegemist kahe erineva aine oksiidide kihtidega, kuid juhtivate filamentide töö põhimõte jääb eeldatavasti samaks. Sellise objekti takistuslülituslikud efektid põhinevad välise elektrivälja poolt indutseeritud hapnikuvakantside liikumisele, mille tulemusel moodustuvad oksiidikihis juhtivad filamendid. Filamentide moodustumist ja üleminekut kõrge takistusega seisundist HRS madala takistusega seisundisse LRS nimetatakse SET protsessiks. Filamentide katkestamisega saab materjali taas viia HRS olekusse, seejuures enamuste materjalide puhul algseks filamentide moodustamiseks, ehk teisisõnu formeerimiseks, vajalik pinge on suurem hilisematest vajalikest SET protsessi läbiviimispingetest ning RESET protsess ei pruugi viia materjali takistust tagasi enne esimest filamentide formatsiooni eksisteerinud algse takistusega seisundisse [20].

Nomenklatuur või õigemini niisuguste mäluprototüüpidega seotud uurimisgruppides levinud akronüümid HRS ja LRS on kasutuses juhtudel, kui materjali puhul on täheldatav selgelt registreeritav muutus kahe erineva elektrilise takistusega seisundi vahel. Mõningad materjalid on võimelised lülituma isegi rohkem kui kahe stabiilse elektrilise takistusega oleku vahel, sellisel juhul ei ole enam mõistlik kasutada mõisteid HRS ja LRS, vaid räägitakse mitmeseisundilisest või -olekulisest takistuslülitusest [14]. Mitmeseisundiliste seadmete puhul on aga oluliselt keerulisem olekute eristamine. Kõik sellised seisundid peavad loomulikult olema üksteisest eristatavad vähemalt mõõteseadme mõõtemääramatuse piires, et nende olemasolus saaks üldse kindel olla.

Termokeemiline mehhanism (*Thermal-Chemical Mechanism*, ingl. k.) kirjeldab juhtivate filamentide teket ja katkemist läbi ioonide liikumise tahkismaterjalikihis. Enamuses takistuslülituvatest seadmetest võiks olla tegu hapnikuioonidega, kuid sama rolli võivad täita ka metalliioonid. Ioonide liikumise aines kutsuvad esile materjali kuumenemisest lähtuvad redoksreaktsioonid. Materjali kuumenemine tuleneb seda läbivast voolust ja materjali elektrilisest takistusest ehk Joule'i kuumenemisest. Joule'i kuumenemine on takistuslülitusliku mehhanismi puhul aluseks nii bipolaarsele kui ka unipolaarsele takistuslülitumisele. SET protsess toimub mõlemal juhul ioonide liikumisel ühe elektroodi poole, neist maha jäänud vakantsidest moodustub ühel hetkel juhtiv kanal ehk filament. Unipolaarse lülituse korral leiab RESET protsess aset edasise Joule'i kuumenemise tulemusena, kui kasvav vool viib lõpuks kriitilise temperatuurini, kus juhtiv filament laguneb. Bipolaarse lülituse RESET protsess on SET protsessi vastand, vastupidise polaarsusega pingestamisel liiguvad algselt vakantse tekitanud ioonid tagasi enda algsetesse piirkondadesse ja lõhuvad selle käigus juhtivad filamendid [21]. Kuigi tihti on filamentide moodustamisel tegu hapnikuioonidest jäänud vakantsidega, võivad filamendid moodustuda ka elektroodide metallist, näiteks hõbedast filamendid Ag/Ta_2O_5/Pt ehitusega takistuslülituvas seadmes [22].

Valentsimuutuse mehhanismi (*Valence Change Mechanism*, ingl. k.) puhul toimub hapnikuioonide ja vakantside liikumine takistuslülitusliku tahkiskeskkonna sees. HRS ja LRS seisundite vaheline lülitumine toimub juhtivate filamentide moodustumise ja katkemise kaudu välise elektrivälja mõjul. Juhtivad filamendid moodustuvad hapnikuioonide eemaldumisel ja katkevad nende naasmisel vastandpingestatud elektriväljas. Valentsmuutuse mehhanism ei vaja ka aktiivsusvahet elektroodide vahel (aktiivne ja inertne metall) [21].

Elektrokeemiline metallisatsioon (*Electrochemical Metallization*, ingl. k.) on üks tunnustatumaid mudeleid ning on seetõttu ka peaaegu alati kasutuses aktiivse elektroodiga takistuslülituvate seadete töö selgitamiseks. Aktiivse elektroodi rollis on enamasti aktiivne metall nagu vask või hõbe [21]. Cu/Ta_2O_5/Pt ehitusega seadmetes on täheldatud vasest moodustunud filamentide teket, mis moodustusid seadmele pinge rakendamise tulemusena tekkinud vase katioonidest. Cu^{2+} katioonid liikusid takistuslülitusliku meediumi poole välise elektrivälja mõjul ja moodustasid seal voolu juhtivad filamendid [23].

4. Valmistamis- ja uurimismeetodid

4.1. Aatomkihtsadestamine

Käesolevas töös uuritud õhukesed (kihi paksus <20 nm) tahkismaterjalid ehk kiled valmistati aatomkihtsadestusmeetodil (ALD *atomic layer deposition*, ingl. k.). Tegemist on sellise keemilise aurufaassadestusmeetodi (CVD *chemical vapor deposition*, ingl. k.) tüübiga, mis võimaldab valmistada materjale teoreetiliselt ühe aatomkihi paksuse täpsusega. Keemiline aurufaassadestamine tähendab seda, et materjali süntees toimub aurufaasis olevate keemiliste ühendite, lähteainete, omavahelise reaktsioonina. Klassikalise CVD puhul segunevad ja reageerivad lähteained reaktsioonikambris, ehk reaktoris, ja sadenevad seejärel reaktorisse paigutatud kasvualuse (nt Si, räniklaas) pinnale [24]. Selleks, et keemiline reaktsioon saaks toimuda, peavad lähteained olema hoolikalt valitud. ALD puhul toimub lähteainete vaheline keemiline vahetusreaktsioon aluse pinnal. Selleks, et reaktsioon toimuks aluse pinnal, juhitakse erinevad, omavahel kiiresti reageerivad gaasilised lähteained reaktorisse kordamööda ühekaupa. Lähteainete reaktorisse juhtimiseks kasutatakse keemiliselt passiivset kandegaasi (nt N_2, Ar), mis on suunatud liikuma läbi reaktori rootorpumba mõjul eelvaakumis. Lähteaine sisestamiseks avatakse lähteaine klapp teatud perioodiks ja lähteaine kandub koos kandegaasiga reaktorisse, viimast nimetatakse lähteaine pulsiks. Lähteaine moodustab pindsidemed alusega. Enne järgmise lähteaine reaktorisse juhtimist lastakse kandegaasil ülejäänud lähteaine ehk lähteaine jäägid reaktorist välja viia ja seda nimetatakse sageli puhastuspulsiks. Ainult alusega pindsidemed loonud lähteaine jääb alusele. Pärast puhastuspulssi avatakse teise lähteaine klapp ja teine lähteaine kandub reaktorisse. Seekord toimub alusele kinnitunud eelmise lähteaine ja uue lähteaine vahel keemiline reaktsioon, mille tulemusel moodustub esimene soovitud materjali aatomkiht. Eelkirjeldatud protseduuri korratakse vastavalt sellele, kui paksu materjali soovitakse sadestada.

Tegelikult ei pruugi sadestus nii ideaalselt toimuda, kuna keemiliste sidemete teke sõltub paljudest asjaoludest nagu lähteaine pulsside pikkustest, reaktori temperatuurist ja ka lähteaine keemilistest omadustest. Sellest tulenevalt on aatomkihtsadestamine omaette keerukas protsess, kus tuleks eelnevalt tuvastada optimaalsed tingimused, et saavutada kontrollitult ühtlane kile kasv.

ALD meetodiga on võimalik sadestada tahkiskilesid ka väga keeruka kujuga alustele (nt kolmemõõtmelised objektid), viimast omadust nimetatakse ka konformsuseks. Lisaks võimalusele valmistada väga õhukesi materjale on ALD eeliseks hästi kontrollitav kihi paksus ja struktuuriliselt ning keemiliselt ühtlase kile kasv [25]. ALD meetodil valmistatakse enamasti binaarseid materjale nagu metallioksiidid (nt HfO_2, ZrO_2, Al_2O_3, SnO_2, jpt), nitriidid (TiN, TaN, SiN_x) ning ka metall-orgaanilised ühendid [25–28]. Suurem huvi selliste materjalide vastu tekkis mikroelektroonika arenguga, kus on sageli tarvis kõrge dielektrilise läbitavusega materjalikihte, näiteks DRAM mälukondensaatorite või isoleeritud paisuga väljatransistoride (MOSFET, *metal-oxide-semiconductor field effect transistor*, ingl. k.) dielektrikute valmistamisel [29].

4.2. Elektronkiiraurustamine

Elektronkiiraurustamine on metallikihi objekti pinnale sadestamise meetod, kus sadestatava metalli osakeste eemaldamine suuremast metallitükist toimub fokuseeritud elektronkiire abil, mis suunatakse metalli pinnale. See ergastab metalli osakesi metallitüki pinnal, mis seejärel suurema energiaga metalli pinnalt eemalduvad [30]. Selleks, et tagada selliselt metalli pinnalt eemaldatud osakeste otsene tee sadestuspinnale, viiakse protseduur läbi vaakumkambris. Vaakumkambris vähendatakse rõhku sellise tasemeni, et metalli pinnalt vabanevate osakeste vaba tee pikkus on oluliselt suurem vaakumkambri mõõtmetest, mis tagab vabanenud osakeste sirgjoonelise tee elektronkiire poolt aurustatavalt metallilt vaakumkambri ühes otsas sadestuspinnani vaakumkambri vastasotsas.

Elektronkiiraurustamine on meie tingimustes eelistatav meetod metallelektroodide takistuslülituslikule tahkiskeskkonnale pealekandmiseks, kuna tagab elektroodi pinna aktsepteeritava sileduse [14], koos rahuldavalt täpse sadestatava kihi paksuse reguleerimisega, ühtaegu võimaldades kiiret sadestusprotsessi ülaelektroodide sadestamiseks ühise alumise elektroodi peale eelnevalt sadestatud isolaatoroksiidikihi peale, kasutades varimaski (*shadow mask*, ingl. k.).

Peamisi elektroode saab pinnale kanda kahel peamisel viisil: litograafiliselt või sadestades elektroodi materjali kiiresti läbi füüsilise varimaski. Litograafia kasutamine võimaldab lihtsamini varieerida elektroodide suurust, kuju ja paigutust ning hoiab ülejäänud pinna metallist puhtana. Samas on takistuslülituva kilelise tahkiskeskkonna pind vahepeal kaetud fotoresistiga. Seetõttu säilib ka korraliku resisti eemaldamisprotseduuri ja puhastamise korral alati mingi oht, et pinnale jääb polümeerist jääke, mis mõõtmistulemusi mõjutada võivad. Kuigi seda mõju on võimalik minimeerida läbi litograafia protsessi optimeerimise, on materjali pind peale aluspinnale sadestamist alati ja *a priori* puhtam, kui peale fotoresisti peale kandmist [14].

Maski kasutamine eemaldab fotoresistist põhjustatud potentsiaalsed probleemid, kuid toob kaasa teised. Mask on elektroodi kuju defineerivate avade õhukesest metallist stensiil ehk teisisõnu šabloon, mis paigutatakse objekti pinnale enne elektronkiiraurustamise läbiviimist. Metallelektroodid sadestuvad sinna, kus maskis on avad. See meetod ei taga aga sama selgelt piiritletud elektroodide äärpindasid, võrreldes litograafiliselt valmistatud elektroodidega. Maski puhul on võimalus, et metall pääseb maski aukude servade alla ja sadestub väljaspool ettenähtud piirkonda. Selle tulemusena on elektroodide pindala mõneti ebakorrapärasem ning nende pindalad ei pruugi olla enam omavahel ühesugused ega ühtida täpselt maski avadega määratletud teoreetilise pindalaga.

Peale füüsikaliste aurufaassadestusmeetoditega paratamatult kaasnevate ja ülalmainitud suundsadestamisefektidega on tulnud arvestada ka erinevate elektroodmetallide erineva võimega adheeruda metalloksiidkihi pinnaga. Käesolevas tööski tuli arvestada sellega, et kulla ja plaatina ühendumine alloleva oksiidi pinnaga ei pruugi olla ideaalne, seetõttu on kasutatud ka vahepealset mõnenanomeetrist titaanikihti, et tagada parem elektroodmetalli nakkuvus [31].

Käesolevas töös kasutati erinevatele seadmetele elektroodide sadestamiseks füüsilist maski, mis oli kinnitatud korraga katma mitut objekti vaakumkambris, et vähendada, kui mitu korda oli vaja vaakumit vaakumkambrisse tekitada. Elektronkiiraurustamise viis läbi doktor Aarne Kasikov.

4.3. Röntgenfluorestsentsspektroskoopia

Röntgenfluorestsentsspektroskoopia (*X-Ray Fluorescence Spectrometry*, ingl. k., XRF) põhineb erinevate elementide aatomite karakteristlikul kiirgusel. Kui aatomi sisemise kihi elektron välise mõju, ehk röntgenkiirguse toimel aatomist eemaldada, täidetakse selle elektroni jäetud auk

sisemises kihis välimise kihi elektroni poolt. Kuna välimise kihi elektroni algne energiatase on kõrgem, kui selle uuel positsioonil, vabaneb selle protsessi käigus energiatasemete vahega võrdne kogus energiat. Selliselt vabanev energia võib kanduda üle teisele elektronile Auger' efekti käigus või eralduda röntgenkiirgusena. Seejuures on röntgenkiirguse eraldumine seda tõenäolisem, mida suurema aatomnumbriga elemendiga on tegu [32].

Erinevatele elementidele on omased erinevad karakteristliku kiirguse energiad, mille läbi on neid võimalik eristada. Röntgenfluorestsentsspektroskoopia abil uuritavate kiirguste energiatasemed jäävad vahemikku 0.11 – 60 keV ehk lainepikkuste vahemikku 11.3 – 0.02 nm [32].

Karakteristliku kiirguse eraldumiseks on vaja esmalt uuritava materjali aatomite sisemiselt elektronkihilt elektron eemaldada seda kiiritades. Elektroni energiatase väljendab energiat, millega see elektron on tuumaga seotud, seega peab ergastav kiirgus olema suurema energiaga, kui on sisemise elektronkihi elektroni energiatase.

Ergastava kiirguse tekitamiseks on erinevaid variante, nagu piisava energiaga elementaarosakesed või radionukliidide poolt eraldatud kiirgus [32], kuid piisava energiaga röntgenkiirguse tekitamiseks on enimkasutatud vahendiks röntgenitoru [33]. Röntgentorus kiirendatakse elektrone välise elektrivälja mõjul ning nende kokkupõrkel sihtmärkmaterjaliga eraldub osa kokkupõrke energiast röntgenkiirte näol. Elektrone eraldatakse enamasti kuumutatud katoodilt ning sihtmärkmaterjalina kasutatakse anoodi, seejuures katoodi ja anoodi vahelist pinget kasutatakse elektronide kiirendamiseks [32].

Röntgenkiirguse mõõtmiseks kasutatavad instrumendid põhinevad röntgenkiirguse ioniseerivale mõjule materjalides, mida röntgenkiired tabavad. Ionisatsiooni tagajärjel on sobivates materjalides võimalik tuvastada röntgenkiirguse energiaga võrdelise tugevusega impulsse. Nende impulsside intensiivsusest on võimalik järeldada röntgenkiiri eraldava elemendi kontsentratsiooni uuritavas materjalis. Detektoritena võivad olla kasutuses pooljuhid, kus vastupingestatud pooljuhis tekib röntgenkiirguse mõjul vooluimpulss ning gaasiga täidetud detektorid, kus röntgenkiirguse mõjul ioniseeritud gaasiaatomid tekitavad gaasiga täidetud torus asuvas traadis mõõdetavaid vooluimpulsse [32]. Mõlemal juhul on signaal võimendatud, kas pooljuhis vastupingest põhjustatud kaskaadefekti tõttu või gaasiga täidetud torus toru sees asuva traadi ja toru välimise seina vahelise elektrivälja kaudu, mis kiirendab röntgenkiirguse poolt eraldatud ioone ja elektrone selliselt, et nad ioniseerivad edasisi osakesi [32]. Stsintillatsioondetektoris tabavad röntgenkiired

kristalli, enamasti naatriumiodiidist ühtlaselt jaotatud talliumi aatomitega, mis omakorda eraldab nähtava valguse vahemikus kiirgust. See kiirgus omakorda eraldab elektrone fotokatoodist, mis omakorda genereerivad sekundaarseid elektrone elektronkordistis ja tekitavad seeläbi mõõdetava signaali [32].

Röntgenfluorestsents spektroskoopia mõõtmised viis läbi doktor Kristjan Kalam.

4.4. Röntgendifraktsioonanalüüs

Röntgenkiir võib materjali aatomit tabades kas neelduda või hajuda. Neeldumisel ja sellest põhjustatud röntgenkiirguse eraldumisel põhineb röntgenfluorestsentsspektroskoopia, röntgendifraktsioonanalüüs (*X-Ray Diffraction*, ingl. k., XRD) kasutab ära röntgenkiirte hajumist. Materjali kristallvõre toimib sedasi hajuvate röntgenkiirte jaoks difraktsioonivõrena. Materjali poolt hajutatud röntgenkiirguse intensiivsuse mõõtmisel erinevate röntgenkiirguse langemisnurkade puhul moodustuvad konstruktiivse interferentsi mõjul karakteristlikud maksimumid. Materjali struktuuri määramiseks tuleb mõõta erinevate langemisnurkade puhul hajuva röntgenkiirguse intensiivsus ning võrrelda seda teadaolevate struktuuride maksimumidega [34]. Otse mõõdetud graafikult on küll võimalik maksimumide olemasolu järgi määrata, kas materjalis esineb mingi kristallstruktuur, kuna maksimumi olemasolu viitab difraktsiooni poolt põhjustatud konstruktiivsele interferentsile, kuid ainult graafiku põhjalt analüütiliselt struktuuri kohta infot ei leita.

Õhukeste tahkiskilede mõõtmiseks kasutatakse madala langemisnurgaga röntgendifraktsioonanalüüsi (Grazing Incidence *X-Ray Diffraction*, ingl. k., GIXRD), et mõõdetav spekter ja selle maksimumid pärineksid kindlasti kilest. Madal langemisnurk seejuures tähendab erinevalt tavapärasest optikast nurka kiire ja pinna, mitte kiire ja pinna normaali vahel [35]. Tahkiskilele suunatud kiir seetõttu ei tungi sügavale uuritavasse objekti, mis vähendab mõõdetavas spektris näiteks antud töö puhul sadestamise aluspinnana kasutatud räni mõju.

Mõõtmised ise viiakse läbi statsionaarse langemisnurgaga ning detektori nurka muudetakse. Mõõdetud spekter kirjeldab seega intensiivsust detektori nurga kohta.

Röntgendifraktsiooni analüüsi mõõtmised viis läbi doktor Kristjan Kalam.

4.5. Ellipsomeetria

Ellipsomeetrias karakteriseeritakse objekti läbi sellelt peegelduva valguse. Tavaliselt ning ka selles töös uuritakse ellipsomeetria abil objekti paksust. Uuritavalt tahkiskilelt peegelduva valguse polarisatsioon muutub peegeldumise käigus, siit tuleneb ka ellipsomeetria nimetus, kuna peegelduv valgus on enamasti elliptiliselt polariseeritud. Polariseeritud valgust saab kirjeldada selle komponentide kaudu, kus p-polariseeritud valguslained on peegeldumistasandiga paralleelse polarisatsiooniga ning s-polariseeritud valguslained peegeldumistasandiga risti polarisatsiooniga, seejuures tegu on uuritavalt objektilt peegeldumisega. Ellipsomeeter mõõdab peegelduva valguse kohta kahte suurust: p- ja s-polariseeritud valguslainete amplituudide suhet Ψ ja nende faaside vahet Δ [36]. Need erinevused tekivad, kuna p- ja s-polariseeritud valguslainete peegelduskoefitsiendid on erinevad.

Paremate mõõtmistulemuste jaoks saab eemaldada objekti vastasküljelt ehk tahkiskile alumiselt pinnalt peegelduva valguse mõju. Üldiselt saab seda teha, koondades objektile langeva valguse väikesesse punkti, mille tõttu on alumiselt pinnalt peegeldunud valgus hajunud ja ei jõua analüsaatorisse [36]. Lisaks vähendab alumiselt pinnalt peegeldunud valguse mõju asjaolu, et uuritavad tahkiskiled aatomkihtsadestati ränist aluspinnale, mis neelab sellele langevat valgust [37].

Ellipsomeetriga mõõtmiseks kasutati Microspot mõõterežiimi, ehk objektile suunatud valgus koondati umbkaudu 0.8 mm läbimõõduga täpiks. Seda lisaks tahkiskile alumiselt pinnalt peegeldumise vältimiseks ka selleks, et vältida ebakõlasid mõõtmistulemustes, mida võib põhjustada objekti kui tahkiskile ebaühtlane paksus. Selle eelduse puhul tuleb ka samas nentida, et kui tegu tõepoolest on ebaühtlase paksusega kilega, siis ei saa Microspot mõõtmisega välistada võimalust, et kogu uuritava objekti paksus ei vasta mõõdetud tulemusele.

Ellipsomeetriga mõõdetud andmete töötlemiseks ja nende kaudu uuritava tahkiskile paksuse määramiseks tuleb võtta teoreetiline mudel algsete parameetritega, mis valitakse eelduse põhjal materjali struktuuri kohta. Seejärel lähendatakse saadud mudelit tegelikele andmetele parameetrite muutmise kaudu, ning kui kõnealused parameetrid on tahkiskile mitmikkihtide paksused, saab lõplikult lähendatud mudelist välja lugeda kihtide paksused ja nende kokku liitmisel määrata kogu objekti paksuse.

Käesoleva töö raames viidi mõõtmised läbi valgusega energiavahemikus 1.3 eV – 4.0 eV. Valguse langemisnurk tuleb valida mõõdetava valguse maksimaalse intensiivsuse saavutamiseks, mis antud mõõtmiste puhul oli 70^0.

Ellipsomeetria mõõtmised viis läbi doktor Kristjan Kalam.

5. Elektriliste mõõtmiste metoodika

Elektrilisi mõõtmisi viidi läbi sondijaamas Cascade Microtech EPS150TRIAX, mida juhiti toiteallikas-mõõteaparaadiga Keithley 2636A. Mõõteaparaati juhiti omakorda nooremteadur Joonas Merisalu poolt LabView tarkvara põhjal välja töötatud rakenduse kaudu. LabView põhjal välja töötatud rakendusi kasutati ka pärast mõõtmistulemuste graafiliselt kuvamiseks.

Sondijaamas sooritati mõõtmisi peamiselt vool-pinge kõverate (*I-V sweep*, ingl. k.) põhimõttel. Mõõtmiste jooksul skaneeriti pingete väärtusi ja mõõdeti kilelist takistuslülituskeskkonda läbivat voolu, rakendades seejuures voolupiirajat. Pingete rakendamine toimus lühikeste pulsside jooksul. Kokkuleppeline, laenatud, laboratoorse töö ajal kasutatav termin Sweep viitab siinkohal ühtlaste sammudega liikumisele eri pingete vahel, n.-ö. pingevahemiku skaneeringule. Enamuste mõõtmiste korral anti mõõtmiseks kasutatavale tarkvarale ette pinge väärtus ja mõõtmissamm, mille kaupa pinget muuta, liikudes sihtmärgiks seatud pinge poole. I-V skaneering on vajalik ühtlase volt-amper karakteristika salvestamiseks ja vastava graafiku loomiseks, kuid seadme teiste omaduste (nt. vastupidavus, püsivus) mõõtmiseks on vaja rakendada muid mõõtemeetodeid. Lühikesed pulsid pinge rakendamisel hoiavad ka seadet rakendatava pinge jatekkiva voolu mõjul liigsest koormusest ja kuumenemisest (Joule'i soojenemine), kuna liignekuumenemine võib materjali hävitavalt vähendada seadme takistuslülituslikke omaduste esinemist.

Mõõtmiseks kasutatud tarkvara võimaldas lühikeste pulsside asemel rakendada ka pidevat pinget, sel juhul etteantud sammupikkusega pinget muudetakse püsivalt rakendatud algpingele samm-sammult ehk astmeliselt pinget lisades. See võimekus tuleb kasuks just samadel põhjustel, miks seda enamusel mõõtmistest ei kasutata. Konstantse pinge rakendamine ning sellest tulenev soojenemine suurendab materjalis muutuste tekkimise tõenäosust, seehulgas ka SET ja RESET protsesside esinemist. Mõne mõõtmise korral, kui eeldati lülitumist, või kui rakendatavad pinged hakkasid võrdlemisi suureks muutuma, lülitati sisse pidev pinge rakendamine, et soodustada SET ja RESET protsesside esinemist. Tegu oli väheste erandlike mõõtmiseksperimentidega ja

mõõtmistulemused sisuliselt sellest ei muutunud. Tegu oli ka lihtsalt üldjuhul riskantsema meetodiga, kuna tundlikuma seadme puhul võivad lülitusprotsesse esile kutsuvad muutused toimuda ootamatult.

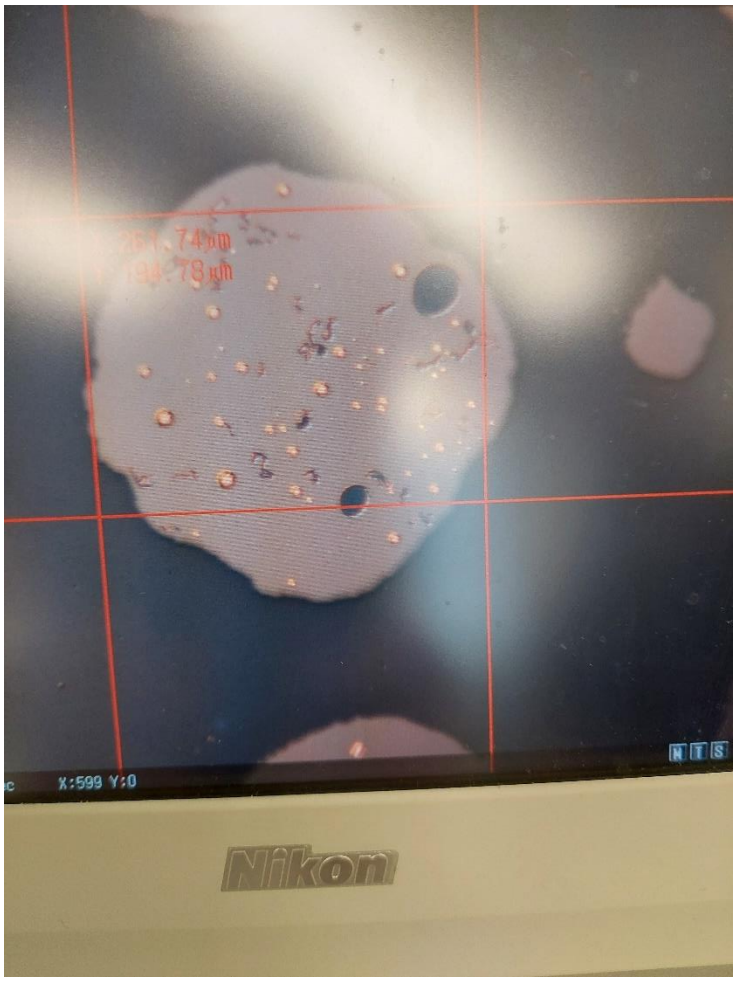
Iga uue elektroodi mõõtmist alustati esmalt ühe mõõtetsükliga madalatel pingetel, enamasti vahemikus -1 V – 1 V mõõtmissammuga 0,05 V, et fikseerida elektroodi algne volt-amper karakteristika enne esimest lülitumist. Mõnede mõõdetud seadmete korral osutusid need pinged juba liiga suureks ja hakkasid esinema takistuslülituslikud mõjud. Sellistel juhtudel järgmiste elektroodide puhul tuli vähendada algse mõõtetsükli pingeid, kohati vahemikuni -0,5 V – 0,5 V. Peale esimest mõõtetsüklit liiguti järjest suuremate pingete poole valitud suunas, kas positiivsel või negatiivsel polaarsusel, kontrollides süstemaatiliselt mõlemaid juhtusid või juhindudes seadme varasemast käitumisest. Selline lähenemine tuleneb takistuslülituste omapärast, kuna algselt pole teada, millistel pinge polaarsustel ja pinge väärtustel lülitumised toimuvad. Tarvilik oli sooritada esimeste elektroodide algseid testmõõtmisi igal maatriksseadmel, et saada aimu konkreetse proovi lekkevooludest üle elektrood-maatriksi. Peale algse lülituse pinge polaarsuse ja algsete sobivamate parameetrite tuvastamist esimestel elektroodidel kasutati saadud informatsiooni järgmistel valitud elektroodidel koheselt peale esimest mõõtetsüklit. Esimese lülituse poole liikumine toimus tavapäraselt sammuga 0.05 V ning rakendatud oli mõõteaparaadi voolupiiramise (*current compliance*, ingl. k.) funktsiooni. Voolupiiramine oli vajalik, kuna lülitumisel madala takistusega olekusse võib vool järsult kasvada ja põhjustada mitte taastuva läbilöögi.

Esmase madaltakistusliku seisundi formeerumise protsessi tuvastamise järel peatati mõõtmine koheselt ning hakati kasutatud pingesammuga liikuma tagasi 0 V poole. Seejärel hakati katsetama RESET protsessi esile kutsumist. Esmane katsetus sooritati enamasti lülitusraku vastupingestamisega, eeldades, et seade lülitub tõenäoliselt bipolaarselt. Kui vastupingestamisel ei õnnestunud realistlikul pingel RESET protsessi esile kutsuda, oli järgmiseks oletuseks unipolaarne lülitumine ning pinget suurendati algse formeerumise esile kutsunud pinge polaarsuse suunas.

Kui elektroodi puhul tuvastati formeerumine ja seejärel RESET protsess, oli järgmiseks sammuks SET ja RESET protsessi kordamine. Bipolaarse lülitumise korral on üldiselt kordustsüklite saavutamine funktsionaalselt lihtsam võrreldes unipolaarsega. Pinget suurendati taaskord samm-sammult algse formeerumise põhjustanud pinge suunas, kuid siiski ettevaatlikult, kuna esialgne

formeerumine võis oma esilekutsumise tingimuste poolest märgatavalt erineda edasiste SET protsesside tingimustest. Kui õnnestus saavutada uus SET protsess, skaneeriti tagasi üle nullpinge vastupidise pinge suunas ning üritati korrata RESET protsessi. Peale teise tsükli edukat läbimist oli teada mõlema polarisatsioonisuuna jaoks vajalikud pingete väärtused ja voolude suurused, mille korral SET ja RESET protsessid toimusid. Neid väärtusi arvestades sai mõõtmistarkvarasse sisestada kummagi pingepolaarsuse jaoks maksimaalse pinge väärtuse, milleni jõudes mõõtmistarkvara hakkas automaatselt tagasi liikuma nullpinge poole ning samuti sai sisestada voolupiiraja väärtused mõlema pinge polaarsuse jaoks eraldi, et vool oleks nii väike, kui tarvilik. Voolu piiramine ainult lülitumiseks vajalikku suurusjärku on oluline, kuna üldiselt on madalamate pingete ja voolude juures lülituvad seadmed huvipakkuvamad kuna tulevastel elektroonika seadmetelt eeldatakse võimalikult väikest voolutarvet.

Iga elektroodi puhul oli peamisi ohufaktoreid pingete ja voolupiiraja väärtuste valimisel läbilöögi oht. Kui seadet läbis liiga suur vool, võis tekkida dielektriline läbilöök, mis viis tahkiskeskkonna pöördumatult madaltakistuslikku seisundisse ehk muutis seadme püsivalt juhtivaks. Läbilöögi tulemust elektroodil on näha joonisel 2, kus on näha elektroodi pinnal täppe, mis on tõenäoliselt läbilöögi põhjustatud kõrge temperatuuri mõjul tekkinud gaasimullid. Peale seda ei olnud enam võimalik kasutatud elektroodilt kasulikke tulemusi saada. Lisaks sellele esines mõningaid seadmeid, kus huvitavad mõõtmistulemused ilmnesid küll madalamate voolude juures, kuid suuremate pingete rakendamisel tõusid voolud piirkonda, kust nad enam ei taastunud, ehk kuigi dielektrilist läbilööki ei toimunud, oli seade parajas punktis siiski muutunud piisavalt juhtivaks, et varasemalt täheldatud RESET protsessid enam ei toimunud. Seda võib ka nimetada madala vastupidavuse probleemiks, kuigi selle kinnitamiseks vajalikke mõõtmisi ei teostatud.



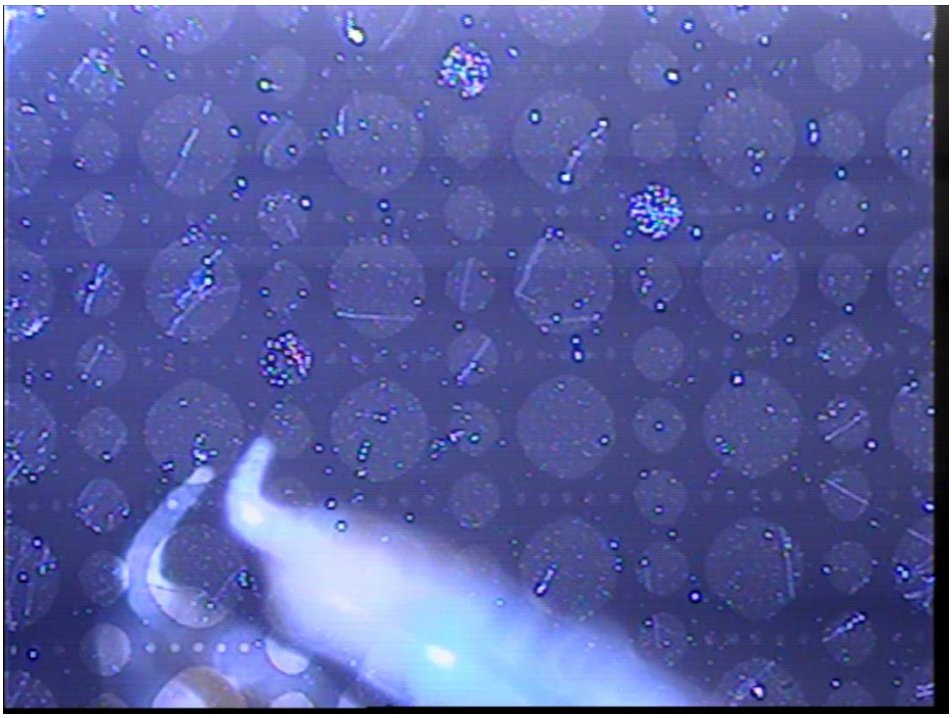
Joonis 2. Elektrood peale läbilööki.

6. Uuritud objektid

Käesolevas töös on uuritud takistuslülituslikku käitumist aatomkihtsadestamise teel kasvatatud kiledes, ühes objektide seerias on kasutatud hafniumoksiidi (HfO_2) ja tinaoksiidi (SnO_2) kihte, mis on sadestatud erinevates vahekordades ja järjestustes ootuses, et valmistatud objektide omadused võivad oluliselt sõltuda ka väikestest erinevustest valmistamisprotsessis. Kihtide lähteained olid seejuures hafniumoksiidi jaoks hafniumtetrakloriid ($HfCl_4$) ja osoon (O_3) ning tinaoksiidi jaoks tinatetrajodiid (SnI_4) ja osoon.

Elektrilisteks mõõtmisteks olid enamus takistuslülituvad keskkonnad sadestatud tööstusliku titaannitriidi (TiN) kihiga kaetud juhtivatele ehk kõrglegeeritud räni (Si) alustele. TiN on elektrit

juhtiv materjal, moodustades struktuuri alumise, ühise elektroodi. Takistuslülituva keskkonna peale sadestati elektronkiiraurustusseadmega regulaarse paigutusega elektroodid kasutades kas varimaski või optilist litograafiat, defineerimaks pealmiste elektroodide kuju ja üksikud elemendid objektil. Pealmised elektroodid lubasid ühel objektil sooritada üksteisest sõltumatuid mõõtmisi, kuna iga pealmise elektroodi all paiknev osa objektist saab takistuslikult lülituda eraldiseisvalt ülejäänud objekti materjalist. Hafnium- ja tinaoksiidist valmistatud objektiseeriale sadestati pealmised elektroodid kullast, mille alla sadestati eelnevalt ka õhuke titaanist adhesiooni parendav kiht. Elektroodid sadestati kolmes erinevas suuruses, 0,204, 0,052 ja 0,002 mm^2, ühele objektile sadestatud pealmiste elektroodide maatriks on toodud joonisel 3. Joonisel on näha kolme teistest erinevat ja sädelevat elektroodi, mis on läbilöögi tulemus. Ühte neist elektroodidest on täpsemalt kujutatud ka joonisel 2, kust on näha ka elektroodide füüsilise maskiga sadestamise poolt põhjustatud ebakorrapärasused, kuigi joonisel 3 paistavad kõik elektroodid korrapäraselt ringikujulised.



Joonis 3. Pealmiste elektroodide maatriks.

6.1. HfO_2:SnO_2 struktuuride kirjeldus

Uuritud seadiste aatomkihtsadestusretseptid on toodud tabelis 1 teises veerus. Numbritega on tähistatud sadestustsüklite arv, ehk seadise kihtidega SnO_2 | HfO_2 puhul retsept 50 x SnO_2 + 100 x HfO_2 tähendab 50 tinaoksiidi sadestustsüklit ja 100 hafniumoksiidi sadestustsüklit. Sadestustsükleid oli seadiste puhul vahemikus 130 – 175, oksiidide kihte sadestati kaks kuni viis, vahetades samas mustris tina- ja hafniumoksiidide järjestust. Sadestustsüklite kogus ei anna aga kindlat objekti paksust, mistõttu tuli see eraldi leida.

Tabelis 1 on ka toodud objektide hafniumi, tina, hapniku ja kloori sisaldus mikrogrammides ruutsentimeetri kohta, mis on leitud röntgenfluorestsentsspektroskoopia kaudu. Seejuures on oluline märkida, et röntgenfluorestsentsspektroskoopia abil leiti eraldi elementide sisaldus, mitte sadestatud ühendite, kuid aatomkihtsadestuse tööpõhimõtte kohaselt on teada, et uuritud tahkiskihid koosnevad oksiididest. Selle põhjal on võimalik arvutada ka XRF järgi tahkiskihtide paksused, kuigi hafnium- ja tinaoksiidi teoreetilised paksused ei pruugi vastata täpselt tahkiskihtides esinevatele. Hafniumoksiidi teoreetiliseks tiheduseks on tabeli arvutustes võetud 9.70 g/cm^3 [38] ja tinaoksiidi jaoks 6.95 g/cm^3 [39].

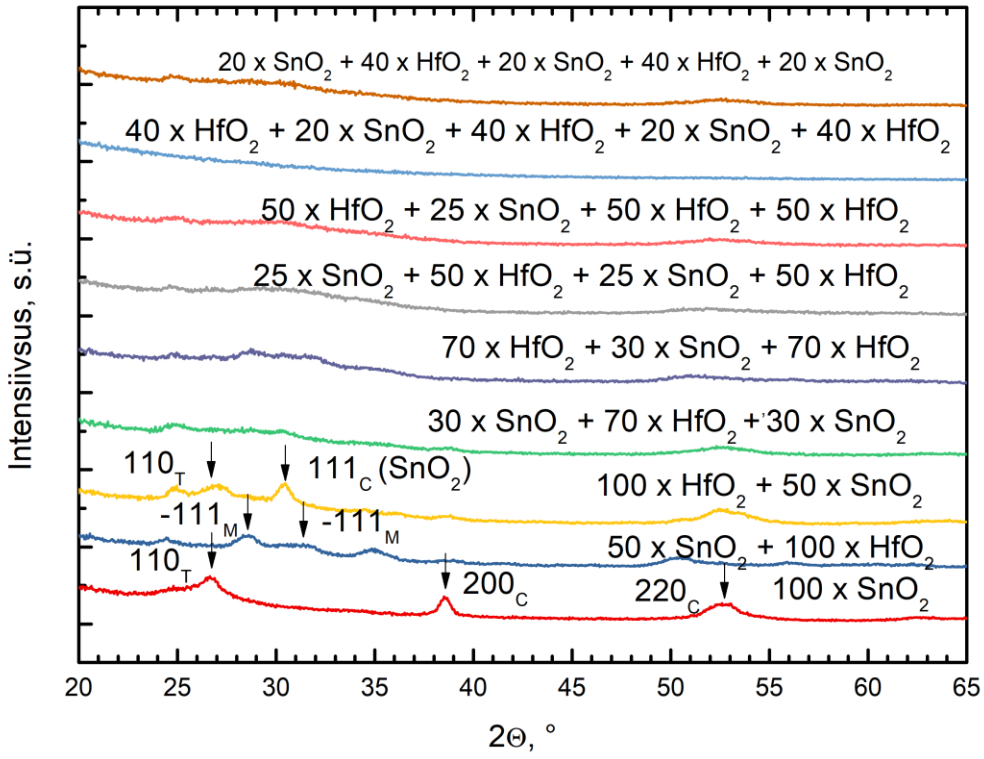
Täpsete paksuste leidmiseks kasutati ellipsomeetrit, mille leitud tulemused olid teoreetilistest arvutustest suuremad, mis näitab, et tahkiskihtides esinevate oksiidide tegelik tihedus oli teoreetilistest väärtustest väiksem. Samuti jäid uuritud objektide paksused sarnasesse vahemikku 22 – 27 nm.

XRF abil mõõdeti ka kloori sisaldust tahkiskihtides, mida teoreetiliselt esineda ei tohiks, kui aatomkihtsadestamine toimiks ideaalselt. Tegelikkuses jäävad lõplikkusse objekti ikkagi mõned kõrvalproduktid aatomkihtsadestamises kasutatud lähteainetest. Kloori mõõdetud sisaldus objektides oli teistest mõõdetud elementidest kolm suurusjärku väiksem, mida saab pidada madalaks [40]. Kuigi tina sisaldust eraldi ei mõõdetud, saab kloori mõõtmiste põhjal väita, et aatomkihtsadestuse käigus ei ilmnenud vigu, mis tahkiskihtide oodatavat kompositsiooni muudaksid.

Tabel 1. Keemiline elementanalüüs ja seadiste paksused.

Aatomkihtsadestusretsept	Hf ($\mu g/cm^2$)	Sn ($\mu g/cm^2$)	O ($\mu g/cm^2$)	Cl ($\mu g/cm^2$)	HfO_2 XRF mõõdetud paksus (nm)	SnO_2 XRF mõõdetud paksus (nm)	XRF mõõdetud paksus kokku (nm)	Ellipsomeetriga mõõdetud paksus (nm)
50 x SnO_2 + 100 x HfO_2	5.01	12.5	3.93	0.0045	15.23	9.15	24.38	27
100 x HfO_2 + 50 x SnO_2	5.92	9.42	3.58	0.0191	11.48	10.81	22.29	23
30 x SnO_2 + 70 x HfO_2 + 30 x SnO_2	6.05	7.34	3.23	0.0043	8.95	11.05	19.99	22
70 x HfO_2 + 30 x SnO_2 + 70 x HfO_2	3.86	15.3	3.23	0.0206	18.65	7.05	25.69	25
40 x HfO_2 + 20 x SnO_2 + 40 x HfO_2 + 20 x SnO_2 + 40 x HfO_2	4.1	11.9	3.54	0.0184	14.50	7.49	21.99	24
20 x SnO_2 + 40 x HfO_2 + 20 x SnO_2 + 40 x HfO_2 + 20 x SnO_2	5.87	8.19	3.22	0.011	9.98	10.72	20.70	23
25 x SnO_2 + 50 x HfO_2 + 25 x SnO_2 + 50 x HfO_2	4.64	10.8	3.41	0.006	13.16	8.47	21.63	25
50 x HfO_2 + 25 x SnO_2 + 50 x HfO_2 + 50 x HfO_2	5.2355	9.509	3.755	-	11.59	9.56	21.15	24

Valminud seadiste struktuuri uuriti röntgendifraktsiooni kaudu, mille tulemused difraktogrammidena on toodud joonisel 4. Joonisel 4 on kujutatud hajunud röntgenkiirguse mõõdetud intensiivsus detektori kaldenurga kohta tahkiskihi pinna suhtes. Joonisel difraktogrammide juurde märgitud numbrid tähistavad seadist ning vastavad tabelis 1 toodutele. Suuremate oksiidikihtide arvuga seadiste difraktogrammidele on juurde märgitud kihtide arv, mitte täielik aatomkihtsadestusretsept. Kindlatele struktuuridele vastavaid maksimume tuvastati madalamate kihtide arvuga seadistel, seejuures ka võrdluseks toodud seadis, millele sadestati ainult tinaoksiidi kiht 100 sadestustsükliga. Kolme ja rohkema kihiga seadiste struktuur oli amorfne.



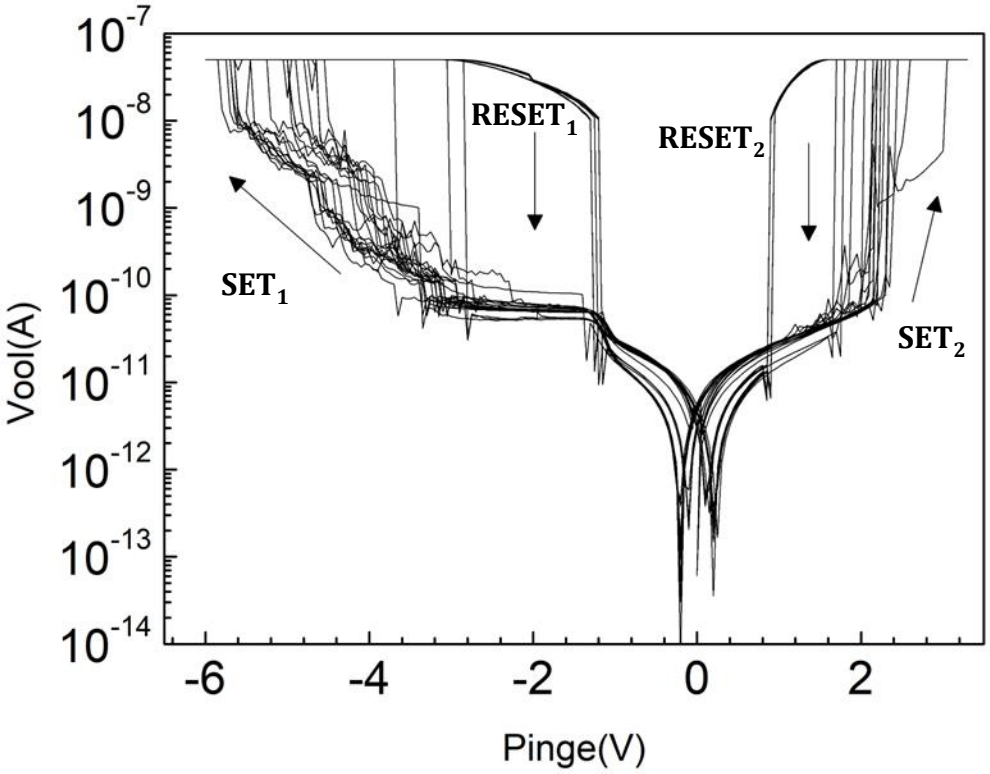
Joonis 4. Röntgendifraktsiooni difraktogrammid. Joonisel on tähistatud tahkiskihtide järjestus ning noolte juures on tähistatud difraktsioonimaksimumide Milleri indeksid, kus alaindeks M tähendab monokliinset faasi, T tetragonaalset ning C kuubilist.

6.2 HfO_2:SnO_2 takistuslülituslik käitumine / elektrimõõtmiste tulemused

Joonisel 5 on näha komplementaarselt takistuslülituva seadise volt-amper karakteristika. Selline käitumine on eriline kuna sageli on vajalik kolmas elektrood kahe bipolaarselt lülituva seadme vahel, et formeerida üks rakk lülituma ühes suunas ja teine teises nõnda, et ühe polaarsusega pinge kindlatel väärtustel on võimalik lülitada üks seade madala takistusega olekusse ja teine kõrge takistusega olekusse [41]. Siiski on selliseid kahe elektroodiga komplementaarselt lülituvaid seadmeid ka varasemalt avastatud [42]. Nii joonisel 5 Nii sellel kui ka edasistel sarnastel joonistel on voolud esitatud logaritmilises skaalas. Mõõtmine pärineb seadiselt, mille tahkiskile on moodustatud kihtidest SnO_2 | HfO_2 | SnO_2 | HfO_2. Nooltega on näidatud SET ja RESET protsessid

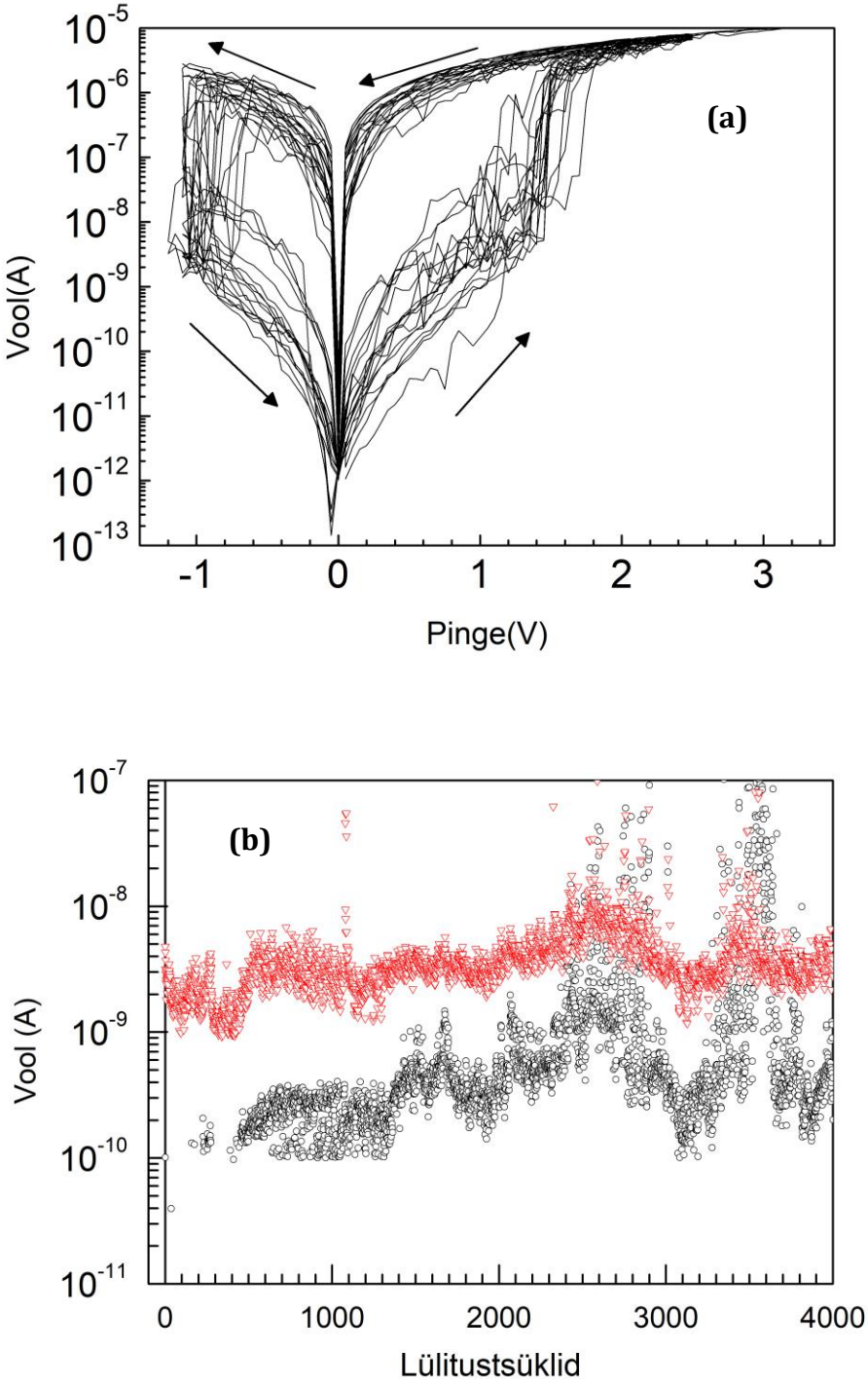
nii positiivse kui ka negatiivse pinge rakendamisel. Antud mõõtmiste puhul oli rakendatud voolupiiraja. Positiivse pinge rakendamisel toimusid nii SET kui ka RESET protsessid väiksemate absoluutsete pingete korral, SET protsessiks 1,5 V – 3,5 V ning RESET protsessiks 0,8 V läheduses. Negatiivsete pingete puhul olid rakendatud pinged absoluutväärtuselt suuremad, kuid nende jaotus üksteise suhtes oli positiivsete pingetega sarnane. SET protsessid negatiivsetel pingetel leidsid aset vahemikus -5 V – (-6) V, kui arvestada viimast takistuse langust, kuni voolupiiraja takistas edasise seadist läbiva voolu tõusu. Erinevalt positiivsest pingest on negatiivsel pingel SET protsessis näha, et voolu kasv ja sellele vastav takistuse langus toimub alates ligikaudu -3 V järk-järgult. RESET protsess leiab negatiivsel pingel aset pingetel -0,8 V ja -1,2 V. Mõlema polaarsusega pinge puhul on näha, et SET protsessid ja nendele vastavad tõusud graafikul on igal mõõtmistsüklil kergelt erinevad, järgides siiski sama mustrit. RESET protsessid seevastu leiavad aset vägagi kindlatel pingetel. Joonisel 5 on näha vaid üksikud RESET protsessidele vastavad jooned, seda nimelt seetõttu, et RESET protsessid leidsid korduvalt aset samadel pingetel. Kuna mõõtmised viidi läbi pingesammuga 0,05 V, siis kattuvad mitmed mõõdetud RESET protsessid selles vahemikus ning ka jooniselt visuaalselt eristatavad jooned võivad erineda üksteisest < 0,05 V võrra.

Joonisel 5 kujutatud komplementaarne takistuslülitus peale märkimisväärselt stabiilsete RESET protsesside omab ka head suhet madala ja kõrge takistusega olekute voolude vahel. I_{LRS} ja I_{HRS} vahe on kuni kolm suurusjärku, mis tagab olekute hea eristatavuse.



Joonis 5. Komplementaarse takistuslülituse volt-amper karakteristika mõõdetud objektilt aatomkihtsadestusretseptiga 25 x SnO_2 + 50 x HfO_2 + 25 x SnO_2 + 50 x HfO_2.

Joonisel 6.a on kujutatud seadiselt kihtidega HfO_2 | SnO_2 | HfO_2 mõõdetud bipolaarse takistuslülituse volt-amper karakteristika. Nooltega on tähistatud tsüklite läbimise suund, ehk SET protsessid leidsid aset positiivsetel pingetel vahemikus 1,5 V – 2 V ja RESET protsessid negatiivsetel pingetel vahemikus -0,5 – (-1,2) V. Antud mõõtmise puhul on näha, et kuigi voolupiiraja läbilöögi ennetamiseks aktiveeritud oli, ei rakendunud see mõõtmiste ajal. See näitab uuritud seadise võimekust ise seda läbivat voolu piirata ja takistada läbilööki tööks vajalike pingete piirkonnas. Praktilistes rakendustes on see kasulik omadus, kuna vastasel juhul tuleks takistuslülituvaid elemente kasutavale seadmele alati lisada voolupiiraja. Mõõdetud seadisel on I_{LRS} ja I_{HRS} vahe kuni kolm suurusjärku, mis on taaskord hea omadus olekute eristamiseks. Lisaks leiavad kõik protsessid aset vahemikus -1,2 V – 2 V. Selle vahemiku praktilise kasutuskõlblikkuse võrdluseks võib tuua paljude tänapäevaste elektroonikaseadmete nimipinged, milleks on 3,3 V ja 5 V.



Joonis 6. Bipolaarse takistuslülituse volt-amper karakteristika (a) ja vastupidavuse graafik (b) mõõdetud objektilt aatomkihtsadestusretseptiga 70 x HfO_2 + 30 x SnO_2 + 70 x HfO_2.

Vastupidavuse graafikul on kõrge takistusega olekud tähistatud mustaga ja madala takistusega olekud punasega.

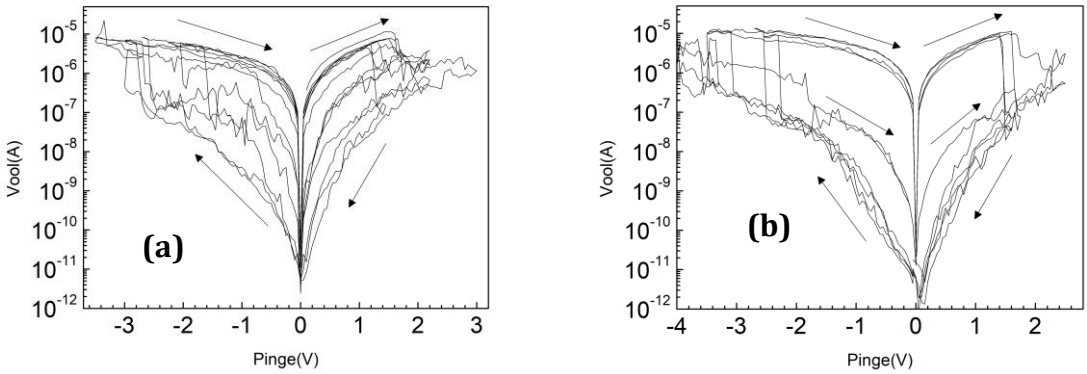
Joonisel 6.b on kujutatud vastupidavuse mõõtmised samalt seadiselt kui joonis 6.a. SET pinge on antud juhul -7 V ja RESET pinge 5 V. Pinged ja ka olekute voolud erinevad volt-amper karakteristikal tuvastatutest, kuna lülitused kutsuti esile ühe pinge pulsi rakendamisel. Selline pingete erinevus tuleneb arvatavasti takistuslülitusliku protsessi kiirusest. Kirjanduses on sellist nähtust ka varasemalt kirjeldatud, mille põhjal peaks väikeste lülituspingete korral rakendama pikemaid pinge pulsse [43]. Lugemispingena on rakendatud 0,5 V. Graafikult on näha, et I_{LRS} ja I_{HRS} on suurusjärgu võrra eristatavad kuni umbkaudu 2500 tsüklini, kus kõrge taskistusega oleku mõõdetud voolud muutusid madala takistusega oleku omadest eristamatuks. Seejuures madala takistusega oleku mõõdetud voolud püsisid stabiilsemad 4000 tsüklini, mis on ka ootuspärane, kuna madala takistusega olek tuleb sageli paremini esile. Lülitusvastupidavuse karakteristikalt on näha, et RESET protsess ei toimu alati, teisi sõnu võib järeldada, RESET protsess on raskemini esile kutsutav. Sellisel juhul on tegemist taaskord vastupidavuse probleemiga kui seade lõpetab toimimise.

Joonistel 5 ja 6 toodud mõõtmistulemused on uuritud seeriast kõige paljulubavamad, demonstreerides nii häid I_{LRS}/I_{HRS} suhteid, praktiliselt madalaid tööpingeid ja paarituhande tsüklilist vastupidavust. Lisaks on tegu ka madalate vooludega, ulatudes maksimaalselt mõne mikroamprini joonisel 6.a.

Teistelt seadistelt uuritud seerias mõõdeti küll takistuslülituslikke volt-amper karakteristikuid, kuid vähemlubavamaid.

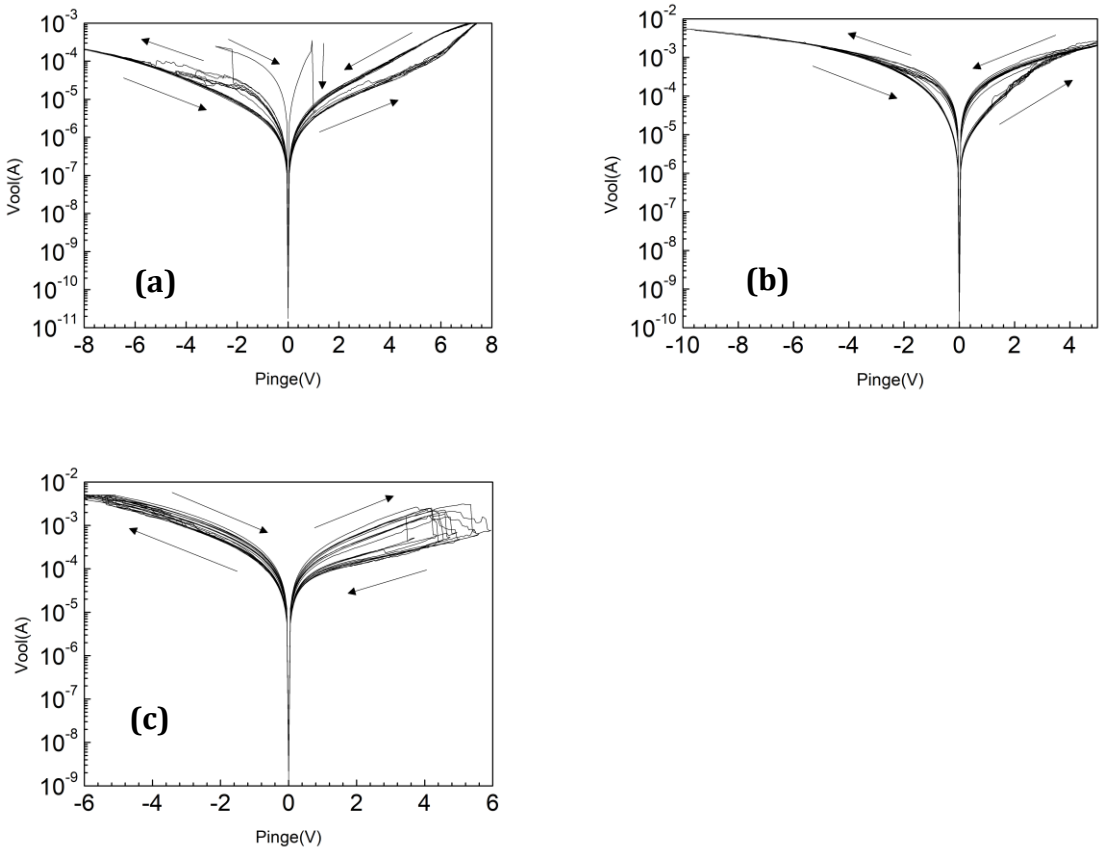
Joonisel 7 on kujutatud seadiselt kihtidega HfO_2 | SnO_2 | HfO_2 | SnO_2 | HfO_2 mõõdetud bipolaarse takistuslülituse volt-amper karakteristika. See on jagatud kahte ossa, neist esimene a ja teine b, kuna joonisel 7.a on näidatud mõõdetud elektroodi alt takistuslülituva elemendi „sissetöötamine“, kus SET ja RESET protsessid toimuvad erinevatel pingetel ja saavutavad selgelt, kohati voolu suurusjärgu võrra erinevaid kõrge ja madala takistusega seisundeid. Joonisel 7.b on seadis hakanud stabiilselt lülituma, SET protsessidega pingetel -3,5 V – (-2) V ning RESET protsessidega pingetel 1,5 V läheduses. Sellised lülitumised jätkuvad mitu tsüklit, kuni madala takistusega olek ühel tsüklil varasemast oluliselt kõrgema takistuse juurde jääb. See on joonisel 7.b näidatud joonisel

keskmiste joontega. Seadisel kihtidega HfO_2 | SnO_2 | HfO_2 | SnO_2 | HfO_2 küll tuvastati takistuslülituslik käitumine I_{LRS}/I_{HRS} suhtega kohati ligi kaks suurusjärku, kuid seadis ei hakanud lülituma stabiilselt üle suurema hulga tsüklite.



Joonis 7. Bipolaarse takistuslülituse volt-amper karakteristika mõõtmiste esimene (a) ja teine (b) pool mõõdetud objektilt aatomkihtsadestusretseptiga 40 x HfO_2 + 20 x SnO_2 + 40 x HfO_2 + 20 x SnO_2 + 40 x HfO_2.

Joonisel 8 on toodud bipolaarse takistuslülituse volt-amper karakteristika seadistelt kihtidega SnO_2 | HfO_2 joonisel 8.a, kihtidega SnO_2 | HfO_2 | SnO_2 | HfO_2 | SnO_2 joonisel 8.b ning kihtidega HfO_2 | SnO_2 | HfO_2 | SnO_2 joonisel 8.c. Joonisel 8.a kujutatud volt-amper karakteristika puhul on tegu küll stabiilselt üle mitme tsükli lülituva seadisega, kuid seda suurte pingete juures, SET ja RESET protsess toimuvad mõlemad järkjärgult ehk takistus ei muutu järsult konkreetse pinge juures. Seetõttu tuli pingete liikuda vahemikus -8 V – 8 V. Ka madala ja kõrge takistusega olekute voolude vahe ulatub maksimaalselt ühe suurusjärguni, ning ka seda mitte igal tsüklil. Joonisel 8.a paistab silma ka erand senikirjeldatule: vastupidise polaarsusega toimunud tsükkel, mis saavutas suurusjärgu võrra suuremate vooludega madala takistusega seisundi ning on ka joonisel eraldi nooltega tähistatud. See tsükkel toimus mõõtmise keskel ning nii enne kui ka pärast seda toimusid tsüklid eelpool kirjeldatud kujul. Takistuslülituse selline järsk ja ühekordne muutus ei ole hea märk seadise stabiilsuse kohta. Kahes erinevas suunas toimuvad bipolaarsed takistuslülitused samal seadisel võib olla märgiks, et seadises võib esineda komplementaarset takistuslülitust, kuid mõõtmiste käigus ei suudetud seda esile kutsuda.



Joonis 8. Bipolaarse takistuslülituse volt-amper karakteristika mõõdetud objektidelt aatomkihtsadestusretseptidega 50 x SnO_2 + 100 x HfO_2 (a), 20 x SnO_2 + 40 x HfO_2 + 20 x SnO_2 + 40 x HfO_2 + 20 x SnO_2 (b) ning 50 x HfO_2 + 25 x SnO_2 + 50 x HfO_2 + 50 x SnO_2 (c).

Joonisel 8.b on kujutatud stabiilset ja ilma igasuguste komplikatsioonidega bipolaarset takistuslülitust üle mitme tsükli, kuid seda pingevahemikus -10 V – 6 V ning maksimaalse madala ja kõrge takistusega olekute voolude suhtega vaevu üks suurusjärk. Suured pinged on ka selle seadise puhul seotud asjaoluga, et SET ja RESET protsessid toimuvad suurematel võimsustel. Nii SET kui RESET protsess toimuvad järkjärguliselt. Samuti on siin tegu võrreldes teiste mõõdetud takistuslülituste volt-amper karakteristikutega tegu suurte vooludega, mikroamprite asemele milliamprites, mis praktilistes rakendustes võib osutuda piiravaks suure voolutarbe tõttu.

Joonisel 8.c kujutatud bipolaarne takistuslülitus on osaliselt samade probleemidega nagu joonisel 8.b kujutatu: SET protsess negatiivsete pingete juures leiab aset sujuvalt ning RESET protsess positiivsete pingete juures toimub küll kindlatel pingetel järsult, kuid need pinged jäävad

vahemikku 3 V – 6 V. Madala ja kõrge takistusega olekute voolude suhe ulatub kohati ühe suurusjärguni ning voolud tõusevad iga tsükli jooksul milliampritesse. Seadis ei saavutanud lisaks ka stabiilset SET protsessi lülitumispinget, mis on halb märk seadme toimimise koha pealt, ning sellelt seadiselt mõõdetud elektroodid ka üle paarikümne tsükli ei kestnud, enne kui eristatavad lülitusprotsessid enam ei toimunud.

Joonisel 8.a kujutatud kihtidega SnO_2 | HfO_2 seadis on ka ainuke elektriliselt karakteriseeritud objekt, millel tuvastati röntgendifraktsiooni kaudu kindel kristallstruktuur (Joonis 4). Kuna see seadis oli takistuslülituv, ei saa selle töö põhjal väita, et amorfne struktuur uuritud tahkiskihtide puhul takistuslülituse esinemiseks vajalik on, kuid kõige paljulubavamad tulemused mõõdeti antud juhul amorfse struktuuriga seadistelt.

7. Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti takistuslülitusnähtust aatomkihtsadestamise teel valmistatud objektides, mis koosnesid titaannitriidiga kaetud juhtivale ränile sadestatud hafniumoksiidi ja tina(IV)oksiidi mitmikkihtidest, millele elektronkiiraurustamise kaudu sadestati kullast elektroodide maatriks. Oksiidikihtide arv objektidel ulatus kahest viieni ning röntgendifraktioonanalüüsi kaudu tuvastati, et kolme ja rohkema kihiga objektid on amorfse struktuuriga. Takistuslülitus esines kuues uuritud objektis, kuigi neljas neist ei olnud takistuslülituslikud omadused paljulubavad, kas ebastabiilsuse, kõrgete voolude, suurte pingevahemike või väikese I_{LRS}/I_{HRS} suhte tõttu. Kõikides uuritud takistuslülituvates objektides esines bipolaarne takistuslülitumine, seejuures võis samal objektil bipolaarne lülitumine toimuda mõlemas suunas, ehk polaarsus, mille korral takistuslülituse protsessid toimusid, ei olnud sama kõigi objekti elektroodidega määratud seadmete jaoks. Objektilt mitmikkihtide struktuuriga SnO_2 | HfO_2 | SnO_2 | HfO_2 tuvastati ka stabiilne komplementaarne lülitumine ehk kahe vastaspidiste polaarsustega bipolaarselt takistuslülituva elemendi koosmõju. Komplementaarselt takistuslülituvad seadised on paljulubavad kandidaadid praktiliste rakenduste jaoks, eriti takistuslülituva muutmälu jaoks. Mõõdetud komplementaarne takistuslülitumine leidis aset I_{LRS}/I_{HRS} suhtega kuni kolm suurusjärku. Uuritavalt objektilt mitmikkihtide struktuuriga HfO_2 | SnO_2 | HfO_2 mõõdeti stabiilne bipolaarne lülitumine samuti I_{LRS}/I_{HRS} suhtega kuni kolm suurusjärku, ning samal objektil mõõdeti ka lülitumisvastupidavus 2500 tsüklit. Käesolevas töös mõõdetud tulemuste põhjal on hafnium- ja tina(IV)oksiidi mitmikkihtidest moodustatud tahkiskiled paljulubavad edasise uurimise allikad stabiilselt komplementaarselt takistuslülituva ja hea lülitusvastupidavusega objektide väljatöötamiseks, mis oleksid head kandidaadid kasutuseks takistuslülituvates muutmäludes.

8. Kirjandus

[1] P. Lin and Q. Xia, *Tutorial: Fabrication and Three-Dimensional Integration of Nanoscale Memristive Devices and Arrays*, J. Appl. Phys. **124**, 152001 (2018).

[2] I. Chakraborty, A. Jaiswal, A. K. Saha, S. K. Gupta, and K. Roy, *Pathways to Efficient Neuromorphic Computing with Non-Volatile Memory Technologies*, Appl. Phys. Rev. **7**, 021308 (2020).

[3] *What Is NAND Flash Memory? A Definition from WhatIs.Com*, https://www.techtarget.com/searchstorage/definition/NAND-flash-memory.

[4] *SRAM Cell Design*, https://asic-soc.blogspot.com/2007/07/sram-cell-design.html.

[5] C. Mellor, *Why DRAM Is Stuck in a 10nm Trap*, https://blocksandfiles.com/2020/04/13/dram-is-stuck-in-a-10nm-process-trap/.

[6] D. Kumar, R. Aluguri, U. Chand, and T. Y. Tseng, *Metal Oxide Resistive Switching Memory: Materials, Properties and Switching Mechanisms*, Ceram. Int. **43**, S547 (2017).

[7] I. Valov, R. Waser, J. R. Jameson, and M. N. Kozicki, *Electrochemical Metallization Memories—Fundamentals, Applications, Prospects*, Nanotechnology **22**, 254003 (2011).

[8] F. Nardi, S. Balatti, S. Larentis, D. C. Gilmer, and D. Ielmini, *Complementary Switching in Oxide-Based Bipolar Resistive-Switching Random Memory*, IEEE Trans. Electron Devices **60**, 70 (2013).

[9] Y. Chen, *ReRAM: History, Status, and Future*, IEEE Trans. Electron Devices **67**, 1420 (2020).

[10] T. B. Pittman, B. C. Jacobs, and J. D. Franson, *Probabilistic Quantum Logic Operations Using Polarizing Beam Splitters*, Phys. Rev. A **64**, 062311 (2001).

[11] W. Shim, J. Yao, and C. M. Lieber, *Programmable Resistive-Switch Nanowire Transistor Logic Circuits*, Nano Lett. **14**, 5430 (2014).

[12] Holler, Tam, Castro, and Benson, *An Electrically Trainable Artificial Neural Network (ETANN) with 10240 "floating Gate" Synapses*, in *International 1989 Joint Conference on Neural Networks* (1989), pp. 191–196 vol.2.

[13] E. Linn, R. Rosezin, C. Kügeler, and R. Waser, *Complementary Resistive Switches for Passive Nanocrossbar Memories*, Nat. Mater. **9**, 5 (2010).

[14] M. Lanza et al., *Recommended Methods to Study Resistive Switching Devices*, Adv. Electron. Mater. **5**, 1800143 (2019).

[15] C. Y. Chen, L. Goux, A. Fantini, S. Clima, R. Degraeve, A. Redolfi, Y. Y. Chen, G. Groeseneken, and M. Jurczak, *Endurance Degradation Mechanisms in TiN\Ta2O5\Ta Resistive Random-Access Memory Cells*, Appl. Phys. Lett. **106**, 053501 (2015).

[16] H. Y. Lee et al., *Evidence and Solution of Over-RESET Problem for HfOX Based Resistive Memory with Sub-Ns Switching Speed and High Endurance*, in *2010 International Electron Devices Meeting* (2010), p. 19.7.1-19.7.4.

[17] S. G. Hahm, S. Choi, S.-H. Hong, T. J. Lee, S. Park, D. M. Kim, W.-S. Kwon, K. Kim, O. Kim, and M. Ree, *Novel Rewritable, Non-Volatile Memory Devices Based on Thermally and Dimensionally Stable Polyimide Thin Films*, Adv. Funct. Mater. **18**, 3276 (2008).

[18] Y. Shi, C. Pan, V. Chen, N. Raghavan, K. L. Pey, F. M. Puglisi, E. Pop, H.-S. P. Wong, and M. Lanza, *Coexistence of Volatile and Non-Volatile Resistive Switching in 2D h-BN Based Electronic Synapses*, in *2017 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)* (2017), p. 5.4.1-5.4.4.

[19] M. J. Rozenberg, M. J. Sánchez, R. Weht, C. Acha, F. Gomez-Marlasca, and P. Levy, *Mechanism for Bipolar Resistive Switching in Transition-Metal Oxides*, Phys. Rev. B **81**, 115101 (2010).

[20] X. Hong, D. J. Loy, P. A. Dananjaya, F. Tan, C. Ng, and W. Lew, *Oxide-Based RRAM Materials for Neuromorphic Computing*, J. Mater. Sci. **53**, 8720 (2018).

[21] Z. Shen, C. Zhao, Y. Qi, W. Xu, Y. Liu, I. Z. Mitrovic, L. Yang, and C. Zhao, *Advances of RRAM Devices: Resistive Switching Mechanisms, Materials and Bionic Synaptic Application*, Nanomaterials **10**, 8 (2020).

[22] T. Tsuruoka, T. Hasegawa, K. Terabe, and M. Aono, *Conductance Quantization and Synaptic Behavior in a Ta2O5-Based Atomic Switch*, Nanotechnology **23**, 435705 (2012).

[23] T. Tsuruoka, K. Terabe, T. Hasegawa, and M. Aono, *Forming and Switching Mechanisms of a Cation-Migration-Based Oxide Resistive Memory*, Nanotechnology **21**, 425205 (2010).

[24] V. Miikkulainen, M. Leskelä, M. Ritala, and R. L. Puurunen, *Crystallinity of Inorganic Films Grown by Atomic Layer Deposition: Overview and General Trends*, J. Appl. Phys. **113**, 021301 (2013).

[25] A. Rosental, A. Tarre, A. Gerst, J. Sundqvist, A. Hårsta, A. Aidla, J. Aarik, V. Sammelselg, and T. Uustare, *Gas Sensing Properties of Epitaxial SnO2 Thin Films Prepared by Atomic Layer Deposition*, Sens. Actuators B Chem. **93**, 552 (2003).

[26] J. Multia, J. Heiska, A. Khayyami, and M. Karppinen, *Electrochemically Active In Situ Crystalline Lithium-Organic Thin Films by ALD/MLD*, ACS Appl. Mater. Interfaces **12**, 41557 (2020).

[27] X. Meng, Y.-C. Byun, H. S. Kim, J. S. Lee, A. T. Lucero, L. Cheng, and J. Kim, *Atomic Layer Deposition of Silicon Nitride Thin Films: A Review of Recent Progress, Challenges, and Outlooks*, Materials **9**, 12 (2016).

[28] H. C. M. Knoops, L. Baggetto, E. Langereis, M. C. M. van de Sanden, J. H. Klootwijk, F. Roozeboom, R. a. H. Niessen, P. H. L. Notten, and W. M. M. Kessels, *Deposition of TiN and TaN by Remote Plasma ALD for Cu and Li Diffusion Barrier Applications*, J. Electrochem. Soc. **155**, G287 (2008).

[29] F. Zaera, *The Surface Chemistry of Thin Film Atomic Layer Deposition (ALD) Processes for Electronic Device Manufacturing*, J. Mater. Chem. **18**, 3521 (2008).

[30] W. F. van Dorp and C. W. Hagen, *A Critical Literature Review of Focused Electron Beam Induced Deposition*, J. Appl. Phys. **104**, 081301 (2008).

[31] C. Pan et al., *Coexistence of Grain-Boundaries-Assisted Bipolar and Threshold Resistive Switching in Multilayer Hexagonal Boron Nitride*, Adv. Funct. Mater. **27**, 1604811 (2017).

[32] D. R. Schlotz and D. S. Uhlig, *This Guide Was First Published in West Germany under the Title "Introduction to X-Ray Fluorescence Analysis (XRF).,"* (n.d.).

[33] X. Tan, *Application of X-Ray Nano-CT Fluoroscopy and Fluorescence Spectroscopy in the Study of Ancient Bronzes*, Nanotechnol. Environ. Eng. **7**, 965 (2022).

[34] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction* (Courier Corporation, 1990).

[35] K. N. Stoev and K. Sakurai, *Review on Grazing Incidence X-Ray Spectrometry and Reflectometry*, Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. **54**, 41 (1999).

[36] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications* (John Wiley & Sons, 2007).

[37] K. Kalam, *Aatomkihtsadestatud ternaarsete oksiidide ellipsomeetria*, https://dspace.ut.ee/bitstream/handle/10062/68474/kalam_kristjan.pdf, Tartu Ülikool (2016).

[38] A. Elements, *Hafnium Oxide*, https://www.americanelements.com/hafnium-oxide-12055-23-1.

[39] A. Elements, *Tin(IV) Oxide*, https://www.americanelements.com/tin-iv-oxide-18282-10-5.

[40] M. Putkonen and L. Niinistö, *Atomic Layer Deposition of B2O3 Thin Films at Room Temperature*, Thin Solid Films **514**, 145 (2006).

[41] S. Gao, F. Zeng, M. Wang, G. Wang, C. Song, and F. Pan, *Implementation of Complete Boolean Logic Functions in Single Complementary Resistive Switch*, Sci. Rep. **5**, 1 (2015).

[42] X. Chen, W. Hu, Y. Li, S. Wu, and D. Bao, *Complementary Resistive Switching Behaviors Evolved from Bipolar TiN/HfO2/Pt Device*, Appl. Phys. Lett. **108**, 053504 (2016).

[43] J. B. Roldán et al., *Variability in Resistive Memories*, Adv. Intell. Syst. **5**, 2200338 (2023).

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Mark-Erik Aan

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose

   Aatomkihtsadestatud tina- ja hafniumoksiidi mitmikkihtide takistuslülituslik käitumine

   mille juhendajad on Joonas Merisalu, MSc ja Kristjan Kalam, PhD,

   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 Commonsi 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.

Mark-Erik Aan

17.07.2023