



**TURUN
YLIOPISTO**

Matemaattis-luonnontieteellinen
tiedekunta

Gd_{0,2}Ca_{0,8}MnO₃-ohutkalvolla
päällystettyjen SrTiO₃- sekä Si/SrTiO₃-
substraattien ominaisuuksien tutkimista ja
vertailua mahdollisina memristiivisten
laitteiden alustoina

Anu Malmi

Fysiikka

Sivuainetutkielma

Laajuus: 20 op

Ohjaajat:

Petriina Paturi

Hannu Huhtinen

3.6. 2024

Turku

TURUN YLIOPISTO
Fysiikan ja tähtitieteen laitos

Sivuainetutkielma

Tekijä: Anu Malmi

Otsikko: $Gd_{0,2}Ca_{0,8}MnO_3$ -ohutkalvolla päällystettyjen $SrTiO_3$ - sekä $Si/SrTiO_3$ -substraattien ominaisuuksien tutkimista ja vertailua mahdollisina memristiivisten laitteiden alustoina

Ohjaajat: Petriina Paturi ja Hannu Huhtinen

Sivumäärä: 30 sivua

Päivämäärä: 3.6.2024

Digitaalisuuden ja sen tuoman informaation määrän kasvu on johtanut siihen, etteivät nykyiset tietokoneet enää kykene toimimaan tarpeeksi tehokkaasti. Tämän saa aikaan von Neumannin pullonkaulaksi kutsuttu ilmiö, joka johtuu datansiirron rajoittuneisuudesta suorittimen ja muistin välillä. Datan käsittely ja tallentaminen vaativat erilliset osat, mikä johtaa rajoittuneisuuteen datan siirrossa, koska ohjelma- ja datamuisti joutuvat jakamaan yhteisen väylän. Laitteen suoritusteho laskee, koska data voi liikkua väylää pitkin vain yhteen suuntaan kerrallaan. Ongelmaan on alettu etsiä ratkaisua aivojen synapsien ja neuronien toimintaa jäljittelevistä neuroverkoista, ja niiden pohjalta valmistetuista neuromorfisista tietokoneista. Tätä ajatellen memristorien tutkiminen on saanut alkunsa.

Memristorit eli muistivastukset ovat yksi elektroniikan neljästä peruskomponentista. Ne ovat passiivisia ja energiaa varastoimattomia komponentteja. Ominaisuuksiltaan ne ovat resistiivisiä kytkentöjä, jotka pystyvät säilyttämään saavuttamansa resistanssin. Niiden tapauksessa datan käsittely ja tallentaminen voisi tapahtua samassa paikassa. Tämä mahdollistaisi neuromorfisen tietojenkäsittelyn ja nykyisiä tietokoneita paljon tehokkaampien tietokoneiden kehityksen.

Tässä tutkielmassa valmistettiin ja tutkittiin mahdollisia memristoreita tekemällä $Gd_{0,2}Ca_{0,8}MnO_3$ eli GCMO-ohutkalvo CSD-menetelmällä (Chemical Solution Deposition) $SrTiO_3$ (STO)- ja Si/STO -substraattien pinnalle. GCMO on eräs siirtymämetallioksidi, joka toimii memristiivisenä aineena. Sen memristiiviset ominaisuudet perustuvat resistiivisyyden muutokseen, jonka saa aikaan hapen liikkuvuus manganiitin ja metallin rajapinnalla. Ohutkalvoilla päällystetyt näytteet kuvioitiin fotolitografiaksi kutsutun menetelmän sekä elektronisuihkühöyrystyksen avulla. Kummankin näytteen rakennetta ja ominaisuuksia tutkittiin röntgendiffraktometrin (XRD), atomivoimamikroskoopin (AFM) sekä memristiivisten laitteiden tutkimiseen kehitetyn laitteen nimeltä ArC ONE avulla.

Tulokset olivat melko lupaavia, sillä STO-substraatin pinnalle tehtyjen kuvioiden ArC ONE-mittauksissa havaittiin kaikissa hystereesiä. Si/STO -substraatin tapauksessa tätä havaittiin vain yhdellä kuviolla. Ongelmana on kuitenkin se, että Si/STO -substraatteja on saatavana teollisessa mittakaavassa, mutta STO-substraatteja ei. XRD-mittauksissa kävi myös ilmi, että GCMO-kalvo ei ollut kasvanut Si/STO -substraatin päälle yhtä hyvin kuin STO-substraatin. Tämä saattaa johtua siitä, että CSD-menetelmä on optimoitu STO-substraateille. Mahdollisia muutoksia prosessiin, muita substraatteja sekä niiden vaikutusta on hyvä tutkia tulevaisuudessa.

Avainsanat: GCMO, memristori, röntgendiffraktio, CSD-menetelmä

Sisällysluettelo:

1. JOHDANTO	1
1.1. GCMO	3
2. MATERIAALIT JA MENETELMÄT	5
2.1. Chemical Solution Deposition (CSD)	5
2.2. Fotolitografia ja etsaus	6
2.3. Elektronisuihkuhöyrystys (E-Beam)	8
2.4. Röntgendiffraktio (XRD)	9
2.5. Resistanssimittaukset	10
2.6. Atomivoimamikroskooppi (AFM)	12
3. TULOKSET	13
3.1. Näytteiden valmistusprosessi	14
3.1.1. GCMO-ohutkalvojen valmistus CSD-menetelmällä substraattien pinnalle	14
3.1.2. Näytteiden kuviointi	17
3.2. Näytteiden ominaisuuksien tutkiminen	18
4. JOHTOPÄÄTÖKSET	27
VIITTEET	29

1. Johdanto

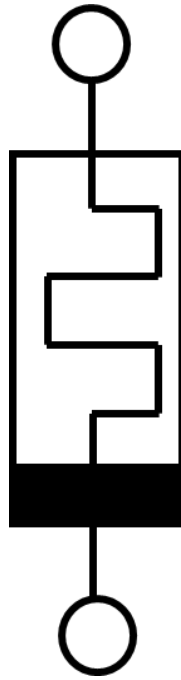
Ensimmäisen kerran teorian ja nimen memristoreille esitti Leon O. Chua vuonna 1971, ja se on ollut yksi elektroniikan neljästä peruskomponentista siitä asti vastuksen, kondensaattorin ja käämin ohella. Ensimmäinen memristorinen laite onnistuttiin tekemään kuitenkin vasta vuonna 2008, koska nanomittakaavassa tapahtuvat elektronien ja ionien kytketytymiset ovat hankalia ymmärtää ja hallita.^{1,2}

Memristori, toisin sanoen muistivastus (*engl.* memory resistor), on passiivinen, energiaa varastoimaton komponentti, joka ”muistaa” kuinka paljon virtaa sen läpi on kulkenut tai missä jännitteessä se on aiemmin ollut. Memristorin symboli on esitetty kuvassa 1. Memristoreina toimivat yleensä metalli-oksidi-metalli liitokset, joiden resistanssi muuttuu nopeasti niihin kohdistettujen jännitepulslien seurauksena. Niiden voidaan siis sanoa olevan ominaisuuksiltaan resistiivisiä kytkentöjä, jotka pystyvät säilyttämään saavuttamansa resistanssin.²

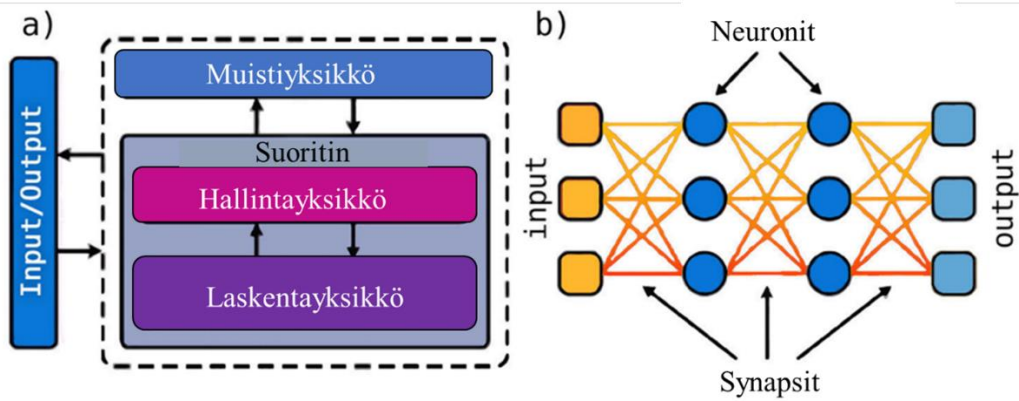
Memristoreilla on todennäköisesti suuri merkitys tulevaisuuden tietokoneiden kannalta. Nimittäin tällä hetkellä digitalisaation nopea kasvu on johtanut informaation määrän suureen kasvuun. Tämä tuottaa ongelmia datan prosessoinnissa ja tallentamisessa. Näitä ongelmia ja teknologisten laitteiden tehokkuutta on yritetty parantaa muun muassa komponenttien kokoa pienentämällä. Tämä on toistaiseksi toiminut, mutta pian aletaan olla siinä pisteessä, ettei pienentäminen ole enää mahdollista.^{3,4}

Ongelmien taustalla on von Neumann -pullonkaulaksi kutsuttu ilmiö. Ilmiö syntyy, kun datan tallentamista ja käsittelyä varten tarvitaan erilliset osat. Tällöin datansiirto suorittimen ja muistin välillä on hyvin rajallista, koska ohjelma- ja datamuisti joutuvat jakamaan yhteisen väylän. Näin ollen laitteen suoritusteho laskee, koska data voi päästä kanavaa pitkin vain yhteen suuntaan kerrallaan.^{5,6}

Memristorien tapauksessa datan käsittely ja tallentaminen voisi tapahtua samassa paikassa, jolloin näitä prosesseja varten ei tarvittaisi erillisiä osia. Näin ollen ne mahdollistavat neuromorfisen tietojenkäsittelyn, joka jäljittelee aivoissa olevien hermosolujen ja synapsien toimintaa⁷. Tällainen neuromorfinen tietokone olisi hyötysuhteeltaan huomattavasti parempi ja tehokkaampi kuin mikään nykyinen tietokone.^{5,8} Von Neumannin rakennetta ja yhtä mahdollista neuromorfista rakennetta on vertailtu kuvassa 2.



Kuva 1: Memristorin symboli.

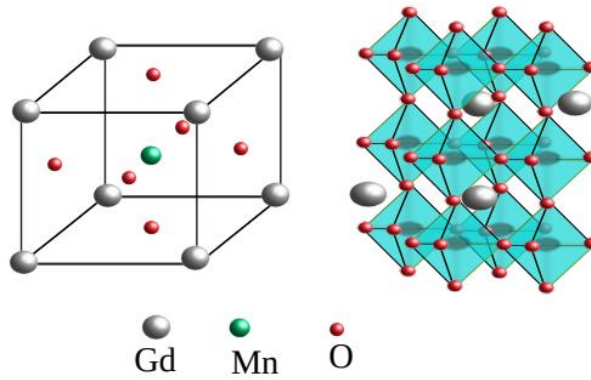


Kuva 2: Kuvassa a) on esitetty von Neumannin rakenne, jossa ohjelma- ja datamuisti jakavat yhteisen väylän tietojen käsittelylle sekä siirrolle. Kuvassa b) on esitetty yksi mahdollinen neuromorfinen rakenne. Kuva on muokattu lähteestä 4.

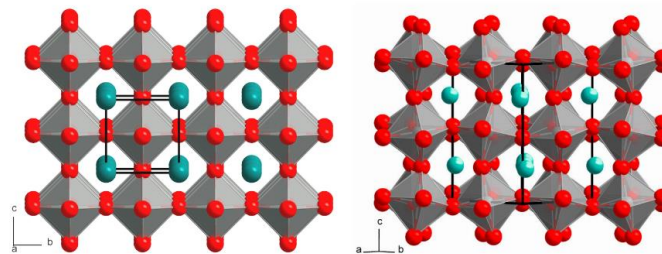
Neuromorfisen tietojenkäsittelyn mahdollistavien laitteiden toimintaperiaatteita on monia erilaisia. Ne voivat perustua esimerkiksi spin-vääntöön, faasimuutokseen, resistiivisyyden muutokseen tai ferroelektrisyyteen.^{3,9} Tässä tutkielmassa valmistetut memristorit perustuvat resistiivisyyden muutokseen, jonka saa aikaan hapen liikkuvuus manganiitin ja metallin rajapinnalla¹⁰. Memristiivisenä materiaalina käytettiin GCMO:ta, joka on eräs siirtymämetallioksidi. Memristorit valmistettiin kasvattamalla GCMO-ohutkalvo kahden eri substraatin pinnalle CSD-menetelmällä. Ensimmäinen substraatti oli yksikiteinen SrTiO₃ (STO) -substraatti. Toinen substraatti oli valmistettu piikiekosta, jonka pinnalle oli kasvatettu noin 4 nanometrin paksuinen STO-kerros (Si/STO). Tarkoituksena oli tutkia ja vertailla näin valmistettujen memristorien ominaisuuksia.

1.1. GCMO

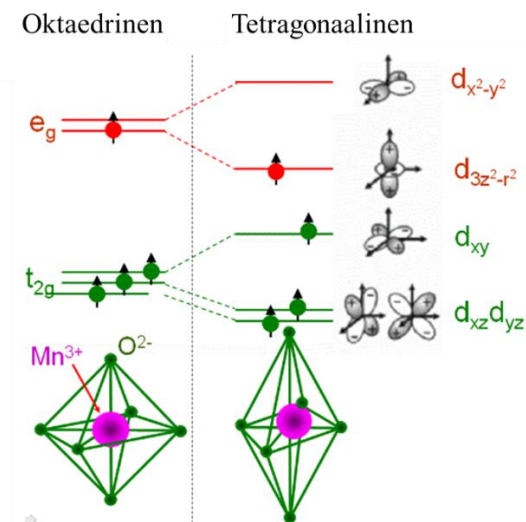
GCMO eli gadolinium kalsium mangaanidioksidi, $Gd_{(1-x)}Ca_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 1$), on perovskiittirakenteinen yhdiste, jonka yleinen kaava on $R_{(1-x)}A_xMnO_3$. Tässä R tarkoittaa kationista lantanidia, A on maa-alkali-kationi, Mn on mangaanikationi ja O on happianioni. GCMO:n rakennetta voidaan ajatella *Pbnm* symmetrisenä yksikkökoppina, jonka sivuihin on kiinnitetty happi-ioneja niin, että ne muodostavat oktaedrirakenteen, jonka keskellä on mangaani-ioni. Näiden oktaedrirakenteiden välissä on kuusi kappaletta gadolinium-ioneja ja kalsiumia.¹¹ Rakennetta on havainnollistettu kuvassa 3.



Kuva 3: GCMO:n rakenne havainnollistettu yksikkökopin avulla. Kuva otettu lähteestä 4.



Kuva 4: Kuvassa verrattu täydellisesti järjestynyttä rakennetta ja rakennetta, jossa esiintyy vääristymiä. Kuva otettu lähteestä 4.



Kuva 5: Oktaedrinen rakenne saattaa venyä tetragonaaliseksi. Vääristymisen saavat aikaan elektronien epätasainen jakautuminen eri orbitaaleille. Epätasainen jakautuminen nostaa systeemin energiaa, ja venymisen avulla tätä energiaa pyritään laskemaan laskemalla ylemmällä energiatasolla olevia orbitaaleja alemmas. Kuvaa on muokattu lähteestä 14.

Rakenteessa saattaa esiintyä myös vääristymiä kuten kuvassa 4 nähdään. Näitä ovat yleensä happi-ionien muodostaman oktaedrarakenteen kallistuminen ja venyminen, jolloin ideaalinen rakenne voi muuttua joko ortorombiseksi tai tetragoniseksi. Vääristyminen voi johtua esimerkiksi siitä, miten yhdisteessä olevan siirtymämetallin elektronit ovat jakautuneet eri orbitaaleille. Mn^{3+} ($3d^4$) on tyypillinen Jahnin-Tellerin ioni. Kun se on sijoitettu oktaedriseen ligandikenttään, sen orbitaalilla $3d^4$ olevat elektronit ovat jakautuneet tiloille t_{2g} ja e_g niin, että tilalla e_g on yksi elektroni ja tilalla t_{2g} on kolme elektronia. Tämä nostaa systeemin energiaa ja tekee kyseisistä tiloista epävakaita. Tetragonisen vääristymän avulla systeemin energia laskee, kun toinen tilan e_g orbitaali laskeutuu energeettisesti alemmalle tasolle pidentämällä z -akselin suuntaista sidosta.¹²⁻¹⁴ Ilmiötä on havainnollistettu kuvassa 5.

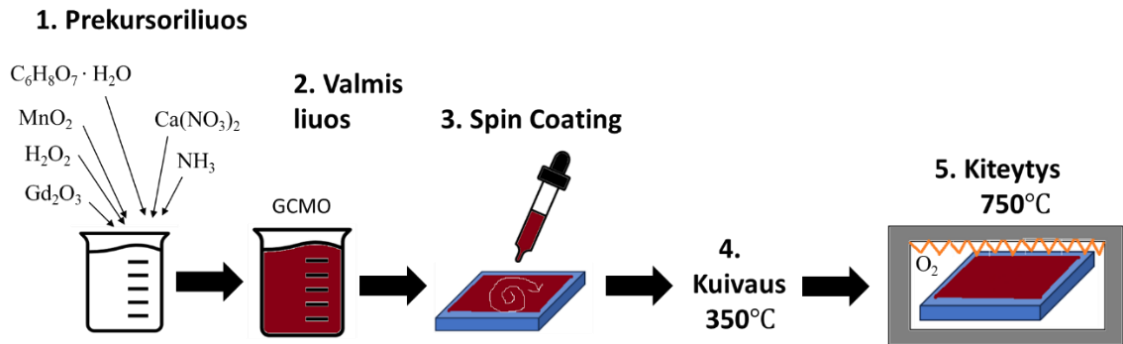
Geometrian muuttuminen ja vääristyminen saa yhdisteessä aikaan monia mielenkiintoisia ominaisuuksia, kuten varausten uudelleen järjestymistä, ferrosähköisyyttä, Mott-transitioita, korkean lämpötilan suprajohtavuutta sekä huomattavaa magnetoiresistiivisyyttä.¹¹

2. Materiaalit ja menetelmät

Tutkielmassa tehtyjen memristorien ja niiden ohutkalvojen valmistusprosessissa käytettiin kolmea menetelmää. Nämä olivat CSD-menetelmä (*engl.* Chemical Solution Deposition), fotolitografia ja sen yhteydessä etsaus sekä elektronisuihkühöyrytys (E-Beam). Valmistettujen memristorien ominaisuuksia tutkittiin röntgendiffraktiolla (XRD), ArC ONE-laitteella sekä atomivoimamikroskoopilla (AFM). Kyseisten menetelmien toimintaperiaatteet esitellään alla olevissa luvuissa.

2.1. Chemical Solution Deposition (CSD)

CSD on edullinen ja toimiva menetelmä, jonka avulla voidaan valmistaa ohutkalvoja. Menetelmän etuna on, että se on suhteellisen yksinkertainen eikä se vaadi tyhjiön käyttöä. Se on myös hyvin monipuolinen, sillä sen avulla voidaan kontrolloida valmistettavan kalvon stoikiometrisiä suhteita sekä pinnoittaa suuriakin pinta-aloja. Tämä mahdollistaa skaalauksen teolliselle tasolle. Tältä kannalta se on parempi kuin perinteisesti käytetty



Kuva 6: CSD-menetelmän tavoitteena on saada aikaan liuos, jonka sisältämät metalliset alkuaineet ovat oikeissa stoikiometrisissä suhteissa. Myös liuoksen konsentraation pitää olla tarpeeksi korkea sopivan paksuisen ohutkalvon aikaansaamiseksi, ja sen viskositeetin täytyy soveltua Spin Coating-menetelmään. Kuumentamalla pyritään poistamaan kaikki muut alkuaineet ohutkalvosta. Kuva tehty lähteen 15 kuvaa mukaillen.

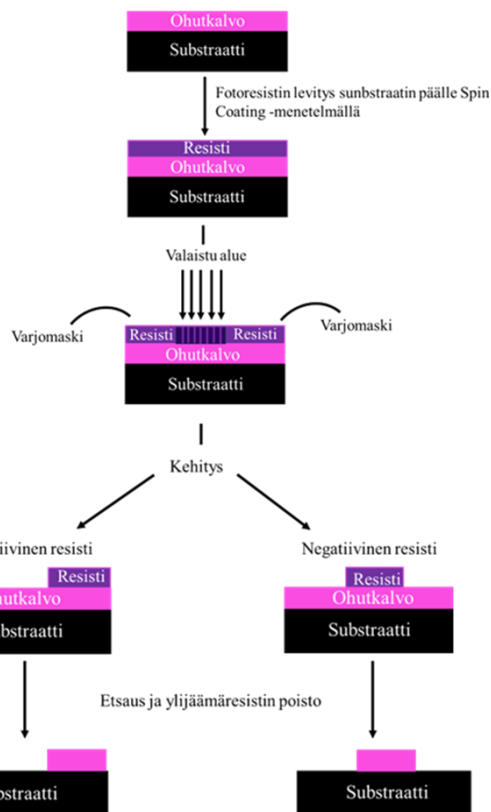
laserhöyrystys eli PLD-menetelmä (*engl.* Pulsed Laser Deposition). CSD:n huono puoli on, että sen avulla valmistettujen ohutkalvojen laatu ei ole aivan yhtä hyvä kuin PLD:llä valmistettujen.¹⁵⁻¹⁷

CSD-menetelmässä valmistetaan liuos, jonka sisältämät metalliset yhdisteet ovat oikeissa stoikiometrisissä suhteissa. Liuos saadaan ohueksi kalvoksi substraatin päälle Spin Coating -menetelmällä, minkä jälkeen näyte kuivataan uunissa $350^\circ C$:n lämpötilassa. Kuivauksen jälkeen näyte vielä hehkutetaan $750^\circ C$:ssa happi-ilmakehässä.¹⁵ Menetelmän eri vaiheet on esitetty kuvassa 6. Nämä vaiheet käydään yksityiskohtaisemmin läpi luvussa 3.1.1.

2.2 Fotolitografia ja etsaus

Fotolitografia on menetelmä, jota usein käytetään erilaisten mikrosirujen ja -piirien valmistuksessa ja kuvioinnissa. Kuviointi voi olla lähes millainen tahansa ja sen aikaansaamiseksi käytetään usein fotolitografian lisäksi etsausta. Pienimmillään kuvion kokoluokka voi olla jopa vain joitain nanometrejä.¹⁸

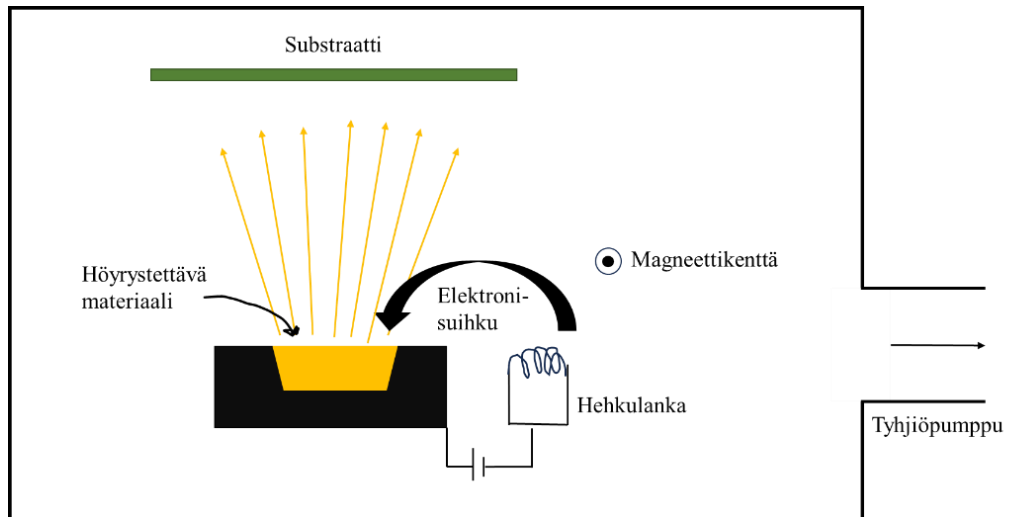
Aluksi ohutkalvolla päällystetyn substraatin päälle levitetään Spin Coating- menetelmällä valoherkkää ainetta eli valoresistiä, joka voi olla positiivista tai negatiivista. Tämän jälkeen se voidaan peittää varjomaskilla, joka sisältää halutun kuvion. Sitten substraattia valotetaan UV-valolla. Valotuksen voi myös tehdä ilman varjomaskia aloittamalla



Kuva 7: Fotolitografiassa ohutkalvolla peitetyn substraatin pintaan laitetaan Spin Coating -menetelmällä kerros foto- eli valoresistiä, minkä jälkeen sitä valotetaan UV-valolla. Valolle altistuneet resistin osat muuttuvat joko kehiteliuokseen liukenemattomiksi tai liukeneviksi sen mukaan, onko käytetty positiivista vai negatiivista resistiä. Kuva tehty lähteen 19 kuvaa mukailleen.

suoraan UV-säteellä kuten tässä työssä tehtiin. Valotetut alueet muuttuvat kemiallisesti valotuksen aikana. Niistä tulee kehiteliuokseen joko liukenevia tai liukenemattomia riippuen siitä, onko käytetty positiivista vai negatiivista resistiä. Jos käytetty resisti on positiivista, muuttuvat valolle altistuneet alueet kehiteliuokseen liukeneviksi. Negatiivisen resistin tapauksessa nämä alueet muuttuvat puolestaan kehiteliuokseen liukenemattomiksi.¹⁹

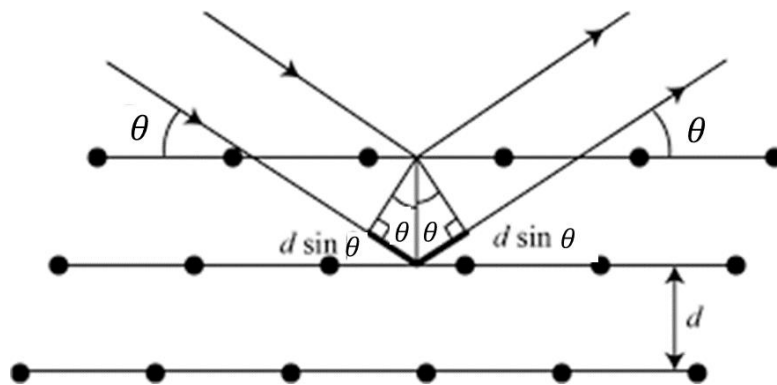
Valaisemisen jälkeen substraatit upotetaan kehiteliuokseen, jolloin siihen liukenevaksi muuttunut osa poistuu kuviosta samalla kun jäljelle jäävä resisti kehittyy. Tämä jäljelle jäänyt resisti suojaa kuvion tiettyjä osia etsauksen ajan, sillä etsaus poistaa substraatin päällä olevan ohutkalvon uloimman kerroksen. Näin haluttu kuvio saadaan etsattua substraatin pintaan. Kun valoresistiä ei enää tarvita, voidaan ylijäämäresisti poistaa substraatin pinnalta esimerkiksi natriumhydroksidilla tai hapettamalla.^{19,20} Prosessin eteneminen on esitetty kuvassa 7.



Kuva 8: Elektronisuihku kohdistetaan magneettikentän avulla höyrystettävään materiaaliin. Höyrystyneet hiukkaset kertyvät substraatin pinnalle muodostaen siihen ohutkalvon. Kuva tehty lähteen 22 kuvaa mukaillen.

2.3 Elektronisuihkuhöyrystys (E-Beam)

Elektronisuihku höyrystyksessä (*engl.* Electron Beam Evaporation) kuumen hehkulangan avulla saadaan aikaan voimakas elektronisuihku, joka kohdennetaan materiaaliin, jolla substraatti halutaan päällystää (kuva 8). Kun kiihdytetyt elektronit osuvat materiaalin pintaan ja osa niiden kineettisestä energiasta muuttuu materiaalin lämpöenergiaksi, alkaa kyseinen materiaali sulaa ja lopulta höyrystyä. Elektronisuihkun elektroneilla on niin paljon kineettistä energiaa, että sen avulla pystytään höyrystämään lähes mitä tahansa materiaalia. Suihku kohdennetaan materiaaliin magneettikentän avulla, koska hehkulangan pitää sijaita poissa höyrystyneiden atomien tieltä, jottei se sulaisi. Nämä höyrystyneet atomit kertyvät lopulta substraatin pinnalle ohutkalvoksi. Parametreja muuttamalla voidaan säädellä muodostuvan ohutkalvon paksuutta. Esimerkiksi tavallisesti käytetään 1 ampeerin virtaa ja 10 kV jännitettä, jolloin törmäyksen energia on noin 10 kW luokkaa. Tämä menetelmä myös vähentää kontaminaation mahdollisuutta ohutkalvon muodostuessa, sillä kaikki vaiheet tapahtuvat tyhjiössä.^{21,22}

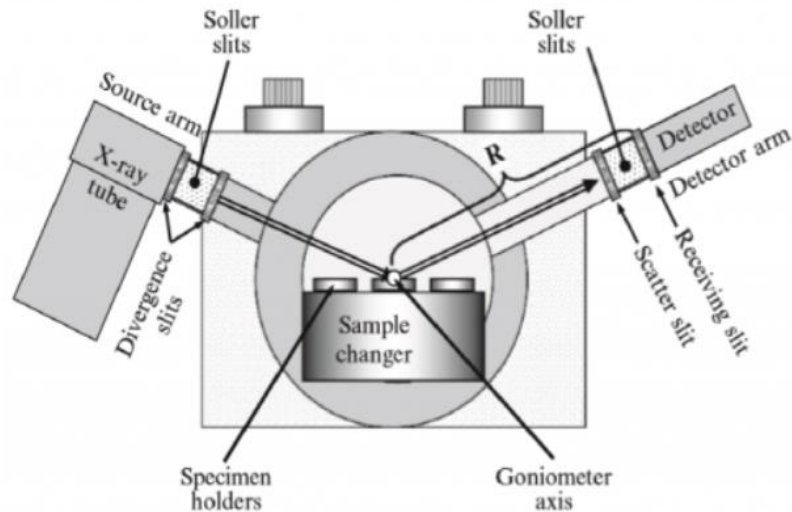


Kuva 9: d on atomien välinen etäisyys hilassa, λ saapuvan säteilyn aallonpituus, θ säteilyn saapumiskulma ja n on positiivinen kokonaisluku. Samassa vaiheessa olevat heijastuneet säteet antavat intensiteetin maksimin, ja kiteinen materiaali on mahdollista tunnistaa sille ominaisen diffraktiokuvion perusteella. Kuva muokattu lähteen 24 kuvasta.

2.4 Röntgendiffraktio (XRD)

Röntgendiffraktio (*engl.* x-ray diffraction) on menetelmä, jota käytetään materiaalien rakenteen ja koostumuksen tutkimiseen niiden kiderakenteita analysoimalla. Menetelmä perustuu siihen, että kite toimii siihen osuville röntgensäteille kolmiulotteisena hilana kiteen atomien välimatkan ollessa samaa luokkaa kuin saapuvan säteilyn aallonpituus.^{23,24} Kidetasojen ollessa matkan d päässä toisistaan, vahvistavan interferenssin paikat määräytyvät Braggin lain mukaan: $n\lambda = 2d \sin(\theta)$ kuten kuvassa 9 on esitetty²⁴.

Mittauksiin käytetään röntgendiffraktometriä (kuva 10). Tämä on laite, jolla tuotettu monokromaattinen röntgensäteily kohdistetaan näytteen pintaan ja detektoidaan heijastuneet röntgensäteet sekä niiden intensiteetti. Laite tuottaa röntgensäteilyä kuumentamalla sen katodilla olevaa hehkulankaa. Tämä tuottaa vapaita elektroneja, jotka kiihdytetään kohti laitteen anodia. Laitteen röntgenputki ja detektori on kiinnitetty goniometriin, joka pyörittää niitä synkronoidusti. Röntgensäde kohdistetaan erilaisten optisten osien avulla tutkittavan näytteen pintaan, josta se heijastuu detektorille. Vahvistavan interferenssin tapauksessa detektori ilmoittaa piikin paikan ja intensiteetin. Näin saadaan aikaan diffraktogrammi.²⁴ Ennen varsinaisia mittauksia, laitteen mitta-asetukset pitää linjata kunkin substraatin materiaalin mukaisiin oikeisiin diffraktiokulmiin.

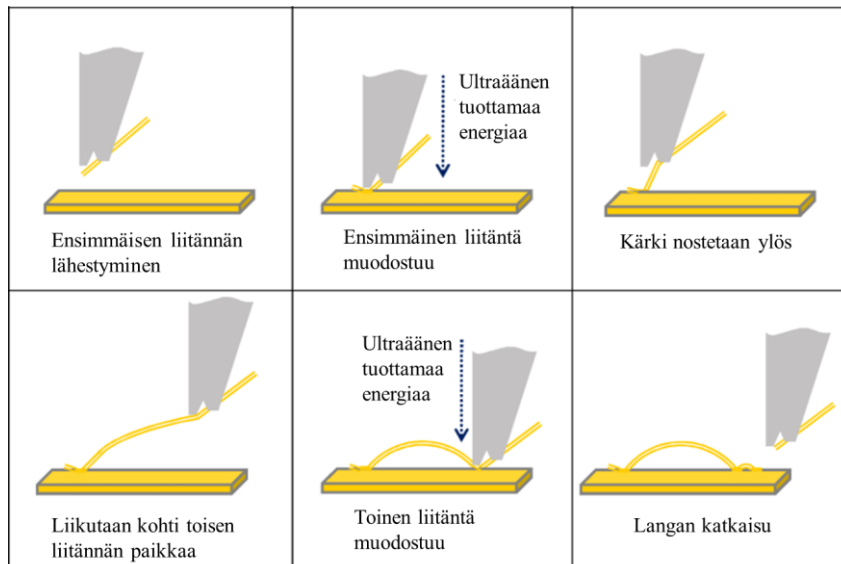


Kuva 10: Röntgendiffraktometri. Laitteen tuottama röntgensäteily kohdistetaan tutkittavan näytteen pintaan, josta se heijastuu detektorille. Röntgenputki ja detektori on kiinnitetty niitä pyörittävään goniometriin. Kuva otettu lähteestä 24.

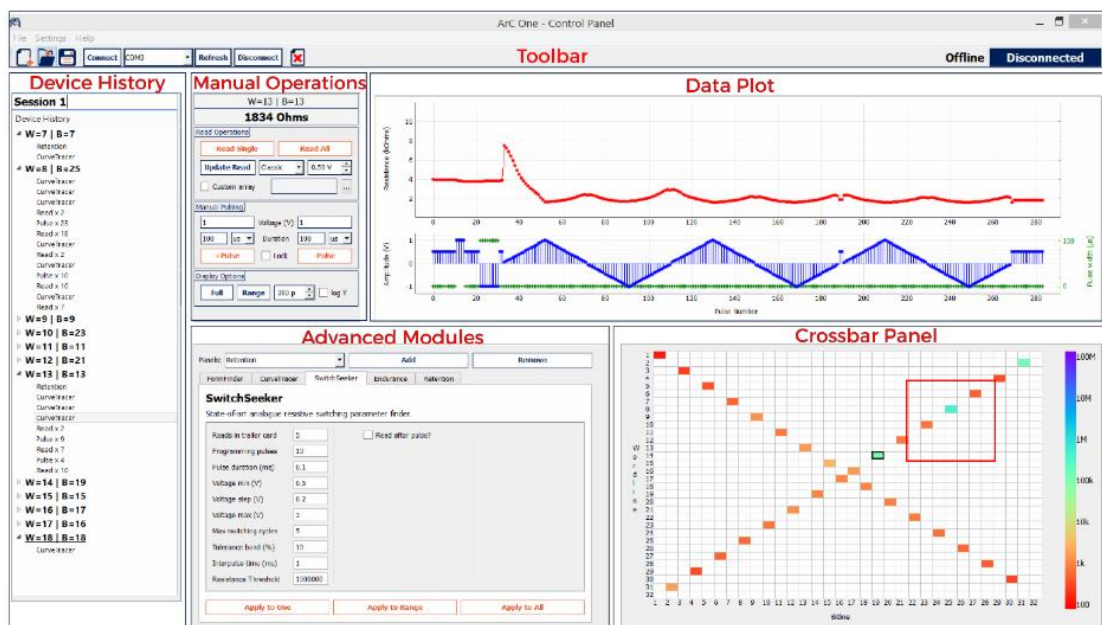
2.5 Resistanssimittaukset

Mittauksia varten substraatteihin tehtiin liitännät lankaliittämisprosessilla. Tämä on menetelmä, jota usein käytetään muodostamaan fyysinen ja sähköinen kontakti integroidun piirin, mikrosysteemin ja alustan välillä. Kontaktin muodostamiseen käytetään yleensä kulta- tai alumiinilankaa sekä painetta, ultraääniaaltoja ja/tai lämpöä. Kontakti voi olla muodoltaan ja tekotavaltaan joko pallomainen tai kiilamainen. Tämä riippuu myös siitä, käytetäänkö liittämiseen alumiini- vai kultalankaa, ultraääntä, lämpöä vai molempia.²⁵ Tässä tutkielmassa käytettiin kiilamaista liitäntää, ultraääntä sekä ohutta, paksuudeltaan noin 33 μm :a olevaa alumiinilankaa.

Kiilamainen liitäntä voidaan tehdä huoneenlämpötilassa. Siinä kiilaliitostyökalu kiinnittää langan alustaan paineen ja ultraääniaaltojen avulla, minkä jälkeen työkalua nostetaan hieman ja alustaa liikutetaan. Tämän jälkeen tehdään toinen liitos samalla tavalla kuin ensimmäinen, jolloin langan toinen pää on kiinnitetty alustaan ja toinen substraattiin. Lopuksi lanka katkaistaan.²⁵ Prosessi on esitetty tarkemmin kuvassa 11.



Kuva 11: Kiilamaisen liitännän tekeminen lankaliittämisprosessilla. Kiilaliitostyökalu kiinnittää aluksi langan pään alustaan ultraäänen ja paineen avulla. Sitten työkalua nostetaan hieman ylös päin, ja liikutaan toisen liitännän tekopaikkaan. Toinen liitäntä tehdään kuten ensimmäinenkin, minkä jälkeen lanka katkaistaan. Käytetty lanka on yleensä kultaa tai alumiinia. Kuva muokattu lähteen 25 kuvasta.



Kuva 12: Arc ONE -alustan näyttönäkymä. Kuva otettu alustan käyttömanuaalista eli lähteestä 26.

Resistanssimittaukset tehtiin ArC ONE -alustalla. Kyseinen alusta on tarkoitettu memristiivisten laitteiden sähköisten ominaisuuksien testaamiseen ja tutkimiseen. Sen avulla voidaan esimerkiksi pulssittaa memristoria positiivisilla tai negatiivisilla jännitepulsseilla ja piirtää $I(V)$ - ja $R(V)$ -käyriä.²⁶

Parametrien suuruuksia muutetaan manuaalisesti kuvassa 12 olevan näkymän mukaisesti. Esimerkiksi sekä positiivisen että negatiivisen jännitteen suuruutta voidaan muuttaa asteikolla 1–12 voltia, mittauskierruksia 1–10, alkujännite voi olla 0,05 voltista ylöspäin kuten myös jänniteaskel. Askeleen leveys tehdyssä työssä oli 2 millisekuntia ja pulssitusväli 10 millisekuntia. Laitteella on myös erilaisia toimintoja, kuten CurveTracer, Retention, SwitchSeeker, MultiStateSeeker, ja SuperMode. Työssä käytettiin pääasiassa toimintoja CurveTracer ja Retention. CurveTracer -toiminnoissa virta mitataan jokaisen pulssin päätteeksi, jolloin saadaan piirrettyä $I(V)$ -käyrä. Retention -toiminolla saadaan tietoa siitä, miten memristiivisen laitteen resistiivinen tila muuttuu ajan kuluessa.²⁶

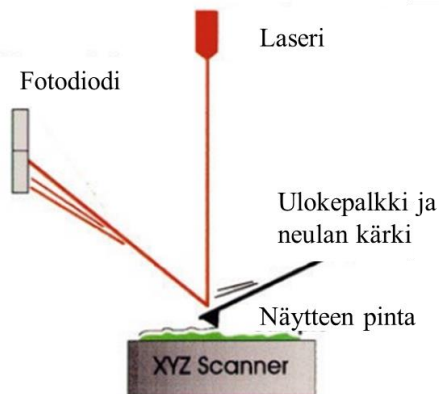
2.6 Atomivoimamikroskopia (AFM)

Atomivoimamikroskoopi on erilaisten materiaalien pintojen, ja niiden rakenteen kuvantamiseen käytetty mittalaite, joka koostuu ulokepalkkiin kiinnitetystä terävästä neulasta, jonka kaarevuussäde on joitain nanometrejä. Mittaaminen tapahtuu tuomalla neulan kärki erittäin lähelle tutkittavan näytteen pintaa, jolloin pinnan ja neulan väliset vuorovaikutusvoimat saavat aikaan poikkeaman neulan sijainnissa tai liikkeessä sen tasapainoasemaan nähden. Mahdollisia vaikuttavia vuorovaikutusvoimia on useita, mutta yleisin näistä on pinnan ja neulankärjen väliset van der Waals voimat.²⁷

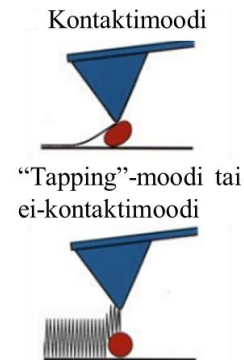
Mittausten tekemiseen on mahdollista käyttää eri mittausmoodeja. Yksi näistä on staattinen moodi, joka tunnetaan myös nimellä kontaktimoodi. Siinä neulankärki on jatkuvassa kontaktissa näytteen pinnan kanssa, kun sitä raahataan näytteen pintaa pitkin. Näytteen pinnasta ja sen muodoista saadaan tietoa joko mittaamalla neulankärjen poikkeaman amplitudi suoraan tai käyttämällä apuna palautesignaalia, joka vaaditaan neulankärjen tasapainoaseman säilyttämiseen.^{27,28}

Toinen mittausmoodi on nimeltään dynaaminen moodi, johon kuuluvat ei-kontaktimoodi ja painelumoodi eli ”tapping”-moodi. Painelumoodissa neulankärki asetetaan värähtelemään ylös ja alas vakioaajuudella ja vakioamplitudilla. Näytteen pinnan ja neulankärjen väliset vuorovaikutusvoimat saavat aikaan muutoksen värähtelyn

Atomivoimamikroskooppi



AFM kuvantamismoodit



Kuva 13: Atomivoimamikroskooppi koostuu yleensä laserista, fotodiodista, ulokepalkista ja neulankärjestä. Mahdollisia kuvantamismoodeja ovat kontaktimoodi, "tapping"-moodi ja ei-kontaktimoodi. Kontaktimoodissa neulankärkeä "raahataan" näytteen pintaa pitkin. "Tapping"- ja ei-kontaktimoodissa puolestaan ulokepalkki ja neula värähtelevät ylös ja alas näytteen pinnalla. Kuva muokattu lähteen 28 kuvasta.

amplitudissa.^{27,28} Atomivoimamikroskoopin osat ja kuvantamismoodit on esitetty kuvassa 13.

3. Tulokset

Tässä luvussa käydään läpi työssä valmistettujen näytteiden valmistusprosessi, joka oli luvussa 2.1. esitelty CSD-menetelmä. Tämän lisäksi kuvaillaan näytteiden kuvioimisprosessi. Luvussa 3.2. esitetään aiemmissa luvuissa kuvailtujen eri tutkimusmenetelmien avulla saadut tulokset valmistettujen näytteiden ominaisuuksille. Näitä ovat röntgendiffraktion avulla selvitetty kiderakenne, atomivoimamikroskoopilla määritetty paksuus ohutkalvoille sekä ArC ONE -alustalla mitatut sähköiset ominaisuudet.

3.1. Näytteiden valmistusprosessi

3.1.1. GCMO-ohutkalvojen valmistus CSD-menetelmällä substraattien pinnalle

Työssä käytettiin kahta, mitoiltaan $10 \times 10 \times 0,05 \text{ mm}^3$ olevaa substraattia. Toinen oli yksikiteinen SrTiO_3 (STO) -substraatti, ja toinen noin 4 nm:n paksuisella STO-kerroksella päällystetty piistä valmistettu substraatti. Niiden pinnalle valmistettiin $\text{Gd}_{0,2}\text{Ca}_{0,8}\text{MnO}_3$ -ohutkalvo CSD-menetelmällä, jonka kemiallisessa vaiheessa käytetyt reagenssit on kirjattu taulukkoon 1.

Gadoliniumoksidin (Gd_2O_3) hygroskooppisuuden takia se piti kuivata uunissa ennen punnitsemista. Samalla siitä saatiin poistettua siihen huoneenlämpötilassa muodostuneet karbonaatit ja hydroksidit. Kuivaus tehtiin Entech-uunissa 1300°C :n lämpötilassa, ja se kesti 12 tuntia. Tämän jälkeen gadoliniumoksidia säilytettiin uunissa, jonka lämpötila pidettiin 200°C :a. Samassa uunissa säilytettiin myös mangaanioksidi (MnO_2).

Taulukko 1: CSD-menetelmässä käytetyt reagenssit.

Reagenssi	Valmistaja	Puhtaus (%)	Konsentraatio (M)	Määrä
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	VWR	99	-	7,505 g
Gd_2O_3	Acros Organics	99,9	-	1,079 g
MnO_2	Alfa Aesar	99,9	-	2,588 g
H_2O_2	VWR	35	10,0	3,869 ml
NH_3	-	-	1,0	45 ml
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	-	-	5,0	0,16 ml

Prekursoriliuos valmistettiin punnitsemalla 7,505 grammaa sitruunahappoa, ja lisäämällä se 150 ml:a deionisoitua vettä sisältävään dekanterilasiin. Tämän jälkeen punnittiin ja lisättiin 1,079 grammaa gadoliniumoksidia (III), jolloin liuos muuttui sameaksi. Liuoksen oltua noin 80°C :een lämpötilassa magneettisekoittajassa kahden tunnin ajan, se muuttui kirkkaaksi, kun gadoliniumoksidi liukeni ja muodostui gadoliniumsitraattiliuos. Liuoksen värinmuutokset prosessin eri vaiheissa ovat nähtävissä kuvassa 14.

Liuoksen annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan, minkä jälkeen se laimennettiin noin 300 ml:aan. Laimennokseen lisättiin 2,588 grammaa mangaanioksidia (IV) ja 3,869 millilitraa vetyperoksidia. Tämän jälkeen liuoksen annettiin reagoida yön yli, kunnes sen väri oli muuttunut haalean persikan sävyiseksi. Vetyperoksidi toimi tässä tapauksessa katalyyttinä Mn^{4+} -ionien muuttumiselle Mn^{2+} -ioneiksi. Koska samalla tapahtuu



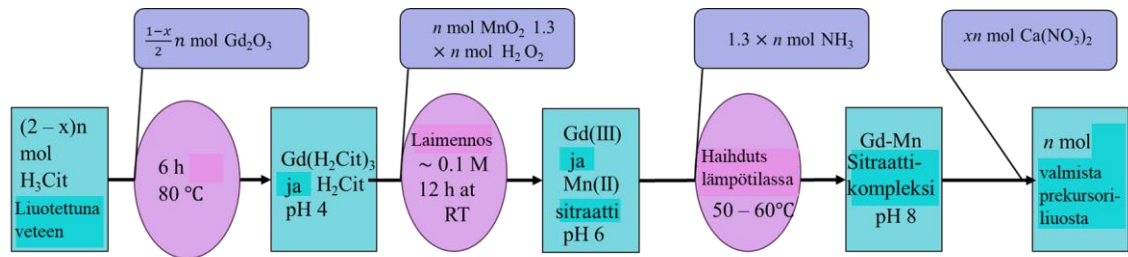
Kuva 14: Liuoksen väri CSD-menetelmän eri vaiheissa. Kuvassa a) on sitruunahappoliuokseen juuri lisätty gadoliniumoksidia (III). Kuvassa b) gadoliniumoksidi on liennut ja on muodostunut kirkas gadoliniumsitraattiliuos. Kuvassa c) liuos on laimennettu 300 ml:aan ja siihen on lisätty mangaanioksidia (IV) ja vetyperoksidia. Kuvassa d) liuos on reagoinut yön yli ja Mn^{4+} -ioneista on tullut Mn^{2+} -ioneita. Kuvassa e) liuoksen pH on nostettu arvoon 8 lisäämällä siihen ammoniakkiliuosta. Tämä on saanut aikaan reaktion, jossa Mn^{2+} -ionit hapettuvat Mn^{3+} -ioneiksi. Näin saatiin 1:1 suhde Mn^{3+} - ja Gd^{3+} -sitraattikomplekseja.

kilpaileva reaktio vetyperoksidin hajotessa vedeksi ja hapeksi, oli tärkeää lisätä vetyperoksidia riittävästi.

Liuoksen pH piti nostaa arvoon 8, jotta saataisiin aikaan Mn^{2+} -ionien hapettuminen Mn^{3+} -ioneiksi sekä sitruunahapon deprotonisaatio. Liuoksen pH:n nosto tapahtui lisäämällä liuokseen 45 millilitraa ammoniakkiliuosta. Näin saatiin aikaan 1:1 suhde Mn^{3+} - ja Gd^{3+} -sitraattikomplekseja. Tämän jälkeen aloitettiin liuoksen väkevoittäminen haihdutusprosessin avulla. Liuosta pidettiin magneettisekoittajassa, ja sen lämpötila nostettiin noin 46–55 °C:een. Haihdutusprosessi kesti noin 30 tuntia.

Haihduttaminen lopetettiin, kun liuosta oli jäljellä lähes 20 ml:a. Tämän jälkeen se siirrettiin 25 millilitran mittalasiin, johon lisättiin tarvittava määrä deionisoitua vettä. Seuraavaksi liuos suodatettiin käyttämällä Whatmanin suodatinpaperia (halkaisija 9 cm, no. 1). Liuos suodatettiin tämän lisäksi vielä kaksi kertaa käyttäen 12 ml:n muoviruiskuja ja 0,45 μ m:n PTFE suodattimia.

Substraattit piti puhdistaa, ja niiden pinnat piti saada hydrofiiliseksi ennen niiden päällystämistä Spin Coating -menetelmällä. Puhdistus aloitettiin pesemällä substraattit ultraäänipesurilla. Niiden annettiin olla ultraäänipesurissa ensin noin 30 ml:ssä asetonia 40 sekunnin ajan, minkä jälkeen ne siirrettiin noin 30 ml:aan isopropanolia taas 40 sekunniksi. Pesemisellä haluttiin poistaa mahdollinen orgaaninen materiaali ja muu lika substraattien pinnalta. Nämä saattaisivat estää pinnan muuttumisen hydrofiiliseksi, jolloin niiden pinnoittaminen ei onnistuisi. Substraattien pinta hylkii normaalisti vettä,



Kuva 15: Prekursoriliuoksen valmistuksen eri vaiheet. Kalsiumnitraattiliuoksen lisäämisen jälkeen liuos muuttui hyvin epästabiiliksi, joten ohutkalvo piti saada Spin Coating-menetelmällä substraatin päälle noin tunnin sisällä sen lisäämisestä. Liuoksen säilyvyys myös ilman kalsiumnitraattiliuosta on vain muutamia päiviä. Kuva tehty lähteen 15 kuvaa mukailten.

joten pinnoittamista varten niiden pinta muutettiin hydrofiiliseksi käyttämällä Pie Scientific Tergeo Plasma Cleaneriä. Laite muuttaa näytteet hydrofiiliseksi tuottamalla niiden pintaan OH-radikaaleja. Plasmalähteenä toimii tässä tapauksessa tislattu vesi. Aluksi näytekammioon pumpattiin tyhjiö, ja laite kalibroitiin. Tämän jälkeen näytteet asetettiin näytekammioon, valittiin tehoksi 15 W, pulssitusuhteeksi 50/255 ja plasman virtausnopeudeksi 7,0 sccm. Käsittelyn kesto oli noin 1 min 30 s.

Puhtaiden ja hydrofiilisten substraattien pinnoittamista varten 0,84 ml:aan GCMO-liuosta lisättiin kalsiumnitraattiliuosta 0,16 ml:a. Kuvassa 15 näkyy GCMO-liuoksen koko valmistusprosessi. Lisäyksen jälkeen liuos ei enää ollut stabiili. Tämän vuoksi Spin Coating piti tehdä vähintään tunnin sisällä kalsiumnitraattiliuoksen lisäämisen jälkeen. Menetelmän pyörimisnopeutena käytettiin arvoa 5000 rpm, kiihtyvyys oli 3000 rpm/s ja pyörimisaika 30 sekuntia.

Spin Coating -menetelmän käytön jälkeen substraatit laitettiin uuniin kuivumaan. Uunin lämpötila asetettiin nousemaan nopeudella 0,5 °C/min, kunnes saavutettiin 350 °C:n lämpötila. Lämpötilan nousu kesti noin 12 tuntia, ja substraattien annettiin olla 350 °C:n lämpötilassa 3 tuntia. Jäähdytys asetettiin tapahtumaan mahdollisimman nopealla vauhdilla.

Hehkuttamisvaiheessa GCMO-ohutkalvo kiteytettiin substraattien pinnoille, ja loputkin ylimääräiset yhdisteet saatiin poistettua. Hehkutus tehtiin lämpötilassa 750 °C. Lämpötila asetettiin nousemaan nopeudella 1,0 °C/min. Lämpötila ei saanut nousta liian nopeasti, jotteivat näytteiden sisältämät nitraatit purkautuisi rajusti ja repisi näytteisiin railoja. Lämpeneminen kesti jälleen 12 tuntia. 750 °C:n lämpötilassa pysyttiin 24 tuntia, minkä jälkeen jäähdytys asetettiin tapahtumaan niin nopeasti kuin mahdollista.

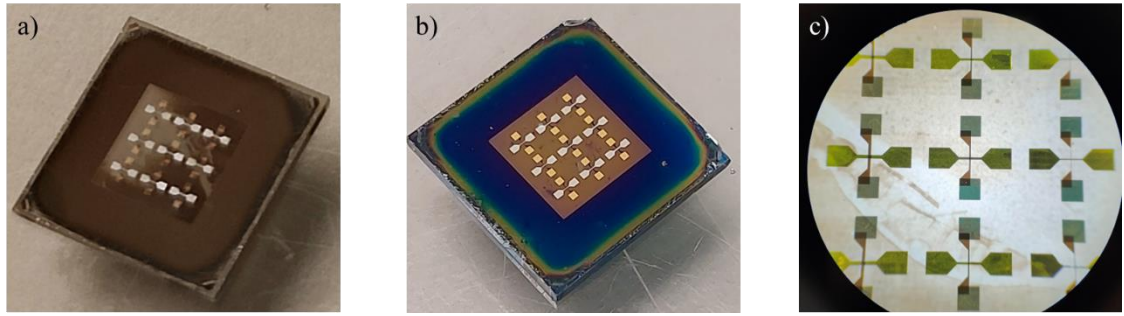
3.1.2. Näytteiden kuviointi

Näytteiden kuvioimiseen käytetyt menetelmät, kemikaalit ja muut parametrit on listattu taulukkoon 2. Kuvioinnit tehtiin GCMO:ta, alumiinia ja kultaa varten. Lopullisia kuvioita oli yhdeksän kappaletta, kolme paksua, kolme keskikokoista ja kolme ohutta. Jokaisen kuvioinnin kohdalla parametrit pidettiin samoina. Fotolitografiaa varten näytteiden pinta pestiin ensin asetonilla ja isopropanolilla. Tämän jälkeen niiden pinnalle laitettiin ohut kerros valoresistiä Spin Coating -menetelmällä nopeudella 8000 rpm. Resistin kiinnittämiseksi substraatteja kuumennettiin lämpölevyllä 115°C:ssa 1,5 minuuttia. Muuten prosessi eteni kuten luvussa 2.2. on esitetty. Käytetty valotusaika oli 70 sekuntia ja kehitysneesteessä substraatteja pidettiin 35 sekuntia. STO-substraatin kohdalla etsausliuos ehti poistaa ylimääräisen GCMO:n sen pinnalta 40 sekunnissa, mutta Si/STO-substraatti vaati paljon pidemmän kehitysajan.

Taulukko 2: Substraattien kuvioimiseen käytetyt menetelmät, kemikaalit ja muut parametrit.

Menetelmä	Kemikaalit ja muut parametrit	Tiedot
Fotolitografia ja etsaus	Valoresisti	MEGAPOSIT™ SPR™ 220–3.0 positiivinen valoresisti
	Kehitysliuos	MEGAPOSIT™ MF-24 A DEVELOPER
	Etsausliuos	[HCl] = 0,122 M, [KI] = 5 M, [Askorbiinihappo] = 0,1 M
	Etsausaika	40 s (STO), 1min 30 s (Si/STO)
	Valotusaika	70 s
	Kehitysaika	35 s
Elektroni-suihku-höyrytys	Nopeus	2 Å/s (Alumiini) ja 1 Å/s (Kulta)
	Paine	$1 \cdot 10^{-7}$ mbar
	Virta	50 mA (Alumiini) ja 40 mA (Kulta)
	Jännite	10 kV

Alumiini ja kultaukset tehtiin elektronisuihkuhöyrytys menetelmällä (E-Beam). Alumiinin paksuudeksi säädettiin 200 nm ja pinnoitusnopeudeksi 2 Å/s. Paine prosessin aikana oli $1 \cdot 10^{-7}$ mbar, jännite 10,0 kV ja virta 50 mA. Ylimääräinen alumiini irrotettiin Lift Off -menetelmällä, jossa näytettä huilutettiin käsin noin 15 ml:ssa asetonia, kunnes alumiinikuori lähti irti. Kulusta varten toistettiin täysin sama prosessi fotolitografiasta ja etsauksesta lähtien. Ainoat erot olivat, että kultakerroksen paksuudeksi pyrittiin saamaan 50 nm, pinnoitusnopeudeksi valittiin 1 Å/s ja käytetty virta oli 40 mA. Kuvioinnin jälkeen substraatteihin tehtiin liitännät lankaliittämisen prosessin avulla, ja niiden sähköisiä ominaisuuksia tutkittiin ArC ONE -alustalla. Kuvassa 16 näkyy lopullinen aikaansaatu kuvio ja kuvioidut STO- ja Si/STO-substraatit.



Kuva 16: Kuvassa a) on kuvioitu STO-substraatti, kuvassa b) on kuvioitu Si/STO-substraatti ja kuvassa c) on substraattien pintaan valotettu kuvio.

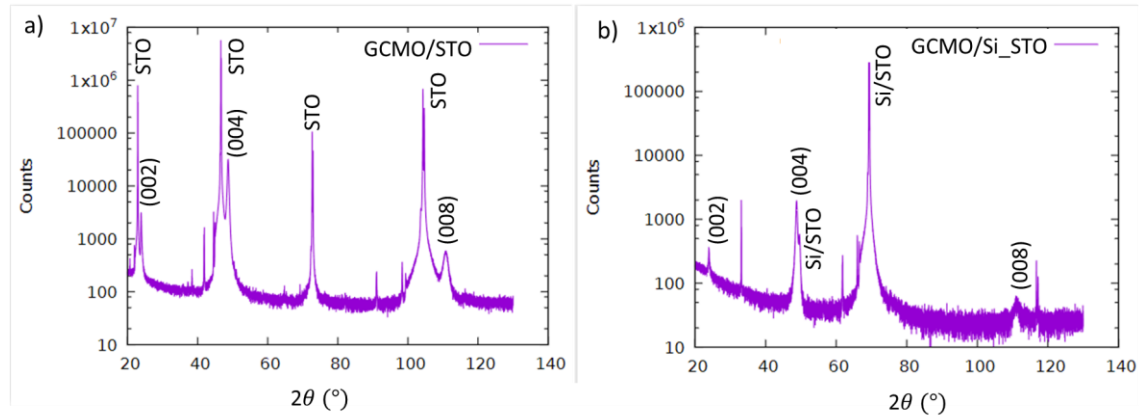
3.2. Näytteiden ominaisuuksien tutkiminen

XRD-mittausten avulla selvitettiin, kuinka hyvin GCMO-ohutkalvo oli kasvanut substraattien pinnalle. Lisäksi saatiin tietoa GCMO-kalvojen rakenteesta. Näissä mittauksissa saadut tulokset voivat pitkälti selittää muissa mittauksissa havaittuja eroja laitteiden memristiivisissä ominaisuuksissa.

Mittauksissa tehtiin $\theta - 2\theta$ skannaukset suunnan (00 l) piikeille sekä kaksiulotteiset $2\theta - \phi$ skannaukset suunnan (204) ja (224) piikeille. Saaduista diffraktogrammeista tunnistettiin ja eroteltiin substraattien ja GCMO:n piikit. GCMO:n piikkien (204) ja (224) avulla saatiin laskettua hilaparametrit a ja b . Piikin (004) avulla laskettiin hilaparametri c . Hilaparametrit laskettiin määrittämällä ensin Braggin laista atomien välinen etäisyys d mittauksissa saatujen 2θ -arvojen avulla. Tämän jälkeen yhtälöä

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

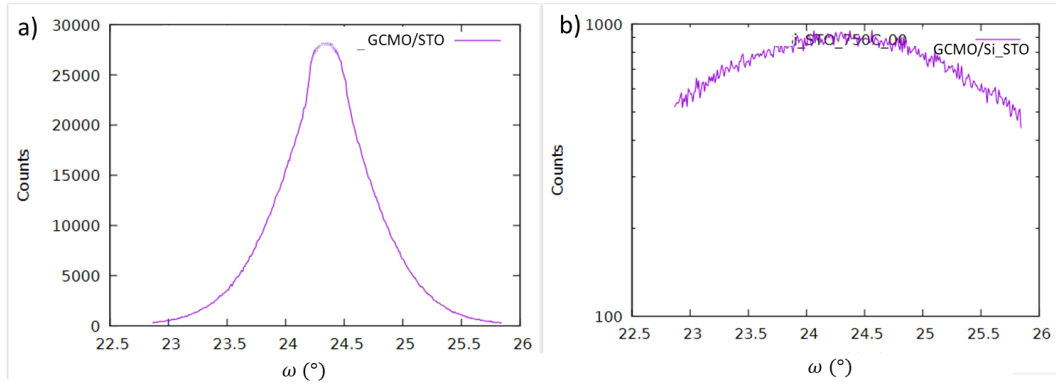
käyttäen laskettiin hilaparametrit a , b ja c . Kuvassa 17 näkyy STO- ja Si/STO-substraattien sekä niiden päälle kasvatetun GCMO-kerroksen piikit, jotka saatiin $\theta - 2\theta$ -skannauksessa. Lasketut hilaparametrit sekä piikkien paikat ja leveydet on kirjattu taulukkoon 3.



Kuva 17: STO- ja Si/STO-substraattien diffraktogrammit (00l) suunnan piikeille. Kummankin substraatin kohdalla suuntien (002), (004) ja (008) GCMO-piikit ovat erotettavissa. Piikki (004) on tosin selkeämmin erotettavissa STO-substraatin piikistä kuin Si/STO-substraatin. GCMO-ohutkalvo oli kasvanut kummankin substraatin päälle suhteellisen hyvin. Kuvassa a) on STO-substraatin diffraktogrammi, ja kuvassa b) on Si/STO-substraatin diffraktogrammi.

Lisäksi tehtiin ω -skannaus piikille (004). Kyseisen mittauksen aikana substraattia kierrettiin, mutta detektori pidettiin koko ajan mitattavan piikin suhteen sopivassa 2θ -kulmassa eli 2θ oli vakio. Mittauksen avulla saatiin tärkeää tietoa GCMO-kalvojen rakenteesta. Merkittävin tulos oli tässä mittauksessa havaittu suuri ero substraattien ω_{004} -piikkien leveydessä. Tämä näkyy selvästi kuvassa 18. STO-substraatin tapauksessa piikin leveys oli $0,861^\circ$ ja Si/STO-substraatin tapauksessa se oli $3,228^\circ$. Leveämpi piikki viittaa siihen, että Si/STO-substraatin päälle kasvatetun GCMO-ohutkalvon kiderakenne ei ole täysin homogeeninen, saati kauttaaltaan yhdensuuntainen substraatin kiderakenteen kanssa. GCMO-ohutkalvo vaikuttaisi siis olevan tekstuuriltaan parempi STO-substraatin pinnalla.

Ero ω_{004} -piikkien leveydessä saattaa liittyä Si/STO-substraatin tapauksessa piikiekon pinnalle kasvatettuun ohueen STO-kerrokseen. GCMO-ohutkalvon kasvamiseen Si/STO-substraatin pinnalla vaikuttaa ehkä se, miten hyvin STO-kalvo on ensin kasvanut piikiekon pinnalle. Toinen merkittävä vaikutus on todennäköisesti STO-kalvon laadulla. Jos se on vaurioitunut näytteiden valmistusvaiheessa, esimerkiksi lämpökäsittelyjen yhteydessä, niin silloin GCMO-ohutkalvon ja näytteen pinnan kiderakenteet eivät voi olla täysin yhdensuuntaiset. Tämä saattaa johtaa eroihin laitteiden fysikaalisissa ja memristiivisissä ominaisuuksissa.

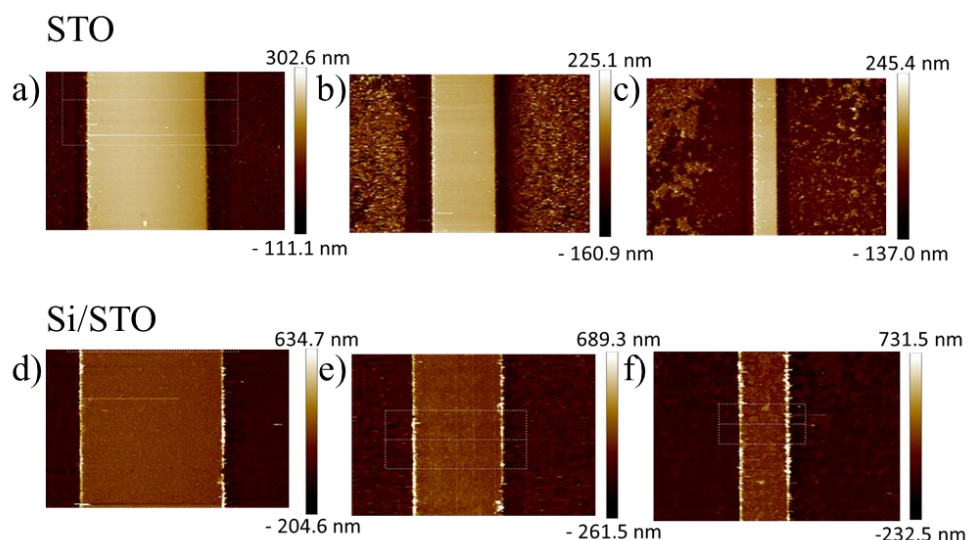


Kuva 18: Kuvassa a) STO-substraatin piikki ω_{004} (FWHM = 0,861°), ja kuvassa b) Si/STO-substraatin piikki ω_{004} (FWHM = 3,228°).

Taulukko 3: Diffraktogrammien piikkien avulla lasketut hilaparametrit a , b ja c sekä GCMO-piikkien paikat ja leveydet.

Hilaparametrit sekä piikkien paikat ja leveydet	Substraatti	
	STO	Si/STO
a (Å)	5,32	5,32
b (Å)	5,38	5,31
c (Å)	7,48	7,47
$2\theta_{004}$ (°)	48,656	48,734
$2\theta_{204}$ (°)	60,487	60,551
$2\theta_{224}$ (°)	70,821	71,355
$\Delta\omega_{004}$ (°)	0,861	3,228
$\Delta\phi_{204}$ (°)	0,721	1,472
$\Delta\phi_{224}$ (°)	0,772	1,499
$\Delta\theta_{004}$ (°)	0,401	0,396

Atomivoimamikroskoopilla (AFM) määritettiin GCMO- ja alumiinikerrosten paksuudet sekä kuvioiden leveydet. Kuvassa 19 näkyy alumiinilla päällystetyt kuviot STO- ja Si/STO-substraattien päällä. Kummankin substraatin päällä oli kolme leveydeltään erilaista kuviota.

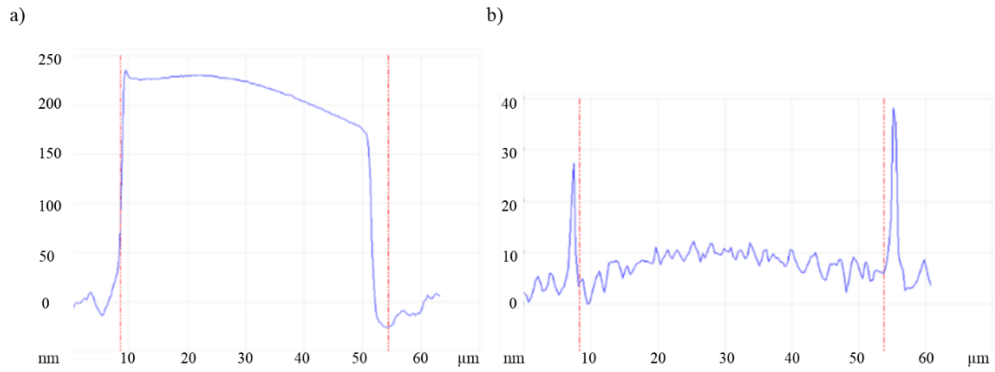


Kuva 19: AFM-mittauksessa saatuja tuloksia. Kuivissa näkyvä vaalea raita on alumiinilla päällystetty kuvion osa. Kuvat a) – c) ovat STO-substraatin pinnalla olevat alumiiniraidat leveimmästä kapeimpaan. Levein raita oli $45\ \mu\text{m}$, keskikokoinen oli $28\ \mu\text{m}$ ja kapein $13\ \mu\text{m}$. Kuvat d) – f) ovat Si/STO substraatin pinnalla olevat alumiiniraidat leveimmästä kapeimpaan. Levein raita oli $50\ \mu\text{m}$, keskikokoinen $32\ \mu\text{m}$ ja kapein $15\ \mu\text{m}$.

Taulukkoon 4 on koottu kummankin substraatin pinnalla olevien eri kokoisten kuvioiden alumiini- ja GCMO-kuvioiden leveydet ja paksuudet. Kummankin kerroksen paksuus oli noin 200 nanometrin luokkaa ainakin STO-substraatin tapauksessa. Si/STO-substraatin kohdalla GCMO-kerroksen paksuutta tai leveyttä ei pystytty määrittämään, koska AFM ei pystynyt kunnolla erottamaan kuviota ja taustaa. Kuvassa 20 on havainnollistettu GCMO-kuvion leveyden ja paksuuden määrittämisen vaikeutta Si/STO-substraatin tapauksessa verrattuna STO-substraattiin. Keskimäärin levein kuvio molempien substraattien pinnalla oli leveydeltään noin $50\ \mu\text{m}$, keskikokoinen $30\ \mu\text{m}$ ja kapein $10\ \mu\text{m}$.

Taulukko 4: Kuvioiden alumiini- ja GCMO-kerrosten paksuudet ja leveydet.

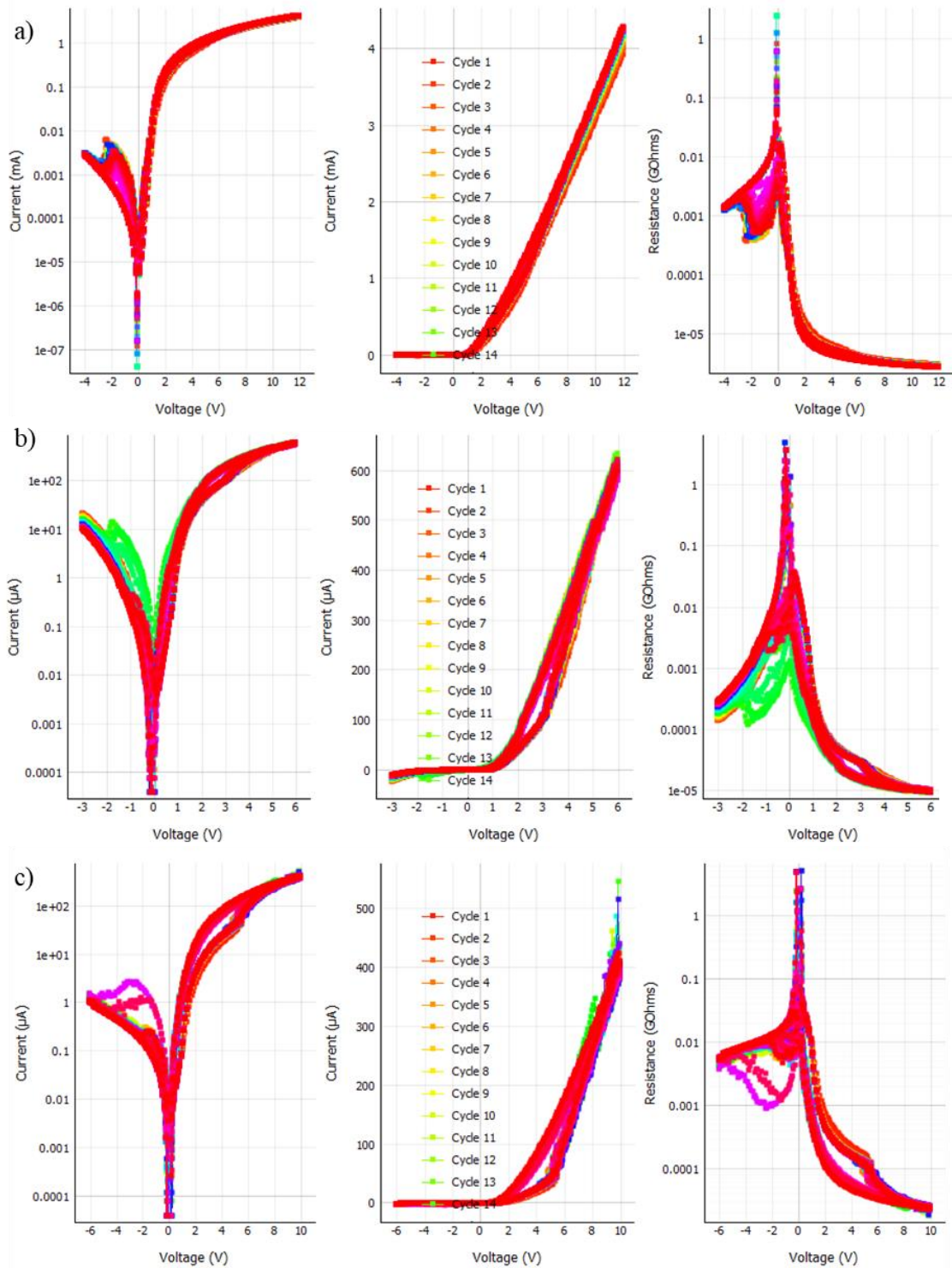
STO	Alumiini paksuus (nm)	Alumiini leveys (μm)	GCMO paksuus (nm)	GCMO leveys (μm)
Levein	213	45	200	46
Keskikokoinen	203	28	177	21
Kapein	212	13	180	8
<hr/>				
Si/STO	Alumiini paksuus (nm)	Alumiini leveys (μm)	GCMO paksuus (nm)	GCMO leveys (μm)
Levein	193	50	-	46
Keskikokoinen	203	32	-	-
Kapein	199	15	-	-



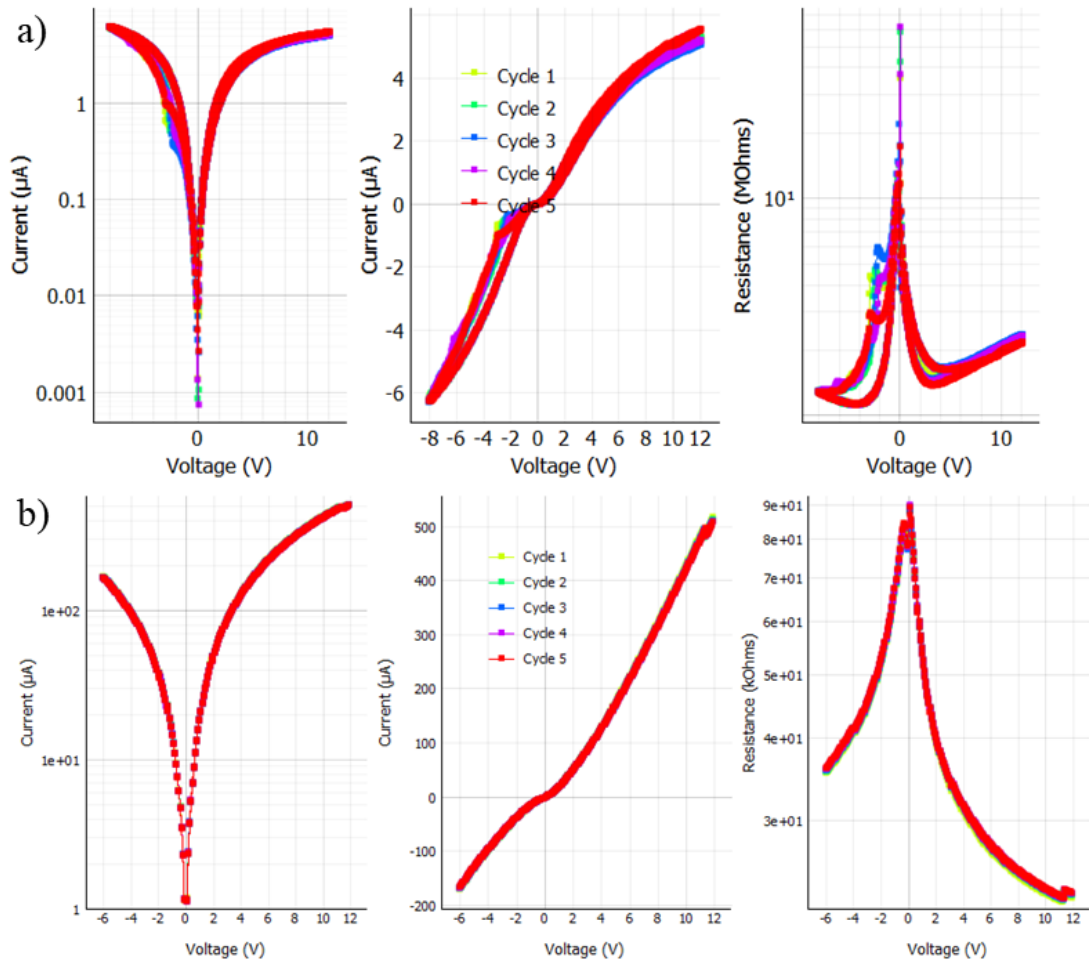
Kuva 20: Kuvassa a) GCMO-kuvion paksuutta ja leveyttä on määritetty STO-substraatin pinnalta kaikkein leveimmän kuvion tapauksessa atomivoimamikroskoopilla. Kuvassa b) samaa on yritetty Si/STO-substraatin kohdalla. Kuten kuvassa näkyy, GCMO-kerroksen paksuutta ei voitu määrittää saadun datan pohjalta. Keskikokoisen ja kapeimman raidan tapauksessa AFM-mittauksissa ei näkynyt mitään.

GCMO-raitojen leveyden määrittämisen vaikeudet Si/STO-substraatin kohdalla saattavat liittyä kyseisen substraatin materiaalien ominaisuuksiin, sekä näiden ominaisuuksien vaikutukseen GCMO-ohutkalvon kanssa. Tähän viittaa myös se, että Si/STO-substraatin kohdalla etsausaika oli huomattavasti pidempi kuin STO-substraatin. Etsausajalla oli myös hieman vaikutusta AFM-mittauksiin. Si/STO-substraatin etsausajan ollessa vain 30 sekuntia, AFM-mittauksissa ei näkynyt mitään GCMO-raitoja tutkittaessa. Kun etsausaika pidennettiin kestämään minuutti pidempään, nähtiin kuvan 20 b)-kohdassa esitetty mittaustulos leveimmän raidan kohdalla. Voi siis olla, että hehkutusprosessissa Si/STO-substraatin STO-kerrokselle tapahtuu jotain, mikä johtaa GCMO-ohutkalvon tiukempaan kiinnittymiseen substraatin pinnalle. AFM-mittauksissa GCMO-raitoja ei näy ehkä sen vuoksi, että substraatin pinnalta ei ole saatu kunnolla poistettua ylimääräistä GCMO:ta tarpeeksi.

Kuvassa 21 on vertailtu ArC ONE -alustalla tehtyjen mittausten tuloksia STO-substraatin päälle valotetuille erilevyisille kuvioille. Tulokset olivat hyvin lupaavia STO-substraatin kohdalla, sillä laitteen kaikkien erilevyisten kuvioiden kohdalla esiintyi hystereesiä. Leveimmän kuvion (leveys 50 μm) tapauksessa hystereesiä ilmeni pääasiassa negatiivisen jännitteen puolella, kuten kuvan 21 kohdassa a) näkyy. Keskikokoisen kuvion (leveys 30 μm) kohdalla hystereesiä ilmeni jonkin verran negatiivisen ja hieman positiivisen jännitteen puolella kuvan 21 kohdan b) mukaisesti. Paras tulos saatiin kapeimman kuvion kanssa (leveys 10 μm). Siinä hystereesiä on selvästi nähtävissä sekä positiivisen että negatiivisen jännitteen puolella. Tämä näkyy kuvan 21 kodassa c).



Kuva 21: ArC ONE -mittaukset STO-substraatille. Kyseessä on CurveTracer-ohjelmalla saadut $I(V)$ - ja $R(V)$ -käyrät. Kohdassa a) on leveydeltään $50 \mu\text{m}$ olevan kuvion mittaustulokset negatiivisen jännitteen ollessa -4 V ja positiivisen 12 V (STO). Kohdassa b) on leveydeltään $30 \mu\text{m}$ olevan kuvion mittaustulokset negatiivisen jännitteen ollessa -3 V ja positiivisen 6 V (STO). Kohdassa c) on leveydeltään $10 \mu\text{m}$ olevan kuvion mittaustulokset negatiivisen jännitteen ollessa -6 V ja positiivisen 10 V (STO).



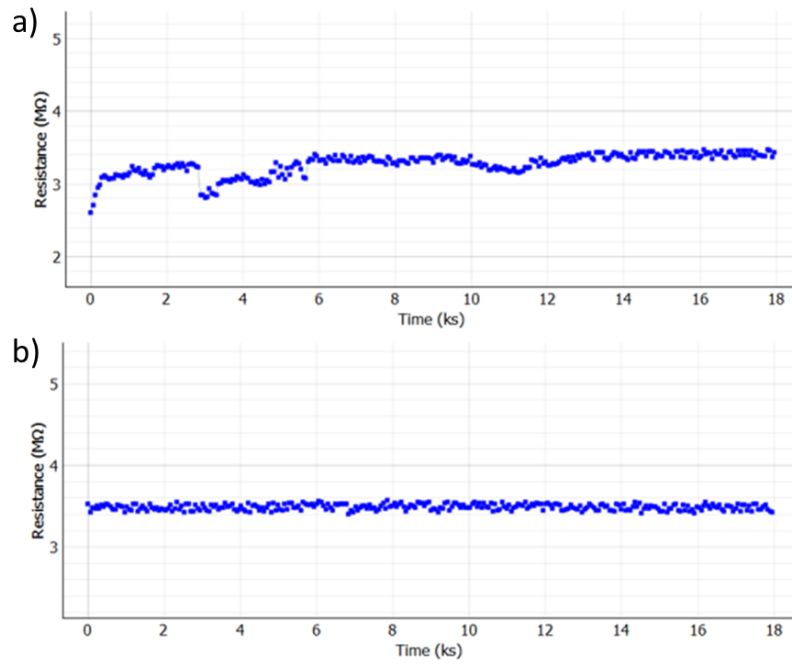
Kuva 22: ArC ONE -mittaukset Si/STO-substraatille. Kyseessä on CurveTracer-ohjelmalla saadut $I(V)$ - ja $R(V)$ -käyrät. Kohdassa a) on Si/STO-substraatin leveydeltään $50\ \mu\text{m}$ olevan kuvion mittaustulokset negatiivisen jännitteen ollessa $-8\ \text{V}$ ja positiivisen $12\ \text{V}$. Tämän substraatin kaikkien muiden kuvioitten $I(V)$ - ja $R(V)$ -käyrät näyttivät kohdan b) mukaisilta millä tahansa jännitteen arvoilla.

Kuvassa 22 on vertailtu ArC ONE -alustalla tehtyjen mittausten tuloksia STO-substraatin päälle valotetuille erilevyisille kuvioille. Si/STO-substraatin kohdalla ainoastaan yhden leveimmän kuvion kohdalla havaittiin hystereesiä kuten kuvan 22 kohdassa a) huomataan. Minkään muun kuvion tapauksessa ei havaittu lainkaan hystereesiä tai se oli erittäin vähäistä. Tämä näkyy kuvan 22 kohdassa b).

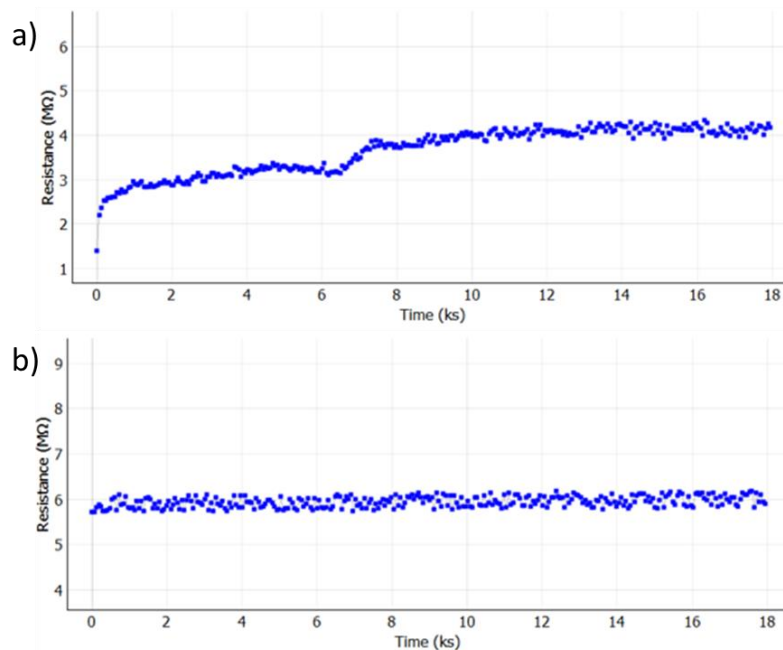
Minkään kuvion kohdalla ei kuitenkaan havaittu huomattavaa hystereesiä jännitearvon nolla paikkeilla. STO-substraatin leveydeltään $50\ \mu\text{m}$ ja $30\ \mu\text{m}$ olevien kuvioitten tapauksessa hystereesiä on hieman nähtävissä, mutta se on niin pientä, ettei sillä ole käytännössä paljon merkitystä. Si/STO-substraatin tapauksessa virta pääsi todennäköisesti karkaamaan jotain kautta, minkä takia hystereesiä ei havaittu. Yksi

mahdollinen selitys virran karkaamiselle on, että lankaliittämisen prosessin seurauksena substraatin pinta ja sen päällä olevat STO-kerros sekä GCMO-ohutkalvo vaurioituivat lankaliitoksen alla, jolloin virralle syntyi pakoreitti. Jos taas kaikkea ylimääräistä GCMO:ta ei saatu etsauksen aikana pois, saattoi virta päästä karkaamaan myös tätä kautta ympäri substraattia. Myös GCMO-kalvon rakenteella ja laadulla saattaa olla vaikutusta saatuihin tuloksiin, sillä XRD-mittauksissa kävi ilmi, että GCMO-kalvo oli kiderakenteeltaan huonompi Si/STO-substraatin päällä kuin STO-substraatin. Erot GCMO-ohutkalvon kiderakenteissa voivat johtaa eroihin kalvojen memristiivisissä ominaisuuksissa.

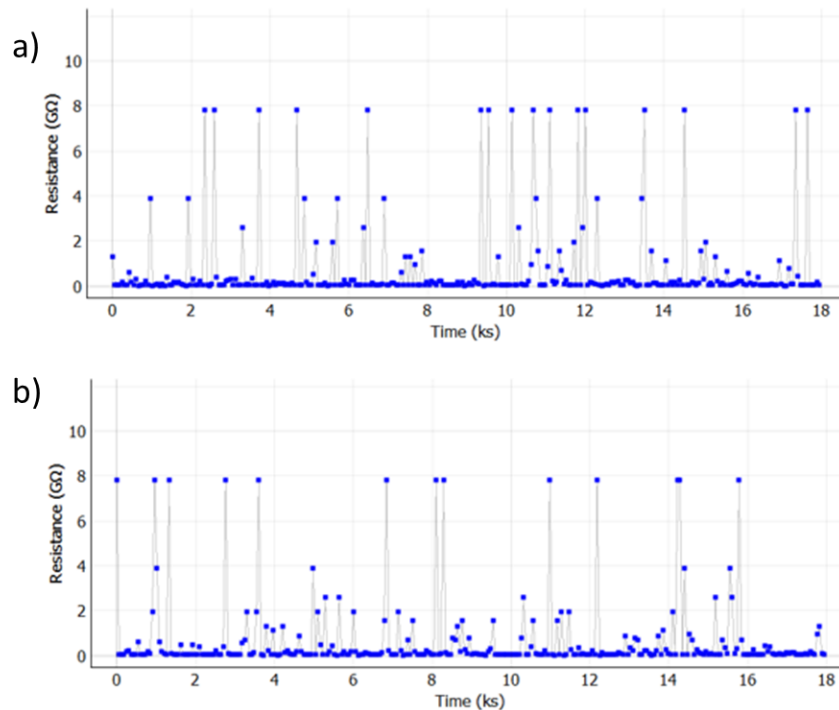
Kuvissa 23–25 näkyy ArC ONE -alustalla saadut Retention-mittaukset STO-substraatille tehdyille kuvioille. Leveydeltään 50 μm ja 10 μm olevista kuvoista mitattu resistanssi pysyi lähes samana positiivisen ja negatiivisen pulssituksen jälkeen (kuvat 23 ja 25). Leveydeltä 10 μm olevan kuvion mittauksissa havaitaan sen myös olevan hyvin epästabiili kuten kuvassa 25 näkyy. Leveydeltään 30 μm olevan kuvion tapauksessa resistanssissa oli pientä eroa pulssitusten jälkeen. Jännitepulssien ollessa arvoa 6 V resistanssi oli 3,65 M Ω , ja jännitepulssien ollessa arvoa -3 V resistanssi oli 5,95 M Ω (kuva 24).



Kuva 23: STO-substraatin leveydeltään $50 \mu\text{m}$ olevan kuvion Retention-mittaukset ArC ONE -alustalla. Kohdassa a) mittauksen kesto 5 tuntia jännitepulssien ollessa 12 V. Kohdassa b) mittauksen kesto 5 tuntia jännitepulssien ollessa -4 V.



Kuva 24: STO-substraatin leveydeltään $30 \mu\text{m}$ olevan kuvion Retention-mittaukset ArC ONE -alustalla. Kohdassa a) mittauksen kesto 5 tuntia jännitepulssien ollessa 6 V. Kohdassa b) mittauksen kesto 5 tuntia jännitepulssien ollessa -3 V.



Kuva 25: STO-substraatin leveydeltään 10 μm olevan kuvion Retention-mittaukset ArC ONE -alustalla. Kohdassa a) mittauksen kesto 5 tuntia jännitepulssien ollessa 10 V. Kohdassa b) mittauksen kesto 5 tuntia jännitepulssien ollessa -6 V.

4. Johtopäätökset

Tutkielman johtopäätös on, että CSD-menetelmällä valmistetuista GCMO-ohutkalvolla päällystetyistä näytteistä STO-substraatti oli lupaavampi materiaali memristiivisten laitteiden alustana kuin Si/STO-substraatti. Tämä perustuu siihen, että XRD-mittausten perusteella GCMO-ohutkalvo vaikuttaa kasvavan paremmin STO-substraatin pinnalle, ja ArC ONE -mittauksissa kaikkien STO-substraatin pintaan valotettujen erikokoisten kuvioiden tapauksessa havaittiin selvää hystereesiä. Si/STO-substraatin tapauksessa tätä havaittiin vain leveydeltään 50 μm olevan kuvion tapauksessa. Todennäköisesti virta pääsi karkaamaan jotain kautta, jolloin se ei kulkenut haluttua reittiä pitkin. Retention-mittauksissa tosin haluttua eroa resistanssissa positiivisen ja negatiivisen pulssituksen jälkeen havaittiin vain STO-substraatin leveydeltään 30 μm olevan kuvion kohdalla. Myös AFM-mittausten perusteella STO-substraatti vaikuttaisi olevan parempi vaihtoehto memristiivisten laitteiden alustaksi, koska Si/STO-substraatin tapauksessa atomivoimamikroskoopi ei pystynyt erottamaan Si/STO-substraatin päällä olevia

GCMO-raitoja substraatin pinnasta. Tämä saattaa viitata siihen, että Si/STO-substraatin pinnalta on hyvin hankala poistaa ylimääräinen GCMO-kalvo kuvioinnin jälkeen. Tämä puolestaan saattaa johtaa virran pakoreitin syntymiseen.

STO-substraatteja ei kuitenkaan ole tällä hetkellä mahdollista saada tarpeeksi suurikokoisina teollista valmistusta varten, toisin kuin Si/STO-substraatteja. STO-substraatin kaltainen LaAlO_3 -substraatti voisi olla hyvä seuraava tutkimuskohde, sillä ne ovat ominaisuuksiltaan hyvin samanlaisia, mutta niitä on saatavana suuremmassa kokoluokassa kuin STO-substraatteja. Lisäksi etsausajan pidentämistä entisestään Si/STO-substraatin kuvioinnin yhteydessä voisi kokeilla, sillä pidennetyn etsausajan jälkeen atomivoimamikroskooppi kykeni ainakin jossain määrin erottamaan leveydeltään 50 μm olevan GCMO-raidan substraatin pinnasta.

CSD-menetelmässä käytetty hehkutuslämpötila on myös optimoitu STO-substraatille, joten se ei välttämättä ollut optimaalinen Si/STO-substraatille. Erot substraattien pinnalle kasvatetuissa GCMO-ohutkalvoissa, tai tarkemmin ottaen niiden kiderakenteissa, voidaan havaita esimerkiksi XRD-mittauksissa saatujen diffraktogrammien piikkien leveyksistä. Si/STO-substraatin päälle kasvatetun GCMO-kalvon omega-piikki oli huomattavasti leveämpi kuin STO-substraatin päälle kasvatetun. Tämä tarkoittaa, että GCMO-kalvo kasvoi STO-substraatin päälle paremmin, ja sen kiderakenne oli homogeenisempi sekä enimmäkseen substraatin kiderakenteen kanssa yhdensuuntainen. Myöhemmissä tutkielman ulkopuolisissa tutkimuksissa kävi ilmi, että hehkutuslämpötilaa pienentämällä saatiin Si/STO-substraatin päälle kasvatetun GCMO-ohutkalvon omega-piikki huomattavasti kapeammaksi. Todennäköisesti 750°C :een hehkutuslämpötila johti Si/STO-substraatin pinnalla olleen STO-kerroksen vaurioihin ja tuhoutumiseen, mikä puolestaan vaikutti GCMO-ohutkalvon kasvuun ja rakenteeseen. Valitettavasti tällä ei kuitenkaan ollut suurta merkitystä laitteen memristiivisiin ominaisuuksiin. Tämä puoltaa ainakin sitä, että laitteen pinta todennäköisesti vaurioituu lankaliittämisen prosessin aikana. Lopputulemana voidaan siis sanoa, että tällä hetkellä meillä ei ole substraattia, joka olisi tarpeeksi hyvä alustamateriaali memristiiviselle laitteelle, ja jota voitaisiin valmistaa teollisessa mittakaavassa.

VIITTEET:

1. Chua, L., Memristor - the Missing Circuit Element, *IEEE*. **1971**, *18*, s. 507–519.
2. Strukov, D.B.; Snider, G.S.; Stewart, D.R.; Williams, R.S., The missing memristor found. *Nature*. **2008**, *453*, s. 80–83.
3. Lähteenlahti, V., *Memristor Devices Based on Low-Bandwidth Manganites; Memristor Devices Based on Low-Bandwidth Manganites*. Väitöskirja, Turun yliopisto, 2022.
4. Bagdzevicius, S.; Maas, K.; Boudard, M.; Burriel, M., Interface-Type Resistive Switching in Perovskite Materials. *Journal of electroceramics [online]* DOI: 10.1007/978-3-030-42424-4_11. Julkaistu verkossa 20.5.2017. Saatavilla: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10832-017-0087-9> (Viitattu 20.5.2024)
5. Ielmini, D.; Wong, H-S.P., In-memory computing with resistive switching devices. *Nat. Electron*. **2018**, *1*, s. 333–343.
6. Von Neumann, J.; Godfrey, M.D., First Draft of a Report on the EDVAC. *IEEE Ann. Hist. Comput*. **1993**, *15*, s. 27–75.
7. Maass, W., Energy-efficient neural network chips approach human recognition capabilities. *Proc. Natl. Acad. Sci*. **2016**, *113*, s. 11387–11389.
8. Zidan, M.A.; Strachan, J.P.; Lu, W.D., The future of electronics based on memristive systems. *Nat. Electron*. **2018**, *1*, s. 22-29.
9. Valov, I.; Waser, R.; Jameson, J.R; Kozicki, M.N., Electrochemical metallization memories—fundamentals, applications, prospects. *Nanotechnology*. **2011**, *22*, 254003.
10. Hasegawa, T.; Terabe, K.; Tsuruoka, T.; Aono, M., Atomic switch: Atom/ion movement controlled devices for beyond von-Neumann computers. *Adv. Mater*. **2012**, *24*, s. 252-267.
11. Lähteenlahti, V.; Schulman, A.; Beiranvand, A.; Huhtinen, H.; Paturi, P., Electron Doping Effect in the Resistive Switching Properties of Al/Gd_{1-x}Ca_xMnO₃/Au Memristor Devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2021**, *13*, s. 18365–18371.
12. Beiranvand, A., *Low Bandwidth Manganite (Gd , Ca) MnO₃ for Future Memristor Devices*. Väitöskirja, Turun yliopisto, 2022.
13. Coey, J.M.D.; Viret, M.; Ranno, L.; Ounadjela, K., Electron Localization in Mixed-Valence Manganites. *Phys. Rev. Lett*. **1995**, *75*, s. 3910–3913.
14. Liao Y. *Practical Electron Microscopy and Database [online]*, Northwestern University, Yhdysvallat, 2007. Viitattu 20.5.2024. Saatavilla: <https://www.globalsino.com/EM/page3133.html>
15. Paasonen, V.M.M.; Angervo, I.; Antola, A.; Huhtinen, H.; Paturi, P., Scalable and environmentally friendly production of perovskite manganite thin films for neuromorphic applications. *Thin Solid Films*. **2024**, *798*, 140381.
16. Elshof, J.E., Chemical solution deposition of oxide thin films. Kirjassa *Epitaxial Growth of Complex Metal Oxides*. 2. painos; Koster, G.; Huijben, M.; Rijnders, G., Toim. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, Woodhead Publishing,

Iso-Britannia, **2022**, s. 75–100.

17. Tilli, M.; Motooka, T.; Airaksinen, V.-M.; Franssila, S.; Paulasto-Kröckel, M.; Lindroos, V., Thin Films on Silicon. Kirjassa *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*. 2. painos; Toim. Micro and Nano Technologies, Boston, Yhdysvallat **2015**, s. 124–205.
18. Mandal, M.; Chattopadhyay, K.; Mitra, A.; Halder, D., Micro-supercapacitors based on thin films: Journey so far. Kirjassa *Comprehensive Materials Processing*. 2. painos; Toim. Elsevier, Alankomaat, **2024**, s. 262–274.
20. Yilbas, B.S.; Al-Sharafi, A.; Ali, H., Surfaces for Self-Cleaning. Kirjassa *Self-Cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility*. 2. painos; Yilbas, B.S.; Al-Sharafi, A.; Ali, H., Toim. Elsevier, Alankomaat, **2019**, s. 45–98.
21. Singh, J.P.; Bhardwaj, R.; Sharma, A.; et al. Fabrication of Magnetic Tunnel Junctions. Kirjassa: *Advanced Applications in Manufacturing Engineering*. 2. painos; Ram, M.; Paulo, D.J., Woodhead Publishing, Iso-Britannia, **2019**, s. 53–77.
22. Bashir, A.; Awan, T.I.; Tehseen, A.; Tahir, M.B.; Ijaz, M., Interfaces and surfaces. Kirjassa *Chemistry of Nanomaterials*. 2. painos; Awan, T.I.; Bashir, A.; Tehseen, A., Elsevier, Alankomaat, **2020**, s. 51–87.
23. Kerdcharoen, T.; Wongchoosuk, C., Carbon nanotube and metal oxide hybrid materials for gas sensing. Kirjassa *Semiconductor Gas Sensors*. 2. painos; Jaaniso, R.; Tan, O.K., Toim. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. Woodhead Woodhead Publishing, Iso-Britannia, **2013**, s. 386–407.
24. Raja, P.B.; Munusamy, K.R.; Perumal, V.; Ibrahim, M.N.M., Characterization of nanomaterial used in nanobioremediation. Kirjassa *Nano-Bioremediation : Fundamentals and Applications*. 2. painos; Iqbal, H.M.N.; Bilal, M.; Nguyen, T.A., Toim. Micro and Nano Technologies, Elsevier, Alankomaat, **2022**, s. 57–83.
25. Pring, A.; Pecharsky, V. K.; Zavalij, P. Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Minerals*. 2. painos; Kluwer Academic Publishers, Lontoo, Iso-Britannia, **2005**, s. 300–305.
26. Bhatt, G.; Patel, K.; Suryavanshi, P., Panchal C. Optimization of Ultrasonic and Thermosonic Wire-Bonding Parameters on Au / Ni Plated PCB Substrate. RRCAT [online] **2015**, NLS-24. Saatavilla: https://www.researchgate.net/publication/287302642_Optimization_of_Ultrasonic_and_Thermosonic_Wire-Bonding_Parameters_on_AuNi_Plated_PCB_Substrate. (Viitattu 23.2.2024)
27. *ArC ONE Memristor Characterisation Platform User Manual*. ArC Instruments Ltd., **2017**
28. Selvan, G.A.; Rachel, S.; Gajendran, T. Several assorted characterization methods of nanoparticles. Kirjassa *Nanomaterials*. 2. painos; Kumar, R.P.; Bharathiraja, B. Toim: Academic Press, **2021**, s. 301–308.
29. Asmatulu, R.; Khan, W.S. Characterization of electrospun nanofibers. Kirjassa *Synthesis and Applications of Electrospun Nanofibers*. 2. painos; Asmatulu, R.; Khan, W.S., Toim. Micro and Nano Technologies, Elsevier, Alankomaat, **2019**, s. 257–281.