

# Röntgenfotoelektronispektroskopia $Gd_{(1-x)}Ca_xMnO_3$ - memristorien tutkimuksessa

Fysiikan  
pro gradu -tutkielma

Laatija:  
Christopher Haalisto

Ohjaajat:  
FT Sari Granroth  
FT Hannu Huhtinen

28.5.2021  
Turku

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu  
Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

Pro gradu -tutkielma

**Oppiaine:** Fysiikka

**Tekijä(t):** Christopher Haalisto

**Otsikko:** Röntgenfototelektronispektroskopia  $Gd_{(1-x)}Ca_xMnO_3$  -memristorien tutkimuksessa

**Ohjaajat:** FT Sari Granroth, FT Hannu Huhtinen

**Sivumäärä:** 68 sivua

**Päivämäärä:** 28.5.2021

Nykyaikaiset Flash-muistit eivät enää tulevaisuudessa mahdollisesti riitä täyttämään jatkuvasti kehittyvän tietotekniikan tarpeita. Uusina muistityypeinä on kehitetty resistiiviseen kytkentään perustuvat memristorit, joiden toiminta perustuu asetusjännitteen avulla tapahtuvaan resistanssin muutokseen. Memristorit ovat joko korkean tai matalan resistanssin tilassa.

Tutkielmassani perehdyttiin  $Gd_{(1-x)}Ca_xMnO_3$ :sta (GCMO) valmistettujen memristorien kemiallisten tilojen muutoksia, kun kalsiumin pitoisuutta tai memristorien resistiivistä tilaa muutetaan. Tutkin kolmea eri GCMO-näytettä, joiden kalsiumpitoisuus  $x$  oli 0,7, 0,8 ja 0,9. Mittaamani memristorit ovat joko korkean (HRS) tai matalan resistanssin tilassa (LRS). Mittasin myös vertailun vuoksi käsittelemättömät (pristine) memristorit. Kemiallisten tilojen tutkimuksen tein röntgenfototelektronispektroskopian (engl. X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) avulla. Tein mittaukset kahdella eri tavalla: memristorin elektrodien välistä ja syvyysprofiilimittauksena memristorilla olevan alumiinielectrodir läpi. Syvyysprofiilimittauksessa käytin argon-ionisputterointia.

Mittausteni perusteella kemiallisissa tiloissa havaitaan muutoksia, kun memristorin resistiivinen tila muuttuu. Myös GCMO:n Ca-konsentraation muuttaminen näkyy mittaustuloksissa. Muutoksia näkyy erityisesti hapen O 1s- ja mangaanin Mn 3s-fototelektronispektreissä. Syvyysprofiilimittausten tarkoituksena oli selvittää alumiinielectrodiin mahdollisesti muodostuvan alumiinioksidikerroksen paksuutta. Syvyysprofiloinnin avulla oli mahdollista seurata alumiinioksidin pitoisuuden muutoksia sekä arvioida rajapinnan tarkkuutta sekä mahdollisesti tapahtuvaa alkuaineiden diffuusiota rajapinnan ylitse.

Perovskiittimanganiiteista GCMO:ta on tutkittu hyvin vähän. Varsinkin GCMO-memristoreista on tehty vähän tutkimusta. Mitattuja XPS-spektrejä ei myöskään löydy GCMO:sta läheskään yhtä paljon verrattuna muihin perovskiittimanganiiteihin. Työni tarkoituksena oli tuoda lisätietoja GCMO-materiaalista ja memristorien toiminnasta.

**Avainsanat:** GCMO, XPS, Röntgenfototelektronispektroskopia, Sputterointi, Memristorit

# Sisällysluettelo

<b>1</b>	<b>Johdanto</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Teoriaa</b>	<b>6</b>
<b>2.1</b>	<b>XPS-menetelmä</b>	<b>6</b>
2.1.1	Piikkien nimeäminen	6
2.1.2	Valosähköinen ilmiö	7
2.1.3	Auger-elektronien emissio	9
2.1.4	Kemiallinen siirtymä	10
2.1.5	XPS-mittaus	11
2.1.6	Havaittavat spektrit	11
2.1.7	Atomikonsentraatiot	14
<b>2.2</b>	<b>Syvyysprofilointi</b>	<b>15</b>
2.2.1	Tuhoamattomat menetit	15
2.2.2	Syvyysprofilointi sputtertoimalla	15
<b>2.3</b>	<b>GCMO</b>	<b>17</b>
2.3.1	Valmistus ja rakenne	17
2.3.2	Magneettiset ja elektroniset ominaisuudet	17
<b>2.4</b>	<b>Memristorit</b>	<b>18</b>
2.4.1	Rakenne	18
2.4.2	Toimintaperiaatteet	19
<b>3</b>	<b>Tutkimusmenetelmät</b>	<b>21</b>
<b>3.1</b>	<b>Näytteiden valmistus</b>	<b>21</b>
3.1.1	Pulssitettu laserhöyrystys	21
3.1.2	Elektronisuihkuhöyrystys	22
3.1.3	Memristorien resistiiviset kytkennät	23
<b>3.2</b>	<b>Fotoelektronispektrometri</b>	<b>24</b>
3.2.1	Tyhjiö	24
3.2.2	Näyte	25
3.2.3	Röntgenlähde	25
3.2.4	Elektronianalysaattori	26
3.2.5	Varauksen kompensatio	27
3.2.6	Käytetty laitteisto	27
<b>4</b>	<b>XPS -mittaukset</b>	<b>28</b>
<b>4.1</b>	<b>Ensimmäiset näytteet</b>	<b>28</b>
<b>4.2</b>	<b>Syvyysprofiilimittaukset</b>	<b>29</b>

<b>5 Tulosten analysointi</b>	<b>33</b>
<b>5.1 Ensimmäiset näytteet</b>	<b>33</b>
5.1.1 Sputteroinnin vaikutus ja hiilen C 1s-spektri	33
5.1.2 XPS-kartoitus	36
5.1.3 Hapen spektri	38
5.1.4 Mangaanin spektrit	41
<b>5.2 Syvyysprofiilimittaukset</b>	<b>45</b>
5.2.1 Alkuainepitoisuudet	46
5.2.2 Alumiinin spektri	49
5.2.3 Hapen spektri	53
5.2.4 Kalsiumin ja mangaanin spektrit	60
<b>6 Yhteenveto</b>	<b>64</b>
<b>Kirjallisuusviitteet</b>	<b>66</b>

# 1 Johdanto

Nopean tietotekniikan kehityksen edellytyksenä ovat nopeat ja suuren kapasiteetin vakaat muistit. Nykyaikaiselle Flash -muistille etsitään jatkuvasti uusia vaihtoehtoja. Yksi vaihtoehto tulevaisuuden muisteihin on vastushajasaantimuistit (engl. resistive random access memory, RRAM). RRAM:n toiminta perustuu resistiiviseen kytkentään, eli komponentin resistanssia on mahdollista muuttaa. RRAM:in muistisolut ovat yleisesti rakenteeltaan kondensaattorin kaltaisia: kahden johtavan elektrodin välissä on eristävä tai puolijohtava siirtymämetallioksidikerros. Eristekerroksessa tapahtuu peruutettavissa oleva resistiivinen kytkentä, kun sen läpi johdetaan jännite [1]. Laitteita, joissa tapahtuu resistiivinen kytkentä, kutsutaan myös memristoreiksi. Perovskiittimanganiittien käyttöä memristorien eristemateriaalina on tutkittu. Näistä  $Gd_{(1-x)}Ca_xMnO_3$  (GCMO) on yksi potentiaalinen vaihtoehto. GCMO:n tekee hyväksi vaihtoehdoksi se, että sitä on mahdollista käyttää myös huoneenlämpötilassa [2].

Röntgenfotoelektronispektroskopia (XPS) on pintatutkimusmenetelmä, jolla voidaan määrittää näytteen alkuainekoostumus sekä tutkia atomien välisiä kemiallisia sidoksia sekä elektronirakennetta. XPS:llä on mahdollista tehdä myös syvyysprofilointia, jolloin saadaan tutkittua näytteen materiaalia myös pintaa syvemmillä [3].

Muihin perovskiittimanganiitteihin verrattuna GCMO:ta on tutkittu vähemmän. Varsinkin GCMO-memristoreista löytyy vähän tutkimustietoa [2]. GCMO:n magneettisia ja elektronisia ominaisuuksia on tutkittu laajemmin [4–7]. GCMO:sta on tehty aikaisemminkin XPS-mittauksia [8]. Mitattuja spektrejä on kuitenkin saatavilla vain niukasti.

Tutkielmassani on mitattu XPS:llä eri resistiivisissä tiloissa olevia GCMO memristoreja, joiden elektrodeina on käytetty kulta- ja alumiinityynyjä. Työssäni selvitin memristorien tilojen ja GCMO:n kalsiumpitoisuuden vaikutusta GCMO:n kemiallisiin tiloihin. Tein mittaukset ensimmäiselle näytesarjalle alumiinikontaktin vierestä ja toiselle näytesarjalle alumiinityynyn läpi syvyysprofiilina. Syvyysprofiilimittauksissa oli tarkoituksena tarkastella myös alumiiniektrodissa mahdollisesti tapahtuvia muutoksia. Työni tarkoituksena on tuoda lisätietoja GCMO-materiaalista ja memristorien toiminnasta.

## 2 Teoriaa

### 2.1 XPS-menetelmä

Röntgenfotoelektronispektroskopia (engl. X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) on pintatutkimusmenetelmä, jolla voidaan määrittää näytteen alkuainekoostumus sekä tutkia atomien välisiä sidoksia sekä elektronirakennetta. Röntgenfotoelektronispektroskopiasta käytetään myös nimitystä kemiallisen analyysin elektronispektroskopia (engl. Electron spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA). XPS on yksi tärkeimmistä analyysimenetelmistä. Sillä voidaan kerätä tietoa keskimäärin 10 nm syvyydeltä näytteestä eli noin 30 päällimmäisestä atomikerroksesta [3]. XPS:n toimintaperiaate perustuu valosähköisen ilmiön avulla tapahtuvaan fotoelektronien emissioon. Emittoituvien elektronien liike-energian avulla tunnistetaan näytteen koostumus ja saadaan tietoa atomien kemiallisista tiloista [9]. Kyseessä on elektronispektroskopia, koska mitataan elektronien liike-energiaa [3].

Yksinkertaisimmassa XPS-mittauksessa on näyte, röntgenlähde ja elektronianalysaattori. XPS-laitteisto on esitelty paremmin luvussa 3.2. Näytettä säteilytetään röntgenenergia-alueen fotoneilla, jotka vuorovaikuttavat näytteen atomien kanssa. Tämän valosähköisen vuorovaikutuksen seurauksena näytteeltä emittoituu elektroneja, jotka kerätään analysaattorille. Analysaattorilla määritetään saapuvien elektronien liike-energia. Liike-energian avulla on mahdollista laskea elektronien sidosenergia. Sidosenegian avulla muodostetaan spektri, jossa esitetään havaittujen elektronien määrä elektronien energian funktiona. Kaikki tämä tapahtuu tyhjiössä, koska elektronien vapaa matka (engl. Inelastic Mean Free Path, IMFP,  $\lambda$ ) on erittäin lyhyt ja halutaan välttää elektronien osuminen ilmamolekyyleihin [3]. Elektronien lyhyen vapaan matkan seurauksena kaikki analysaattorille saapuvat elektronit ovat peräisin näytteen pinnasta, vaikka röntgenfotonien onkin mahdollista tunkeutua syvälle näytteeseen [10].

#### 2.1.1 Piikkien nimeäminen

Havaittavat fotoelektronit ovat peräisin näyteatomien elektronikuorilta. Elektronien sidosenergia riippuu atomista, josta se on peräisin ja elektronikuoresta, jolta elektroni on emittoitunut [9]. Negatiivisesti varautuneet elektronit kiertävät atomin positiivista ydintä. Mikäli elektroni on lähellä ydintä, sen sidosenergia on suurempi ja tarvitaan enemmän energiaa elektronin irrottamiseksi. Sidosenergia riippuu myös ytimen varauksesta ja atomien välisistä sidoksista [3].

Havaittavat fotoelektronit on nimetty niiden kvanttilukujen mukaan muodossa  $nl_j$ . Ensimmäisenä ilmoitetaan pääkvanttiluku, jonka arvot ovat kokonaislukuja. Seuraavana on sivukvanttiluku  $l$ , joka ilmaisee elektronin orbitaalisen kulmamomentin. Myös  $l$  saa arvokseen kokonaislukuja 0, 1, 2, jne. Mutta  $l$  arvo ilmoitetaan yleensä kirjaimella s, p, d tai f. XPS-spektrissä näkyvät piikit, jotka ovat orbitaaleilta, joiden kulmamomentin arvo on suurempi kuin nolla ovat yleensä jakautuneet kahteen osaan. Tämä johtuu elektronin spinin aiheuttaman kulmamomentin ja elektronin orbitaalin kulmamomentin vuorovaikutuksesta. Jokaisella elektronilla on spin-kvanttiluku  $s$ , joka saa arvon  $1/2$  tai  $-1/2$ . Kun sivukvanttiluku ja spin-kvanttiluku lasketaan yhteen niin saadaan  $j$ :n arvo ilmaisuun  $nl_j$ :  $j = |l+s|$ . Eli esimerkiksi p-orbitaalilta olevan elektronin  $j$  arvo voi olla  $1/2$  tai  $3/2$ . Spin-ratakytkennän vaikutuksesta syntyvien duplettien piikkien pinta-alojen suhde riippuu niiden degeneraatiosta ja on mahdollista laskea kaavasta  $(2j + 1)$ . Eli esimerkiksi d-orbitaalin elektronin piikkien  $3/2$  ja  $5/2$  suhde on 2:3. Dupletin piikkien energiaeron suuruus riippuu spin-ratakytkennän voimakkuudesta [9]. Alumiinin Al 2p-spektrin dupletti on havainnollistettu kuvassa 3 c). Kuvasta näkyy selkeästi 2p piikkien komponenttien suhde.

### 2.1.2 Valosähköinen ilmiö

Valosähköisessä ilmiössä fotonit vuorovaikuttavat atomin elektronien kanssa. Fotonin ja atomin kohdatessa voi tapahtua kolme eri asiaa:

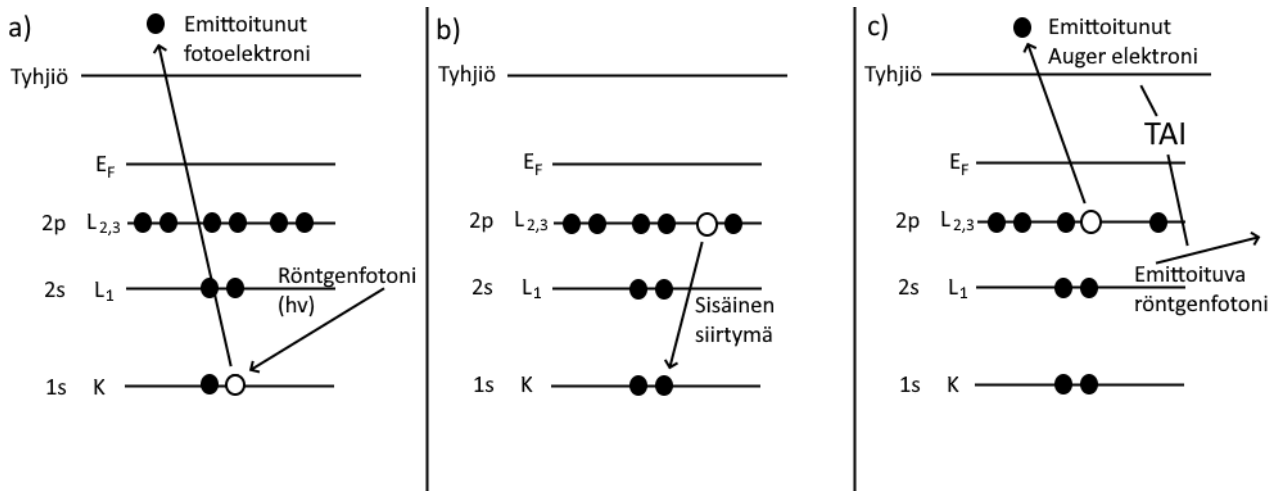
1. Fotoni kulkee atomin läpi ilman vaikutusta.
2. Fotoni siroaa atomin elektronipilvestä ja menettää osan energiastaan.
3. Fotonin ja atomin elektronin välillä tapahtuu vuorovaikutus, jonka seurauksena fotoni luovuttaa kaiken energian elektronille.

Mikäli fotonin energia on riittävä, eli suurempi kuin elektronin sidosenergia kolmannessa tapahtumassa, elektroni voi emittoitua atomista vuorovaikutuksen seurauksena. Tätä tapahtumaa kutsutaan fotoemissioksi ja siihen XPS:n toiminta perustuu. Tapahtuman seurauksena emittoituvaa elektronia kutsutaan fotoelektroniksi [3]. Fotoelektronin emissio on havainnollistettu kuvassa 1 a).

Fotoelektronien määrä ja energia riippuvat säteilylähteestä. Fotoelektronien määrä riippuu säteilylähteen intensiteetistä. Mikäli fotoneja on enemmän, myös fotoelektroneja emittoituu enemmän. Fotoelektronien kineettinen energia on suoraan verrannollinen fotonien energiaan. Fotoemissioita voidaan kuvata Einsteinin yhtälöllä [3]

$$E_B = h\nu - KE. \quad (1)$$

Tässä  $E_B$  on elektronin sidosenergia, joka riippuu atomista ja elektronin ympäristöstä,  $h\nu$  on fotonin energia ja  $KE$  on elektronin liike-energia. Liike-energia mitataan spektrometrillä ja fotonien energia tunnetaan, joten sidosenergia on mahdollista laskea [3].  $E_B$  lasketaan yleensä automaattisesti [9]. Sidosenergia ilmoitetaan yleensä elektronivoltteina (eV;  $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$ ) [3]. Elektroninen rakenne saadaan erittäin tarkasti, koska spektrissä havaitaan kaikki elektronit, joiden sidosenergia  $E_B$  on pienempi kuin fotonin energia  $h\nu$  [9].



Kuva 1. Valosähköinen ilmiö. a) Röntgenfotoni siirtää energian sisäkuoren elektronille, joka emittoituu atomista. b) Atomin elektronit järjestyvät uudelleen matalampaan energiatilaan. c) Järjestymisessä vapautunut energia aiheuttaa joko Auger-elektronin tai röntgenfotonin emittoitumisen. Kuva: Christopher Haalisto

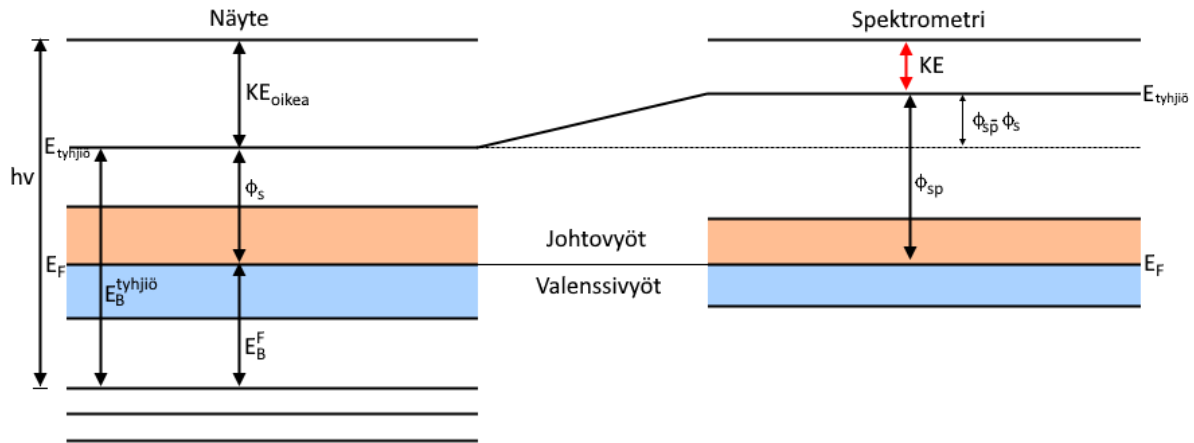
Spektrometrin tulee olla kalibroitu, jotta sidosenergiat on mahdollista määrittää tarkasti.

Johtavat näytteet on asetettava sähköiseen kontaktiin spektrometrin kanssa, jolloin näytteen ja spektrometrin fermitasojen energiat vastaavat toisiaan. Fermitaso on korkeimmalla energialla oleva varattu energiataso [3]. Kuvassa 2 on esitetty johtavan näytteen ja spektrometrin energiatasokaavio. Kuvasta nähdään, että sidosenergian  $E_B$  ja fotoelektronin liike-energian  $KE$  summa ei vastaa täysin röntgenfotonin energiaa  $h\nu$  kuten yhtälössä (1). Erona on spektrometrin työfunktio  $\phi_{sp}$ . Työfunktio on siis pienin energia, jolla elektroni on mahdollista poistaa korkeimmalta varatulta energiatasolta, eli fermitasolta  $E_F$ . Yhtälö (1) muuttuu muotoon [3]

$$E_B = h\nu - KE - \phi_{sp}. \quad (2)$$

Sidosenergian  $E_B^F$  määrittämiseksi pitää mitata  $KE$  ja  $\phi_{sp}$ . Sidosenergiassa oleva yläindeksi F, viittaa siihen, että sidosenergia on sidottu fermitasoon  $E_F$ . Spektrometrin työfunktio kalibroidaan yleensä kullan  $\text{Au } 4f_{7/2} = 83,96 \text{ eV}$  spektriviivan avulla. Spektrometreissä on yleensä sisällä puhdas kultareferenssi [3].





Kuva 2. Johtavan näytteen ja spektrometrin energiatasokaavio. Näytteen ja spektrometrin fermitasot ovat samalla energialla. Fotonin liike-energia riippuu näytteen työfunktioista, mutta sitä ei voida suoraan mitata. Tämän vuoksi laskemiseen käytetään spektrometrin työfunktioita, joka voidaan määrittää kalibrointinäytteen avulla. Kuva: Christopher Haalisto

Eristeitä mitattaessa tapahtuu näytteellä positiivinen varautuminen, koska näytteestä emittoituu negatiivisesti varautuneita elektroneja. Tämä varautuminen aiheuttaa sidosenergia-asteikon siirtymistä. Varautumista on mahdollista vähentää syöttämällä näytteelle matalaenergisiiä elektroneja ( $< 20$  eV), joiden tehtävänä on varauksen kompensatio. Näin saadaan kuvassa 2 näkyvä näytteen  $E_{tyhjiö}$  -taso sähköiseen tasapainoon syötettävien elektronien kanssa. Nyt sidosenergia  $E_B$  riippuu  $E_{tyhjiö}$ :stä ja elektronien energiasta. Tämä tekee absoluuttisen sidosenergian määrittämisestä lähes mahdotonta. Tällaisessa tilanteessa kannattaa käyttää sisäistä referenssiä sidosenergian kalibroinnissa. Esimerkiksi hiilen C 1s -spektrin C-C -sidoksen komponentti voidaan sijoittaa energialle 285 eV [3]. Hiiltä esiintyy lähes kaikissa näytteissä pieninä määrinä [10].

### 2.1.3 Auger-elektronien emissio

Atomien sisäkuorille jää elektroniaukkoja, kun ydinelektronit emittoituvat valosähköisen vuorovaikutuksen seurauksena. Ionisoidut atomit relaksoituvat nopeasti perustilaan, kuten kuvassa 1 b) on esitetty. Relaksaation seurauksena syntyy energiaa, joka vapautuessaan irrottaa valenssikuoren elektronin tai energia voi vapautua röntgenfotonina, kuten kuvassa 1 c). Tämän tapahtuman seurauksena syntyviä elektroneja kutsutaan Auger-elektroneiksi [10]. Auger-elektronien energia ei riipu ionisaation energiasta, vaan niiden kineettinen energia on aina vakio. Tästä syystä eri röntgenlähteillä Auger-elektronien seurauksena syntyneet piikit näkyvät eri sidosenergialla [3].

Auger-elektroneilla käytetään eri merkintätapaa, kuin fotoelektroneilla. Merkinnässä käytetään kvanttilukuja kuten fotoelektroneillakin, mutta nyt pääkvanttiluku ilmoitetaan kirjaimella:

K, L, M jne. Auger-elektronien merkinnässä ilmoitetaan ensin, millä kuorella alkutilassa on vakanssi. Esimerkiksi kuvassa 1 alkutilan vakanssi on K-kuorella. Tämän jälkeen ilmoitetaan lopputilan vakanssit. Esimerkiksi kuvan 1 tapauksessa syntyvä Auger-elektroni on KLL Auger-elektroni [9].

#### 2.1.4 Kemiallinen siirtymä

Havaittavien fotoelektronien spektrit ovat erilaisia eri atomeille. Sidosenergioiden avulla on siis mahdollista tunnistaa eri alkuaineet. Sidosenergia ei kuitenkaan riipu pelkästään atomin tyypistä, vaan myös atomien väliset sidokset vaikuttavat mitattuun sidosenergiaan. Sidosenergian suuruus riippuu atomin alku- ja lopputilasta. Esimerkiksi kemialliset sidokset voivat vaikuttaa alkutilan energiaan, jolloin sidosenergia muuttuu. Tätä sidosenergian muutosta kutsutaan kemialliseksi siirtymäksi. Kemiallisten siirtymien avulla on mahdollista saada tietoa elektronisesta rakenteesta. Hapetusluvun muutokset vaikuttavat sidosenergiaan. Korkeammalla hapetusluvulla elektronien irrottamiseen tarvitaan enemmän energiaa ja siksi sidosenergia on korkeampi. Sidokset elektronegatiivisten aineiden kanssa nostavat sidosenergian arvoa. Esimerkiksi happi on huomattavasti hiiltä elektronegatiivisempi ja vetää siksi elektroneja puoleensa. Mitä enemmän happea on sitoutuneena hiilen, sitä positiivisemmin hiili varautuu ja sidosenergia kasvaa [3].

Lopputilan vaikutukset sidosenergiaan liittyvät elektronien järjestäytymiseen. Elektronit järjestäytyvät uudelleen fotoemission jälkeen, eli relaksoituvat. Nämä muutokset laskevat sidosenergian arvoa. Atomin kemiallinen ympäristö vaikuttaa hyvin paljon relaksaatioenergian suuruuteen. Suurin vaikutus relaksaatioenergiaan on ulkokuoren elektroneilla, joiden sidosenergia on huomattavasti pienempi, kuin emittoituneen fotoelektronin. Johtavilla aineilla valenssivyön elektronit voivat siirtyä atomista toiselle ja näin peittää elektroniaukon. Ionisesti sitoutuneilla aineilla elektronit eivät pääse liikkumaan, mutta elektronit voivat polarisoitua elektroniaukon vaikutuksesta. Muita lopputilan vaikutuksia sidosenergiaan ovat multipllettisilpoutuminen ja ”shake-up” satelliitit [3].

Kemiallisten siirtymien avulla on mahdollista tunnistaa näytteessä olevat sidokset. Kaikkia mahdollisia vaikutuksia on kuitenkin hankala ottaa huomioon ja siksi kirjallisuusvertailu auttaa spektrien tulkitsemisessä [10]. Esimerkki kemiallisten tilojen vaikutuksesta spektrin muotoon on esitetty kuvassa 3 b) ja c). Kuvassa on havainnollistettu eri komponentit, jotka vaikuttavat spektrin muotoon.

### 2.1.5 XPS-mittaus

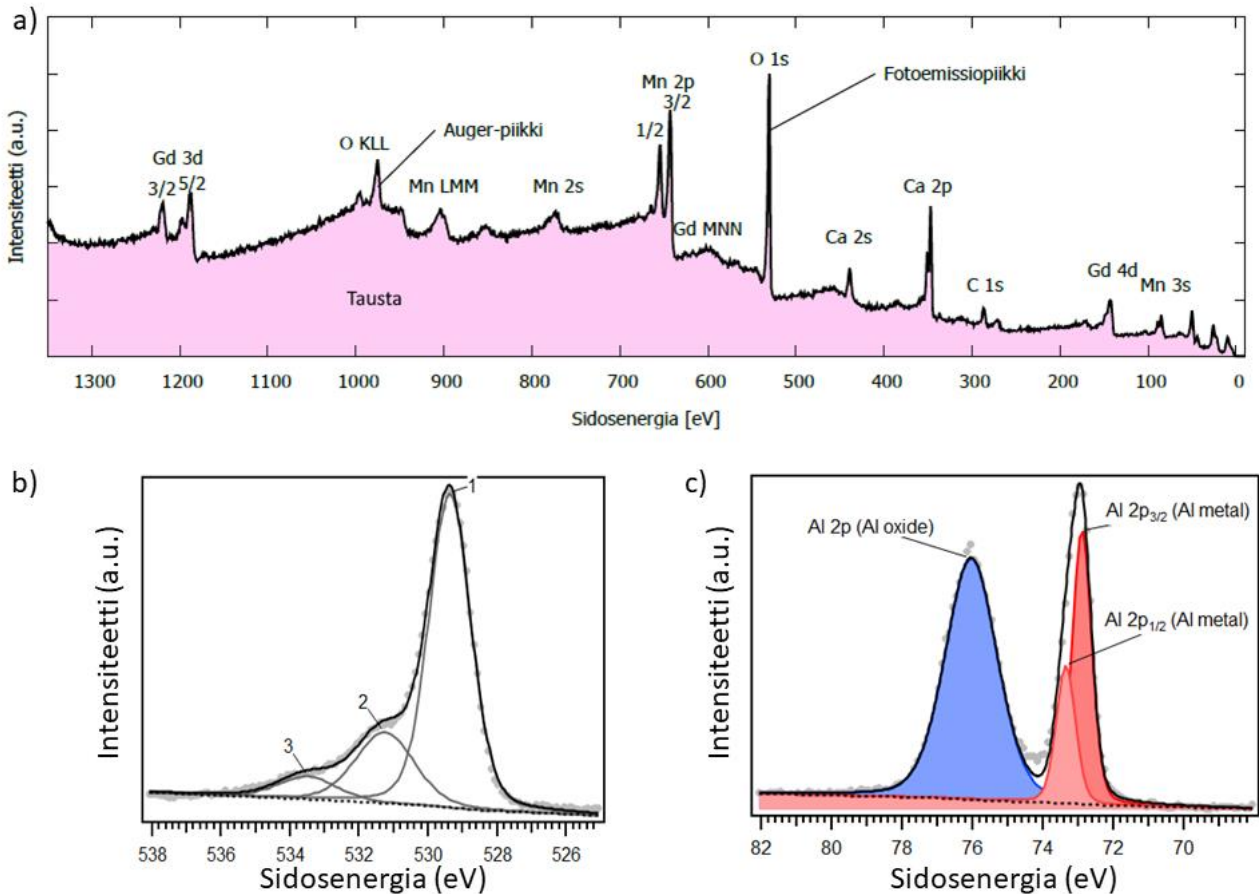
Tavallisesti XPS-mittaus aloitetaan ottamalla laajan sidosenergia-alueen kartoituspektri. Kartoituspektri mitataan yleensä koko röntgenlähteen energia-alueelta, eli noin 0–1100 eV. Varsinkin tuntemattomilla näytteillä tämän ottaminen on erittäin tärkeää. Kartoituspektristä nähdään näytteessä olevien aineiden fotoemissio- ja Auger-spektrit. Kartoituspektrin avulla pystytään yleensä jo tunnistamaan näytteessä olevat alkuaineet [10]. Kartoituspektri on havainnollistettu kuvassa 3 a).

Kartoituspektrissä näkyvät, tutkimuksen kannalta kiinnostavat, fotoemission aiheuttamat spektriviivat mitataan tarkemmin pienemmällä energia-alueella ja tarkemmalla energiaerotuskyvyllä. Yleensä mittaus tehdään kunkin aineen intensiivisimmälle spektriviivalle. Osa aineista on herkkiä säteilylle, nämä tulee mitata ensin. Piikit koostuvat useista komponenteista, jotka johtuvat eri kemiallisista tiloista [3]. Tarkoista spektreistä on mahdollista tunnistaa näytteen kemialliset tilat. Spektrit tulee mitata niin, että piikkien ympärillä näkyy taustaa, jotta komponentteja ei jää huomioimatta ja tausta on mahdollista poistaa mahdollisimman tarkasti. Piikkien rakenteen purkamisessa kannattaa yleensä käyttää apuna tietokantoja ja kirjallisuusvertailua [10]. Esimerkit tarkemmista fotoemission aiheuttamista spektreistä on esitetty kuvissa 3 b) ja c).

Mitatut spektrit esitetään yleensä havaittujen elektronien määränä sidosenergian funktiona. Sidoseenergia kasvaa yleisesti kuvaajissa oikealta vasemmalle. Spektrissä voimakkaat piikit muodostuvat niiden fotoelektronien vaikutuksesta, jotka tulevat näytteen pinnasta suoraan analysaattorille. Piikkien voimakkuuteen vaikuttaa alkuaineen määrä näytteessä sekä vaikutusala, eli millä todennäköisyydellä tietty fotoelektroni voidaan havaita. Taustan muodostavat ne elektronit, jotka kokevat epäelastisia törmäyksiä. Tausta on jatkuva, koska prosessit joissa menetetään energiaa ovat satunnaisia ja niitä tapahtuu useita [10]. Esimerkkispektrejä on esitetty kuvassa 3.

### 2.1.6 Havaittavat spektrit

Mitattu XPS-spektri koostuu useista erilaisista piikeistä. Näytteestä johtuvat piikit muodostuvat näytteen fysikaalisen ja kemiallisen luonteen vaikutuksesta. Osa spektrin muodosta johtuu laitteistosta [10]. Osa havaittavista spektriviivoista on nimetty kuvan 3 a) kartoituspektrissä. Kuvissa 3 b) ja c) on esitetty hapen O 1s ja alumiinin Al 2p-fotoemissiospektrien komponentit, jotka vaikuttavat spektrien muotoon.



Kuva 3. GCMO-memristorista mitaamani a) kartoituspektri, jossa on nimetty eri piikit ja havainnollistettu eri spektrityyppjä. GCMO-näytteiltä mitatut b) hapen O 1s ja b) alumiinin Al 2p-fotoemissiospektrit. Kuva: Christopher Haalisto

Fotoelektronien aiheuttamat piikit ovat useimmiten voimakkaimmat ja selkeimmin spektrissä näkyvät piikit. Ne ovat yleisesti muodoltaan symmetrisiä ja kapeita. Johtavilla näytteillä varauksenkuljettajaelektronit voivat aiheuttaa piikkeihin epäsymmetrisyyttä. Eristeiltä mitatut spektriviivat ovat usein hieman leveämpiä. Korkealla sidosenergialla olevat fotoelektronipiikit ovat myös usein leveämpiä. Piikkien leveyteen vaikuttaa luonnollinen viivanleveys, röntgensäteilyn viivanleveys ja laitteisto [10]. Osalla fotoelektronipiikeistä havaitaan silpoutuminen. Tämä jakautuminen havaitaan p-, d- ja f-kuorilta olevilla elektroneille. Jakautuminen johtuu magneettisesta vuorovaikutuksesta elektronin spinin ja rataliikemäärän välillä. Komponenttien intensiteettien suhteet on esitetty luvussa 2.1.1. Piikin kokonaisintensiteetiksi lasketaan komponenttien intensiteettien suhteet [3]. Kuvassa 3 on esitetty GCMO-näytteestä mitaamani hapen O 1s ja alumiinin Al 2p-spektrit. Kuvista nähdään esimerkiksi Al 2p-spektrin silpoutuminen ja sidosten aiheuttamat kemialliset siirtymät.

Auger-elektronit muodostavat piikkejä, joilla on monimutkainen muoto. Piikit identifioidaan alku- ja lopputilojen avulla. Auger-piikit on helppo tunnistaa, mikäli käytössä on useampi

röntgenlähde, koska Auger-elektronien liike-energia on vakio [10]. Kuvan 3 a) spektrissä havaitaan esimerkiksi hapen O KLL Auger-piikki.

Shake-up piikit muodostuvat, kun fotoemission jälkeen muodostuu virittyneessä tilassa oleva ioni. Havaittujen fotoelektronien liike-energia on silloin pienempi. Liike-energian muutos vastaa perustilan ja viritystilan energiaeroa. Tämä muodostaa satelliittirakenteen spektriin korkeammalle sidosenergialle. Satelliittipiikkejä voi muodostua myös useampia. Satelliittipiikit ovat yleisiä varsinkin aromaattisille yhdisteille ja niitä voidaankin käyttää kemiallisten tilojen määrittämisessä [9].

Multiplattijakautuminen muodostuu, kun kuorielektronin emissio tapahtuu atomilta, jolla on parittomia elektroneja valenssitasolla. Uusi pariton elektroni voi kytkeytyä ja luoda ionin monella eri lopputilalla ja energialla. Tämä aiheuttaa fotoelektronipiikkirakenteen, joka on hajautunut epäsymmetrisesti ja koostuu useista komponenteista. Tämä aiheuttaa esimerkiksi osalla s-kuoren fotoelektronispektrin jakautumisen dupletiksi. Myös p- ja d- kuorien spektreistä tulee erittäin monimutkaisia [3,10].

Metalleissa elektronit eivät ole sijoittuneet yksittäisille atomeille, vaan ne sijaitsevat jatkumossa. Plasmonit ovat karakterisia värähdyksiä tässä jatkumossa. Emittoituva fotoelektroni voi virittää näitä oskillaatioita, mikä johtaa jaksottaiseen liike-energian vähenemiseen. Tämä havaitaan useiden metallien spektrissä melko terävinä jaksottaisina kumpuina pääpiikkiä korkeammilla sidosenergioilla [3,9,10].

XPS-spektrissä näkyy aina tausta. Tausta johtuu epäelastisista törmäyksistä, joita syvemmltä näytteestä tulevat elektronit kokevat. Röntgenfotonit läpäisevät yleensä näytettä 0–10  $\mu\text{m}$  syvyydeltä ja voivat siksi virittää atomeja syvältä näytteestä. Elektronien vapaa matka on huomattavasti lyhyempi. Mitä syvemmltä näytteestä elektronit ovat, sitä todennäköisemmin tapahtuu epäelastisia törmäyksiä. Tausta on korkeampi korkeammalla sidosenergialla [3,9,10]. Kuvassa 3 a) taustaa on havainnollistettu värittämällä.

Röntgensatelliitit ja röntgenhaamuviiivat ovat ei-toivottuja komponentteja spektrissä. Röntgensatelliitteja muodostuu röntgenlähteillä, joissa ei käytetä monokromaattoria. Näillä esiintyy röntgenkomponentteja, jotka ovat korkeammalla fotonin energialla. Nämä komponentit aiheuttavat matalammalla sidosenergialla havaittavia satelliittirakenteita. Röntgenhaamuviiivat aiheutuvat, kun röntgenfotoneja muodostuu muilta aineilta kuin röntgenlähteen anodilta. Nämä johtavat heikompiin

piikkeihin voimakkaiden fotoelektronipiikkien lähettyvillä. Röntgenhaamuviivat johtuvat useimmiten röntgenlähteen anodin epäpuhtaudesta [10].

### 2.1.7 Atomikonsentraatiot

Piikkien intensiteetit on mahdollista muuttaa atomikonsentraatioiksi. Atomikonsentraatioiden avulla on mahdollista määrittää, kuinka paljon mitäkin ainetta näytteessä on. Näytteen ja spektrometrin tekijät vaikuttavat atomikonsentraation tarkkuuteen [9].

Näytteessä atomikonsentraation tarkkuuteen vaikuttaa se, kuinka todennäköisesti elektroni emittoituu röntgenfotonin vaikutuksesta. Tämä riippuu aineesta, elektronikuoresta ja virittävän säteilyn energiasta. Atomin järjestysluvun kasvaessa elektronien emittoituminen on todennäköisempää. Konsentraation tarkkuuteen vaikuttaa myös se, miten syvältä näytteestä elektronit voivat karata. Tämä riippuu elektronin liike-energiasta ja näytteen luonteesta [9].

Spektrometrin yksi konsentraatioon vaikuttava tekijä on transmissiofunktio, eli montako elektronia kulkee spektrometrin läpi niiden liike-energian funktiona. Toinen vaikuttava tekijä on detektorin toimintakyky, eli montako osuneista elektroneista havaitaan. Kolmas vaikuttava tekijä on satunnaiset magneettikentät, jotka vaikuttavat erityisesti matalaenergisiiin elektroneihin [9].

Fotoelektronipiikin intensiteetti voidaan ilmoittaa homogeenisille aineille muodossa [9]

$$I = J\rho\sigma K\lambda. \quad (3)$$

Tässä  $J$  on fotonivuo,  $\rho$  on atomi- tai ionikonsentraatio,  $\sigma$  on fotoelektronien vaikutusala, joka riippuu energiasta ja aineesta.  $K$  on laitteiston vaikutus ja  $\lambda$  on elektronien vapaa matka. Yleensä intensiteetti määritetään laskemalla mitatun piikin pinta-ala, josta on poistettu esimerkiksi lineaarinen tai Shirley-muotoinen tausta [11]. Intensiteetin lisäksi määritetään herkkyyskerroin  $F$ , joka riippuu  $\sigma$ :sta,  $K$ :sta ja  $\lambda$ :sta, sekä muista fotoelektronispektrin tekijöistä. Herkkyyskerroin  $F$  määritetään yleensä kokeellisesti ja ne on taulukoitu laitekohtaisesti. Homogeenisillä näytteillä atomikonsentraatio voidaan määrittää jakamalla intensiteetti  $I$  herkkyyskerroinella  $F$  ja esittämällä se osana kaikkia normalisoituja intensiteettejä [9]

$$A = \frac{I_A/F_A}{\sum(I/A)}. \quad (4)$$

## 2.2 Syvyysprofilointi

Röntgenfotoelektronispektrometrillä saadaan tavallisesti informaatiota noin 10 nm syvyydestä. Jos yhden atomikerroksen syvyys on 0,3 nm, tutkitaan pinnan 30 päällimmäistä atomikerrosta. Analysointisyvyys riippuu paljon tutkittavan materiaalin koostumuksesta ollen suurempi kevyille alkuaineille ja pienempi raskaille. XPS-spektri koostuu kaikista kerroksista, jotka ovat analysointisyvyyden sisällä. Syvyysprofiloinnin avulla on mahdollista tutkia kerrosrakenteita ja rajapintoja tai tutkia näytettä vielä syvemältä bulkista. Syvyysprofilointia on mahdollista tehdä eri syvyyksiltä eri metodeilla [3].

### 2.2.1 Tuhoamattomat metodit

Tuhoamattomissa syvyysprofilointimetoodeissa ideana on säilyttää näyte mahdollisimman ehjänä. Syvyysprofilointi ilman näytteen muokkaamista millään tavalla on mahdollista tehdä muuttamalla näytteen kulmaa tai vaihtamalla röntgenlähde [3].

Kulmariippuvassa syvyysprofiloinnissa pidetään röntgenlähde ja analysaattori paikallaan, mutta muutetaan kulmaa, jossa röntgenfotonit osuvat näytteeseen. Tämä toteutetaan kallistamalla näytettä. Kun näytteen ja analysaattorin välistä kulmaa kasvatetaan, fotoelektronit emittoituvat lähempää näytteen pintaa. Kulmariippuvalla syvyysprofiloinnilla on mahdollista tutkia esimerkiksi näytteitä, joiden pinnalla on erittäin ohut, muutaman atomikerroksen paksuinen, pinnoite [3].

Voimakkaammilla röntgenlähteillä fotoelektronien liike-energia  $KE$  on yhtälön (2) mukaan suurempi. Elektronien vapaa matka riippuu niiden liike-energiasta ja on suurempi, kun liike-energia kasvaa. Röntgenlähdettä vaihtamalla voidaan siis emittoida fotoelektroneja eri syvyyksiltä näytteestä. Röntgenlähdettä vaihtamalla on mahdollista tutkia näytettä noin 0–20 nm syvyydeltä [3].

### 2.2.2 Syvyysprofilointi sputteroisella

Tuhoavassa syvyysprofiloinnissa tarkoituksena on kaivautua näytteeseen esimerkiksi sputteroinnin avulla ja analysoida syntyneen kuopan pohjaa XPS:llä. Sputterointia ja analysointia toistetaan vuorotellen tietyn ajan välein, jolloin on mahdollista saada spektrit sputrausajan tai syvyyden funktiona. Sputteroinnilla tapahtuvalla syvyysprofiloinnilla on mahdollista tunkeutua erittäin syvälle näytteeseen. Sputteroisella tapahtuvassa syvyysprofiloinnissa on paljon tekijöitä, jotka saattavat aiheuttaa isoja muutoksia mittaustuloksiin. Sputterointi on huomattavasti hellävaraisempi syvyysprofilointitapa verrattuna esimerkiksi pinnan mekaaniseen raaputtamiseen [9].

Sputteroinnissa ioneja tai klustereita pommitetaan näytteen pintaan ionitykillä.

Korkeaenergiset ionit poistavat näytteen pinnasta atomeja osuessaan siihen. Samalla osa ioneista voi kiinnittyä näytteen uudelleen näytteen pintaan. Osa pinnan ioneista tai atomeista saattaa irrota helpommin. Tätä ilmiötä kutsutaan preferentiaaliseksi sputteroinniksi. Sputterointi saattaa myös vaikuttaa pinnan atomien tilaan. Sputterointi jättää näytteen pinnan herkästi reagoivaan tilaan, mikä edellyttää hyvää tyhjiötä [9,12].

Sputrauksessa suuri tekijä on sputrausnopeus. Se riippuu monesta eri tekijästä. Näytteen materiaalilla ja kemiallisilla tiloilla on esimerkiksi vaikutusta. Sputrausnopeutta on siksi hyvin hankala arvioida etukäteen eri aineille. Sputrausnopeuteen vaikuttaa myös ionivirta ja ionin energia. Näitä on yleensä mahdollista säätää. Sputrauksessa käytetään yleisesti jalokaasuioneja niiden suuren koon ja reagoimattomuuden takia. Ionien koko on myös sputrausnopeuteen vaikuttava tekijä. Suuremmat ionit nopeuttavat sputrausta, eivätkä tunkeudu niin syväälle näytteeseen. Esimerkiksi xenon-ioneilla sputraus olisi paljon nopeampaa verrattuna esimerkiksi argon- tai helium-ioneihin. Yleisesti kuitenkin käytetään argonia, koska xenon on huomattavasti arvokkaampaa [9].

Syvyyden resoluutio on toinen erittäin tärkeä ominaisuus syvyysprofiloinnissa. Monet sputrausnopeuteen vaikuttavat tekijät vaikuttavat myös syvyyden resoluutioon. Esimerkiksi ionisäteen ominaisuudet vaikuttavat resoluutioon. Korkeaenergiset ionit tunkeutuvat syväälle näytteeseen ja muokkaavat sitä. Ionit myös jäävät jumiin ja näkyvät mitattavassa spektrissä. Matalaenergisillä suurilla ioneilla saavutetaan paras syvyysresoluutio. Kraatterin laatu vaikuttaa myös resoluutioon. Kraatterin halkaisijan tulee olla riittävän suuri, jotta mitataan vain kraatterin pohjaa. Lisäksi kraatterin pohjan tulee olla mahdollisimman tasainen. Pinnan epätasaisuus vaikuttaa myös syvyysresoluutioon. Epätasainen pinta saattaa peittää osan näytteen pinnasta. Epätasaisen pinnan osat saattavat olla eri kulmissa saapuvaan ionisuihkuun nähden, joka johtaa nopeampaan sputraukseen eri kohdissa. Syvyyden resoluutioon vaikuttaa myös preferentiaalinen sputterointi ja se, että sputrauksessa käytettävät ionit jäävät näyteeseen [9].

Ionien lisäksi sputteroinnissa voidaan käyttää myös klustereita, jolloin sputteroinnin energia jakautuu tasaisesti kaikille klusterin atomeille. Klusterisputterointi on siksi huomattavasti hellempi sputrausmenetelmä. Klusterisputterointi sopii paremmin esimerkiksi polymeerien ja metallioksidien syvyysprofilointiin ja puhdistukseen. Metallien tapauksessa klusterisputterointi ei yleensä ole riittävän tehokasta [12].



## 2.3 GCMO

$\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (GCMO) kuuluu sekoitetun valenssin perovskittimanganiitteihin, jotka muodostuvat yleisesti kaavan  $R_{(1-x)}A_x\text{MnO}_3$  ( $R$  = harvinainen maametallikationi,  $A$  = alkalimetallikationi) mukaan. Ne ovat kiinnostava tutkimuskohde niiden poikkeuksellisten elektronisten ja magneettisten ominaisuuksien ansiosta. Niiden epähomogeeninen perustila koostuu yleensä johtavista ferromagneettisista ja eristävistä antiferromagneettisista tiloista. Tämän seurauksena niillä on jättiläismäisiä magneetoresistiivisiä ominaisuuksia. Magneetoresistiivisten ominaisuuksien ansiosta ne ovat loistava materiaali sovelluksiin kuten magneettinen hajasaantimuisti (MRAM) ja magneettiset sensorit. Niitä on mahdollista hyödyntää myös useissa spintroniikan laitteissa. Lisäksi rajapinnat, joissa on käytetty tällaista materiaalia ovat vakaita ja osoittavat palautuvia resistiivisiä ominaisuuksia. Tämä mahdollistaa aineen käytön myös vastuksellisissa hajasaantimuisteissa (RRAM) [2,4,5].

Mangaanin tilassa tapahtuu muutoksia, kun  $A$ -aineen konsentraatiota muutetaan. Tämä muuttaa aineen rakenteellisia, magneettisia ja sähköisiä ominaisuuksia. Myös  $R$ -aineen ioninen säde vaikuttaa aineen ominaisuuksiin. Tutkimuksia on enimmäkseen tehty yhdisteille, joissa on käytetty kevyttä suuren ionisen säteen omaavia harvinaisia maametalleja, kuten La, Pr, Nd, joiden magneettinen luonne ei ole niin voimakas [4,5]. Mitä enemmän hila vääristyy kuutiollisesta perovskitin rakenteesta, sitä matalampi on elektronin vyönleveys. Tämä aiheuttaa mangaanien muuttumisen johteista eristeiksi. Esimerkiksi GCMO on  $\text{Gd}^{3+}$ -ionin pienen koon takia matalan vyönleveyden manganiitti ja siksi se myös luokitellaan useimmiten eristeeksi [2,5].

### 2.3.1 Valmistus ja rakenne

GCMO valmistetaan yleisesti laserhöyrystyksellä yksikiteiselle  $\text{SrTiO}_3$ -substraatille. GCMO-pelletit, joita käytetään GCMO:n höyrystyksessä, on mahdollista valmistaa eri Ca-konsentraatioilla [4]. GCMO kuuluu kiderakenteeltaan ortorombiseen  $\text{Pbnm}$ -ryhmään huoneenlämpötilassa. Kiderakenteen hilaparametrit kuitenkin muuttuvat Ca-konsentraation vaikutuksesta. Suurilla Ca-konsentraatioilla kiderakenne on tetragonaalisempi [2,4]. GCMO-näytteiden valmistus on esitetty paremmin luvussa 3.1.

### 2.3.2 Magneettiset ja elektroniset ominaisuudet

Vaikka matalan vyönleveyden manganiitit ovat eristeitä perustilassa, niin muutos johteeksi on mahdollista tehdä ulkoisen ärsykkeen avulla. Ulkoisia ärsykeitä voivat olla esimerkiksi magneetti-

tai sähkökenttä, valo tai paine. Muutoksessa eristeestä johteeksi resistanssin arvo laskee useita kertaluokkia. Korkeassa lämpötilassa matalan vyönleveyden manganiitit omaavat eristävän varaus- ja orbitaalijärjestyneen tilan. Järjestäytynyt tila on myös mahdollista tuhota ulkoisen ärsykkeen avulla. Tuhoutumiseen tarvittava lämpötila on suurempi matalammalla vyönleveydellä. GCMO:lla tarvittava lämpötila on 300 K:n yläpuolella, mikä mahdollistaa sovellukset, jotka toimivat huoneenlämpötilassa [2].

GCMO on kaikilla Ca-konsentraatioilla  $0 < x < 1$  perustilassaan ferrimagneettisessa tilassa, koska Gd- ja Mn-ionien suuret magneettiset momentit ovat vastakkaisuuntaiset. Magneettinen käytös on monimutkaista magneettisen järjestymlämpötilan alapuolella varsinkin matalan Ca-konsentraation GCMO:lla [4]. Magnetisaatio kasvaa ensin lämpötilan laskiessa ja saavuttaa maksimiarvon. Tämän jälkeen magnetisaatio laskee ja saavuttaa negatiivisen arvon [4,6]. Mn-ionit järjestäytyvät ferromagneettisesti aukoilla doopatulla alueella, jolla Ca-konsentraatio on alle 0,5. Keskidoopatulla alueella  $0,5 < x < 0,7$  havaitaan varausjärjestyksiä magneettisen järjestymlämpötilan ala- ja yläpuolella ja Mn-ionit ovat antiferromagneettisessa tilassa. Tämä havaitaan selkeimmin Ca-konsentraatiolla  $x = 0,8$ . Magneettisia klusterilasiominaisuuksia havaitaan elektronidoopatulla alueella  $0,8 < x < 0,9$  [4].

GCMO on eriste lähes kaikilla Ca-konsentraatioilla. Tämä on mahdollista havaita resistanssin lämpötilariippuvuudesta, joka on hyvin samankaltainen muiden eristeiden kanssa. Poikkeuksena on Ca-konsentraatio  $x = 0,9$ , jolla havaitaan degeneroituneelle puolijohteelle ominaista käytöstä [4].

## 2.4 Memristorit

Nykyisten muistien kokoa pyritään pienentämään jatkuvasti. Lähitulevaisuudessa fyysiset ja tekniset rajat tulevat kuitenkin todennäköisesti vastaan, joten uusia tapoja on kehitettävä. Uudet materiaalit ja kolmiulotteiset rakenteet ovat eräs vaihtoehto [1]. Yhtenä uutena vaihtoehtona ovat vastushajasaantimuistit (engl. resistance random access memory, RRAM). Niiden toimintaperiaatteena on resistanssikytkentä, eli resistanssia on mahdollista muuttaa jännitteen avulla [1]. Resistanssikytkentään perustuvista muisteista käytetään myös nimitystä memristori [2].

### 2.4.1 Rakenne

Memristorien rakenne on yleisesti kondensaattorin kaltainen, eli kahden elektrodin välissä on eristekerros. Eristekerroksen materiaalina on yleensä jokin oksidimateriaali. Memristorien

oksidimateriaalina on käytetty binäärimetallioksideja kuten SiO ja NiO, sekä monimutkaisempia siirtymämetallioksideja. Siirtymämetallioksideista on käytetty perovskiiitimanganiitteja ja titanaatteja. Perovskiiitimanganiiteista PCMO ja GCMO ovat erityisesti olleet tutkimuksen kohteena [1,2,13]. Memristori on mahdollista valmistaa myös niin, että molemmat elektrodit ovat oksidimateriaalin pinnassa [1].

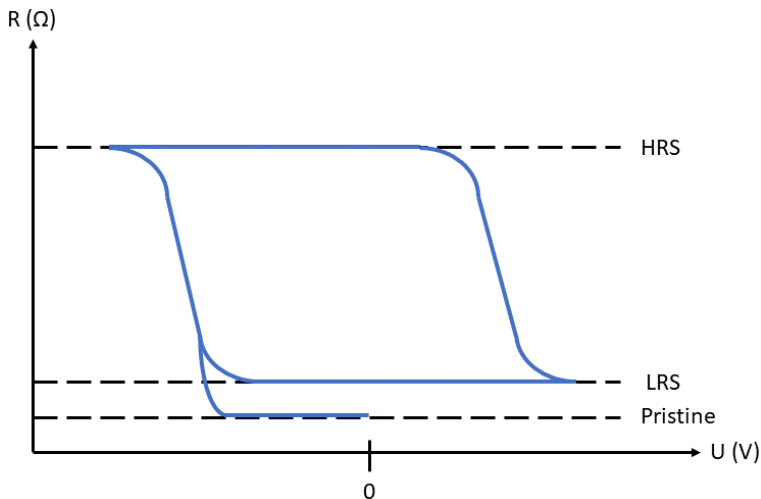
Elektrodeista toinen on kemiallisesti inertti ja koostuu jalometallista kuten kullasta tai platinasta. Toinen elektrodeista on kemiallisesti aktiivinen ja hapettava. Hapettava elektrodi on tyypillisesti valmistettu titaanista, alumiinista tai tantaalista [13,14]. Memristorin toiminta riippuu elektrodimateriaaleista [15].

#### 2.4.2 Toimintaperiaatteet

Memristorien resistanssia on mahdollista muuttaa sähkökentän avulla. Memristorien resistanssin muutokset perustuvat hapetus- tai pelkistysreaktioihin eristävässä oksidimateriaalissa tai oksidimateriaalin ja elektrodin rajapinnalla. Resistanssin muutoksiin vaikuttavat myös sähkökentässä liikkuvat happi-ionit [14].

Memristori on aluksi käsittelemättömässä pristine-tilassa, josta se valmistellaan muodostettuun tilaan. Käsittelemättömässä tilassa memristorin resistanssi on pienin ja muodostetussa tilassa resistanssi on korkein. Muodostetusta tilasta memristori voidaan asettaa sähkökentän avulla korkean resistanssin tilaan (HRS) tai matalan resistanssin tilaan (LRS). Matalan resistanssin tilassa memristorin resistanssi on nimensä mukaisesti matalampi, mitä se on korkean resistanssin tilassa [13]. Memristorin tilan muuttamista LRS tilasta HRS tilaan kutsutaan nollaamisprosessiksi ja muuttamista HRS tilasta LRS tilaan kutustaan asetusprosessiksi [1].

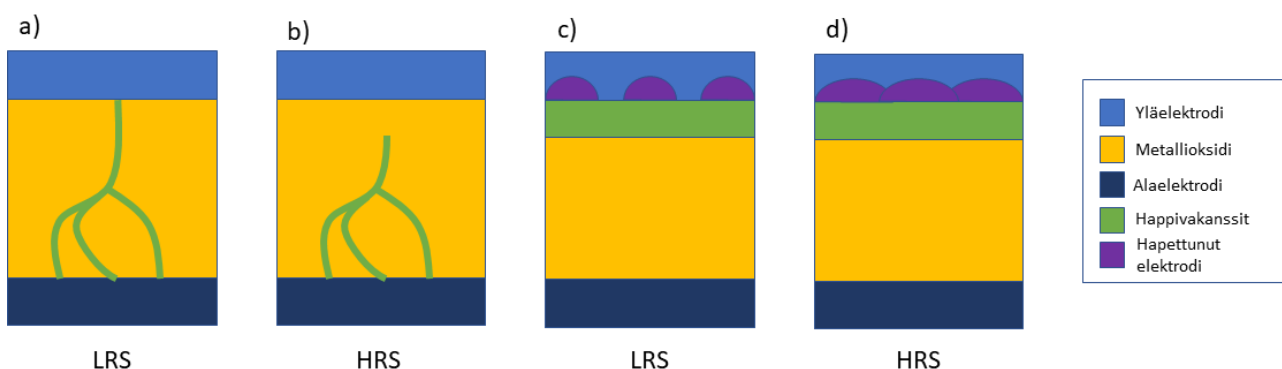
Memristorin resistiivinen kytkentä voi olla tyypiltään uni- tai bipolaarinen. Unipolaarisen tyyppin kytkennässä resistanssi muutetaan vaihtamalla ulkoisen jännitteen amplitudia. Jännitteen polariteetin muuttaminen ei vaikuta memristorin tilaan. Nollaamisprosessissa kytketään kynnysjännite ja asetusprosessissa kytketään kynnysjännitettä korkeampi jännite. Unipolaarisen tyyppin resistiivinen kytkentä on yleisempää hyvin eristävillä binäärimetallioksideilla. Bipolaarisen tyyppin kytkennässä resistanssi on mahdollista muuttaa vaihtamalla jännitteen polariteettia. Tämä on yleisempää puolijohdeoksideilla ja perovskiiittioksideilla [1]. Esimerkki bipolaarisen tyyppin kytkennän resistanssista asetusjännitteen funktiona on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4. Bipolaarisen tyyppin kytkennän resistanssi asetusjännitteen funktiona. Kuva: Christopher Haalisto

Memristoriin voi muodostua happivakansseista kanavamainen johtava polku (kuva 5 a) ja b)) tai happivakanssit voivat muodostaa yhtenäisen kerroksen elektrodin ja oksidin rajapinnalle (kuva 5 c) ja d)). Kanavamainen johtava polku on ehjä, kun memristori on matalan resistanssin tilassa (kuva 5 a)). Korkean resistanssin tilassa kanava katkeaa (kuva 5 d)). Kanavan katkeaminen ja muodostuminen ovat seurausta hapetus- ja pelkistysreaktioista [1].

Elektrodin ja oksidimateriaalin rajapinnalle voi muodostua oksidimateriaaliin alue, jossa on oksidivakansseja. Vastaavasti reagoivalle elektrodille muodostuu oksidoitunut kerros. Korkean resistanssin tilassa elektrodilla oleva oksidikerros toimii tunneloitumisesteenä. Kun memristori kytketään matalan resistanssin tilaan, elektrodin oksidikerros redusoituu (kuva 5 c)). Korkean resistanssin tilaan palatessa tunneloitumiseste palautuu (kuva 5 d)) [13].

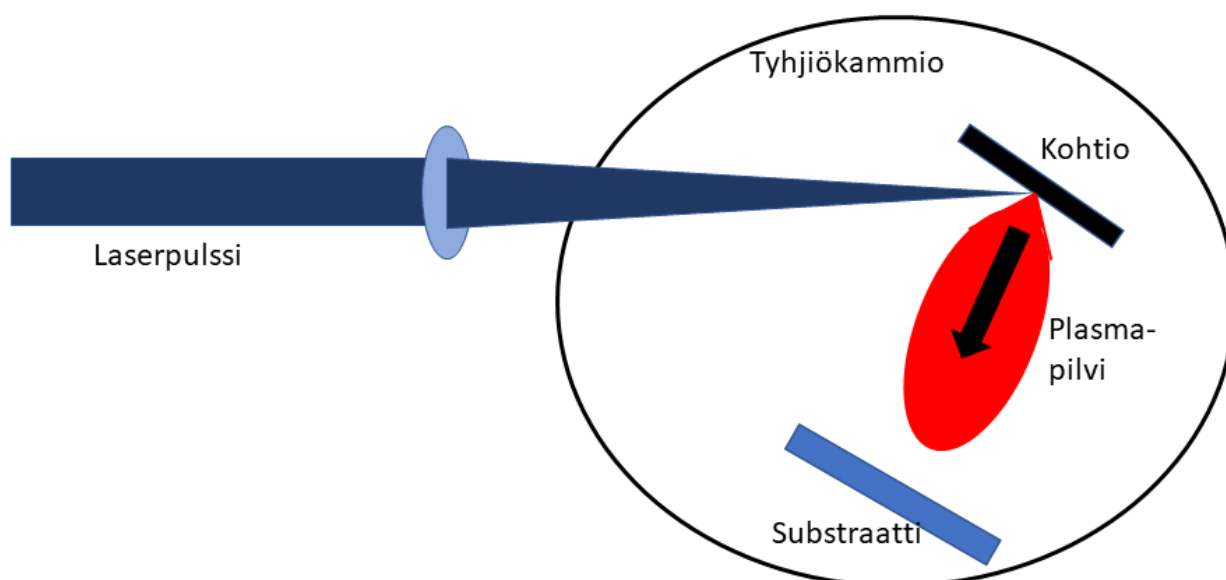


Kuva 5. Memristorin rakenne: Yläelektrodina reagoiva elektrodi, elektrodien välissä oksidimateriaali ja alaelektrodina reagoimaton elektrodi. Oksidivakanssit voivat olla jakautuneena memristoriin eri tavoin: kanavamainen polku a) matalan resistanssin tilassa, b) korkean resistanssin tilassa, tai elektrodin ja oksidimateriaalin rajapinnalla c) matalan ja d) korkean resistanssin tilassa. Kuva: Christopher Haalisto

### 3 Tutkimusmenetelmät

#### 3.1 Näytteiden valmistus

##### 3.1.1 Pulssitettu laserhöyrystys



Kuva 6. Kaaviokuva pulssitetun laserhöyrystyksen laitteistosta ja toiminnasta. Kuva: Christopher Haalisto Pulssitettu laserhöyrystys (engl. pulsed laser deposition, PLD) on menetelmä, jolla voidaan valmistaa ohutkalvoja. PLD:llä on mahdollista siirtää nopealla tahdilla erilaisia aineita kohtiolta substraatille. Esimerkiksi korkean lämpötilan suprajohteista, nitrideistä, oksideista, polymeereistä, puolijohdeista ja metalleista on mahdollista valmistaa ohutkalvoja PLD:n avulla [16].

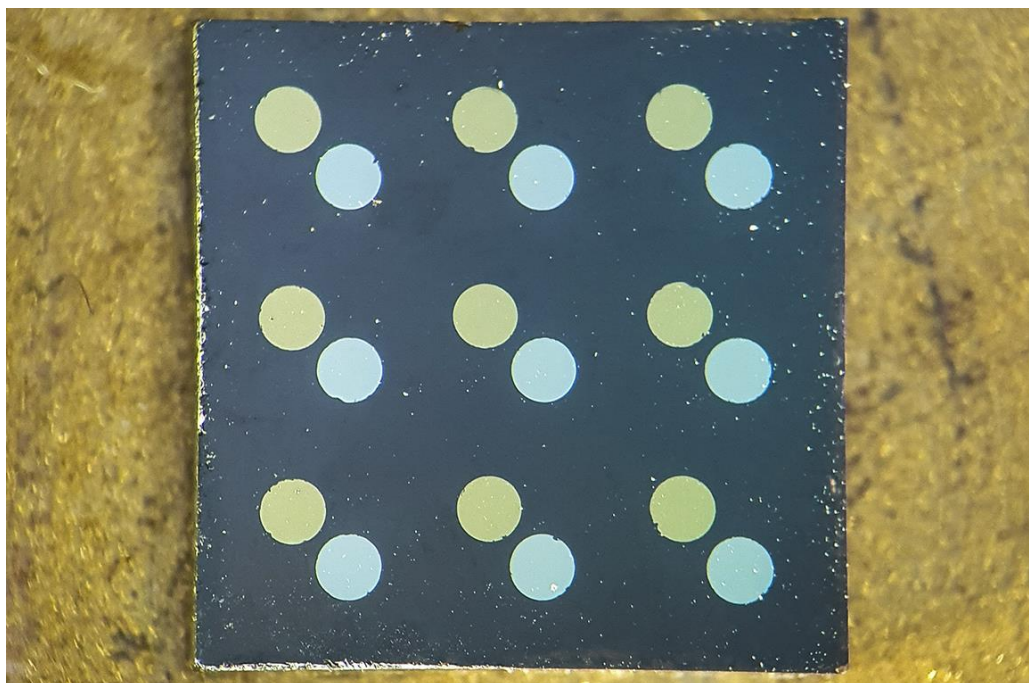
Pulssitettu laserhöyrystys tehdään yleensä tyhjiössä. Kammioon voidaan myös päästää kaasuja, mikäli ohutkalvon valmistus edellyttää sitä. Esimerkiksi oksidiohutkalvojen valmistuksessa kammioon päästetään happea. Korkeaenerginen laserpulssi fokusoidaan ja sillä ammutaan kohtiolla olevaa lähdemateriaalia. Tämä aiheuttaa lähdemateriaalin höyrystymisen. Höyrystyneen lähdemateriaalin partikkeleista muodostuu plasmapilvi, joka kasvaa adiabaattisesti kohtiolta substraatille. Substraattia on mahdollista lämmittää, jolloin kiderakenne voi parantua ja kerroksien muodostuminen mahdollisesti nopeutuu. Substraattimateriaaleina voidaan käyttää useita eri materiaaleja. Ohutkalvon muodostumisen kannalta oleellisia tekijöitä ovat: laserin aallonpituus, laserpulssin kesto, kohtion ja substraatin etäisyys, substraatin materiaali, substraatin lämpötila ja tyhjiön ominaisuudet [16]. Kaaviokuva laitteistosta on esitetty kuvassa 6.

Mittauksissani käytin GCMO-näytteitä, joiden GCMO-kerros oli valmistettu SrTiO<sub>3</sub> (STO) substraatille. GCMO-kerroksen paksuus oli noin 80 nm.

### 3.1.2 Elektronisuihkuhöyrystys

Elektronisuihkuhöyrystyksessä (engl. Electron Beam assisted Physical Vapor Deposition, EBPVD) korkeaenergisillä elektroneilla pommitetaan kohtiota, joka aiheuttaa kohtion aineen höyrystymisen. Höyrypilvi kondensoituu näytesubstraatin pintaan ja muodostaa pinnoitteen. Kemiallista reaktiota substraatin ja pinnoitteen välillä ei tarvita. Koska substraatin lämpötilaa ei tarvitse juurikaan muuttaa, aineen bulkkiominaisuudet eivät muutu pinnoituksen aikana. Pinnoitusnopeus on tyypillisesti luokkaa 1–150 µm minuutissa [17]. Näyte on mahdollista peittää maskilla, jolloin näytteelle syntyvä pinnoite on halutun muotoinen.

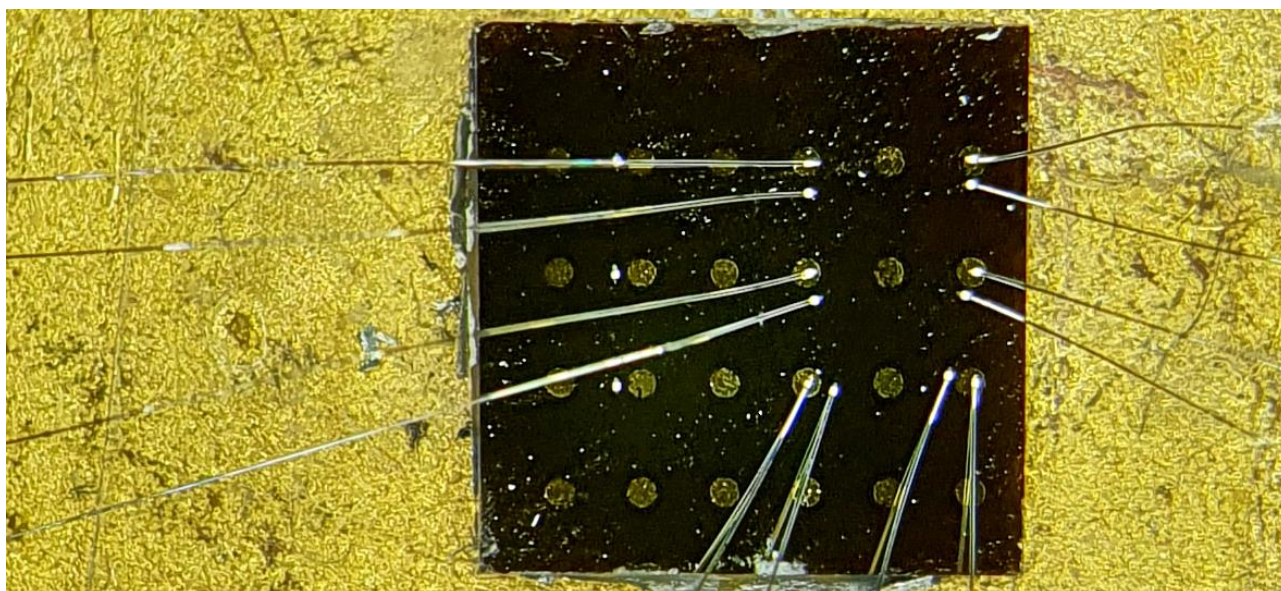
Elektronisuihkuhöyrystyksen avulla valmistettiin näytteille kulta- ja alumiinityyny, jotka toimivat memristorien elektrodeina. Näytteiden valmistuksessa näyte teipattiin lasilevyllä ja näytteen päälle asetettiin maski. Maskin avulla näytteelle muodostui vain elektrodit. Jälkimmäisille näytteille valmistettiin myös alumiinityyny samalla metodilla. Valmistettujen kulta- ja alumiinityynjen paksuudet olivat 150 nm. Kuvassa 7 on esitetty näyte, johon on tehty elektronisuihkuhöyrystyksellä kulta- ja alumiinielektrodit.



Kuva 7. Syvyysprofiilimittauksiin valmistettu näyte. Näytteen musta osa on PLD:llä valmistettua GCMO:ta ja näytteen pinnassa olevat kulta- ja alumiinielektrodit on valmistettu elektronisuihkuhöyrystyksellä. Kuva: Ville Lähteenlahti

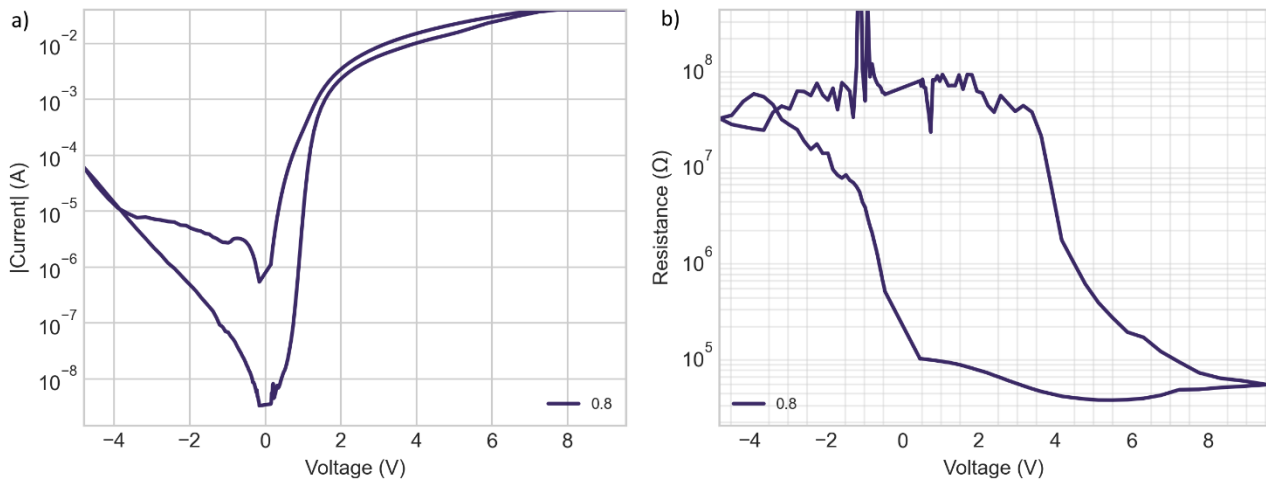
### 3.1.3 Memristorien resistiiviset kytkennät

Valmistetut memristorilaitteet tuli asettaa korkean ja matalan resistanssin tiloihin, jotta tilojen vaikutusta olisi mahdollista verrata XPS-mittauksissa. Memristorien elektrodeihin kytkettiin alumiinista valmistetut johtimet. Laitteisiin syötettiin jännitepulssijono, joka oli muodoltaan:  $0, -V_{\max}, 0, +V_{\max}, 0$ . Jännitepulseja oli koko jännitealueen läpi, eikä vain yksittäiset pulssit kohdissa  $V_{\max}$  ja  $0$ .  $V_{\max}$  plus ja miinus oli aikaisemmilla laitteilla määritetty optimaalisiksi jännitteen arvoiksi. Resistanssille pyrittiin saamaan mahdollisimman suuri ero korkean ja matalan resistanssin tilan välillä, niin ettei laite kuitenkaan rikkoutunut. Resistiivistä kytkentää toistettiin riittävästi, kunnes  $I(V)$ -riippuvuus alkoi pysyä muuttumattomana mitattujen syklien välillä. Tämä tehtiin aina vähintään kolme kertaa. XPS-mittausten ensimmäiseen osaan valmistettu näyte on esitetty kuvassa 8. Kuvassa näkyy alumiinijohtimet.



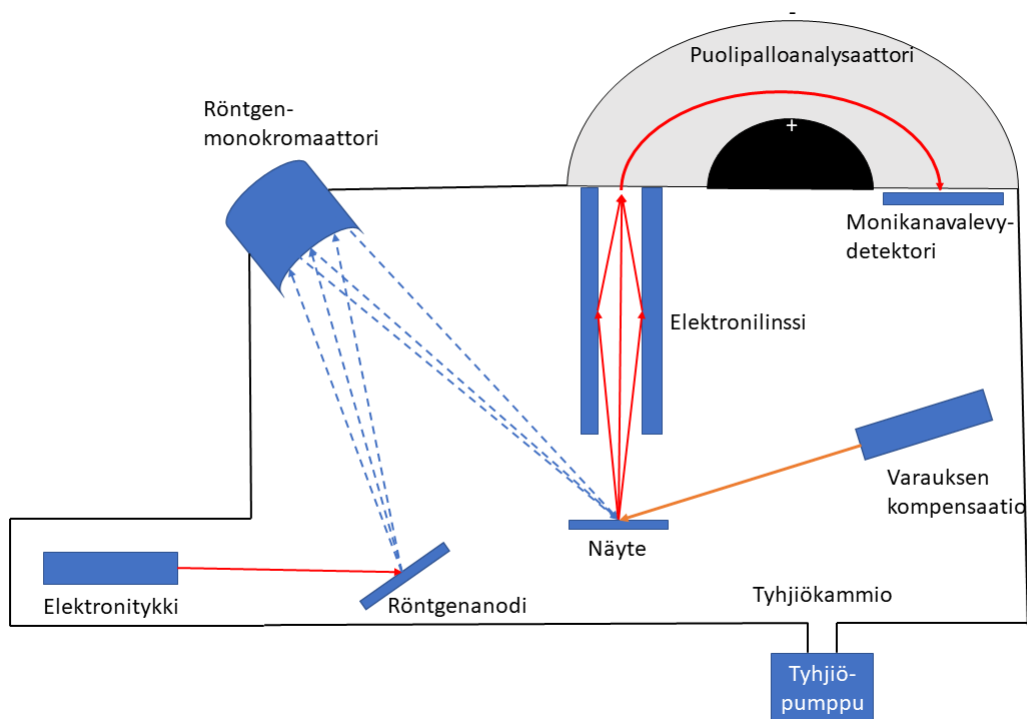
Kuva 8. XPS-mittausten ensimmäiseen osaan valmistettu näyte. Näytteelle on valmistettu vain erilliset kultaelektrodit. Alumiinilanka toimii itsessään memristorin toisena elektrodina. Kuva: Ville Lähteenlahti

Laitteiden testaamisen jälkeen memristorit asetettiin joko korkean tai matalan resistanssin tilaan. Resistanssin asettaminen korkean resistanssin tilaan tapahtui jännitepulssijonolla:  $0, -V_{\max}, 0$ . Matalan resistanssin tilaan asettaminen tehtiin jännitepulssijonolla:  $0, +V_{\max}, 0$ . Näytteille jätettiin myös käsittelemättömiä memristoreja, joille ei tehty jännitemittauksia. Alumiinijohtimet poistettiin näytteistä memristorien resistiivisen kytkennän jälkeen. Näytteen  $x = 0,8$  matalan resistanssin tilan  $I(V)$  ja  $R(V)$  käyrät on esitetty kuvassa 9.



Kuva 9. Näytteen  $x = 0,8$  matalan resistanssin tilassa olevalta memristorilta mitattu a)  $I(V)$ - ja b)  $R(V)$ -kuvaajat. Kuva: Ville Lähteenlahti

### 3.2 Fotelektronispektrometri



Kuva 10. Kaaviokuva XPS-laitteistosta, mihin on nimetty kaikki oleelliset laitteiston osat. Kuvassa siniset katkoviivat kuvaavat röntgenfotoneita, punaiset nuolet elektroneja ja oranssi nuoli varauksen kompensaatiossa käytettäviä elektroneja ja ioneja. Kuva: Christopher Haalisto

#### 3.2.1 Tyhjiö

XPS-laitteisto vaatii toimiakseen erittäin hyvän tyhjiön. Mittauskammiossa on yleensä  $10^{-8}$ – $10^{-10}$  mbar paine. Tyhjiö vaaditaan, koska mitataan elektroneja. Tyhjiön avulla estetään elektronien



osuminen ilman molekyyliin. Röntgenlähteen toiminta perustuu myös elektronien käyttöön. Tyhjiön avulla estetään myös näytteen pinnan muutokset mittausten aikana [3,9].

Mittauskammion lisäksi laitteistossa on erillinen latauskammio, joka on mahdollista eristää mittauskammioista. Näin mittauskammiota ei tarvitse ilmata näytteen vaihtamisen yhteydessä. Latauskammio on yleensä pienempi, jotta sinne voidaan luoda tyhjiö nopeammin. Tyhjiön luomisessa ja ylläpitämisessä käytetään erilaisia pumppuja. Edellä mainituilla painealueilla käytetään useimmiten turbo- ja ionipumppuja sekä niiden vaatimia mekaanisia esipumppuja [3].

### 3.2.2 Näyte

XPS:llä voidaan tutkia erilaisia kiinteitä ja jauhemaisia näytteitä. Näytteen tulee kestää tyhjiöolosuhteita, joten nestemäisten tai kaasumaisten näytteiden tutkimus ei yleensä ole mahdollista kiinteiden aineiden mittaamiseen suunnitellulla laitteistolla. Myös erittäin huokoiset materiaalit ja aineet, joilla on korkea höyrynpaine tuottavat mittauksissa haasteita. Esimerkiksi liuotinjäännöksillä voi olla korkea höyrynpaine, mikä aiheuttaa tyhjiöolosuhteissa ongelmia. XPS-mittauksessa näytteeltä emittoituu fotoelektroneja. Tämä ei tuota ongelmia johtavilla näytteillä, mutta eristeet saattavat varautua positiivisesti. Varausta on kuitenkin mahdollista kompensoida, joten myös eristeiden mittaaminen on mahdollista XPS:llä [9].

Näyte kiinnitetään näytteenpidikkeeseen. Näytteenpidikkeitä on erilaisia eri tarkoituksiin. Yleensä näyte kiinnitetään metalliklipsien avulla [9]. Jauhenäytteet voidaan levittää teipille tai pitää painovoiman avulla näytteenpitimessä, jossa on kuoppia jauheelle [10]. Näytteenpidikkeeseen on yleensä mahdollista kiinnittää useita näytteitä samanaikaisesti. Joillain näytteenpidikkeillä on mahdollista pyörittää tai kallistaa näytettä mittausten aikana [9].

Joillain laitteilla on mahdollista säätää näytteen lämpötilaa tai puhdistaa näyte mittauksen aikana. Näytettä voidaan esimerkiksi jäähdyttää nestemäisen tyypin avulla. Lämmitys on mahdollista toteuttaa vastuksen tai elektronipommituksen avulla [9]. Näyte on mahdollista puhdistaa mittauksena aikana ioni- tai klusteripommituksen avulla [10].

### 3.2.3 Röntgenlähde

Röntgenlähteessä röntgenfotonit luodaan yleisesti pommittamalla anodia korkeaenergisillä elektroneilla (~10 keV). Elektronien törmäykset ionisoivat atomin. Anodin atomin elektronikuorelle syntynyt aukko täyttyy ulomman kuoren elektronilla, jolloin vapautuu anodimateriaalille ominainen röntgenkvantti. Näitä röntgenfotoneja käytetään XPS-mittauksissa. Röntgenfotonien energia riippuu

käytetystä anodimateriaalista. Elektronipommitus lämmittää anodimateriaalia, joten yleensä anodilla on vesijäähdytys. XPS-laitteistossa voi olla useampia röntgenlähteitä. Röntgenlähteiden anodimateriaalina käytetään yleisimmin alumiinia tai magnesiumia. Muita mahdollisia materiaaleja ovat pii, zirkonium, hopea, titaani tai kromi. Kaikkien röntgenlähteiden energia on eri. Käyttämällä eri röntgenlähteitä, saadaan mitattua näytettä eri syvyyksiltä. Esimerkiksi kromianodilta saatava röntgensäteilyn ( $K\alpha$ ) energia on paljon korkeampi kuin alumiinin, jolloin fotoelektroni emittoituvat syvemmillä näytteestä ja mittaus on bulk-herkempi [3].

Röntgenfotonit ohjataan yleensä monokromaattorin kautta näytteelle. Monokromaattorin avulla röntgenlähteeltä pääsee näytteelle vain fotoneja, joilla on tietty haluttu energia. Säteily saadaan myös paremmin fokuoitua monokromaattorin avulla. Kvartsikidettä käytetään yleisesti monokromaattorina [3].

### 3.2.4 Elektronianalysaattori

Analysaattori koostuu yleensä kolmesta osasta: keräyslinssi, energia-analysaattori ja detektor. Keräyslinssien tarkoituksena on kerätä näytteeltä emittoituvat fotoelektronit mahdollisimman suurelta alueelta. Keräämisen lisäksi linssit myös hidastavat fotoelektronien liike-energian vastaamaan analysaattorin läpäisyenergiaa [3].

Yleisimmin käytettävä analysaattorityyppi on puolipalloanalysaattori. Se koostuu kahdesta samankeskeisestä eri säteisestä puolipallosta, joiden välillä on potentiaaliero. Sisempi puolisko on positiivisessa potentiaalissa ja ulompi negatiivisessa. Keskilinjän potentiaali vastaa läpäisyenergiaa. Elektronit ohjataan puolipallojen väliin keräyslinssien avulla. Ne kulkevat puolipallojen välissä olevassa tilassa ja sopivan energian omaavat elektronit päätyvät toisessa päässä olevalle detektorille. Läpäisyenergiaa pidetään vakiona mittauksen aikana, jotta myös analysaattorin resoluutio pysyy vakiona. Signaalin intensiteetti on pienempi pienemmällä läpäisyenergioilla. Eri energiset elektronit pääsevät detektorille, kun keräyslinssin hidastusta muutetaan. Läpäisyenergian arvona pidetään yleensä 5–25 eV, kun mitataan korkean resoluution spektriä. 100–200 eV läpäisyenergiaa käytetään kartoitusspektrejä mitattaessa [3,9].

Elektronit lasketaan detektorilla, joka on analysaattorin perässä. Elektronit saapuvat detektorille vähän eri kohdissa. Kohta riippuu elektronin energiasta. Monikanavalevyllä on mahdollista määrittää kohta ja näin energia, jolla elektroni saapuu detektorille. Monikanavalevy myös kasvattaa elektronivirtaa, jolloin elektronit on helpompi havaita [3].

### 3.2.5 Varauksen kompensatio

Fotoelektronien emissio aiheuttaa eristävillä näytteillä näytteen positiivista varautumista. Positiivinen varautuminen vetää elektroneja puoleensa, mikä vähentää fotoelektronien liike-energiaa. Tämä aiheuttaa sen, että havaittu fotoelektronispektri näkyy korkeammalla sidosenergialla. Siksi positiivista varautumista pitää kompensoida. Varauksen kompensaatiossa käytetään matalaenergisiiä elektroneja, joita lähetetään näytteelle. Varauksen kompensatioon pitää olla oikeassa suhteessa, jotta näyte ei varaudu negatiivisesti. Negatiivinen varautuminen aiheuttaa päinvastaisen vaikutuksen. Johtavilla näytteillä varauksen kompensatiota ei tarvita, mutta se ei myöskään häiritse mittausta [3,9].

Varauksen kompensatio on mahdollista tehdä myös kaksoismoodissa. Kaksoismoodissa käytetään matalaenergisiiä elektroneja ja argon-ioneja. Argon-ionien energia on riittävän pieni, jotta se ei riitä rikkomaan näytteen atomien sidoksia. Argon-ionien tarkoituksena on auttaa varauksen kompensaatiossa. Erityisesti epätasaiset näytteet neutralisoituvat paremmin, jos käytössä on kaksoismoodissa toimiva varauksen kompensatio [18].

### 3.2.6 Käytetty laitteisto

Suoritin XPS-mittaukset Turun Yliopiston Thermo Fisher Scientificin Nexsa XPS:llä vuoden 2020 lopussa. Laitteistolla käytettiin Al K $\alpha$  -säteilyä, joka oli monokromatisoitu. Käytin 50 eV läpäisyenergiaa korkean resoluution spektrien mittaamisessa ja 200 eV läpäisyenergiaa kartoituspektrien mittaamisessa. Käyttämälläni laitteistolla varauksen kompensatio tehtiin kaksoismoodissa. XPS-laitteistoa ohjattiin Advantage-ohjelmistolla.

## 4 XPS -mittaukset

Tutkin eri tiloissa olevia GCMO-memristoreja XPS:n avulla. Tarkoitukseni oli verrata GCMO:ssa tapahtuvia muutoksia memristorien eri tiloissa. Lisäksi tutkin GCMO:n Ca-konsentraation vaikutusta mittaustuloksiin. Sain näytteet Turun Yliopiston Wihurin fysiikantutkimuslaboratoriolta, jossa memristorinäytteet oli valmistettu.

### 4.1 Ensimmäiset näytteet

Ensimmäisten näytteiden kanssa tarkoituksena oli tutkia, näkyykö GCMO:n pinnassa eroja memristorien tilan vaikutuksesta, vai tapahtuuko kaikki vaikutukset vain alumiinin alla. Myöhemmissä mittauksissa keskityttiin alumiinin alla olevaan GCMO:hon.

Ensimmäisiä näytteitä oli kolme kappaletta. Niissä GCMO:n ( $\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ )  $x$ -konsentraatiot olivat  $x = 0,7, 0,8$  ja  $0,9$ . Jokaisessa näytteessä memristorilaitteita oli valmisteltu korkean (HRS) ja matalan resistanssin tiloihin (LRS). Lisäksi näytteeseen oli jätetty käsittelemättömiä (Pristine) memristoreja, joita oli mahdollista käyttää verrokkina.

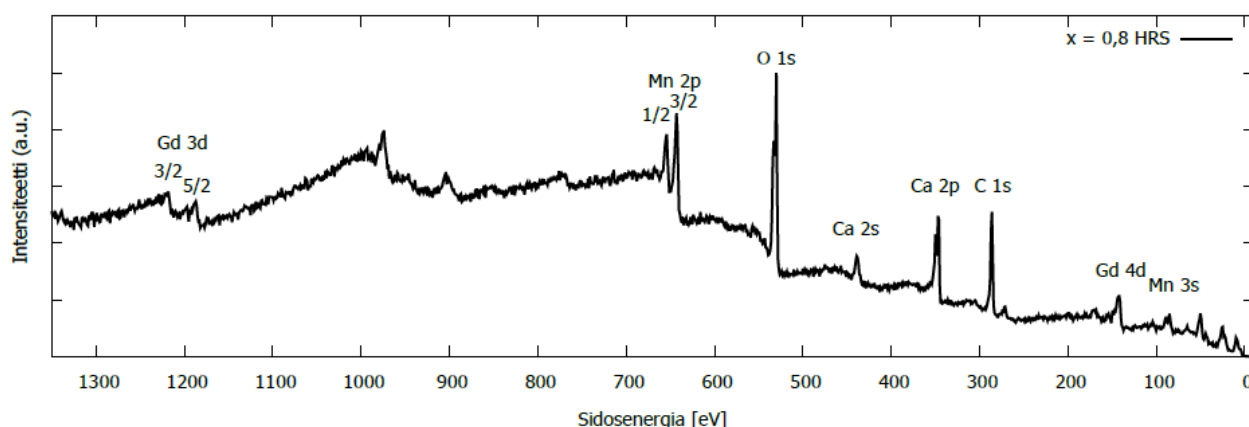
Tein ensimmäisten näytteiden XPS-mittauksen alumiinilangan ja kultatyynyjen välistä. Mittasin mahdollisimman läheltä alumiinilankaa, koska tällä alueella epäiltiin memristorin tilan vaikutuksen näkyvän parhaiten [13]. XPS:n spottikoko tuli valita niin, että kullasta tai alumiinista ei tulisi häiriötä mittauksiin. Spottikoon tuli kuitenkin olla tarpeeksi suuri, jotta XPS-spektri ei olisi liian kohinainen. Kokeilun jälkeen päädyin  $35 \mu\text{m}$  spottikokoon.

Mittasin jokaisesta kolmesta näytteestä memristorilaitteet, jotka olivat korkean ja matalan resistanssin tilassa, sekä memristorilaitteen, joka oli jätetty käsittelemättä. Mittasin jokaisesta kohdasta ensin laajan sidosenergia-alueen XPS-kartoituksen, josta on esitetty esimerkki kuvassa 11, jonka avulla määritin kohdan, jossa alumiini tai kulta ei häirinyt liikaa mittauksia. Näistä erityisesti kulta tuotti haasteita, koska kullan vahva Au 4f-spektri havaitaan samalla sidosenergialla kuin mangaanin Mn 3s-spektri, mikä hankaloittaa tulkintaa. Sopivista kohdista mittasin tarkemmat Mn 2p, Mn 3s, C 1s ja O 1s -spektrit.

Memristorien eri tilat johtuvat yleensä hapen vaikutuksesta [19]. Muutokset hapen tiloissa on havaittavissa mangaanin Mn 2p ja Mn 3s -spektreistä [20], sekä hapen O 1s -spektristä. Hiilen C 1s -spektriä voidaan käyttää XPS-spektrin sidosenergia-asteikon kalibroinnissa [21]. Riippuen spektriviivojen intensiteeteistä, käytetään eripituisia mittausaikoja. Sama sidosenergia-alue mitataan useaan kertaan (pyyhkäisy), jolloin signaali/kohina -suhde paranee. Keräsin spektrejä niiden

intensiteettisuhdejakauman mukaan seuraavasti: mangaanin spektreistä 40 pyyhkäisyä, hiilen ja hapen spektreistä 20 pyyhkäisyä ja XPS-kartoituksesta 10 pyyhkäisyä. En katsonut tarpeelliseksi mitata kalsiumin tai gadoliniumin spektrejä.

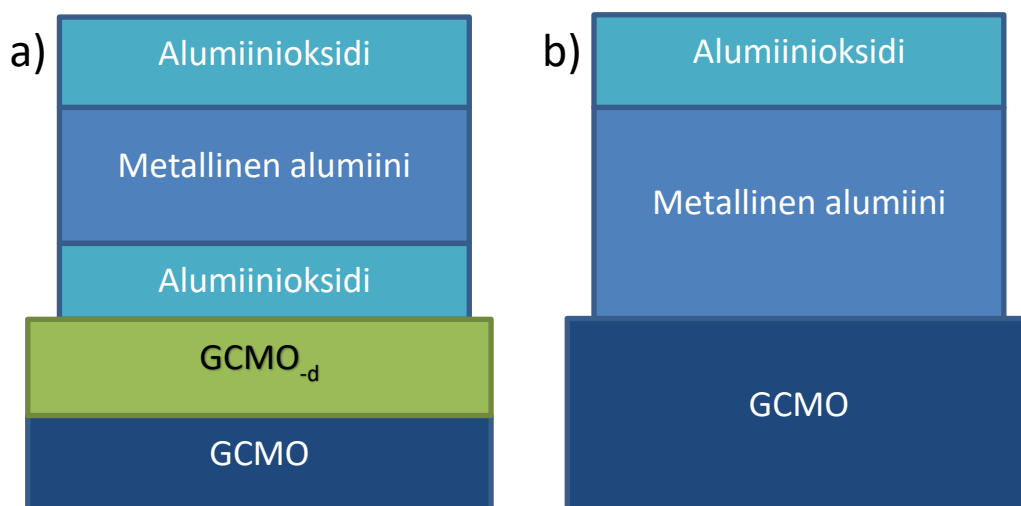
Hiiltä esiintyy yleensä kaikissa perovskiiteissä epäpuhtautena [22]. Poistin tämän näytteestä klusterisputteroinnilla, joka oli mahdollista tehdä XPS-laitteella. Valitsin klusterisputteroinnin ionisputteroinnin sijaan, koska tarkoitukseni oli ainoastaan puhdistaa näyte eikä aiheuttaa siihen vahinkoa [23]. Sputteroinnissa käytin 1000 argon-atomin klustereita, joilla pommitettiin näytettä 20 s ajan 6000 eV energialla.



Kuva 11. XPS-kartoitus näytteen  $x = 0,8$  korkean resistanssin tilassa olevasta memristorista. Kuva: Christopher Haalisto

## 4.2 Syvyysprofiilimittaukset

Syvyysprofiilimittauksissa käytettiin vastaavia näytteitä kuin ensimmäiset näytteet. Näillä näytteillä alumiinista oli tehty kullan tavoin oma tyyny. Ideana oli tehdä syvyysprofiili alumiinityynyn läpi ja tutkia memristorien tilan vaikutusta tyynyssä. Alumiinityynyn alaosassa oletettiin olevan kerros alumiinioksidia, kuten Herpers et al. artikkelin [13] titaanissa havaittiin titaanioksidia. Tämä oksidikerros muodostuu, kun memristorin tilaa muutetaan ja happi siirtyy GCMO:sta alumiinityynyyn [13]. Samalla GCMO:n pintaan muodostuu kerros, jossa on happivajausta (GCMO-d) [13]. Oletetaan, että käsittelemättömällä memristorilla alumiinioksidikerrosta tai happivajausta GCMO:ta ei pitäisi olla. Oletetut syvyysprofiilit on havainnollistettu kuvassa 12.



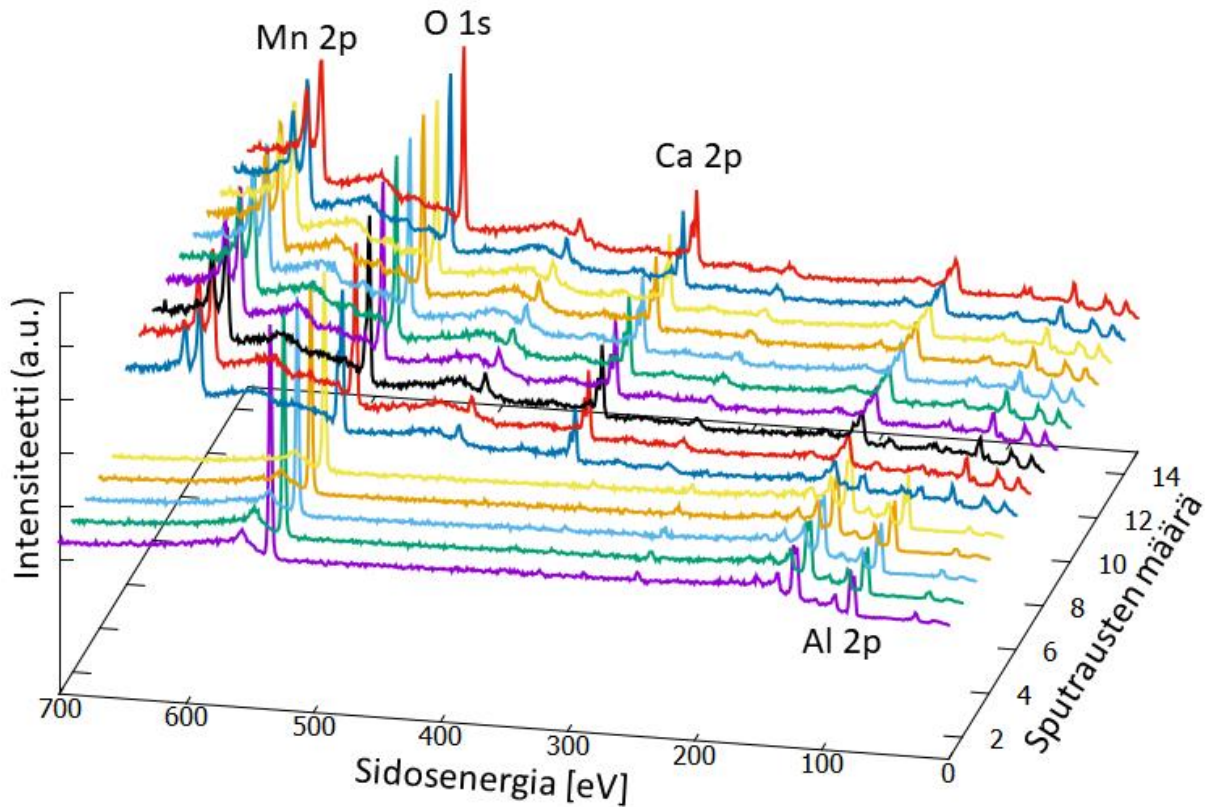
Kuva 12. Oletettu syvyysprofiili. Alumiiniitynnyn pinnalla on alumiinioksidia, joka on muodostunut ilman vaikutuksesta. Oksidikerroksen alla on metallinen alumiini. Alumiiniitynnyn alla on GCMO. a) Korkean tai matalan resistanssin tilassa olevassa memristorissa havaitaan myös alumiiniitynnyn alaosaan alumiinioksidia, sekä GCMO:n pinnassa happivajausta. b) Käsittelemätön memristori. Kuva: Christopher Haalisto

Käytin jälleen XPS-kartoitusta sopivien mittapisteiden etsimisessä. Valitsin spottikooksi 60  $\mu\text{m}$ , koska se oli suurin koko, jolla ei tullut häiriötä ympäröivästä GCMO:sta. Esimerkiksi 80  $\mu\text{m}$  spottikoolla näkyi spektrissä piikkejä, jotka viittasivat GCMO:hon.

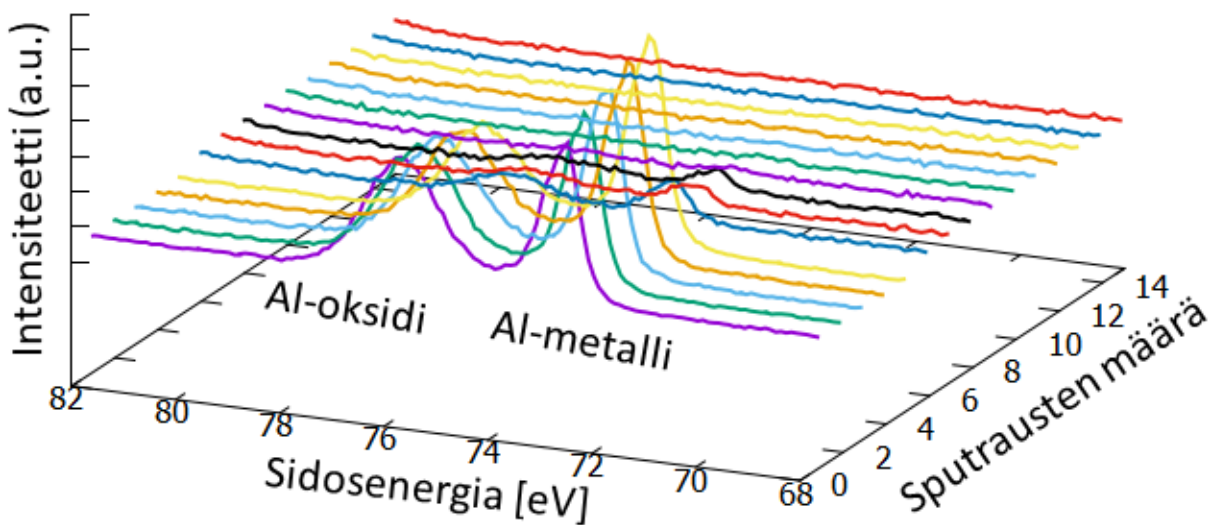
Sputrausparametrit tuli valita niin, että alumiiniitynnyn läpi päästiin järkevässä ajassa. Kokeilin ensin klusterisputterointia, mutta spektrissä ei tuntunut tapahtuvan muutoksia. Päädyin lopulta ionisputterointiin, jossa käytin yksittäisiä argon-ioneja, joita pommitettiin näytteeseen 20 s ajan 300 eV energialla. Jokaisen sputrauksen jälkeen laite mittasi uudelleen valitsemani spektrit. Näytteen  $x = 0,8$  matalan resistanssin tilassa olevalle memristorille käytin muuten samoja parametreja, mutta sputrausaika oli vain 10 s.

Syvyysprofiilimittauksissa mittasin mangaanin Mn 2p, kalsiumin Ca 2p, alumiinin Al 2p ja hapen O 1s -spektrit, sekä XPS-kartoituksen. Mangaanin Mn 2p ja kalsiumin Ca 2p -spektreistä mittasin vain yhden pyyhkäisyn, koska tarkoituksenani oli käyttää näitä spektrejä vain alumiiniitynnyn ja GCMO:n rajapinnan määrittämiseen. Hapen O 1s -spektristä ja alumiinin Al 2p -spektristä mittasin viisi pyyhkäisyä, koska tarkoituksenani oli tutkia alumiiniitynnyn alaosaan olevan alumiinioksidikerroksen paksuutta. XPS-kartoitukset mittasin kahdella pyyhkäisyllä. Kaikkia spektrejä ei voinut mitata järkevän mittausajan puitteissa yhtä tarkasti. Lisäksi, jos mittaus olisi kestänyt liian pitkään jokaisen sputrauksen jälkeen, alumiini olisi ehtinyt hapettua vielä enemmän, mitä se mahdollisesti teki jo jonkin verran nytkin. Vähäisten pyyhkäisymäärien takia osa spektreistä jäi kohinaisiksi. Havainnollistavat kuvat XPS-kartoituksen, alumiinin, hapen ja mangaanin spektrien kehityksistä on esitetty kuvissa 13–16.

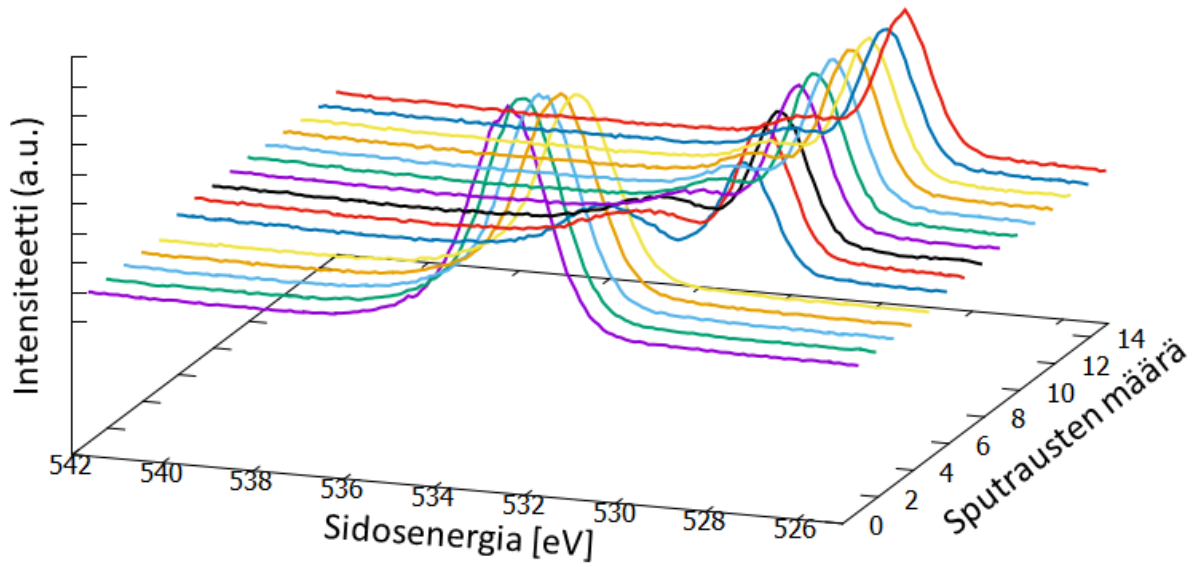
XPS-kartoituksessa sekä hapen O 1s että alumiinin Al 2p-spektrissä tapahtuu selkeä muutos, kun siirrytään alumiinityynystä GCMO:hon, kuvat 13–15. Aluksi näkyy vain alumiinille tyypillisiä piikkejä. Alumiinin Al 2p-spektri katoaa täysin ja vastaavasti mangaanin Mn 2p-spektri tulee esiin syvyysprofiilimittausten aikana, kuvat 14 ja 16.



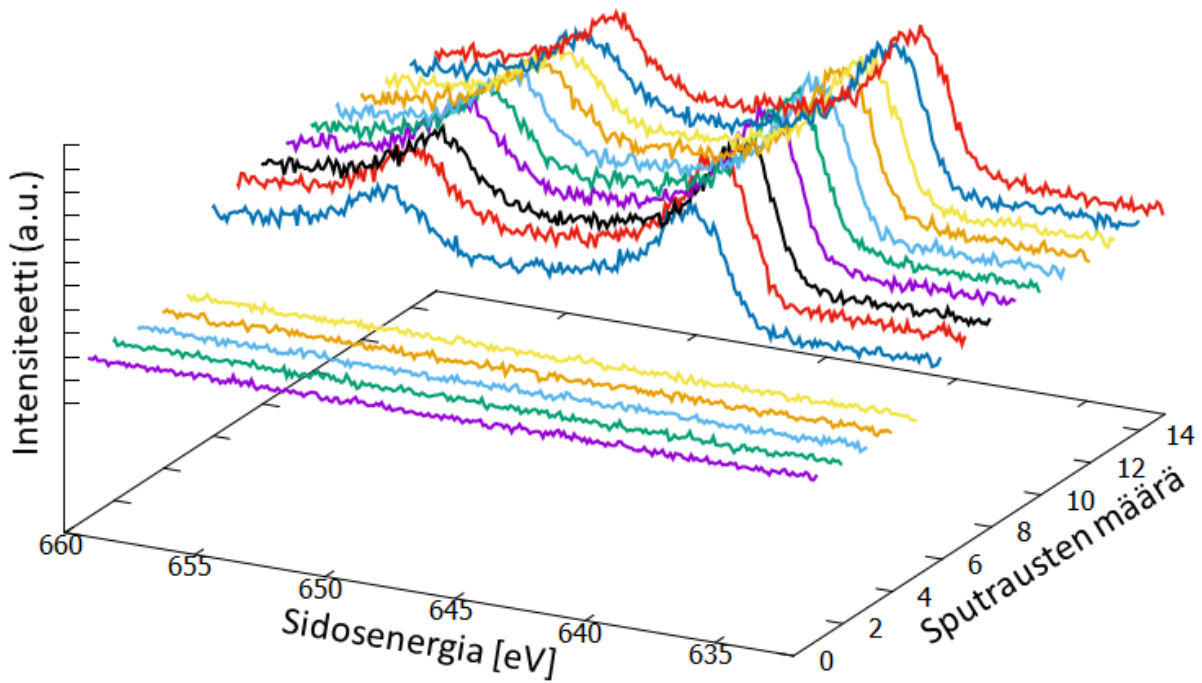
Kuva 13. XPS-kartoituksen kehitys syvyysprofiilimittauksissa näytteen  $x = 0,8$  korkean resistanssin tilassa olevan memristorin alumiinityynyn läpi. Kuva: Christopher Haalisto



Kuva 14. Alumiinin Al 2p-spektrin kehitys syvyysprofiilimittauksissa näytteen  $x = 0,8$  korkean resistanssin tilassa olevan memristorin alumiinityynyn läpi. Kuvaan merkitty alumiinioksidin ja metalliseen alumiiniin viittaavat piikit. Kuva: Christopher Haalisto



Kuva 15. Hapen O 1s-spektrin kehitys syvyysprofiilimittauksissa näytteen  $x = 0,8$  korkean resistanssin tilassa olevan memristorin alumiinityynyn läpi. Kuva: Christopher Haalisto



Kuva 16. Mangaanin Mn 2p-spektrin kehitys syvyysprofiilimittauksissa näytteen  $x = 0,8$  korkean resistanssin tilassa olevan memristorin alumiinityynyn läpi. Kuva: Christopher Haalisto



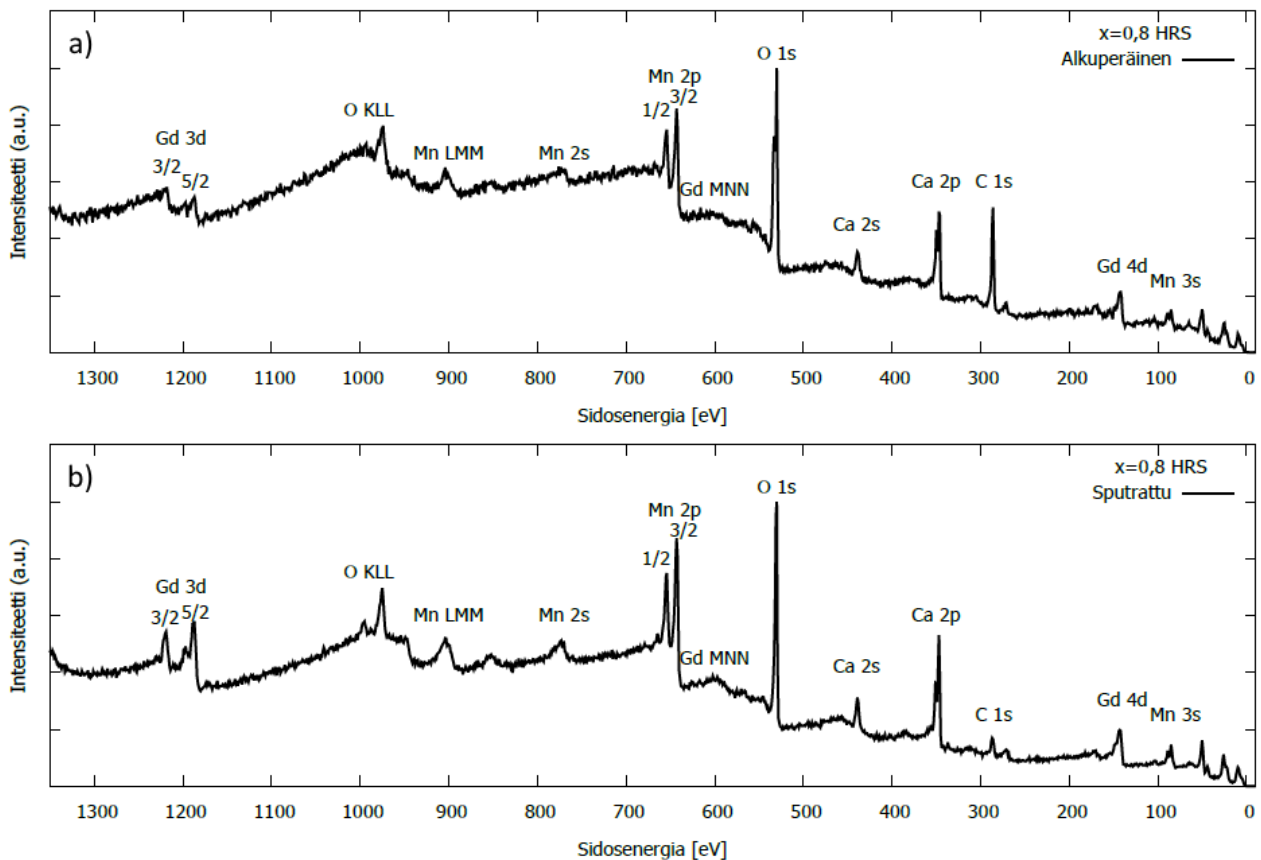
## 5 Tulosten analysointi

Olen piirtänyt lähes kaikki mittaamieni spektrien kuvaajat gnuplot-ohjelmistolla. Tein samalla ohjelmalla myös syvyysprofiilimittausten suorien sovituksen hapen O 1s-spektrien kuvaajiin [24]. Spektrien komponenttien pinta-alojen ja paikkojen määrittämisessä käytin IGOR-ohjelmiston XPST-pakettia [25]. Syvyysprofiilimittausten atomikonsentraatiot määritin XPS-laitteistoa ohjaavan Avantage-ohjelmiston avulla [26].

### 5.1 Ensimmäiset näytteet

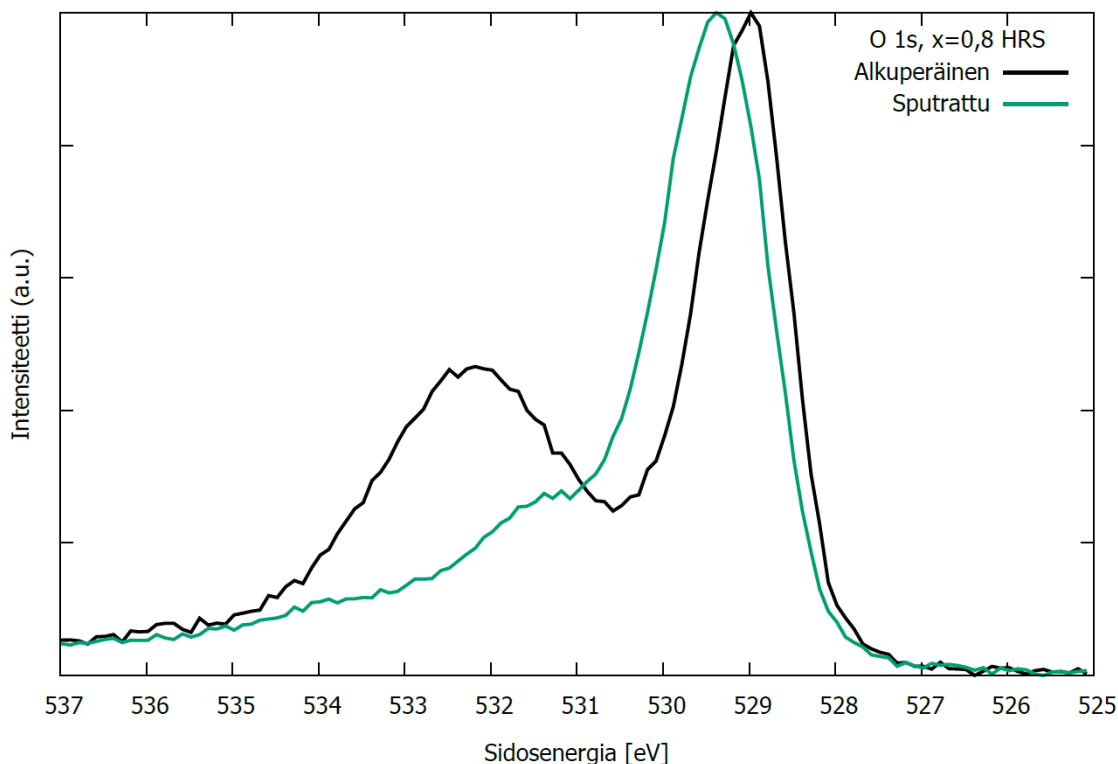
#### 5.1.1 Sputteroinnin vaikutus ja hiilen C 1s-spektri

Käytetyn klusterisputteroinnin tarkoituksena oli puhdistaa näyte epäpuhtauksista. Varsinkin hiili esiintyy yleisesti epäpuhtautena [21,22,27]. Sputtrauksen seurauksena näytteistä poistui hiili ja piikit tulivat paremmin näkyviin. Sputtrauksen vaikutus XPS-kartoitukseen on esitetty kuvassa 17. Kuvasta nähdään, että tausta heikkenee ja esimerkiksi hiilen C 1s piikki katoaa lähes kokonaan. XPS-kartoituksen piikit on nimetty lähteen [10] avulla.



Kuva 17. Sputtrauksen vaikutus XPS-kartoitukseen. a) Aluksi hiilen C 1s-piikki on erittäin selkeä ja muut piikit eivät erotu niin selkeästi. b) Sputtrauksen jälkeen muut spektrit tulevat paremmin esiin ja hiilen C 1s-spektri katoaa lähes kokonaan. Kuva: Christopher Haalisto

Hapen O 1s-spektrissä havaitaan myös muutos sputraamisen seurauksena. Spektrissä näkyvä piikki kohdassa 532,2 eV heikkenee huomattavasti, kuva 18. Hapen O 1s-spektrissä piikki kohdassa 531,5–533 eV viittaa orgaaniseen hiilidokseen. Myös veden happipiikki on tällä sidosenergia-alueella [28]. Hapen O 1s-spektrin 529 eV kohdalla olevan piikin siirtyminen johtuu todennäköisimmin mittauksen aiheuttamasta varautumisesta.

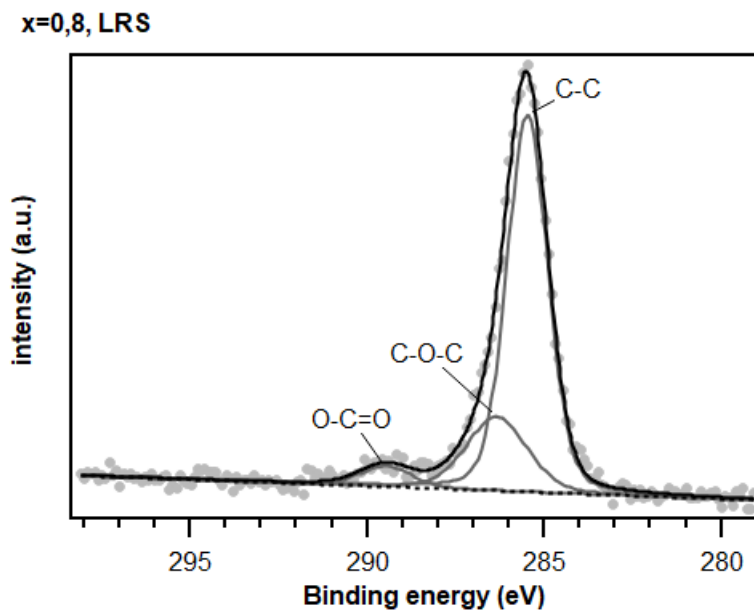


Kuva 18. Hapen O 1s-spektrin muutos sputrauksen seurauksena. Orgaanisen hiilen aiheuttama piikki kohdassa 532,5 eV katoaa. Kuva: Christopher Haalisto

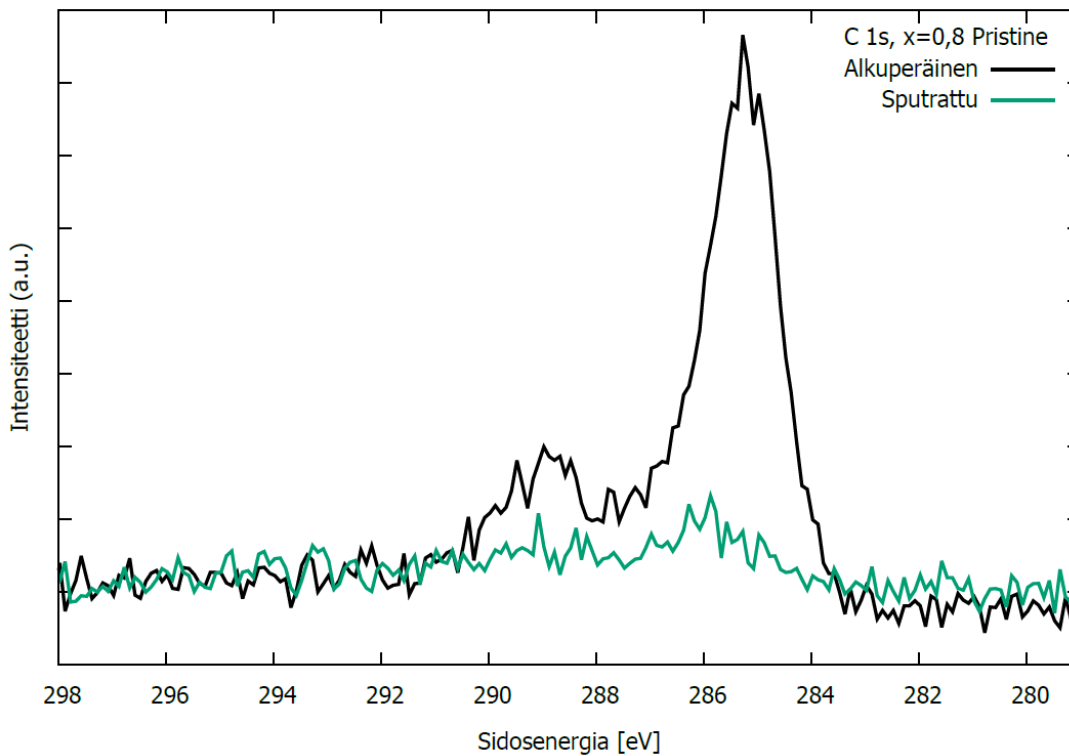
XPS-spektrien kalibrointi voidaan tehdä hyödyntämällä hiilen C 1s-spektriä [21,27,29]. Hiilen C 1s-fotoemissiospektri koostuu kolmesta komponentista: C-C (284,8 eV), C-O-C (~286 eV) ja O-C=O (~288,5 eV). Jos nämä sovitetaan ja siirretään C-C -piikki sidosenergialle 284,8 eV, saadaan sidosenergian muutos muille spektreille [10,27]. Esimerkki C 1s-spektriin tehdyistä sovituksista on esitetty kuvassa 19. En voinut tehdä kaikille näytteille kalibrointia hiilen C 1s-spektrin avulla, koska hiilen spektri oli osassa näytteistä liian heikko, kuva 20. Hiilen C-C-piikkien kohdat ja näiden avulla laskemani sidosenergioiden siirtymät on esitetty taulukossa 1. XPS-laitteisto teki mittausten aikana varauskompensatioita ionien ja elektronien avulla, joten varauksesta johtuvat siirtymät eivät olleet liian suuria.

Taulukko 1. XPS-spektrien kalibroinnissa määritetyt parametrit.

x	tila	Alkuperäinen		Sputrattu	
		C-C paikka [eV]	dE [eV]	C-C paikka [eV]	dE [eV]
x = 0,7	HRS	285,04	-0,24	Kohinaa	
x = 0,7	LRS	285,11	-0,31	Kohinaa	
x = 0,7	Pristine	Pelkkää kohinaa		Pelkkää kohinaa	
x = 0,8	HRS	285,29	-0,49	285,37	-0,57
x = 0,8	LRS	285,3	-0,5	285,48	-0,68
x = 0,8	Pristine	285,18		Pelkkää kohinaa	
x = 0,9	HRS	285,08	-0,28	285,28	-0,48
x = 0,9	LRS	285,1	-0,3	285,31	-0,51
x = 0,9	Pristine	285,16	-0,36	285,17	-0,37



Kuva 19. Näytteen x=0,8 matalan resistanssin tilassa olevasta memristorista mitaamani hiilen C 1s-spektri, johon sovitettu spektrin eri komponentit. C-C-komponentin avulla tehty varauksen kompensatio. Kuva: Christopher Haalisto

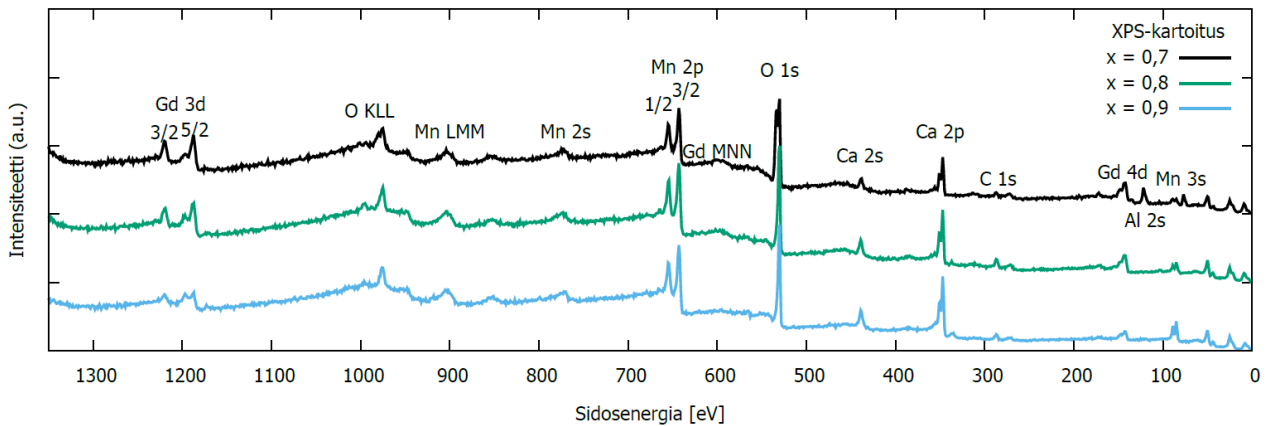


Kuva 20. Kaikilla näytteillä ei ollut mahdollista tehdä XPS-spektrin kalibrointia hiilen C 1s-spektrin avulla. Esimerkiksi näytteen  $x=0,8$  käsittelemättömästä memristorista mittaamani hiilen C 1s-spektri oli sputraamisen jälkeen liian heikko. Kuva: Christopher Haalisto

### 5.1.2 XPS-kartoitus

XPS-kartoituksesta saadaan yleinen käsitys, mistä näyte koostuu. Mittasin XPS-kartoituksen alueelta 0–1350 eV. Näytteinä käytettiin kolmen eri  $x$ -konsentraation  $\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ :dia. XPS-kartoituksista nähdään erot eri  $x$ -konsentraatioiden välillä eri näytteissä. Kuvassa 21 on esitetty eri  $x$ -konsentraatioiden XPS-kartoitukset korkean resistanssin tilassa oleville memristoreille.

Konsentraation  $x = 0,7$  näytteellä havaitaan selkeimmät gadoliniumin piikit 1200 ja 140 eV kohdalla. Vastaavasti konsentraation  $x = 0,9$  näytteellä on selkeimmät kalsiumin piikit 440 ja 350 eV kohdalla. Näytteellä  $x = 0,7$  havaitaan myös alumiinin Al2s-spektri kohdassa 118 eV, mitä ei havaita muilla näytteillä. Muuten spektrit ovat lähes identtiset.

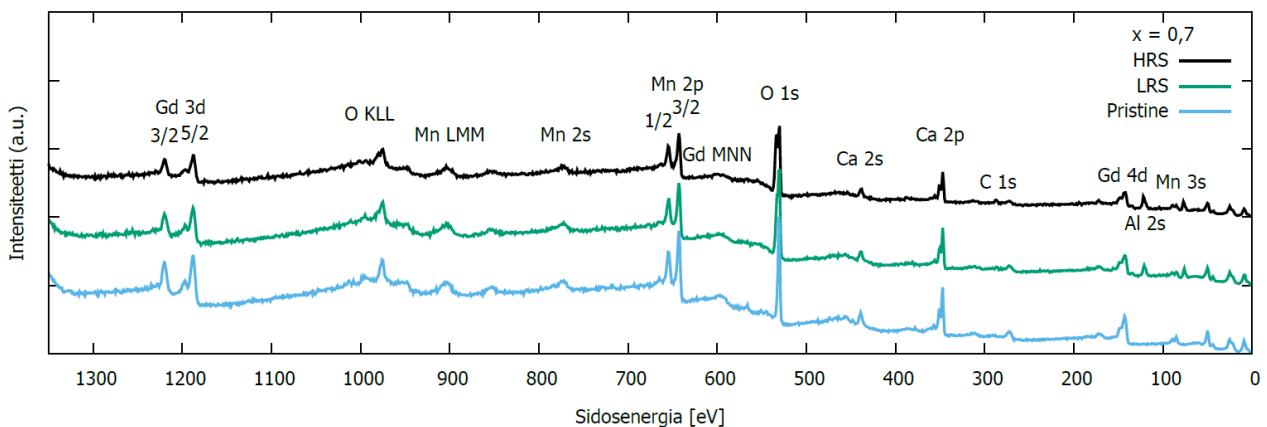


Kuva 21. Eri Ca-konsentraatioiden XPS-kartoitukset. Kuvassa esittämäni XPS-kartoitukset olen mitannut korkean resistanssin tiloissa olevista memristoreista. Näytteellä  $x = 0,7$  havaitaan alumiinin Al2s-spektri kohdassa 118 eV, mitä ei havaita muilla näytteillä. Kuva: Christopher Haalisto

Eri memristorien tilojen XPS-kartoituksia vertailemalla on mahdollista havaita pieniä eroja.

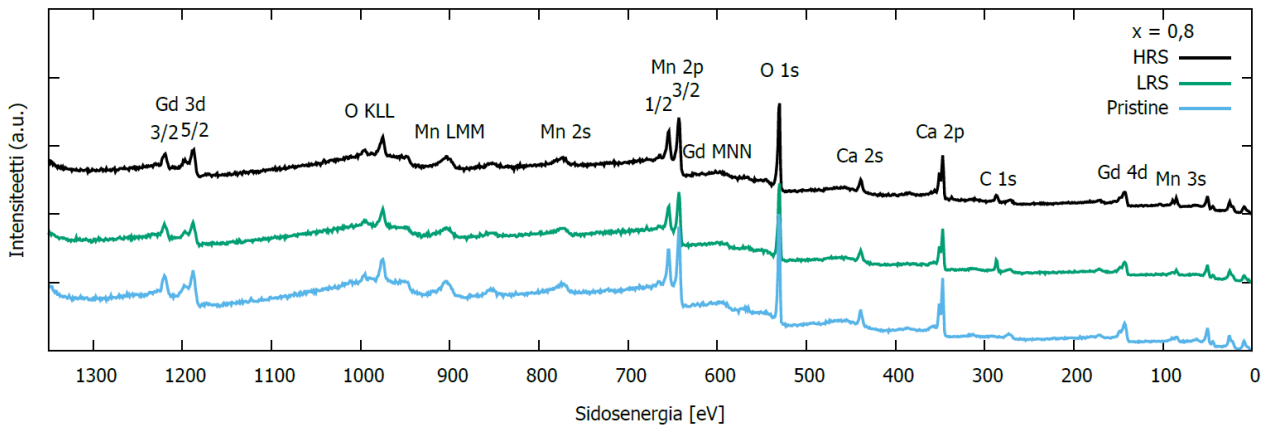
Kuvassa 22 on esitetty näytteen  $x = 0,7$  eri tiloissa olevista memristoreista mitaamani XPS-kartoitukset. Olen tehnyt mittauksen erittäin läheltä alumiinijohtoa ja siksi alumiinin Al 2s-piikki näkyy korkean ja matalan resistanssin tiloissa olevien memristorien XPS-kartoituksissa.

Käsittelemättömän memristorin XPS-kartoituksessa mangaanin Mn 3s ja hapen O 1s-spektrin korkeamman sidosenergian komponentin intensiteetit vaikuttavat heikommilta. Kalsiumin Ca 2p-spektri vaikuttaa heikoimmalta mittauksessa, jonka olen tehnyt korkean resistanssin tilassa olevasta memristorista.



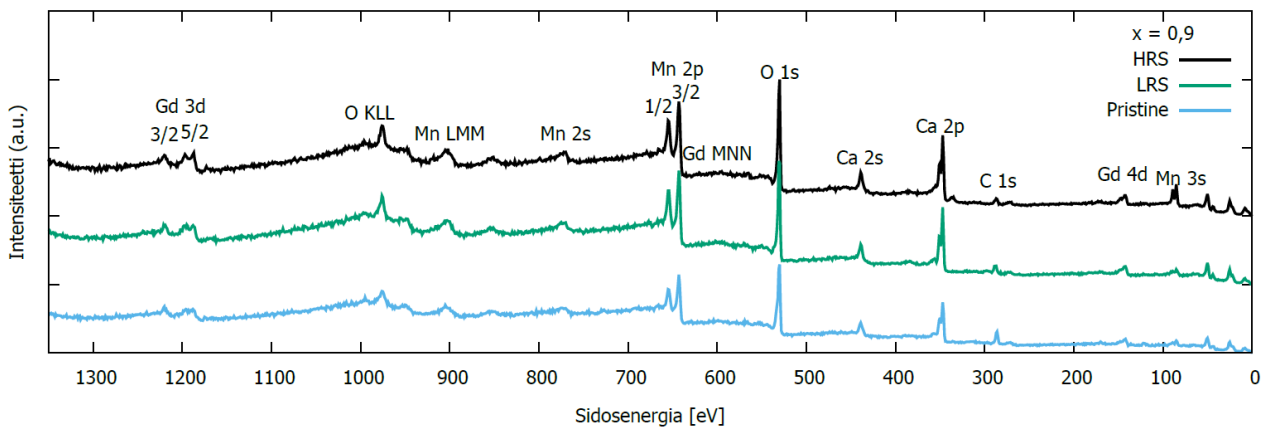
Kuva 22. Näytteen  $x = 0,7$  eri tiloissa olevista memristoreista mitatut XPS-kartoitukset. Kuva: Christopher Haalisto

Näytteen  $x = 0,8$  eri tiloissa olevista memristoreista mitatut XPS-kartoitukset on esitetty kuvassa 23. Mangaanin Mn 3s-spektri vaikuttaa vahvimmalta korkean resistanssin tilassa olevasta memristorista mitattuna. Korkean ja matalan resistanssin tiloissa havaitaan selkein hiilen C 1s-spektri.



Kuva 23. Näytteen  $x = 0,8$  eri tiloissa olevista memristoreista mitatut XPS-kartoitukset. Kuva: Christopher Haalisto

Näytteen  $x = 0,9$  eri tiloissa olevista memristoreista mitatut XPS-kartoitukset on esitetty kuvassa 24. Jälleen mangaanin Mn 3s-spektri vaikuttaa voimakkaimmalta korkean resistanssin memristorista mitattuna. Tämä viittaa mahdollisesti kultaan, jonka Au 4f-spektri on Mn 3s-spektrin päällä [10]. Käsittelemättömän memristorin kaikki spektrit vaikuttavat heikommilta verrattuna korkean ja matalan resistanssin tiloissa olevien memristorien spektreihin. Tämä johtuu siitä, että käsittelemättömältä memristorilta havaittiin vähemmän fotoelektroneja kuin muiden tilojen memristoreilta.



Kuva 24. Näytteen  $x = 0,9$  eri tiloissa olevista memristoreista mitatut XPS-kartoitukset. Kuva: Christopher Haalisto

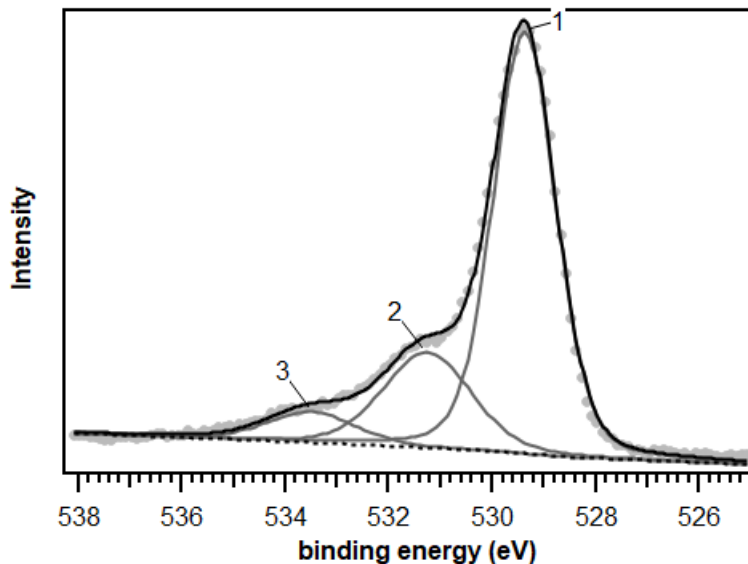
XPS-kartoituksista nähdään hyvin erot eri Ca-konsentraatioiden välillä. XPS-kartoituksista on kuitenkin mahdoton nähdä eroja eri tiloissa olevien memristorien välillä. XPS-kartoituksista havaitaan, ettei näytteissä ollut ylimääräisiä epäpuhtausaineita.

### 5.1.3 Hapen spektri

Memristorinäytteistä mitaamani hapen O 1s-fotoemissiospektri näkyy alueella 526–538 eV [10]. Se koostuu kahdesta tai kolmesta komponentista. Vahvin komponentti kohdassa 529,5 eV viittaa

GCMO:n hilahapteen. Spektrin korkeammalla energialla näkyvä ”häntä” on tyypillinen perovskiiteille [30]. Se koostuu komponenteista 531,5 eV alueella ja viittaa joko pinnan hapteen tai hilavirheissä oleviin happi-ioneihin [30,31]. Kohdan 531,5 eV komponentit voivat olla myös seurausta happivakansseista [21,29]. Kuvassa 25 on esitetty hapen eri komponentin näytteestä  $x = 0,8$  korkean resistanssin tilassa olevasta memristorista mitattuna.

**$x = 0,8$  HRS**



Kuva 25. Näytteen  $x = 0,8$  korkean resistanssin tilassa olevasta memristorista mitattu hapen O 1s-spektrin komponentit. Kuva: Christopher Haalisto

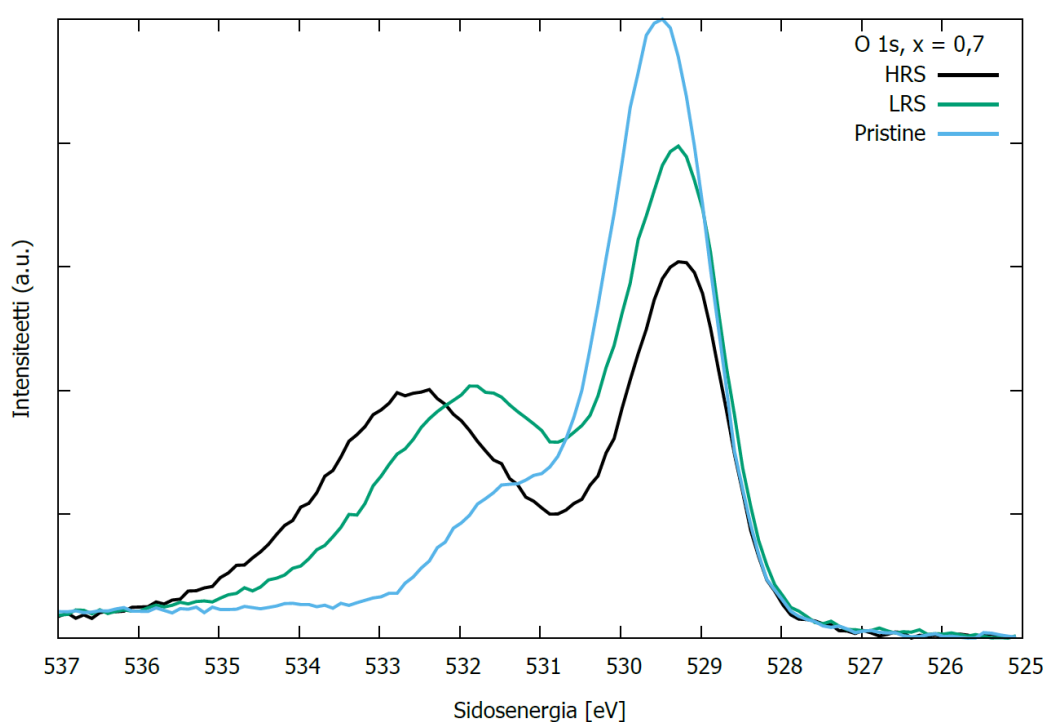
Näytteellä  $x = 0,7$  havaittiin XPS-kartoituksissa alumiinia mittauksissa, jotka tein korkean ja matalan resistanssin tiloissa oleville memristoreille. Tämä alumiini on havaittavissa myös hapen O 1s-spektrin mittauksissa, koska alumiini hapettuu ilman vaikutuksesta alumiinioksidiksi. Alumiinioksidiin viittaava piikki havaitaan yleensä O 1s-spektrissä kohdassa 531,1 eV [10,28]. Mittauksissani alumiinioksidiin viittaava piikki näkyy hieman korkeammalla sidosenergialla. Vaihtoehtoisesti korkeammalla sidosenergialla näkyvä piikki voisi viitata orgaaniseen hiilisiidokseen [28]. Tämä on kuitenkin hyvin epätodennäköistä, koska näyte puhdistettiin sputraamalla. Näytteen  $x = 0,7$  XPS-kartoituksessa ei myöskään näkynyt hiiltä, kuva 22. Näytteen  $x = 0,7$  eri memristorien tiloista tekemäni hapen O 1s-spektrin mittaukset on esitetty kuvassa 26.

Näytteistä  $x = 0,8$  ja  $x = 0,9$  mittaamani hapen O 1s-spektrit olivat keskenään hyvin samankaltaiset. Näytteelle  $x = 0,9$  oli mahdollista tehdä XPS-spektrin kalibrointi hiilen avulla, koska hiilen C 1s-spektri oli riittävän voimakas. Näytteiden  $x = 0,8$  ja  $x = 0,9$  hapen O 1s-spektrit on esitetty kuvissa 27 ja 28.

Laskin näytteillä  $x = 0,8$  ja  $x = 0,9$  ”hännän” komponenttien suhteelliset intensiteetit suhteessa koko O 1s-piikkiin. Näytteellä  $x = 0,7$  alumiini häiritse sovitusta, enkä siksi tehnyt intensiteettivertailua. Hännän intensiteetti viittaa joko  $Mn^{4+}$ -O -sidoksiin tai pinnan happivakansseihin [21]. Ca-konsentraation kasvaessa myös mangaanin  $Mn^{4+}$ -valenssin määrä kasvaa [13]. Käsittelemättömässä tilassa siis hännän komponenttien suhde pitäisi kasvaa Ca-konsentraation kasvaessa. Memristorin eri tiloissa GCMO:hon muodostuu happivakansseja, jolloin hännän komponenttien suhde pitäisi olla suurempi. Suhteelliset hännän intensiteetit on esitetty taulukossa 2. Tuloksista havaitaan, että näytteellä  $x = 0,8$  suhteellinen intensiteetti on pienin käsittelemättömällä memristorilla ja korkein korkean resistanssin tilassa olevalla memristorilla. Käsittelemättömällä näytteellä  $x = 0,9$  hännän suhteellinen intensiteetti on suurin.

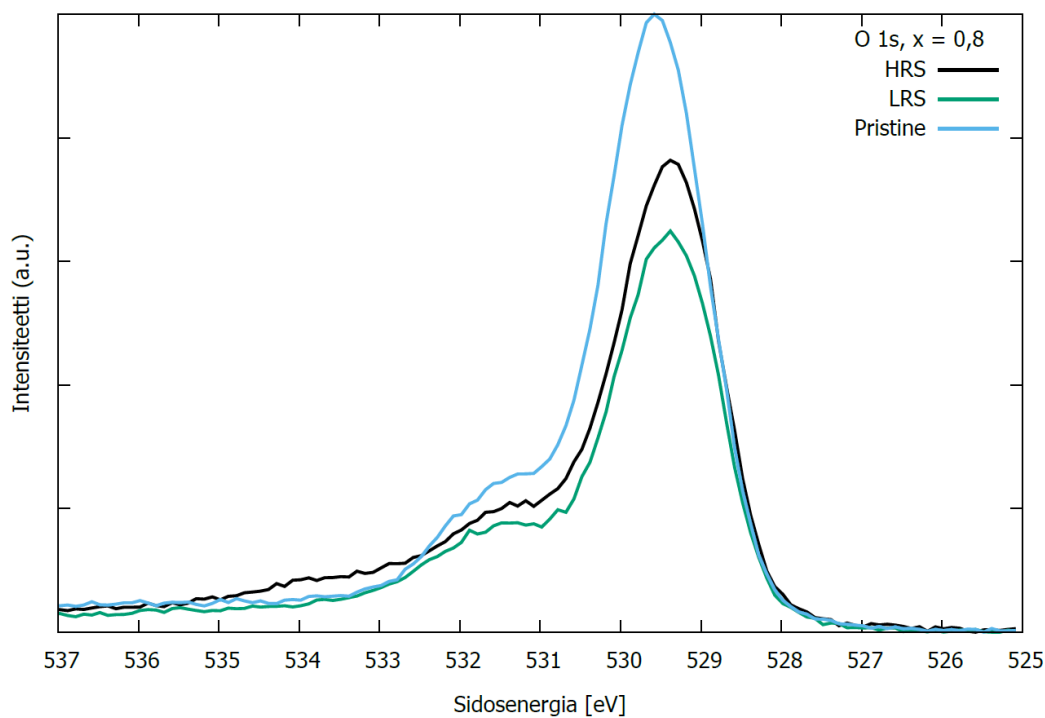
Taulukko 2. Näytteiden  $x = 0,8$  ja  $x = 0,9$  eri tiloissa olevista memristoreista mitattujen O 1s-spektrien hännän komponenttien suhteet koko O 1s-piikkiin.

Memristorin tila	$x = 0,8$	$x = 0,9$
Korkea resistanssi	0,296	0,273
Matala resistanssi	0,265	0,269
Käsittelemätön	0,219	0,338

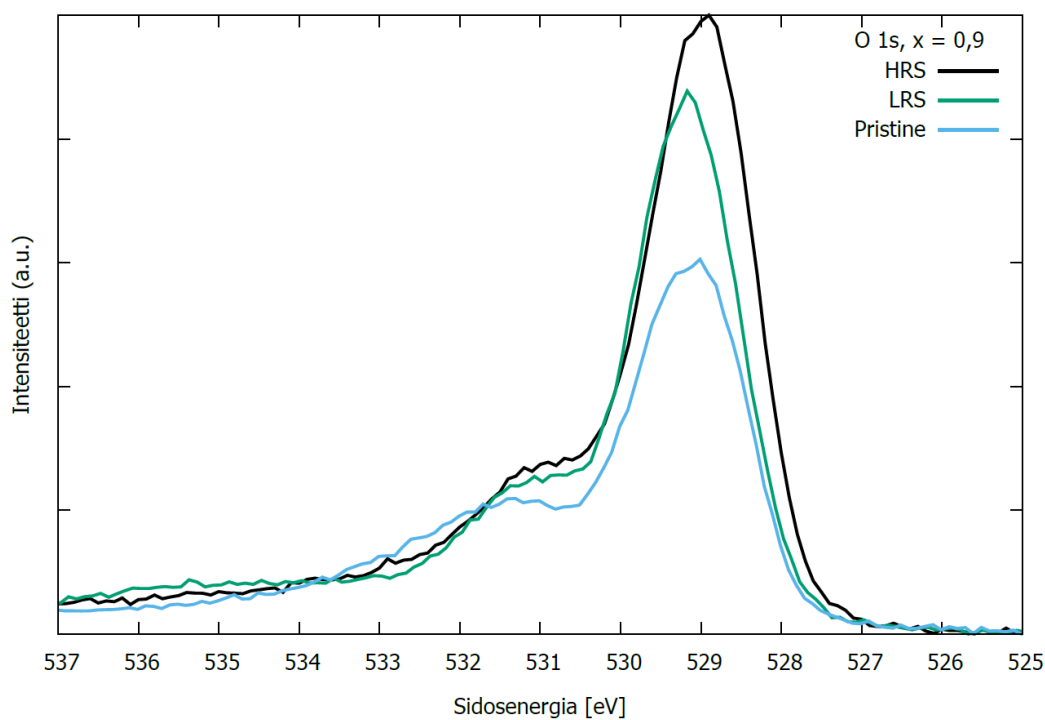


Kuva 26. Näytteen  $x = 0,7$  eri memristorien tiloista mitattu hapen O 1s-spektri. Kuva: Christopher Haalisto





Kuva 27. Näytteen  $x = 0,8$  eri tiloissa olevista memristoreista mitaamani hapen O 1s-spektrit. Kuva: Christopher Haalisto



Kuva 28. Näytteen  $x = 0,9$  eri tiloissa olevista memristoreista mitaamani hapen O 1s-spektrit. Kuva: Christopher Haalisto

#### 5.1.4 Mangaanin spektrit

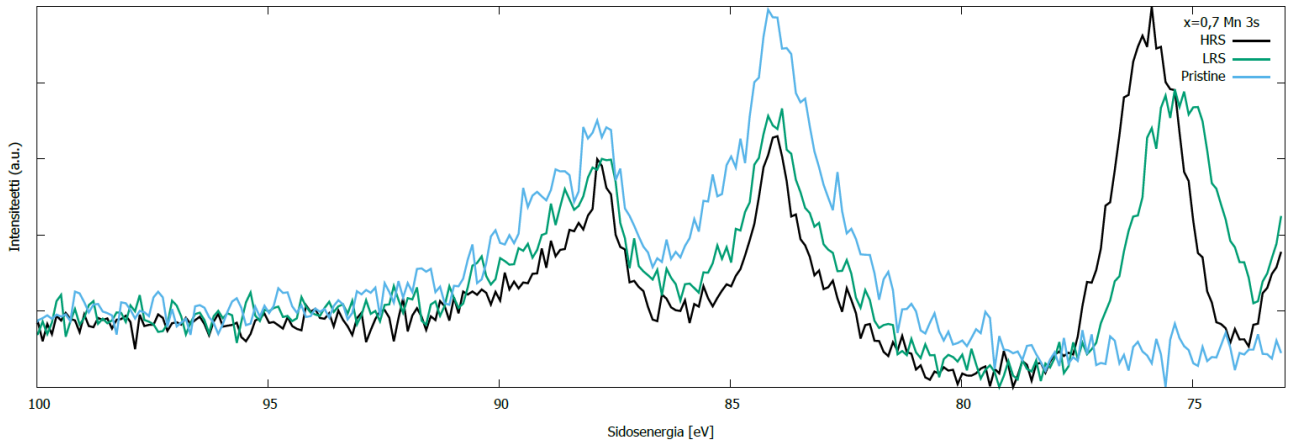
Mittasin näytteistä mangaanin Mn 3s- ja Mn 2p-spektrit. Mangaanin Mn 3s-spektri näkyy kohdassa 83 eV ja Mn 2p-spektri alueella 639–650 eV [10]. Mangaanin spektrit ovat hyvin hankalia

tulkittavia, koska ne koostuvat hyvin monesta komponentista. Mangaanin spektrien monimutkainen muoto johtuu elektroniaukkojen ja elektronien välisestä vuorovaikutuksesta. Mangaanin valenssitila on sekoitus  $Mn^{3+}$  ja  $Mn^{4+}$  ioneja [22,30,32–34].

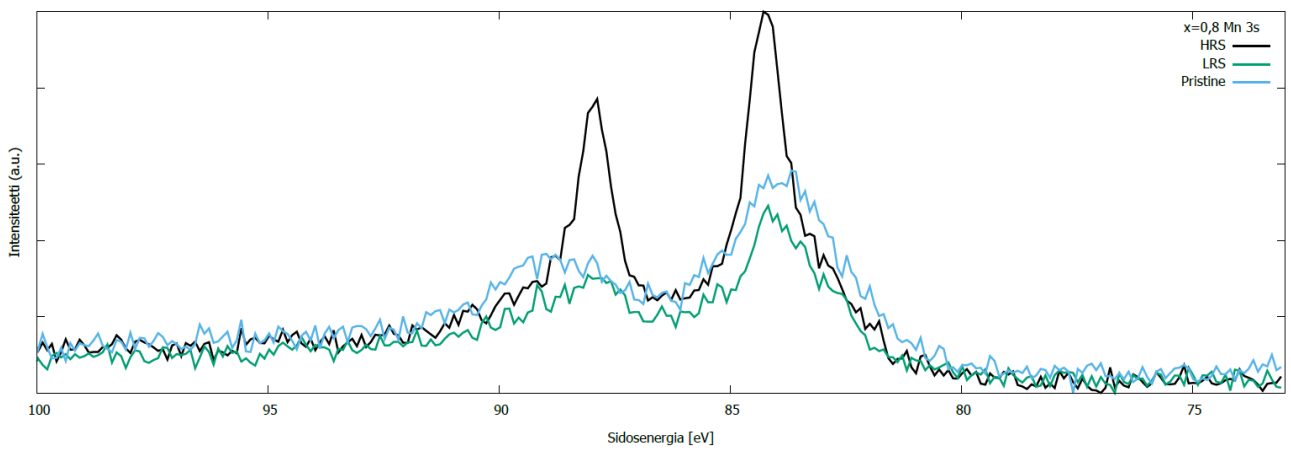
Mn 3s-spektri ei ole vain yksittäinen piikki, kuten muut s-kuorilta mitattavat spektrit. Mn 3s-spektrin jakautuminen kahteen osaan johtuu 3s-kuoren elektroniaukon ja 3d-kuoren elektronien vaihtovuorovaikutuksesta [22,32]. Vaihtovuorovaikutuksen lisäksi jakautumiseen vaikuttaa varauksen siirtyminen [32]. Jakautumisen suuruudesta on mahdollista arvioida mangaanin valenssitilaa. Valenssin kasvaessa  $Mn^{4+}$ -ionien määrä kasvaa ja samalla Mn 3s-spektrin jakautuminen pienenee [32]. Mn 3s-spektrin matalammalla 83 eV kohdalla olevaa komponenttia voidaan kutsua korkean spinin (HS) komponentiksi ja korkeammalla 88 eV kohdalla olevaa komponenttia matalan spinin (LS) komponentiksi. Nämä viittaavat yhdensuuntaisiin ja vastakkaissuuntaisiin spinkytöntöihin 3s aukon ja 3d alakuoren välillä [30].

Kullan voimakkaat Au 4f-spektrin komponentit Au  $4f_{5/2}$  ja Au  $4f_{7/2}$  näkyvät kohdissa 88 eV ja 84 eV [10], jotka osuvat mangaanin Mn 3s-spektrin päälle. Tämä häiritse osassa mittauksista. Eri näytteistä mittaamani mangaanin Mn 3s-spektrit on esitetty kuvissa 29–31. Näytteiden  $x = 0,8$  ja  $x = 0,9$  korkean resistanssin tilan mittauksissani havaitaan selkeä kullan Au 4f-spektri. Näytteen  $x = 0,7$  matalan ja korkean resistanssin mittauksissani havaitaan alumiinin Al 2p-spektri noin 76 eV kohdalla. Kaikki spektrit ovat melko kohinaisia pienen spottikoon takia.

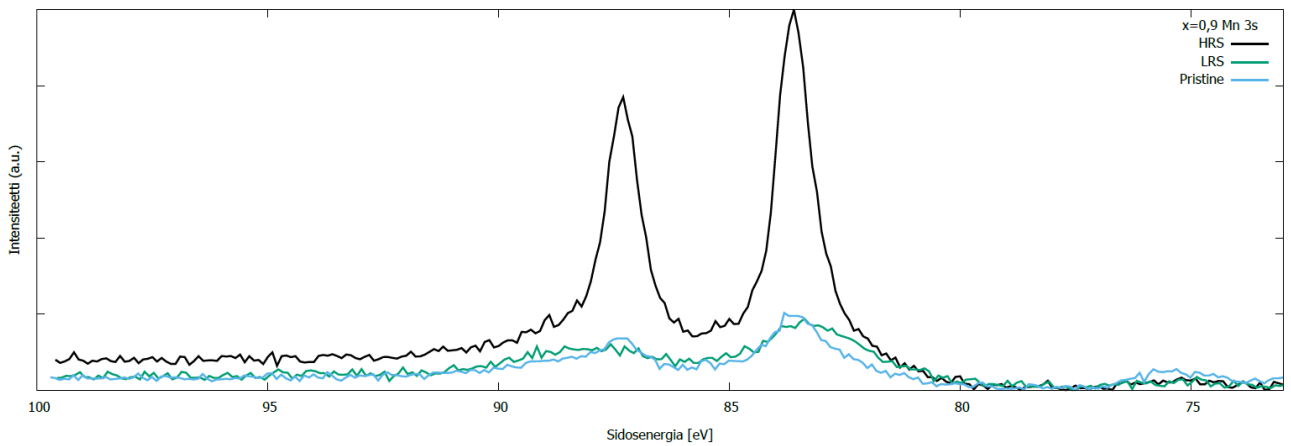
Tein Mn 3s-spektreihin yksinkertaiset sovitukset, joiden avulla pystyin laskemaan piikkien välisen energiaeron. Sovitus on esitetty kuvassa 32. Piikkien paikat ja niiden väliset energiaerot on esitetty taulukossa 3. Piikkien väliset energiaerot ovat suurimmat käsittelemättömistä memristoreista tekemissäni mittauksissa näytteillä  $x = 0,7$  ja  $x = 0,8$ . Tämä viittaisi siihen, että mangaanin valenssin arvo olisi pienin käsittelemättömissä memristoreissa [32]. Ca-konsentraation kasvattaminen näyttäisi kasvattavan piikkien energiaeroa, mutta erot ovat hyvin pieniä. Näytteen  $x = 0,9$  tulokset ovat hieman epävarmat heikon mangaanin spektrin takia.



Kuva 29. Näytteestä  $x = 0,7$  mitattu Mn 3s-spektri. Kuva: Christopher Haalisto

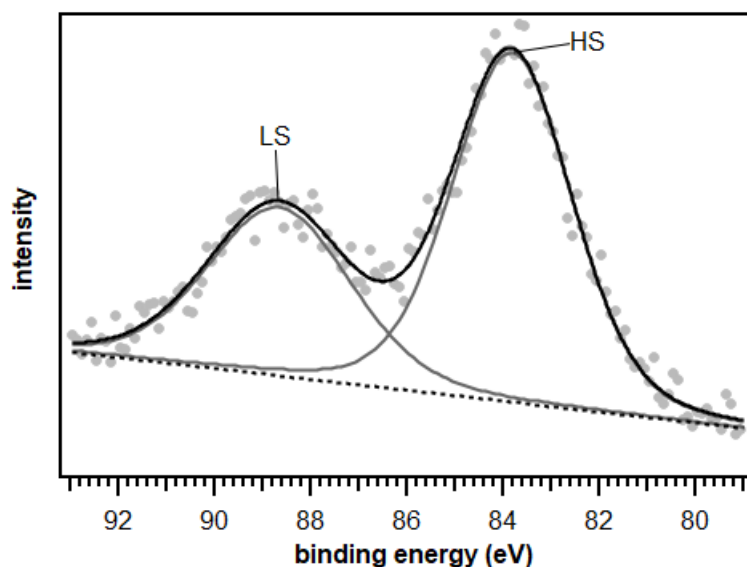


Kuva 30. Näytteestä  $x = 0,8$  mitattu Mn 3s-spektri. Kuva: Christopher Haalisto



Kuva 31. Näytteestä  $x = 0,7$  mitattu Mn 3s-spektri. Kuva: Christopher Haalisto

**x = 0,8 Pristine**



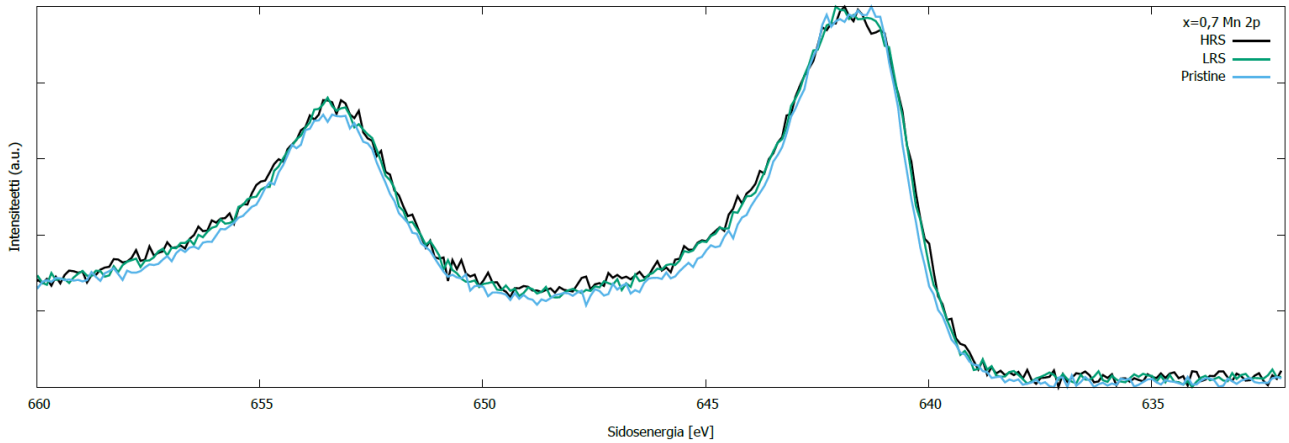
Kuva 32. Mangaanin Mn 3s-spektriin tehty sovitus, jonka avulla saatu piikkien paikat ja laskettu piikkien välinen energiaero. Esimerkkinä näytteen  $x = 0,8$  käsittelemätön memristori. Kuva: Christopher Haalisto

Taulukko 3. Mangaanin Mn 3s-spektrin piikkien paikat ja niiden välinen energiaero.

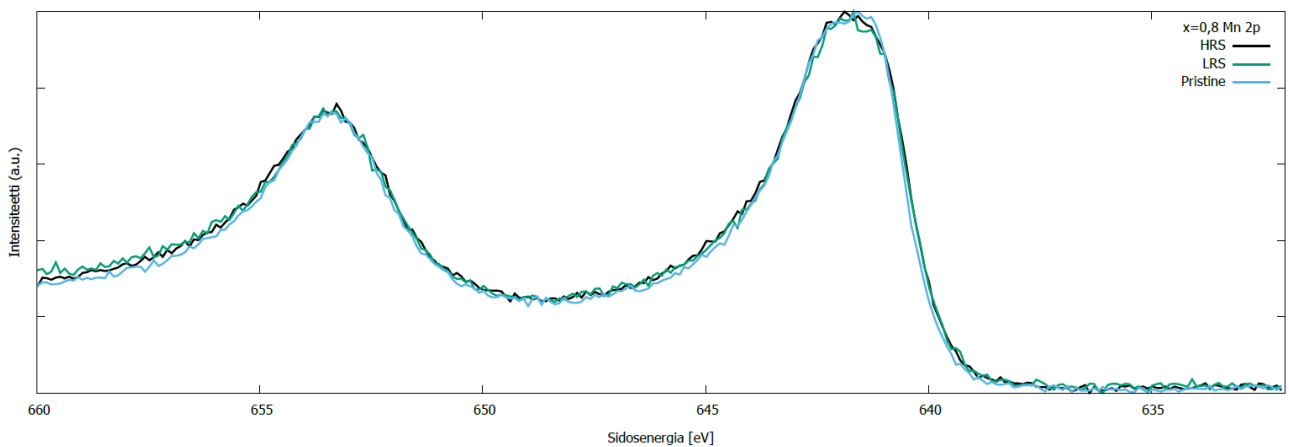
$x$	Memristorin tila	LS [eV]	HS [eV]	$dE_{3s}$ [eV]
$x = 0,7$	Korkea resistanssi	87,954	83,904	4,05
$x = 0,7$	Matala resistanssi	88,024	83,87	4,154
$x = 0,7$	Käsittelemätön	88,115	83,92	4,195
$x = 0,8$	Korkea resistanssi	88,131	84,065	4,066
$x = 0,8$	Matala resistanssi	88,004	83,713	4,291
$x = 0,8$	Käsittelemätön	88,682	83,833	4,849
$x = 0,9$	Korkea resistanssi	87,807	83,925	3,882
$x = 0,9$	Matala resistanssi	88,526	83,724	4,802
$x = 0,9$	Käsittelemätön	87,866	83,821	4,045

Myöskään Mn 2p-spektrin piikit Mn  $2p_{3/2}$  ja Mn  $2p_{1/2}$  eivät ole yksittäisiä piikkejä, vaan piikit muodostuvat useista komponenteista [34]. Tämä tekee myös Mn 2p-spektrien tulkinnasta erittäin haastavaa. Mn 2p-spektrin  $2p_{3/2}$  ja  $2p_{1/2}$  piikkien jakautuminen useaan komponenttiin johtuu 2p-kuoren elektroniaukon ja 3d-elektronien välisestä vuorovaikutuksesta [34]. Mangaanin Mn 2p-spektrin  $2p_{1/2}$ -komponentti on korkeammalla sidosenergialla kohdassa 653,4 eV ja  $2p_{3/2}$ -komponentti matalammalla sidosenergialla kohdassa 641,8 eV.

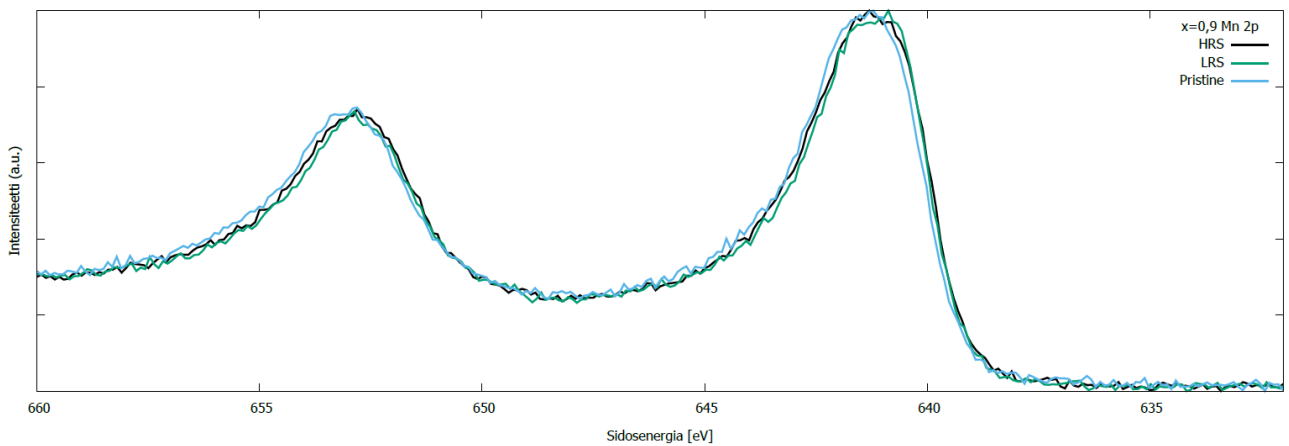
Kaikki mitaamani Mn 2p-spektrit olivat hyvin samankaltaisia keskenään. Selkeitä eroja ei näkynyt eri memristorin tilojen tai näytteiden Ca-konsentraatioiden välillä. Mittaamani Mn 2p-spektrit on esitetty kuvissa 33–35.



Kuva 33. Näytteestä  $x = 0,7$  mittaamani Mn 2p-spektrit. Kuva: Christopher Haalisto



Kuva 34. Näytteestä  $x = 0,8$  mittaamani Mn 2p-spektrit. Kuva: Christopher Haalisto



Kuva 35. Näytteestä  $x = 0,8$  mittaamani Mn 2p-spektrit. Kuva: Christopher Haalisto

## 5.2 Syvyysprofiilimittaukset

Toisilla näytteillä tein syvyysprofiilit näytteen eri memristorien alumiinitynyjen läpi. Alumiinitynyistä yritettiin havaita selkeää alumiinioksidikerrosta, jonka odotettiin muodostuvan memristorien tilojen vaikutuksesta. Tutkittavana kohteena oli myös GCMO ( $\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ), josta

oletettiin löytyvän happivakansseja. Happivakanssit voivat muodostua, kun happi siirtyi GCMO:sta alumiiniin memristorien tilojen vaikutuksesta [35,36].

Näytteen  $x = 0,7$  mittaukset eivät jostain syystä onnistuneet odotetusti. Alumiinin spektri ei hävinnyt pitkästä sputrausajasta huolimatta. Tästä syystä en ole ottanut näytteen  $x = 0,7$  dataa mukaan analyysiin.

Näytteen  $x = 0,9$  matalan resistanssin tilan memristorista tekemässäni mittauksessa oli ilmeisesti XPS-laitteiston fokus huonosti. Mittaus alkoi normaalisti odotusten mukaisesti, mutta mittauksen edetessä kaikki spektrit heikkenivät. Aloitin mittauksen uudelleen ja jatkoin sitä normaalisti. Aikaisemman mittauksen sputraus oli kuitenkin jo tuhonnut osan alumiinityynyistä, eikä sputrausajan nollakohta ole siksi tarkka.

Näytteen  $x = 0,8$  matalan resistanssin tilan memristorista tekemässäni mittauksessa käytin eri sputrausaikaa, kuin muissa mittauksissa. Matalan resistanssin tilassa olevasta memristorista tehdyssä mittauksessa käytin 10 s sputrausaikaa, kun muilla näytteillä sputrausaika oli 20 s.

### 5.2.1 Alkuainepitoisuudet

XPS-laitteistolla oli mahdollista laskea atomipitoisuudet suoraan XPS-kartoituksesta. Tämän ominaisuuden avulla oli mahdollista tehdä kuvaaja, jossa näkyy atomikonsentraatiot sputrausajan funktiona. Kuvaajista näkyy hyvin syvyysprofiilin eteneminen alumiinityynyn läpi GCMO:hon. Eri näytteiden eri memristorien tiloista tekemäni atomipitoisuuksien kuvaajat on esitetty kuvassa 36.

Mittausten aluksi havaitaan vain happea ja alumiinia. Happi näkyy, koska alumiini hapettuu erittäin nopeasti ilman vaikutuksesta [37]. Rajapinnalla alumiinin määrä laskee nopeasti. Vastaavasti rajapinnalla kalsium, mangaani ja gadolinium tulevat näkyviin. Myös hapen suhteellinen määrä kasvaa rajapinnalla. Lopussa alumiinia ei enää näy. Atomikonsentraatioista havaitaan, että GCMO tulee näkyviin noin 100 s sputrauksen jälkeen molempien näytteiden käsittelemättömistä ja korkean resistanssin memristoreista tekemissäni mittauksissa.

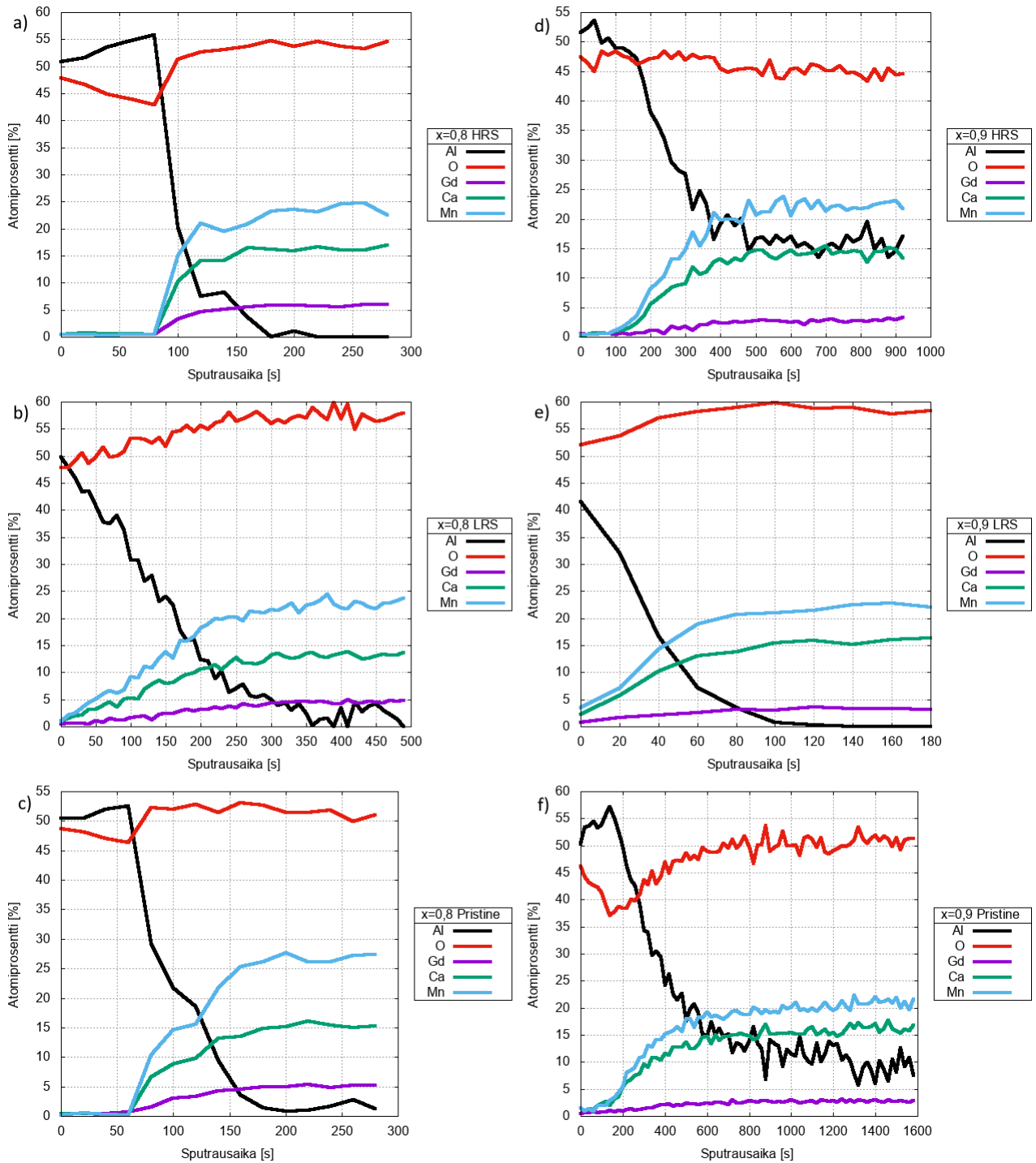
Kaikissa mittauksissa alumiinin atomikonsentraatio alkaa noin 50 % ja nousee aluksi vähän, kunnes saavutetaan rajapinta. Vastaavasti hapen pitoisuus laskee aluksi ja lähtee nousuun rajapinnan kohdalla. Tämä johtuu todennäköisesti alumiinityynyn pinnassa olevasta alumiinioksidista. Hapen määrä vähenee, kun sputrataan alumiinioksidin läpi metalliseen alumiiniin, joka ei ole niin voimakkaasti hapettunut. Atomikonsentraatioiden perusteella ei havaita selkeää alumiinioksidikerrosta alumiinityynyssä.

Alkuainepitoisuuksien kuvaajissa on paljon eroja. Kuvasta 36 a) ja c) havaitaan näytteen  $x = 0,8$  korkean resistanssin ja käsittelemättömällä memristorilla nopea alumiinipitoisuuden pieneneminen alle 100 s sputrauksen jälkeen. Muissa mittauksissa ei havaita vastaavaa nopeaa muutosta alumiinipitoisuudessa. Nopea muutos viittaa selkeään terävään rajapintaan alumiinityynyn ja GCMO:n välillä.

Näytteen  $x = 0,9$  korkean resistanssin tilassa olevasta ja käsittelemättömästä memristorista tekemissäni mittauksista (kuva 36 d) ja e)) havaitaan, että alumiinia on syvällä GCMO:ssa. Tämä viittaisi siihen, että hapen lisäksi myös alumiini voi diffuntoitua alumiinin ja GCMO:n kontaktissa. Tätä ei kuitenkaan havaita muilla näytteillä. Käsittelemättömän memristorin mittauksessa tulos on odottamaton, koska edes hapen ei oleteta juurikaan siirtyvän kontaktin välillä.

Näytteen  $x = 0,8$  matalan resistanssin tilan memristorista mittaamieni spektrien kohinaisempi muoto johtuu lyhyemmästä sputrausajasta. Muissa mittauksissa käytin 20 s sputrausaikaa, mutta näytteen  $x = 0,8$  matalan resistanssin memristorilla sputrausaika on 10 s. Tämä saattaa vaikuttaa myös esimerkiksi alumiinin spektrin muotoon, koska alumiinilla on enemmän aikaa hapettumiseen.

Kuvaajista on mahdollista määrittää GCMO:n atomikonsentraatiot ja verrata niitä molekyylikaavasta laskettaviin teoreettisiin atomikonsentraatioihin. Eri näytteiden teoreettiset ja kokeellisesti mittaamani atomikonsentraatiot eri  $\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  Ca-konsentraatioille on esitetty taulukossa 4. Taulukon arvoista nähdään, että kokeellisesti määritetyt arvot vastaavat melko hyvin teoreettisia arvoja. Tuloksissa on kuitenkin pieniä eroja eri memristorin tilojen välillä. Eri tilojen välillä ei pitäisi olla eroja, koska näyte on kuitenkin täysin sama. Mittasin XPS-kartoituksen vain kahdella pyyhkäisyllä, mikä aiheuttaa epätarkkuutta tuloksiin. Osassa mittauksista havaittu alumiini aiheuttaa myös virhettä erityisesti hapen atomipitoisuuksiin. Tuloksista nähdään selkeä ero eri Ca-konsentraatioiden välillä.



Kuva 36. Syvyysprofiilimittauksissa mitattamieni näytteiden atomikonsentraatiot sputrausajan funktiona. Näytteen  $x = 0,8$  memristori, joka on a) korkean resistanssin tilassa b) matalan resistanssin tilassa c) käsittelemätön. Näytteen  $x = 0,9$  memristori, joka on d) korkean resistanssin tilassa e) matalan resistanssin tilassa f) käsittelemätön. Kuvat: Christopher Haalisto



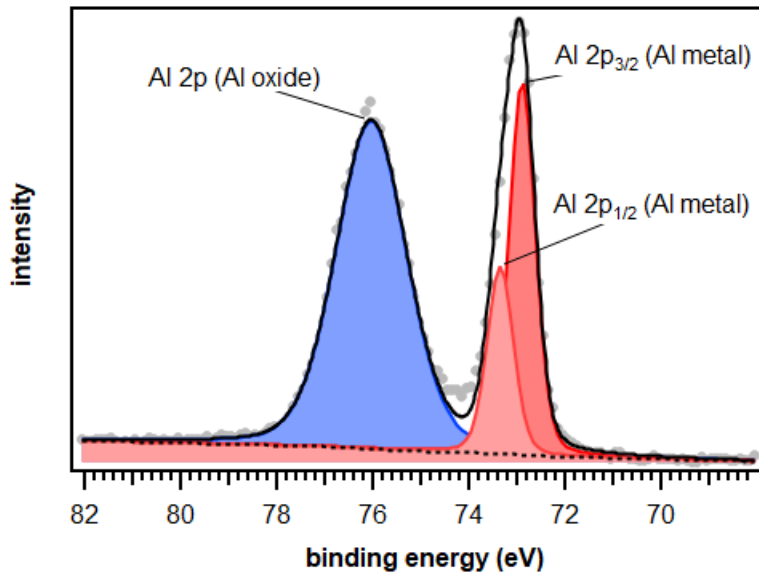
Taulukko 4. Teoreettisesti ja kokeellisesti määrittämäni GCMO:n atomikonsentraatiot näytteille  $x = 0,8$  ja  $x = 0,9$ .

	x=0,8				x=0,9			
	Teoreettinen	HRS	LRS	Pristine	Teoreettinen	HRS	LRS	Pristine
Gd [%]	4,0	5,8	4,8	5,2	2,0	3,0	3,3	2,7
Ca [%]	16,0	16,4	13,7	15,4	18,0	14,4	15,8	15,9
O [%]	60,0	54,0	57,9	51,0	60,0	44,6	58,4	50,9
Mn [%]	20,0	23,7	23,6	26,7	20,0	22,5	22,5	20,9
Al [%]	0,0	0,0	0,0	1,6	0,0	15,4	0,0	9,6
Ilman alumiinia								
Gd [%]	4,0	5,8	4,8	5,3	2,0	3,5	3,3	3,0
Ca [%]	16,0	16,4	13,7	15,7	18,0	17,1	15,8	17,6
O [%]	60,0	54,0	57,9	51,9	60,0	52,7	58,4	56,3
Mn [%]	20,0	23,7	23,6	27,2	20,0	26,6	22,5	23,1

### 5.2.2 Alumiinin spektri

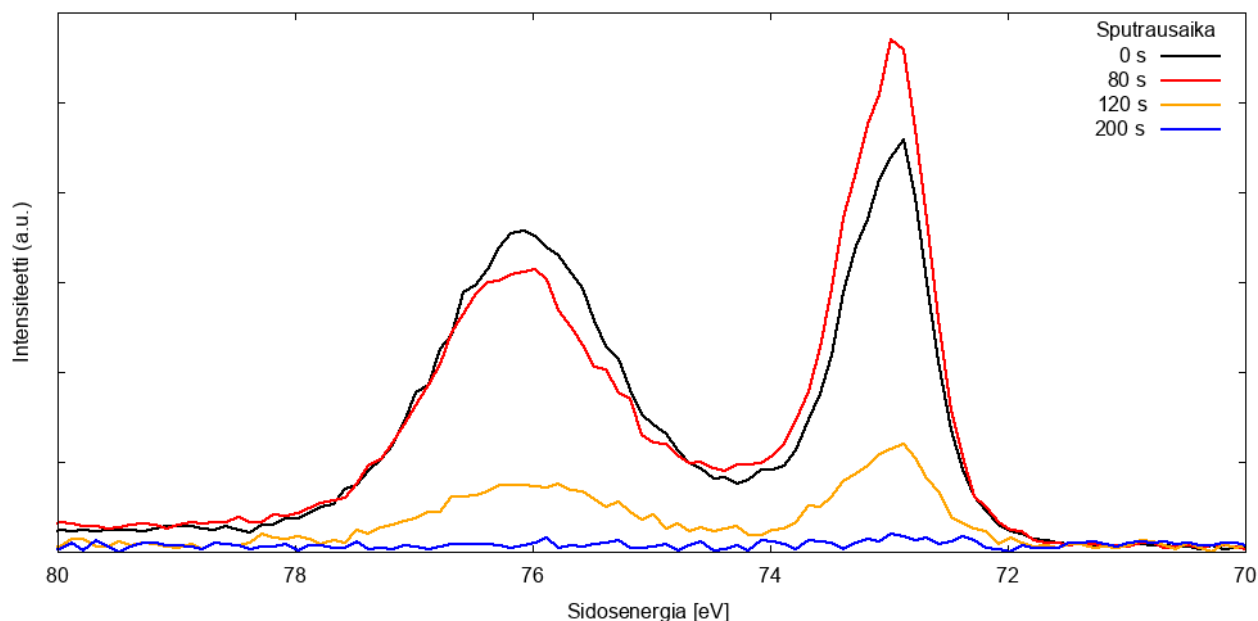
Mittasin alumiinin Al 2p-spektrin alumiinityynyistä mahdollisesti havaittavan alumiinioksidikerroksen löytämiseksi. Alumiinin Al 2p-spekti on kohdassa 73 eV [10]. Alumiinin Al 2p-spektrissä on yleisesti kaksi selkeää komponenttia, jotka viittaavat alumiinioksidiin ja metalliseen alumiiniin [37]. Näitä komponentteja vertailemalla on mahdollista selvittää, jos alumiinista löytyy selkeä alumiinioksidikerros. Alumiinin Al 2p-spektrin komponentit on havainnollistettu kuvassa 37.

$x = 0,9$  HRS Al 2p



Kuva 37. Näytteen  $x = 0,9$  korkean resistanssin memristorista mittaamani alumiinin Al 2p-spektri, johon merkitty spektrin komponentit. Kuva: Christopher Haalisto

Syvyysprofiilin alussa alumiinin oksidipiikki oli erittäin voimakas, koska alumiini oksidoituu ilman vaikutuksesta erittäin helposti. Sputrauksen jälkeen pinta jää reagoivaksi ja voi adsorboida hapen, muodostaen jälleen alumiinioksidikerroksen [37]. Havaitsin tämän myös mittaustuloksista. Metallinen alumiinin piikki tulee paremmin esiin syvyysprofiilin edetessä, mutta alumiinioksidin piikki ei katoa mittausten aikana. Alumiinioksidikomponentti saattaa johtua myös siitä, että alumiini on ottanut GCMO:sta happea. Molemmat alumiinin komponentit heikkenevät syvyysprofiilin edetessä. Alumiinin Al 2p-spektrin kehitys näytteen  $x = 0,8$  korkean resistanssin memristorista mitattuna on esitetty kuvassa 38.

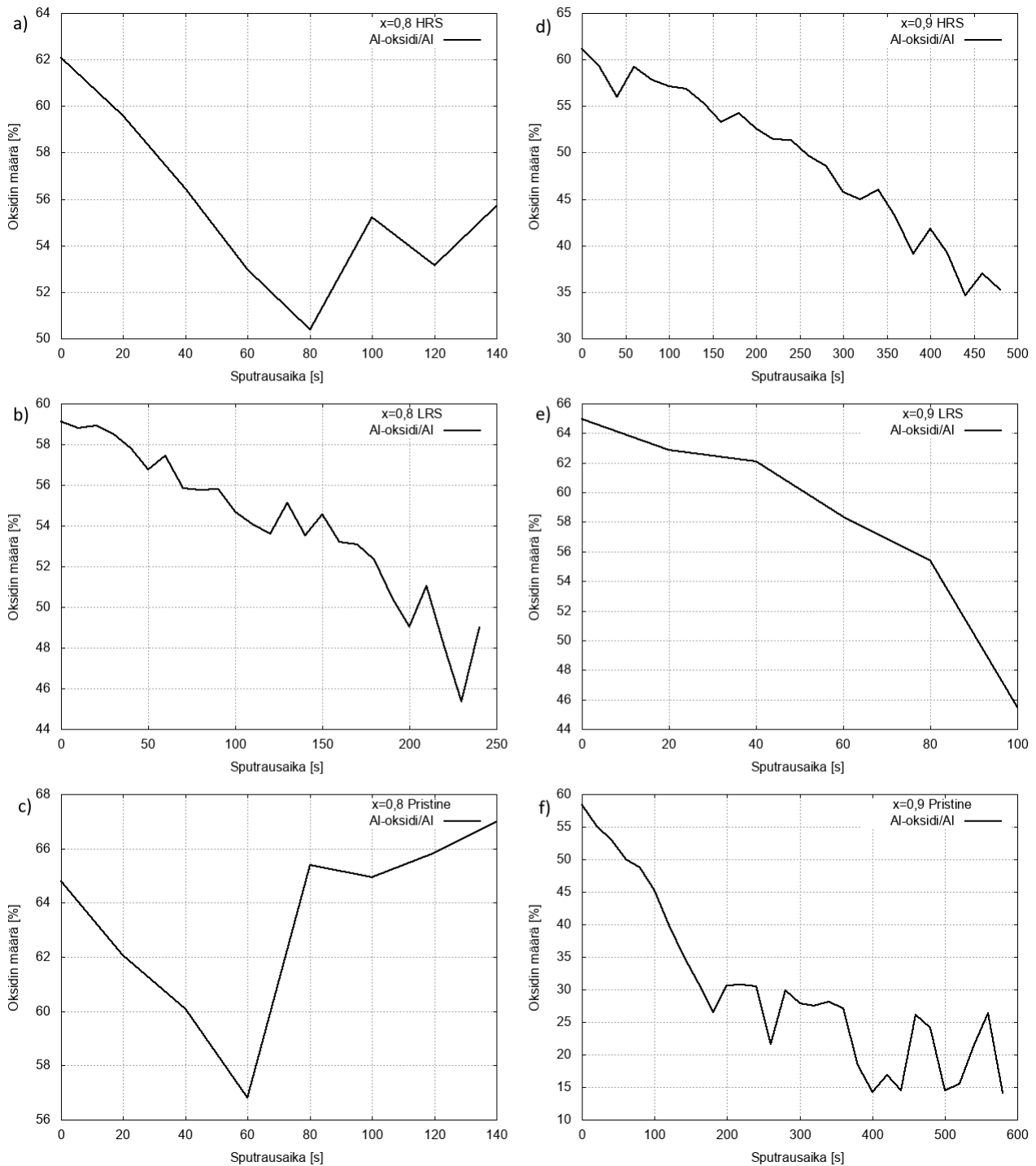


Kuva 38. Alumiinin Al 2p-spektrin kehitys syvyysprofiilimittauksen aikana näytteen  $x = 0,8$  korkean resistanssin memristorista mitattuna. Kuva: Christopher Haalisto

Vertasin alumiinin oksidi- ja metallikomponenttien intensiteettejä keskenään löytääkseni jotain viitteitä alumiinityynyyn muodostuneesta alumiinioksidikerroksesta. Alumiinin komponenttien intensiteetit oli mahdollista määrittää tarpeeksi voimakkaista alumiinin spektreistä. Alumiinioksidikomponentin intensiteetin suhde koko alumiinin intensiteettiin sputrausajan funktiona eri näytteille ja eri tiloissa oleville memristoreille on esitetty kuvassa 39. Kuvista nähdään, että kaikissa mittauksissa alumiinioksidin määrä on aluksi noin 60 %, josta se laskee. Mittauksien lopussa alumiinioksidin suhteellinen määrä eroaa näytteiden välillä.

Kuvista 39 a) ja c) nähdään, että näytteen  $x = 0,8$  korkean resistanssin tilassa olevalla ja käsittelemättömällä memristorilla havaitaan alumiinioksidin määrässä selkeä nousu. Näillä näytteillä havaittiin myös alkuainepitoisuuksia vertailtaessa selkein alumiinityynyn ja GCMO:n rajapinta. Mikäli alumiinioksidin määrän kuvaajaa verrataan alkuainepitoisuuksien kuvaan, kuva 36, niin havaitaan, että nousu tapahtuu kohdassa, jossa saavutetaan alumiinityynyn ja GCMO:n rajapinta. Muilla näytteillä ei havaita alumiinioksidin suhteessa nousua.

Kuvasta 39 b) ja e) havaitaan, että matalan resistanssin tiloissa olevista memristoreista mittaamani alumiinin oksidisuhteet ovat hyvin samankaltaiset muodoltaan. Sputrausajat ovat erilaiset, mutta tämä johtuu todennäköisesti siitä, että näytteen  $x = 0,8$  matalan resistanssin tilan sputrausajan nollakohta ei ole tarkka.



Kuva 39. Alumiinin Al 2p-spektristä määritetty alumiinioksidikomponentin intensiteetin suhde koko alumiinin spektriin. Näytteen  $x = 0,8$  a) korkean resistanssin tilassa oleva, b) matalan resistanssin tilassa oleva ja c) käsittelemätön memristori. Näytteen  $x = 0,9$  d) korkean resistanssin tilassa oleva, e) matalan resistanssin tilassa oleva ja f) käsittelemätön memristori. Kuvat: Christopher Haalisto

Alumiinioksidisuhteista ei havaita selkeää alumiinioksidikerrosta, jota mittauksissa etsittiin. Alumiinin Al 2p-spektrissä ei havaittu kertaakaan pelkkää metallista alumiinia, vaan alumiinioksidi oli aina mukana. Oksidikerroksen havaitsemisesta tekee hankalaa se, että alumiini reagoi sputratun hapen kanssa ja muodostaa alumiinioksidin uudelleen [37]. Osa alumiinin oksidista

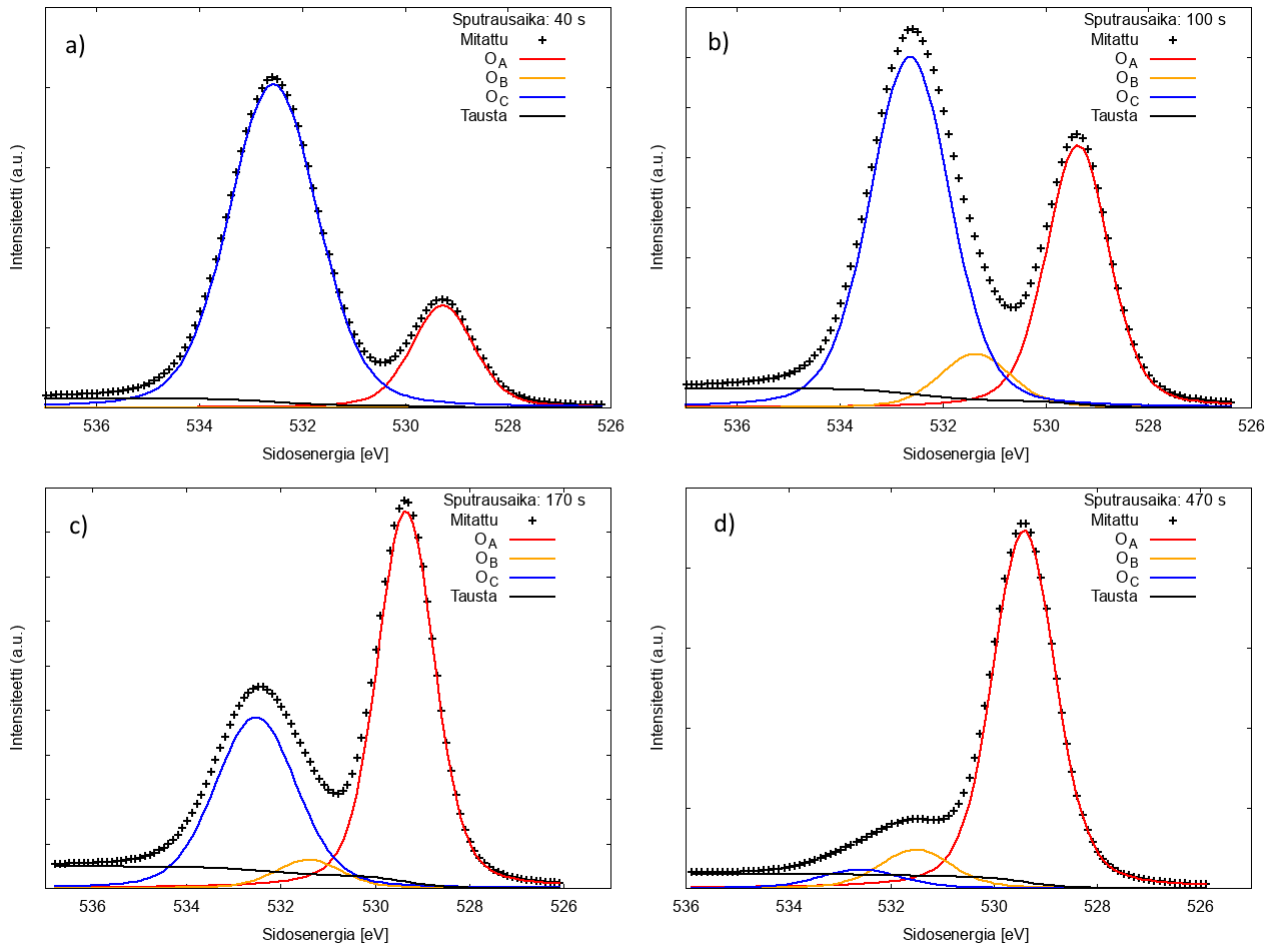
saattaa olla peräisin GCMO:sta, mutta tämän tunnistaminen on hankalaa. On myös mahdollista, että alumiinioksidi on päässyt muodostumaan jo alumiinityynyjen valmistuksen aikana.

Näytteeseen muodostuvan alumiinioksidikerroksen paksuus saattaa olla liian pieni, että se olisi havaittavissa käytetyillä sputrausparametreilla. Vastaavilla näytteillä, joissa on käytetty titaania alumiinin tilalla on havaittu alle 10 nm titaanioksidikerros [36]. Eri materiaaleilla muodostuva kerroksen paksuus saattaa olla eri, mutta alle 10 nm kerrosta ei voida havaita käytetyillä sputrausparametreilla. Pienempienergisellä sputrauksella tai lyhyemmällä yksittäisen sputrauksen kestolla olisi voitu havaita alumiinioksidikerros paremmin. Havainnointia olisi silti häirinnyt alumiinin nopea oksidoituminen.

Näytteen  $x = 0,9$  korkean resistanssin ja käsittelemättömän memristorin mittauksistani havaitaan alumiinia samaan aikaan GCMO-spektrin kanssa vielä hyvin pitkän sputrausajan jälkeen. Tämä on havaittavissa XPS-kartoituksista tehdyissä atomikonsentraatioiden kuvaajissa, kuva 36 d) ja f), ja mittaamissani Al 2p-spektreissä. Al 2p-spektreissä havaitaan vain alumiinin metallinen komponentti näiden mittausten lopussa. Nämä mittaukset viittaavat siihen, että alumiini olisi diffuntoitunut GCMO:hon. Tätä ei kuitenkaan havaita kaikissa mittauksissa.

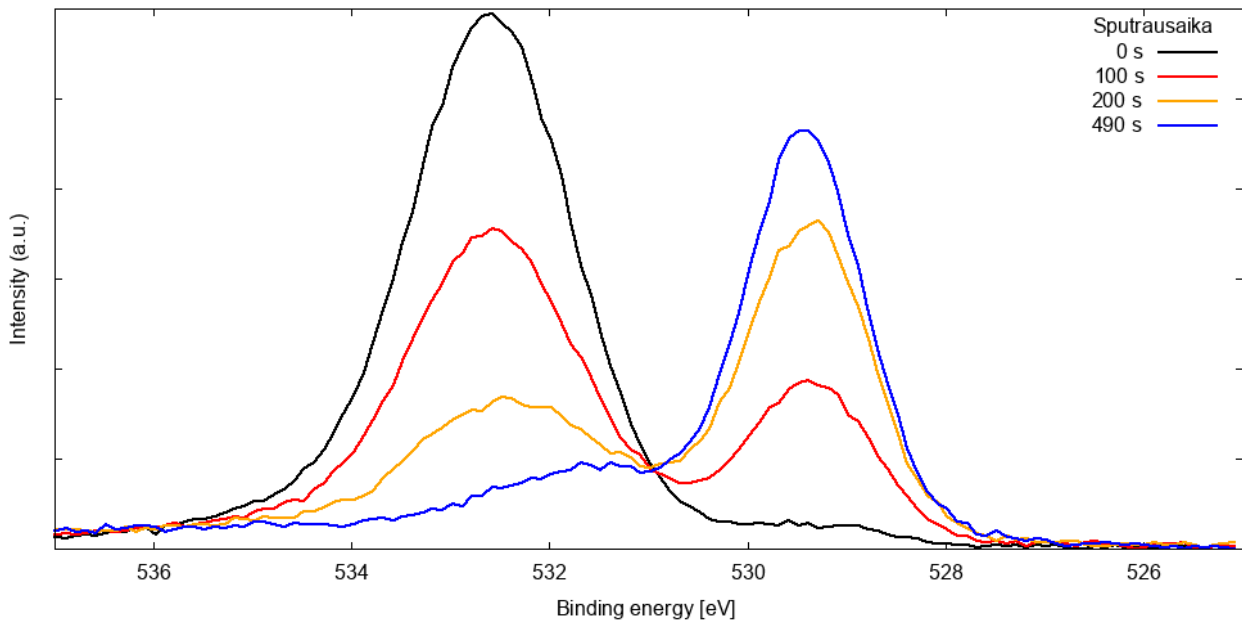
### 5.2.3 Hapen spektri

Hapen O 1s-spektriä oli myös mahdollista käyttää alumiinioksidikerroksen tutkimuksessa. Lisäksi hapen spektristä voidaan tutkia GCMO:n happea. Hapen O 1s-spektri koostui nyt kolmesta selkeästä komponentista, jotka sijaitsivat 528–536 eV alueella. Korkeimmalla sidosenergialla (532,6 eV) oleva osa  $O_C$  muodostuu alumiinioksidin hapen ja GCMO:n pinnan vaikutuksesta [29,37]. Keskimäinen 531,4 eV sidosenergialla oleva osa  $O_B$  muodostuu pitkälti GCMO:n pinnan hapen ja kiderakenteen virheiden tilojen vaikutuksesta [21,34]. Matalimmalla sidosenergialla (529,4 eV) oleva osa  $O_A$  muodostuu GCMO:n hilahapen vaikutuksesta [21,29]. Komponenttien intensiteettien muutosta syvyysprofiilin eri vaiheissa on havainnollistettu kuvassa 40. Kuvan spektri on mitattu näytteen  $x = 0,8$  matalan resistanssin tilassa olevalta memristorilta.



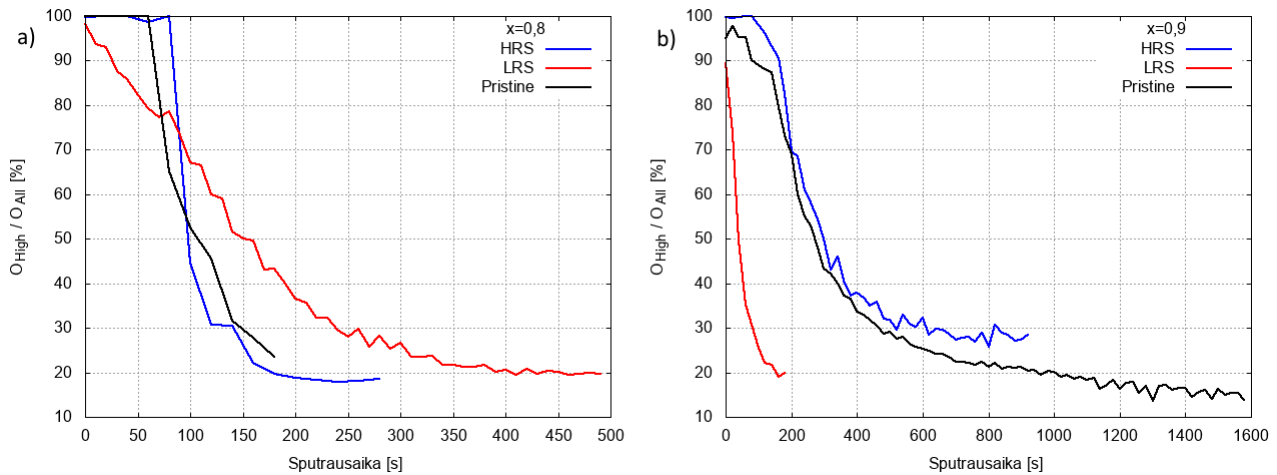
Kuva 40. Näytteen  $x = 0,8$  matalan resistanssin tilan memristorista mittaamani hapen O 1s-spektriin, johon on sovitettu spektrin eri komponentit. Kuvat ovat syvyysprofiilin eri vaiheista: a) 40 s, b) 100 s, c) 170 s ja d) 470 s sputrauksen jälkeen. Kuva: Christopher Haalisto

Hapen alumiinioksidiin viittaava piikki  $O_C$  oli syvyysprofiilimittausten alussa ainut näkyvä komponentti. Mittausten aikana alumiinioksidin piikki  $O_C$  heikkeni ja GCMO:n hilahapteen viittaava piikki  $O_A$  voimistui. Syvyysprofiilin edetessä myös GCMO:n pintahapen komponentit  $O_C$  ja  $O_B$  tulivat näkyviin. Mittaamani hapen O 1s-spektrin kehitys näytteen  $x = 0,8$  matalan resistanssin tilan memristorilta mitattuna on esitetty yhtenä kuvana kuvassa 41.



Kuva 41. Hapen O 1s-spektrin kehitys syvyysprofiilimittausten aikana. Spektri on mitattu näytteen  $x = 0,8$  matalan resistanssin memristorilta. Kuva: Christopher Haalisto

Määritin hapen O 1s-spektrissä näkyvien korkeammalla sidosenergialla olevien piikkien  $O_B$  ja  $O_C$  intensiteetin suhteessa koko hapen O 1s-spektrin intensiteettiin  $O_{All}$ . Korkeammalla sidosenergialla olevat komponentit viittaavat joko alumiinioksidiin tai GCMO:n pintahapteen [29,37]. Korkeammalla sidosenergialla olevat komponentit voivat viitata myös GCMO:n happivakansseihin tai  $Mn^{4+}$ -O -sidoksiin [21]. Mangaanin  $Mn^{4+}$ -valenssin määrän pitäisi kasvaa Ca-konsentraation mukana [13]. Eli Ca-konsentraation kasvattaminen ja memristorin kytkentä HRS- tai LRS-tilaan pitäisi muuttaa korkean sidosenergian komponenttien suhdetta koko O 1s-spektriin. Korkeammalla sidosenergialla olevien komponenttien ( $O_{High}$ ) suhde koko O 1s-spektriin ( $O_{All}$ ) sputrausajan funktiona on esitetty näytteillä  $x = 0,8$  ja  $x = 0,9$  kuvassa 42.



Kuva 42. Hapen O 1s spektrin  $O_B$  ja  $O_C$  komponenttien suhde koko O 1s spektriin näytteiden a)  $x = 0,8$  ja b)  $x = 0,9$  eri tiloissa oleville memristoreille. Korkean sidosenergian komponentti  $O_{High} = O_C + O_B$ . Kuva: Christopher Haalisto

Kuvasta 42 havaitaan käsittelemättömillä ja korkean resistanssin tilassa olevilla memristoreilla selkeä alumiinikerros molemmilla näytteillä. Näytteen  $x = 0,9$  käsittelemättömän tilan memristorilla alumiinin raja ei ole niin selkeä. Alumiini tunnustetaan siitä, että korkean sidosenergian komponenttien ( $O_{High}$ ) suhteellinen määrä on erittäin lähellä 100 %. Noin 100 s sputrauksen jälkeen hapen korkeaenergistien komponenttien suhteellinen määrä lähtee laskuun käsittelemättömillä ja korkean resistanssin tilassa olevilla memristoreilla. Tässä kohdassa alkaa alumiinin ja GCMO:n rajapinta. Kuvassa 36 havaittiin GCMO:n alkavan tässä kohdassa. Näytteellä  $x = 0,8$  rajapinta on selkeästi terävämpi, koska muutos on nopeampi.

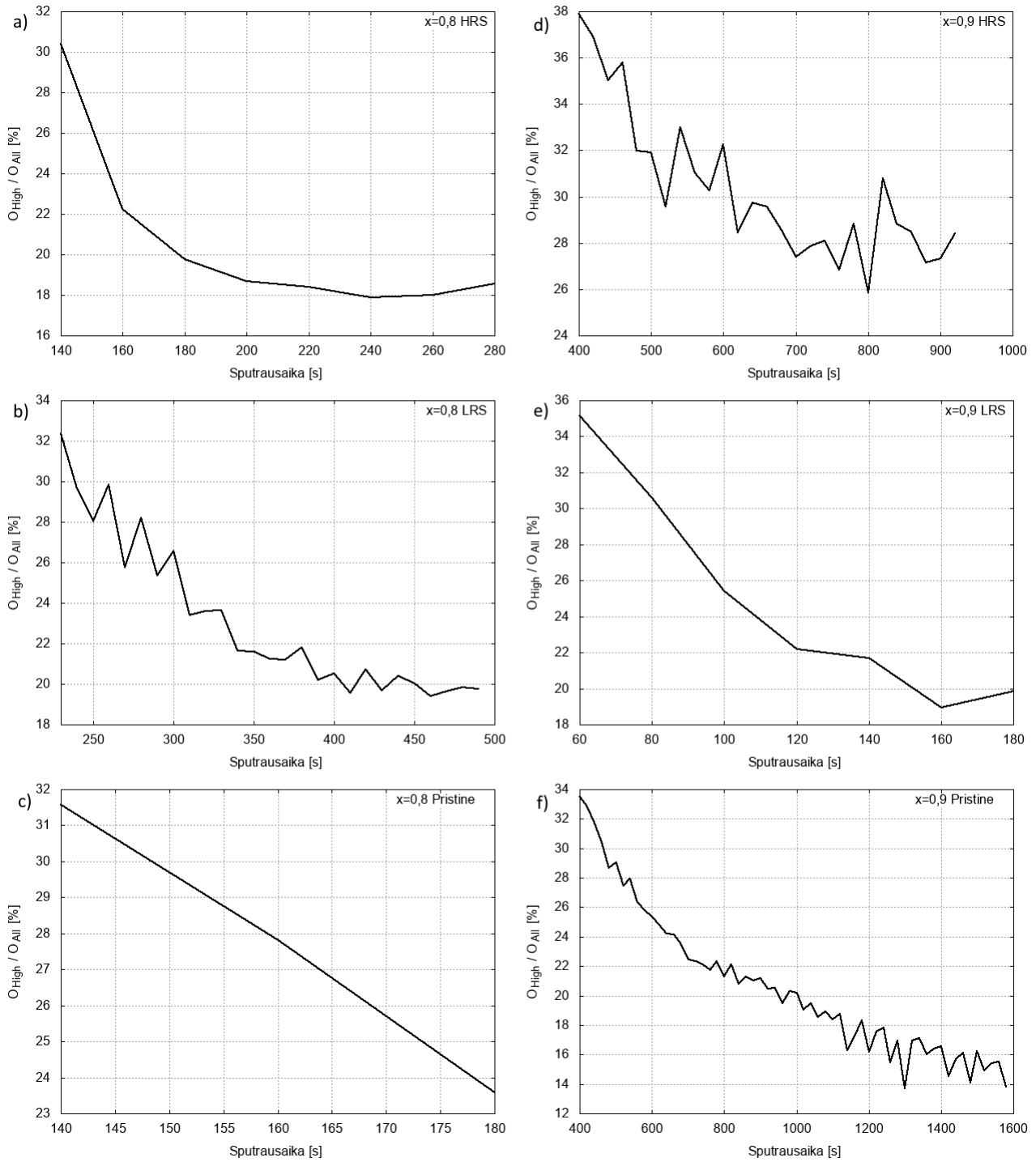
Alkuainepitoisuuksista (kuva 36) ja alumiinioksidin kuvaajista (kuva 39) oli mahdollista määrittää kohta, jossa alumiinia ei enää ollut. Hapen  $O_{High} / O_{All}$  -suhdetta tarkkailemalla tämän pisteen jälkeen, on mahdollista tutkia hapen spektrin kehitystä GCMO:ssa.  $O_{High} / O_{All}$  -suhteet alumiinin ja GCMO:n rajapinnan jälkeen on esitetty kuvassa 43.

Kuvasta 43 havaitaan, että  $O_{High} / O_{All}$  -suhde on kaikilla näytteillä yli 30 % GCMO:n pinnassa, josta se laskee kaikissa tapauksissa. Tästä voidaan päätellä, että GCMO:ssa tapahtuu muutosta joko pinnan tai kiderakenteiden virheiden hapen tiloissa. Ensimmäisillä näytteillä arvot olivat GCMO:n pinnassa alle 30 % (taulukko 2). Näytteen  $x = 0,8$  korkean resistanssin tilassa olevasta memristorista tekemässäni mittauksessa  $O_{High} / O_{All}$  -suhteen arvo saturoituu arvoon 18 %. Saman näytteen matalan resistanssin tilassa olevasta memristorista tekemässäni mittauksessa  $O_{High} / O_{All}$  -suhteen arvo saturoituu arvoon 20 %. Näytteen  $x = 0,9$  korkean resistanssin tilan memristorista mittaamani  $O_{High} / O_{All}$  -suhteen arvo saturoituu arvoon 28 %. Näytteen  $x = 0,9$  matalan resistanssin tilan memristorista mittaamani  $O_{High} / O_{All}$  -suhteen arvo saturoituu arvoon 20 %. Näytteen  $x = 0,9$

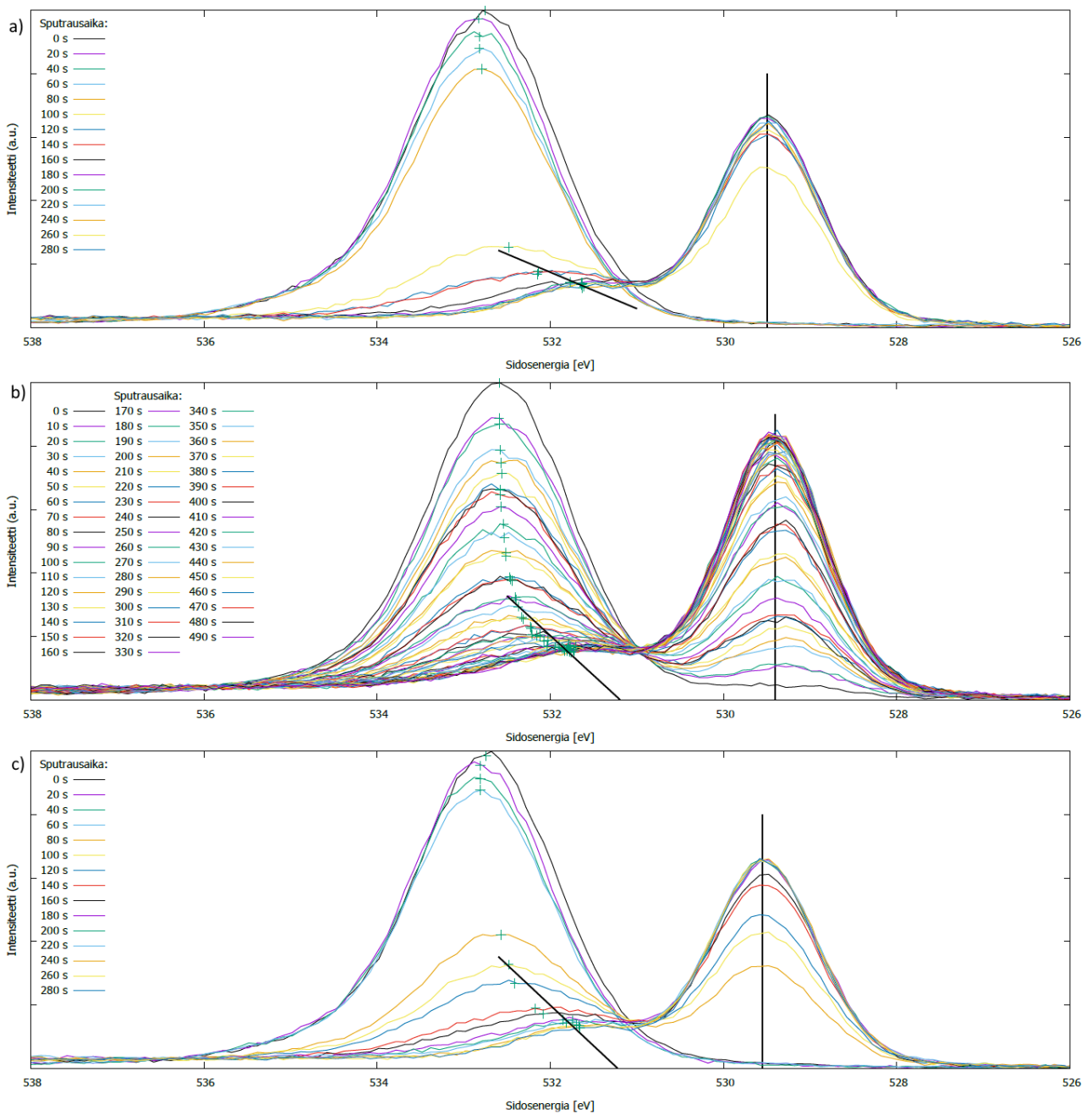


käsitlemättömästä memristorista mittaamani  $O_{High} / O_{All}$  -suhteen arvo laskee tasaisesti koko sputrauksen ajan. Näytteen  $x = 0,8$  käsitlemättömästä memristorista tekemissäni mittauksissa  $O_{High} / O_{All}$  -suhde on yhä muuttumassa nopeasti, eikä lopullista arvoa voida määrittää.

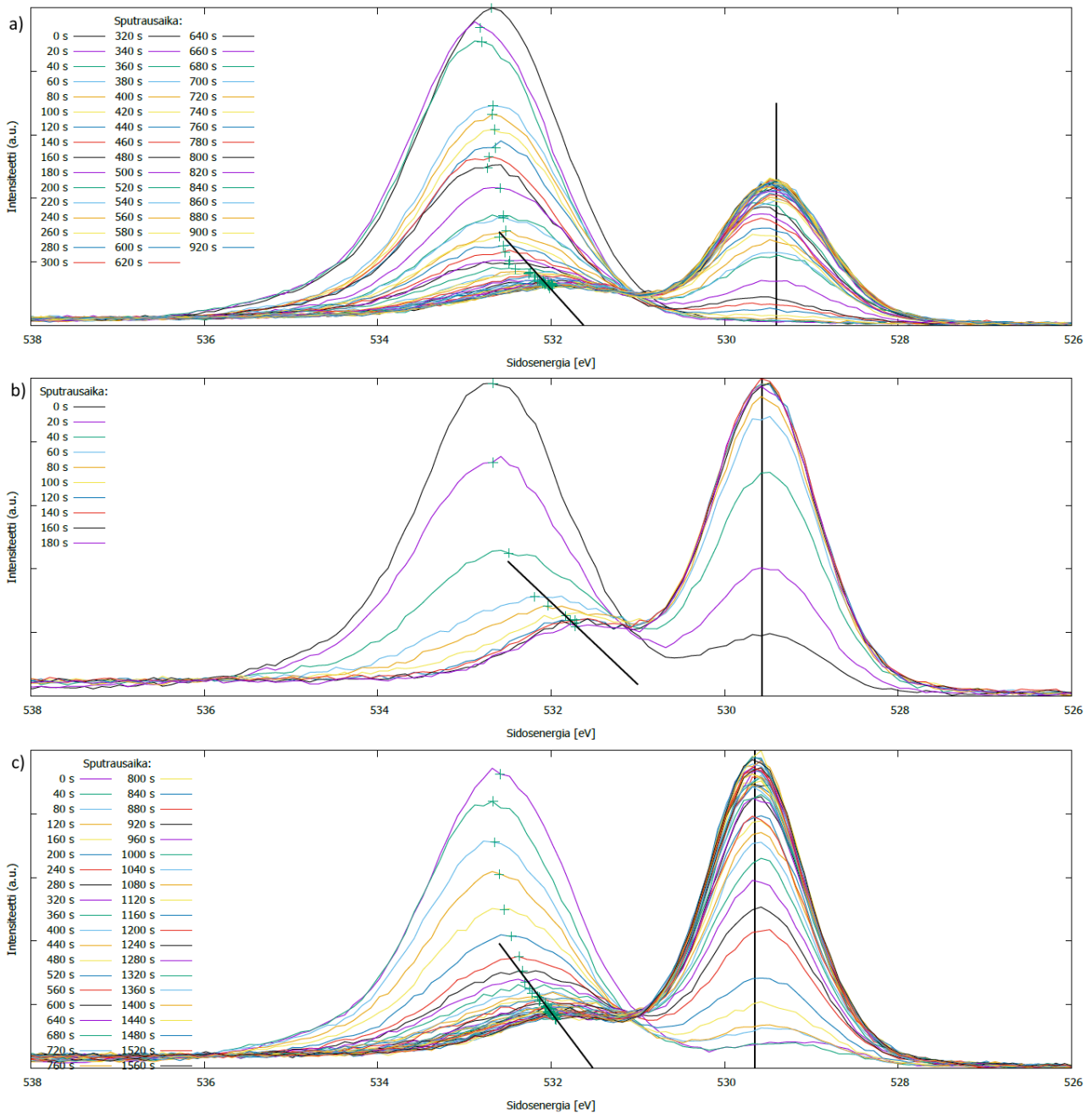
Alumiinioksidin komponentti näytti muuttuvan GCMO:n pintahapen komponentiksi syvyysprofiilin edetessä. Määritin alumiinioksidin ja GCMO:n pintahapen piikkien huippujen kohdat ja sovitin suoran, joka kulki huippuja pitkin. Sovitettujen suorien avulla oli mahdollista tutkia alumiinin ja GCMO:n rajapinnan terävyyttä. Korkeammalla kulmakertoimen arvolla GCMO:n ja alumiinin rajapinta on terävämpi. Hapen O 1s-spektreihin sovittamani suorat on esitetty kuvassa 44 näytteelle  $x = 0,8$  ja kuvassa 45 näytteelle  $x = 0,9$ . Suorien kulmakertoimet ovat suurimmat käsitlemättömistä memristoreista mittaamillani spektreillä. Käsitlemättömällä memristorilla ei oleteta rajapinnalla tapahtuneen mitään ja tulos on siksi järkevä. Näytteellä  $x = 0,8$  korkean resistanssin memristorin hapen spektristä määritetty kulmakerroin on matalin. Poikkeavasti näytteen  $x = 0,9$  matalan resistanssin memristorin hapen spektristä määritetty kulmakerroin on matalin. GCMO:n hilahapen komponentin paikka vaihtelee myös hieman mittausten välillä. Hilahapen komponentti on korkeimmalla sidosenergialla käsitlemättömältä memristorilta tekemissäni mittauksissa.



Kuva 43. Hapen O 1s spektrin korkean sidosenergian komponenttien  $O_{High}$  suhde koko O 1s spektriin. Näytteen  $x = 0,8$  a) korkean resistanssin tilassa oleva, b) matalan resistanssin tilassa oleva ja c) käsittelemätön memristori. Näytteen  $x = 0,9$  d) korkean resistanssin tilassa oleva, e) matalan resistanssin tilassa oleva ja f) käsittelemätön memristori. Korkean sidosenergian komponentti  $O_{High} = O_C + O_B$ . Kuva: Christopher Haalisto



Kuva 44. Näytteen  $x = 0,8$  hapen O 1s-spektrit eri tiloissa olevilta memristoreilta mitattuna: a) korkean resistanssin tila, b) matalan resistanssin tila, c) käsittelemätön memristori. Kuviin on sovitettu suorat, jotka kulkevat GCMO:n pintahapen ja GCMO:n hilahapen piikien huippuja pitkin. Kuva: Christopher Haalisto



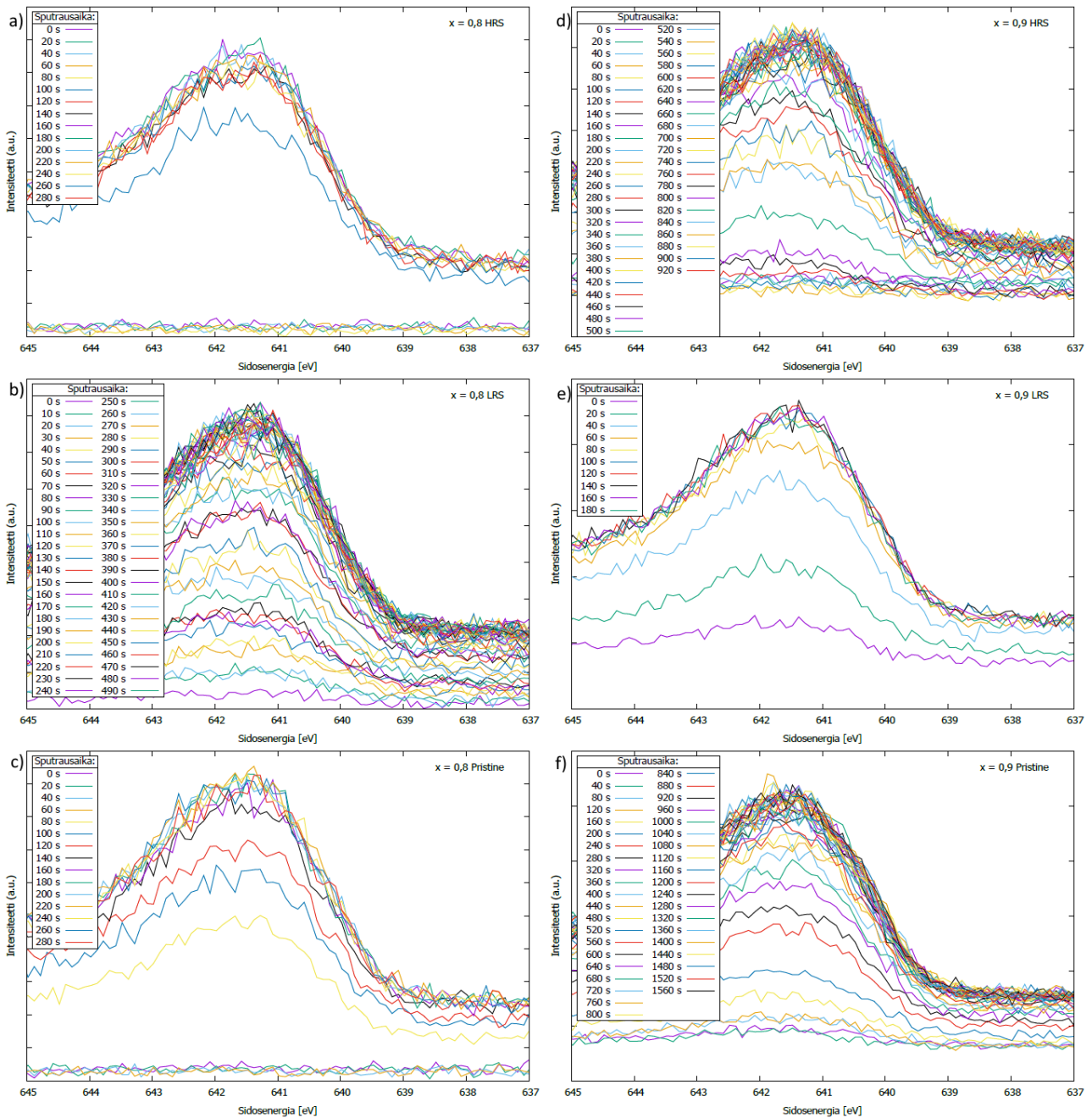
Kuva 45. Näytteen  $x = 0,9$  hapen O 1s-spektrit eri tiloissa olevilta memristoreilta mitattuna: a) korkean resistanssin tila, b) matalan resistanssin tila, c) käsittelemätön memristori. Kuviin on sovitettu suorat, jotka kulkevat GCMO:n pintahapen ja GCMO:n hilahapen piikien huippuja pitkin. Kuva: Christopher Haalisto

#### 5.2.4 Kalsiumin ja mangaanin spektrit

Mittasin mangaanin Mn 2p ja kalsiumin Ca 2p -spektrit avuksi alumiiniintyyntyn ja GCMO:n rajapinnan määrittämiseen. Rajapinnalla mangaanin ja kalsiumin spektrit tulevat näkyviin. Mittausten tavoitteena oli tutkia alumiiniintyyntynä olevaa alumiinioksidikerrosta, joten kalsiumin tai mangaanin spektrit eivät olleet niin kiinnostavia ja ne on mitattu vain yhdellä pyyhkäisyllä. Mittausaika ei myöskään saanut olla liian pitkä, jotta alumiini ei ehtisi hapettua. Mangaanin spektri

on lisäksi erittäin monimutkainen ja sen tutkiminen on haastavaa [20]. Spektrit ovat hyvin kohinaisia epätarkkojen mittausten takia.

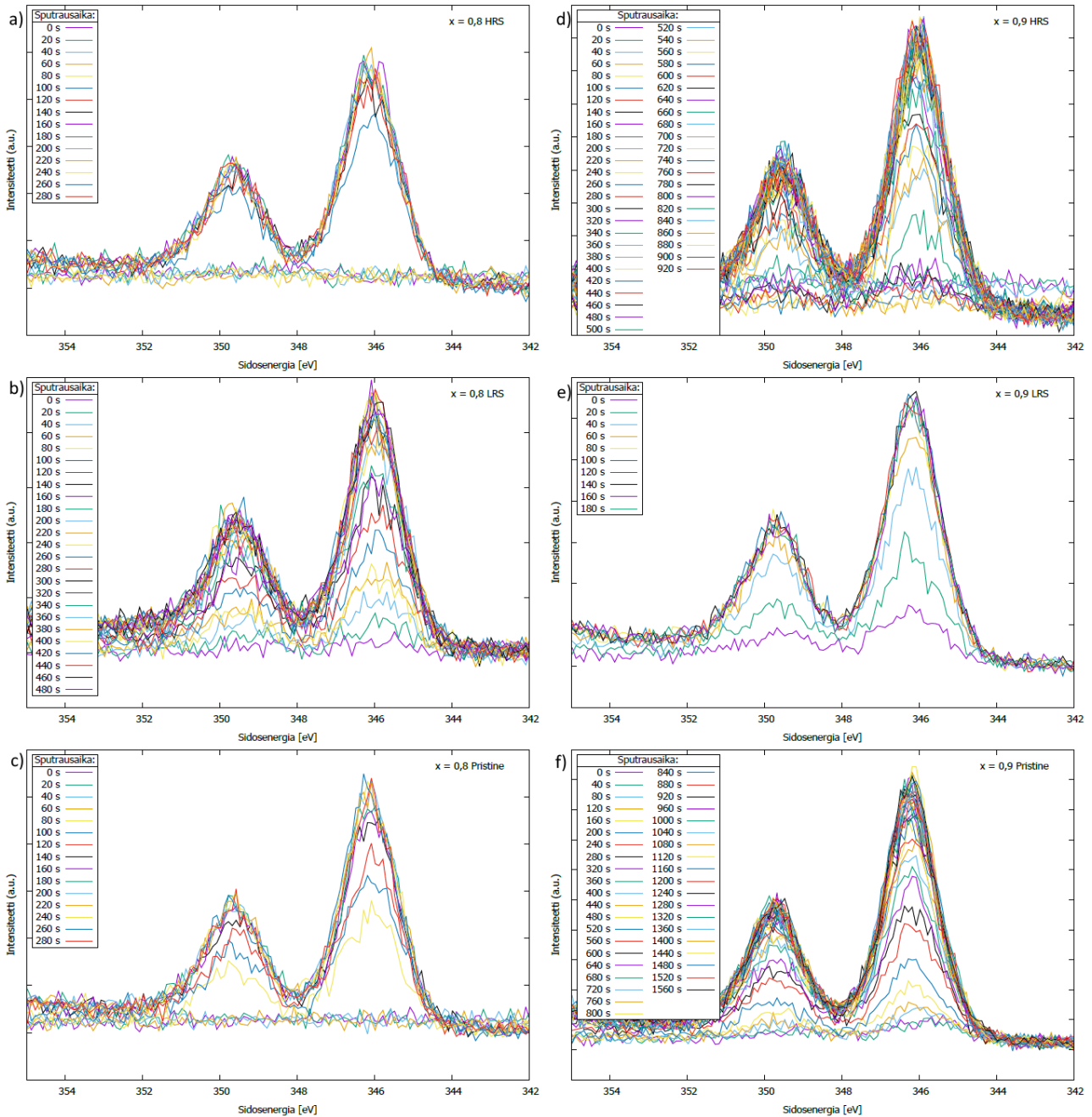
Mangaanin Mn 2p-spektri silpoutuu kahdeksi komponentiksi Mn 2p<sub>1/2</sub> ja Mn 2p<sub>3/2</sub> spin-rata kytkennän vuoksi [3]. Komponentti 2p<sub>1/2</sub> on korkeammalla sidosenergialla kohdassa 653,3 eV ja komponentti 2p<sub>3/2</sub> matalammalla energialla kohdassa 641,5 eV. Kuvassa 46 on esitetty mangaanin Mn 2p<sub>3/2</sub>-spektrin kehitys syvyysprofiilimittausten aikana molempien näytteiden eri tiloissa olevilta memristoreilta mitattuna. Kuvasta nähdään, että näytteen  $x = 0,8$  korkean resistanssin ja käsittelemättömästä memristorista mittaamissani spektreissä spektri alkaa näkyä melko voimakkaana 100 s sputraamisen jälkeen. Tämä viittaa siihen, että alumiinin ja GCMO:n rajapinta on ollut selkeä. Spektreissä on hyvin vähän muuten eroa eri näytteiden tai tilojen välillä. Spektrien tutkimusta hankaloittaa huono tarkkuus.



Kuva 46. Mittaamani mangaanin Mn 2p<sub>3/2</sub>-spektrit näytteen x = 0,8 a) korkean resistanssin tilan, b) matalan resistanssin tilan, c) käsittelemättömästä ja näytteen x = 0,9 d) korkean resistanssin tilan, e) matalan resistanssin tilan, f) käsittelemättömästä memristorista mitattuna. Kuva: Christopher Haalisto

Myös kalsiumin Ca 2p-spektri on silpotunut kahdeksi komponentiksi: Ca 2p<sub>1/2</sub> ja Ca 2p<sub>3/2</sub> spin-rata kytkennän vuoksi [3]. Ca 2p-spektrin komponentti 2p<sub>1/2</sub> on korkeammalla sidosenergialla kohdassa 349,5 eV ja 2p<sub>3/2</sub>-komponentti matalammalla sidosenergialla kohdassa 346 eV. Kuvassa 47 on esitetty kalsiumin Ca 2p-spektrit molemmista näytteistä eri memristorien tiloista mitattuna. Kuvissa havaitaan Mn 2p-spektrin tavoin spektrin voimistuminen syvyysprofiilin edetessä. Kalsiumin spektri tulee näkyviin samanaikaisesti mangaanin spektrin kanssa. Pelkästä kalsiumin

spektristä ei näe eroa eri konsentraatioiden välillä. Kalsiumin spektrit ovat hyvin samankaltaiset eri näytteiden ja memristorien tilojen välillä.



Kuva 47. Mittaamani mangaanin Ca 2p-spektrit näytteen x = 0,8 a) korkean resistanssin tilan, b) matalan resistanssin tilan, c) käsittelemättömästä ja näytteen x = 0,9 d) korkean resistanssin tilan, e) matalan resistanssin tilan, f) käsittelemättömästä memristorista mitattuna. Kuva: Christopher Haalisto

## 6 Yhteenveto

Tavoitteenani oli määrittää GCMO-memristorien ( $\text{Gd}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ) eri resistiivisten tilojen vaikutusta GCMO:n kemiallisiin tiloihin. Kemiallisten tilojen määrittämiseksi tein XPS:n avulla. Tutkin myös Ca-konsentraation vaikutusta GCMO:n tiloihin. Tein mittaukset kahdella eri tavalla: ensimmäiset mittaukset tein memristorin elektrodien välistä, toiset mittaukset tein syvyysprofiilimittauksena memristorin alumiinielektrodin läpi. Syvyysprofiilimittaukset tein argon-ionisputteroinnilla. Tutkimuksessani havaitsin memristorin resistanssin tilan vaikuttavan ainakin hapen ja mangaanin kemiallisiin tiloihin. Lisäksi syvyysprofiilimittauksissa tutkin alumiinin tilojen muutosta syvyysprofiloinnin aikana.

Määritin mittaamistani hapen O 1s-spektreistä korkeammalla sidosenergialla olevien komponenttien intensiteettien suhteet koko O 1s-spektrin intensiteettiin. Korkeammalla sidosenergialla olevat komponentit syntyvät  $\text{Mn}^{4+}$ -O-sidoksien ja happivakanssien vaikutuksesta [21]. Elektrodien välistä tehdyissä mittauksissa havaitsin korkeammalla sidosenergialla olevien komponenttien suhteellisen intensiteetin kasvavan korkeammalla Ca-konsentraatiolla. Ainoana poikkeuksena oli korkean resistanssin tilasta tehdyt mittaukset. Korkeammalla sidosenergialla olevien komponenttien suhteellinen intensiteetti oli myös suurempi korkean resistanssin tilassa olevalla memristorilla verrattuna matalan resistanssin tilassa olevaan memristoriin. Sain hyvin samankaltaisia tuloksia myös mittauksissa, jotka tein alumiinielektrodin läpi. Näytteellä, jonka Ca-konsentraatio oli 0,8, mittaamani korkeammalla sidosenergialla olevien komponenttien suhteellinen intensiteetti oli poikkeuksellisesti pienempi korkean resistanssin tilassa olevalla memristorilla verrattuna matalan resistanssin tilassa olevaan memristoriin. Muuten tulokset olivat hyvin samankaltaisia.

Mangaanin Mn 3s-spektri on multipllettisilpoutumisen takia dupletti. Piikkien välinen energiaero kertoo mangaanin valenssin tilasta. Jakautuminen on suurempi pienemmällä valenssilla [32]. Mittasin mangaanin Mn 3s-spektrit vain mittauksissa, jotka tein memristorien elektrodien välistä. Määritin piikkien välisen energiaeron eri Ca-konsentraatioille ja eri memristorien resistiivisille tiloille. Kullaan Au 4f-spektri osuu mangaanin Mn 3s-spektrin päälle, mikä sotki mittaustuloksia. Vaikuttaa kuitenkin siltä, että suuremmilla Ca-konsentraatioilla Mn 3s-piikkien väli pienenee. Korkean resistanssin tiloissa olevilla memristoreilla piikkien väli on pienempi verrattuna matalan resistanssin tiloissa oleviin memristoreihin. Mittasin mangaanin Mn 2p-spektrit kaikista näytteistä. Mn 2p-spektreissä ei näy eroja eri Ca-konsentraatioiden tai



memristorien tilojen välillä. Syvyysprofiilimittauksissa tekemäni mangaanin Mn 2p-spektrin mittaukset olivat lisäksi erittäin kohinaisia.

Syvyysprofiilimittauksissa tarkoituksena oli määrittää näkykö alumiiniektrodissa selkeä alumiinioksidikerros, joka olisi muodostunut memristorien resistiivisten tilojen vaikutuksesta. Tuloksissani en kuitenkaan havainnut tätä. Yritin verrata alumiinin oksidikomponentin suhdetta metalliseen alumiiniin, mutta en havainnut selkeää nousua oksidin suhteessa. On mahdollista, että alumiinioksidikerros oli liian ohut, enkä siksi havainnut sitä. Havaitsemista hankaloittaa myös se, että alumiini oksidoituu välittömästi sputteroinnin jälkeen. Mielenkiintoisena tuloksena havaitsin osassa mittauksista alumiinia vielä syvällä GCMO:ssa. Tämä viittaisi siihen, että alumiini mahdollisesti diffuntoituu GCMO:hon. Tätä ei kuitenkaan ilmennyt kaikilla näytteillä, vaan osassa mittauksista havaittiin selkeä rajapinta alumiinin ja GCMO:n välillä. Alumiinioksidikerros olisi voitu mahdollisesti havaita jollain muulla mittausmenetelmällä. Esimerkiksi lähteessä [36] on mitattu vastaavan laitteen titaanioksidikerroksen paksuutta läpäisyelektronimikroskoopilla.

Osa mittaustuloksistani oli erittäin kohinaisia. Suurempien spottikokojen ja pidempien mittausten avulla olisi vähennetty kohinaa. Kohina ei kuitenkaan vaikuttanut liiaksi mittaustuloksiin. Syvyysprofiilimittaukset olisi ehdottomasti kannattanut tehdä substraattiin asti, jolloin GCMO:sta olisi saatu parempi syvyysprofiili. Lisäksi syvyysprofiilimittauksissa olisi mahdollisesti kannattanut mitata mangaanin Mn 3s-spektri, jotta dupletin piikkien kohtien energiaero olisi voitu määrittää. Syvästä kraatterista mittaus tuottaa kuitenkin omat ongelmansa.

## Kirjallisuusviitteet

- [1] I. H. Inoue ja A. Sawa, *Mater. Today* **11**, 443 (2008).
- [2] P. Paturi, J. Tikkanen, ja H. Huhtinen, *J. Magn. Magn. Mater.* **432**, 164 (2017).
- [3] J. C. Vickerman ja I. S. Gilmore, *Surface Analysis-The Principal Techniques 2nd Edition* (2009).
- [4] A. Beiranvand, J. Tikkanen, H. Huhtinen, ja P. Paturi, *J. Alloys Compd.* **720**, 126 (2017).
- [5] A. Schulman, A. Beiranvand, V. Lähteenlahti, H. Huhtinen, ja P. Paturi, *J. Magn. Magn. Mater.* **498**, (2020).
- [6] A. Beiranvand, J. Tikkanen, H. Huhtinen, ja P. Paturi, *J. Magn. Magn. Mater.* **469**, 253 (2019).
- [7] A. Schulman, H. Palonen, V. Lähteenlahti, A. Beiranvand, H. Huhtinen, ja P. Paturi, *J. Phys. Condens. Matter* **33**, 035803 (2021).
- [8] A. Beiranvand, M. O. Liedke, C. Haalisto, V. Lähteenlahti, A. Schulman, S. Granroth, H. Palonen, M. Butterling, A. Wagner, H. Huhtinen, ja P. Paturi, *J. Phys. Condens. Matter* (2021).
- [9] J. F. Watts ja J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES* (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2003).
- [10] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, ja K. D. Bomben, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)* (1992).
- [11] J. Végh, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **151**, 159 (2006).
- [12] T. Scientific, *Nexsa Surface Analysis System* (2018).
- [13] A. Herpers, C. Lenser, C. Park, F. Offi, F. Borgatti, G. Panaccione, S. Menzel, R. Waser, ja R. Dittmann, *Adv. Mater.* **26**, 2730 (2014).
- [14] S. Hoffmann-Eifert ja R. Dittmann, *Interface effects on memristive devices*, Second Edition (Elsevier Ltd., 2019).
- [15] W. G. Kim ja S. W. Rhee, *Microelectron. Eng.* **87**, 98 (2010).
- [16] H.-U. Krebs, M. Weisheit, J. Faupel, E. Süske, T. Scharf, C. Fuhse, M. Störmer, K. Sturm, M. Seibt, H. Kijewski, D. Nelke, E. Panchenko, ja M. Buback, teoksessa *Adv. Solid State Phys.* (2003), ss. 505–518.
- [17] R. Chattopadhyay, *Advanced Thermally Assisted Surface Engineering Processes* (Kluwer Academic Publishers, 2004).
- [18] L. Edwards, P. Mack, ja D. J. Morgan, *Surf. Interface Anal.* **51**, 925 (2019).
- [19] M. J. Rozenberg, M. J. Sánchez, R. Weht, C. Acha, F. Gomez-Marlasca, ja P. Levy, *Phys.*

- Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **81**, 20 (2010).
- [20] Manganese, Thermofisher Scientific, <https://xpssimplified.com/elements/manganese.php> (Vierailtu 7.4.2021).
- [21] A. T. Kozakov, A. G. Kochur, V. G. Trotsenko, A. V. Nikolskii, M. El Marssi, B. P. Gorshunov, ja V. I. Torgashev, *J. Alloys Compd.* **740**, 132 (2018).
- [22] M. R. Catalano, G. Cucinotta, E. Schilirò, M. Mannini, A. Caneschi, R. LoNigro, E. Smecca, G. G. Condorelli, ja G. Malandrino, *ChemistryOpen* **4**, 523 (2015).
- [23] K. Ridier, D. Aureau, B. Bérini, Y. Dumont, N. Keller, J. Vigneron, A. Etcheberry, ja A. Fouchet, *J. Phys. Chem. C* **120**, 21358 (2016).
- [24] Gnuplot, <http://www.gnuplot.info/>, (Vierailtu 24.5.2021).
- [25] IGOR, XPST-package, WaveMetrics, <https://www.wavemetrics.com/project/XPStools>, (Vierailtu 24.5.2021).
- [26] Avantage, Thermofisher Scientific, [https://xpssimplified.com/avantage\\_data\\_system.php](https://xpssimplified.com/avantage_data_system.php), (Vierailtu 24.5.2021).
- [27] Carbon, Thermofisher Scientific, <https://xpssimplified.com/elements/carbon.php>, (Vierailtu 9.4.2021).
- [28] Oxygen, Thermofisher Scientific, <https://xpssimplified.com/elements/oxygen.php> (Vierailtu 20.4.2021).
- [29] J. Chen, H. Y. Dai, M. M. Wang, F. J. Ye, T. Li, M. S. Xu, ja Z. P. Chen, *Ceram. Int.* **46**, 6360 (2020).
- [30] A. T. Kozakov, A. G. Kochur, L. A. Reznichenko, L. A. Shilkina, A. V. Pavlenko, A. V. Nikolskii, K. A. Googlev, ja V. G. Smotrakov, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **186**, 14 (2013).
- [31] A. T. Kozakov, A. G. Kochur, V. I. Torgashev, K. A. Googlev, S. P. Kubrin, V. G. Trotsenko, A. A. Bush, ja A. V. Nikolskii, *J. Alloys Compd.* **664**, 392 (2016).
- [32] V. R. Galakhov, M. Demeter, S. Bartkowski, M. Neumann, N. A. Ovechkina, E. Z. Kurmaev, N. I. Lobachevskaya, Y. M. Mukovskii, J. Mitchell, ja D. L. Ederer, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **65**, 1 (2002).
- [33] K. Kitamoto, Y. Taguchi, K. Mimura, K. Ichikawa, S. Kawamata, T. Ishida, ja O. Aita, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **137–140**, 747 (2004).
- [34] A. G. Kochur, A. T. Kozakov, A. V. Nikolskii, K. A. Googlev, A. V. Pavlenko, I. A. Verbenko, L. A. Reznichenko, ja T. I. Krasnenko, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **185**, 175 (2012).
- [35] R. Yasuhara, T. Yamamoto, I. Ohkubo, H. Kumigashira, ja M. Oshima, *Appl. Phys. Lett.* **97**,

2012 (2010).

- [36] S. Asanuma, H. Akoh, H. Yamada, ja A. Sawa, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **80**, 1 (2009).
- [37] Aluminum, Thermofisher Scientific, <https://xpssimplified.com/elements/aluminum.php>, (Vierailtu 20.4.2021).