

MgO-puskurikerrokselle kasvatettujen  
GCMO-pohjaisten kapasitiivisten memristorien  
käyttö integroivana neuronina

Pro Gradu  
Turun yliopisto  
Fysiikka  
2026  
LuK Lotta Miettinen  
Tarkastajat:  
FT Anni Antola  
FT Ilari Angervo  
Prof. Petriina Paturi

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

TURUN YLIOPISTO  
Fysiikan ja tähtitieteen laitos

**MIETTINEN, LOTTA** MgO-puskurikerrokselle kasvatettujen GCMO-pohjaisten kapasitiivisten memristorien käyttö integroivana neuronina

Pro Gradu, 65 s.  
Fysiikka  
Kesäkuu 2026

---

Useimmissa nykytietokoneissa käytössä olevassa von Neumann -arkkitehtuurissa prosessori ja muisti ovat erillään, mikä aiheuttaa pullonkaulan datan kulkiessa näiden välillä. Tämä rajoittaa laskentatehoa ja kuluttaa paljon energiaa. Lupaavana ratkaisuna tähän on biologisia aivoja mallintava neuromorfinen laskenta, joka hyödyntää jännitepiikkejä käyttäviä neuroverkkoja. Suuren laskentatehon ja samalla pienen energiankulutuksen mahdollistaa laskennan rinnakkainen ja tapahtumapohjainen luonne.

Neuroverkot koostuvat neuroneista ja niitä yhdistävistä synapseista. Yleisin jännitepiikkejä käyttävissä neuroverkoissa käytetty neuronimalli on leaky-integrate-and-fire-malli, joka biologisen neuronin tavoin integroi tulevat jännitepulssit kasvattamalla kalvojännitettä, vuotaa jännitepulssien välillä ja tuottaa uuden jännitepulsin kynnyksjännitteen ylittyessä. Potentiaalisiksi vaihtoehdoksi laitetason toteutukseen ovat nousseet memristorit eli muistivastukset. Alumiinin ja  $Gd_{1-x}Ca_xMnO_3$ :n (GCMO) rajapintaan perustuvilla memristoreilla on havaittu sekä haihtuvan että haihtumattoman muistin ominaisuuksia riippuen GCMO:n rakenteesta. Tässä työssä tarkasteltiin MgO-puskurikerroksen vaikutusta GCMO:n rakenteeseen ja näin valmistettujen Al/GCMO-memristorien leaky-integrate-neuroniominaisuuksia.

Sarja eripaksuisia MgO-ohutkalvoja kasvatettiin STO-alustalle (STO) laserhöyrystyksellä. Ohutkalvojen rakenteellisia ominaisuuksia tarkasteltiin röntgendiffraktiolla ja atomivoimamikroskoopilla. MgO-puskurikerrosten päälle kasvatettiin  $Gd_{0,2}Ca_{0,8}MnO_3$ -ohutkalvot ja myös niiden rakennetta tarkasteltiin röntgendiffraktiolla. Optisella litografialla kuvioitujen Al/GCMO-memristorien resistiivistä kytkentää ja leaky-integrate-neuroniominaisuuksia tarkasteltiin ArC ONE -mittalaitteella. Neuroniominaisuuksia mitattiin kahden erilaisen SET-jännitepulsisarjan avulla.

Rakenteelliset mittaukset osoittivat MgO:n kasvavan STO:lle epitaksiaalisena ja GCMO:n MgO-puskurikerrokselle monikiteisenä. Vaikka kaikilla näytteillä havaittiin resistiivistä kytkentää, memristorien toiminnassa oli paljon vaihtelevuutta ja epävakautta, eikä memristiivisille ominaisuuksille voitu todeta suoraa riippuvuutta puskurikerroksen paksuudesta. Tulokset näyttivät kuitenkin jo, että ohutkin puskurikerros riittää leaky-integrate-neuroniominaisuuksien ilmenemiseen. Tämä on lupaava tulos neuromorfisten systeemien skaalautuvuuden kannalta, sillä puskurikerroksen käyttö mahdollistaisi synapsina ja neuronina toimivien memristorien valmistamisen samalle alustalle.

Asiasanat: memristori, resistiivinen kytkentä, jännitepiikkejä käyttävä neuroverkko, leaky-integrate-and-fire-neuronimalli, GCMO

# Sisällys

<b>Johdanto</b>	<b>1</b>
<b>1 Teoria</b>	<b>3</b>
1.1 Jännitepiikkejä käyttävä neuroverkko . . . . .	3
1.2 Neuronit . . . . .	5
1.2.1 Biologinen neuroni . . . . .	5
1.2.2 Leaky-integrate-and-fire-neuroni . . . . .	7
1.3 Memristorit ja resistiivinen kytkentä . . . . .	9
1.4 $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . . . . .	13
1.4.1 Rakenteelliset ominaisuudet . . . . .	13
1.4.2 Käyttö memristorina . . . . .	14
<b>2 Näytteiden valmistus- ja tutkimusmenetelmät</b>	<b>16</b>
2.1 Laserhöyrystys . . . . .	16
2.2 Elektronisuihkuhöyrystys . . . . .	17
2.3 Optinen litografia . . . . .	18
2.4 Lankabondaus . . . . .	19
2.5 Atomivoimamikroskopia . . . . .	19
2.6 Röntgendiffraktio . . . . .	21
2.7 Memristiiviset mittaukset . . . . .	23
2.7.1 Karakterisointi . . . . .	23
2.7.2 Leaky-integrate-neuroniominaisuudet . . . . .	24
<b>3 Kokeellinen toteutus</b>	<b>26</b>
3.1 Näytesarjojen valmistus . . . . .	26
3.2 Mittausparametrit . . . . .	28
<b>4 Tulokset ja analyysi</b>	<b>30</b>

4.1	MgO:n kasvu SrTiO <sub>3</sub> -alustalle . . . . .	30
4.2	MgO-puskurikerrosten ja GCMO:n rakenteelliset ominaisuudet . . . .	38
4.3	GCMO-memristorit . . . . .	40
4.3.1	Memristiiviset ominaisuudet . . . . .	40
4.3.2	Ensimmäinen neuronimittauskokonaisuus . . . . .	46
4.3.3	Toinen neuronimittauskokonaisuus . . . . .	54
<b>5</b>	<b>Yhteenveto ja johtopäätökset</b>	<b>59</b>
	<b>Viitteet</b>	<b>62</b>

## Johdanto

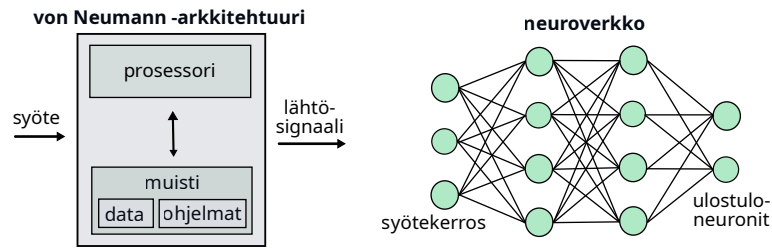
Tietokoneiden laskentateho on kasvanut viimeisten vuosikymmenten aikana nopeasti ja sen myötä myös koneoppiminen ja erilaiset tekoälyjärjestelmät ovat kehittyneet. Tätä kasvua on pidetty yllä Mooren lain mukaisella transistorikokoon pienentämisellä, jolloin komponenttitiheyttä on saatu parannettua. Mooren lain mukainen skaalautuminen on kuitenkin hidastunut, sillä transistorien koko on saavuttamassa fyysisen rajansa. Nykytietokoneet pohjautuvat myös yleisimmin von Neumann -arkkitehtuuriin, joka on rakenteensa puolesta energiaa kuluttava ratkaisu erityisesti koneoppimisen toteutuksiin. Lupaava vaihtoehto von Neumann -arkkitehtuurille on neuromorfinen laskenta, joka mallintaa biologisten aivojen rakennetta ja toimintaa neuroverkkojen avulla. Biologisten aivojen rakenteesta tekee kiinnostavan niiden energiatehokkuus. Ihmisen aivot koostuvat  $10^{11}$  neuronista ja  $10^{15}$  synapsista ja vaativat vain 20 W toimiakseen [1]. Energiatehokkuuden taustalla on laskennan rinnakkaisuus ja tapahtumapohjainen luonne. Neuromorfisen laskennan etuna on myös sen skaalautuvuus [2].

Neuromorfisessa laskennassa haasteena on sen toteutus laitetasolla. Jotta biologisten aivojen energiatehokkuus ja skaalautuvuus saavutetaan, on myös yksittäisten komponenttien täytettävä nämä kriteerit. Vaikka nykytietokoneiden  $10^{10}$  transistoria kuluttavat vain 10 W, niitä tarvitaan kuitenkin yhtä neuronin kohden useita [1]. Potentiaalinen ratkaisu neuroverkkojen toteutukseen ovat memristorit eli muistivastukset niiden nanoluokan koon ja pienen energiankulutuksen vuoksi. Yleisimmin memristoreita on hyödynnetty synapseina, sillä ne voivat toimia haihtumattomana muistina. Myös neuronien toteuttaminen memristoreilla on kuitenkin mahdollista [3, 4].

SrTiO<sub>3</sub>-alustamateriaalille (STO) kasvatetun Gd<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>:n ja alumiinin rajapintaan perustuvien kapasitiivisten memristorien on havaittu toimivan haihtumattomana muistina, jossa resistanssia on mahdollista säätää useamman tilan välillä eri-

suuruksilla jännitepulsseilla [5]. Tämä mahdollistaa kyseisten memristorien käytön synaptisina painoina. Neuroniominaisuuksia mallinnetaan yleisesti leaky-integrate-and-fire-mallilla, jossa olennaista on signaalien integroituvuus ja tilan vuotaminen signaalien välillä. Tarvittavaa resistiivistä kytkentää ja haihtuvan muistin ominaisuutta on havaittu Al/Gd<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>-memristoreilla, kun Gd<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> on kasvatettu MgO-alustamateriaalille [6].

Tässä työssä Gd<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>:n ja STO:n väliin kasvatetaan MgO-puskurikerros. Eri paksuisten puskurikerroksien vaikutusta MgO:n ja Gd<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>:n rakenteeseen tarkastellaan röntgendiffraktiolla. Työn pääpainona on kuitenkin selvittää, havaitaanko memristoreilla leaky-integrate neuroniominaisuuksia puskurikerroksen vaikutuksesta ja näiden ominaisuuksien riippuvuutta puskurikerroksen paksuudesta. Vertailun vuoksi vastaava tarkastelu tehdään myös suoraan MgO-alustamaterille kasvatetulla Gd<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>:lla. MgO-puskurikerroksen käyttö mahdollistaisi neuronina ja synapsina toimivien memristorien valmistamisen samalle alustalle.



Kuva 1: Kaaviokuva von Neumann -arkkitehtuurin ja neuroverkkojen rakenteesta.

## 1 Teoria

### 1.1 Jännitepiikkejä käyttävä neuroverkko

Neuroverkot mallintavat rakenteeltaan ja toiminnaltaan biologisia aivoja. Ne koostuvat laskennallisista yksiköistä eli neuroneista ja niitä yhdistävistä synapseista, jotka välittävät signaaleja. Kaikilla synaptisilla yhteyksillä ei kuitenkaan ole yhtä suurta painoarvoa, vaan inhiboivat synapsit jarruttavat signaalin kulkua ja eksitoivat synapsit vahvistavat signaalia. Neuroneissa niihin saapuvat signaalit lasketaan yhteen synapsien painojen mukaan painotettuna summana ja tietyn kynnyksen ylittyessä neuroni lähettää uuden signaalin eteenpäin [7]. Neuroverkkojen oppiminen perustuu synaptiseen plastisiteettiin eli synapsien painojen muuttumiseen signaalien ajoituksen ja synapsien aktiivisuuden perusteella [8].

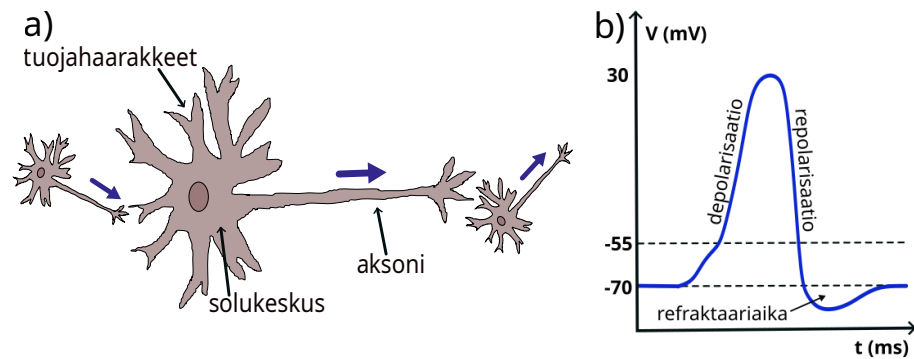
Nykyisin yleisimmin käytössä oleva tietokonearkkitehtuuri on von Neumann -arkkitehtuuri, jossa muisti ja prosessori ovat erillään. Syötettä käsiteltäessä muistiin tallennetut data ja ohjelmat käyttävät samaa prosessorin ja muistin välistä väylää, mikä heikentää laskentatehoa ja kuluttaa energiaa. Tätä ilmiötä kutsutaan von Neumannin pullonkaulaksi. Neuroverkot tarjoavat tähän ratkaisua, sillä neuronit ja synapsit toimivat sekä muistina että prosessorina, jolloin dataa ja ohjelmia ei tarvitse siirtää edestakaisin. Signaali siirtyy neuronikerrokselta toiselle synapsien välityksellä. Tämä rakenne myös mahdollistaa datan rinnakkaisen käsittelyn. Kaaviokuva von Neumann -arkkitehtuurin ja neuroverkkojen rakenteesta on esitetty kuvassa 1. [2]

Neuroverkot voidaan jakaa kolmeen sukupolveen. Ensimmäisen sukupolven neuroverkoissa laskennallisina yksiköinä käytetään McCulloch ja Pitts -neuroneja [9], jolloin lähtösignaali voi saada vain binäärisiä arvoja. Toisen sukupolven neuroverkoissa laskennallisiin yksiköihin on lisätty aktiovointifunktio, mikä mahdollistaa jatkuvan lähtösignaalin [10].

Jännitepiikkejä käyttävät neuroverkot (SNN, engl. *Spiking Neural Network*) ovat kolmannen sukupolven neuroverkkoja. Ne ovat aikaisempia sukupolvia enemmän biologisen kaltaisia, sillä laskennallisina yksiköinä on neuroneita, jotka biologisten neuronien tavoin vastaanottavat ja tuottavat jännitepiikkejä. Neuroneilla on potentiaali, joka lasketaan synapsien kautta tulevien painotettujen jännitepiikkien summana. Kun tämä potentiaali ylittää kynnyksjännitteen, neuroni tuottaa jännitepulsin. Kolmannen sukupolven neuroverkkojen laskentateho on hyvä, koska ne voivat prosessoida suuriakin datamääriä melko pienellä jännitepiikkien määrällä. [10]

Jännitepiikkejä käyttävissä neuroverkoissa informaatio kulkee jännitepiikkien ajoituksen ja määrän avulla. Vaikka neuronin keskiarvoinen jännitepiikkitiheys sisältää jo informaatiota, ei se riitä tarvittavan informaation kuljettamiseen. Biologinen hermoverkko kykenee prosessoimaan informaatiota selkeästi nopeammin kuin jännitepiikkien keskiarvoisen tiheyden laskeminen sallisi, joten jo yksittäisten jännitepiikkien ajoituksen täytyy olla merkittävä. Myös useampien neuronien jännitepiikkien keskinäinen ajoitus ja synkronointi saattaa sisältää informaatiota [11]. Jännitepiikkien ajoituksen avulla voi koodata informaatiota esimerkiksi perustuen ensimmäisen jännitepiikin ajoitukseen tai jännitepiikkien määrään ja niiden väliseen aikaan perustuen [12].

Jännitepiikkejä käyttävän neuroverkon etuna on myös sen kyky tapahtumapohjaiseen laskentaan. Neuronit ja synapsit aktivoituvat vain vastaanottaessaan ja käsitellessään jännitepiikkejä eivätkä ne kuluta energiaa ollessaan toimettomina. Tämä mahdollistaa pienen energiankulutuksen. Jännitepiikkien avulla on myös mahdollis-



Kuva 2: (a) Kaaviokuva neuronin rakenteesta. Kuvaan on merkitty nuolilla jännitepulssien kulkusuunta neuroneissa ja niiden välillä. (b) Kalvojännitteen muuttuminen ajan funktiona toimintajännitteen syntymisen eri vaiheissa.

ta prosessoida kohinaa sisältävää dataa lisäämällä piikkeihin hieman satunnaisuutta. [2]

Biologisia aivoja mukailevien ominaisuuksien vuoksi jännitepiikkejä käyttävät neuroverkot pärjäävät tunnistamista ja luokittelua vaativissa tehtävissä, joiden toteuttaminen nykytietokoneilla on haastavaa. Tästä syystä niillä on paljon sovellusmahdollisuuksia esimerkiksi puheen ja kuvien tunnistuksessa, navigoinnissa ja tapahtumantunnistuksessa. [8]

## 1.2 Neuronit

### 1.2.1 Biologinen neuroni

Neuronien eli hermosolujen tehtävänä on vastaanottaa signaaleja, käsitellä ne ja lähettää eteenpäin. Rakenteeltaan ne koostuvat neljästä osasta. Solukeskuksessa sijaitsee tuma ja useimmat muut soluelimet ja se toimii neuronin runko-osana. Siitä haarautuu useita tuojahaarakkeita ja yksi viejähaarake eli aksoni, jonka päässä sijaitsevat hermopäätteet [13]. Neuronin rakenne ja signaalin kulkusuunta neuronissa on esitetty kuvassa 2(a).

Neuronilla on valikoivasti puoliläpäisevä solukalvo, joka ionikanavien avulla säätelee kalvojännitettä eli jännite-eroa solukalvon eri puolien välillä. Jännite neuronin sisäpuolella on negatiivinen ja lepojännite eli kalvojännitteen arvo neuronin ollessa lepotilassa on  $-70\text{ mV}$ . [14]

Signaali saapuu neuroniin lyhyinä jännitepulsseina tuojahaarakkeiden kautta, joita pitkin se kulkeutuu solukeskukseen. Solukeskuksessa eri tuojahaarakkeiden signaalit summataan, mikä aiheuttaa kalvojännitteen kasvun. Jos jännitepulsseja on tarpeeksi, kalvojännite nousee neuronin kynnysjännitteen yli. Tätä äkillistä ja paikallista kalvojännitteen nousua kutsutaan depolarisaatioksi. Depolarisaatio lähtee kulkemaan aaltona aksonia pitkin muodostaen toimintajännitteen ja aiheuttaa solukalvon ionikanavien aukeamisen. Ensin aukeavat natriumkanavat ja  $\text{Na}^+$ -ioneja virtaa solun sisäpuolelle, jolloin kalvojännite kasvaa noin  $30\text{ mV}$  asti. Tämä korkeampi jännite aiheuttaa kaliumkanavien aukeamisen ja repolarisaation, jolloin  $\text{K}^+$ -ioneja virtaa solusta ulos. Kun natriumkanavat sulkeutuvat, kalvojännite alkaa jälleen laskea [13, 14]. Aluksi kalvojännite laskee hieman lepojännitteen alle, mistä se nousee lopulta takaisin lepojännitteeseen ionien palatessa alkuperäisille puolilleen solukalvoa. Uuden toimintapotentiaalin syntyminen on mahdollista vasta tämän refraktaariajaksi kutsutun palautumisvaiheen jälkeen [15]. Kalvojännitteen muutokset toimintapotentiaalin muodostumisen eri vaiheissa on esitetty kuvassa 2(b). Koko prosessiin kuluu aikaa vain muutama millisekunti [14].

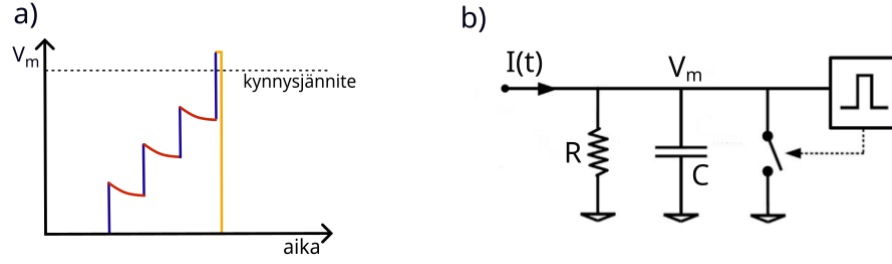
Neuronin tuottama jännitepulssi kulkeutuu hermopäätteiden kautta synapsien välityksellä seuraaville neuroneille tai lihassoluille. Jos jännitepulssien summa ei ylitä kynnysjännitettä ja toimintajännitettä ei synny, kalvojännite palaa vähitellen takaisin lepojännitteeseen. [13]

### 1.2.2 Leaky-integrate-and-fire-neuroni

Leaky-integrate-and-fire-malli (LIF-malli) on yksi yleisimmin käytetyistä neuronimalleista. Neuronimalleilla pyritään jäljittelemään biologisen neuronin toimintaa. Ne vastaanottavat useita tulosignaaleja ja näiden perusteella tuottavat yhden lähtösignaalin. Inhiboivat signaalit estävät lähtösignaalin muodostumista ja eksitoivat signaalit edistävät sitä. Neuronimalleihin liittyy muuttuja, joka vastaa biologisen neuronin kalvojännitettä. Kun tämän muuttujan arvo ylittää tietyn kynnyksen, neuroni tuottaa jännitepiikin [8]. Yksi biologisesti realistisimmista neuronimalleista on Hodgkin-Huxley-malli [16], joka perustuu signaalin kulkemiseen biologisen neuronin tavoin ionikanavien avulla. Realistisuuden vuoksi se on kuitenkin monimutkainen ja sisältää paljon parametreja, mistä syystä analysointiin vaaditaan pääasiassa numeerisia simulaatioita [17].

Jännitepiikkejä käyttävissä neuroverkoissa informaatio välittyy jännitepiikkien ajoituksen avulla, jolloin tarkempi jännitepiikin muoto ei ole olennainen. LIF-malli, jonka perusta on rinnakkaisesta vastuksesta ja kondensaattorista koostuvassa Lapicquen mallissa [18], keskittyykin neuronin ominaisuuteen integroida tulevia signaaleja uuden jännitepiikin syntymiseen ja palautumiseen toimintapotentialin jälkeen. [19]

Kuvassa 3(a) on esitetty kaaviokuva LIF-neuronin toiminnasta. Neuronin tilaa kuvataan kalvojännitteellä ja neuroniin tulevien jännitepiikkien painotettua summaa neuroniin tulevana virtana, joka kasvattaa kalvojännitettä. Tätä kutsutaan neuronin integrointikyvyksi (engl. *integrate*) ja se nähdään kuvassa 3(a) sinisellä. Jännitepiikkien välillä kalvojännite laskee, mitä kutsutaan neuronin vuoto-ominaisuudeksi (engl. *leaky*). Jännitteen vuotaminen nähdään kuvassa 3(a) punaisella. Jos jännitepiikit ovat tarpeeksi voimakkaita tai niitä on tarpeeksi tiheästi, kalvojännite nousee kynnyksen yläpuolelle ja neuroni tuottaa jännitepiikin (engl. *fire*). Jännitepiikin jälkeen kalvojännite palautuu takaisin lepojännitteeseen ja uusia jännitepiikkejä voi



Kuva 3: (a) Kaaviokuva kalvojännitteen muutoksista ajan funktiona. LIF-neuronin integrointiominaisuus näkyy sinisellä, vuoto-ominaisuus (leaky) punaisella ja jännitepiikin muodostuminen (fire) oranssilla. (b) LIF-neuroni voidaan kuvata virtapiirillä, jossa  $V_m$  on kalvojännite,  $R$  on vuotovastuksen resistanssi,  $C$  kondensaattorin kapasitanssi ja  $I(t)$  piiriin tuleva virta. Muokattu lähteestä [20].

integroitua vasta tietyn refraktaariajan jälkeen. Jännitepiikin muodostuminen näkyy kuvassa 3(a) oranssilla. [17]

Yleisesti LIF-neuronin ominaisuuksia voidaan kuvata virtapiirinä, jossa on kondensaattori  $C$  rinnan vastuksen  $R$  kanssa ja johon syötetään virta  $I(t)$ . Tämä on esitetty kuvassa 3(b). Neuroniin tuleva virta lataa kondensaattoria kasvattaen samalla kalvojännitettä. Kynnysjännitteen ylittyessä kytkin sulkeutuu ja kondensaattori pääsee purkautumaan, jolloin muodostuu jännitepiikki. Kondensaattorin kanssa rinnan oleva vastus toimii vuotovastuksena, jonka kautta kalvojännite pääsee vuotamaan jännitepiikkien välillä. [20]

Neuroniin saapuva virta voidaan jakaa vastuksen läpi kulkevaan ja kondensaattoria lataavaan virtaan, jolloin neuronin toimintaa voidaan kuvata yhtälöllä

$$\tau_m \frac{dV_m(t)}{dt} = -(V_m(t) - E_L) + RI(t), \quad (1)$$

missä  $\tau_m = RC$  on vuoto-ominaisuutta kuvaava aikavakio,  $V_m(t)$  on kalvojännite ja  $E_L$  on lepojännite. Kun kalvojännite ajanhetkellä  $t^{(f)}$  yltää kynnysjännitteseen  $\theta$ ,

neuroni tuottaa jännitepiikin

$$V_m(t^{(f)}) = \theta, \quad (2)$$

jonka jälkeen kalvojännite palautuu ennalta määrättyyn potentiaaliin

$$V_m(t^{(f)} + \delta) = V_{\text{res}}, \quad (3)$$

josta se refraktaariajan jälkeen palautuu lepojännitteeseen. Kaavat (1)–(3) kuvaavat LIF-neuronin toiminnan matemaattisesti. [19, 21]

LIF-neuroni on toteutettavissa myös laitteistotasolla. Toteutuksissa voidaan käyttää esimerkiksi transistoreja, SCR-tyristoreja tai memristoreja [1, 20, 22].

### 1.3 Memristorit ja resistiivinen kytkentä

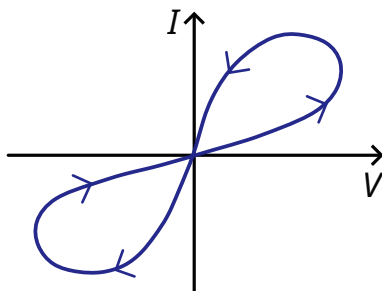
Vuonna 1971 Chua postuloi memristorin neljäntenä kaksinapaisena passiivisena piirikomponenttina vastuksen, kelan ja kondensaattorin lisäksi. Nämä neljä passiivista piirikomponenttia voidaan määritellä neljän virtapiirisuureen eli virran  $I$ , jännitteen  $V$ , varauksen  $q$  ja magneettivuon  $\varphi$  relaatioina. Chuan postuloima komponentti kuvaa epälineaarista riippuvuutta varauksen ja magneettivuon välillä

$$d\varphi = M(q)dq, \quad (4)$$

missä  $M$  on varauksesta riippuva memristanssi, jonka yksikkö on resistanssin tavoin ohmi. Lineaarinen memristori toimii tavallisen vastuksen tavoin. Jännite memristorin yli määräytyy tilasta riippuvan ohmin lain mukaan

$$V(t) = M(q(t))I(t). \quad (5)$$

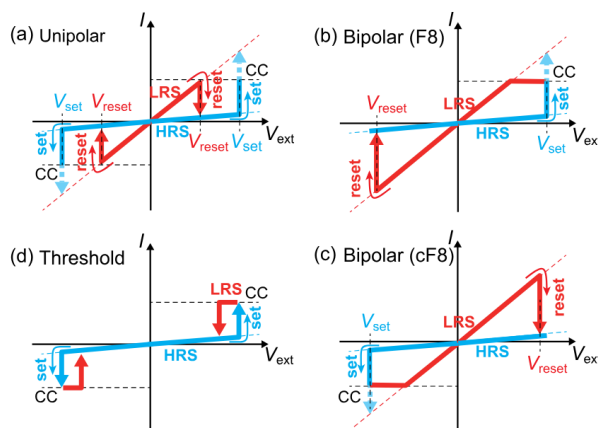
Vaikka tietyllä ajanhetkellä memristori toimii tavallisen vastuksen tavoin, sen resistanssi riippuu sen läpi kulkeneesta varauksesta. Tästä syystä memristori on saanut nimensä muistivastus (engl. *memory resistor*). [23]



Kuva 4: Kaaviokuva memristorille tunnusomaisesta hystereesisilmukasta.

Chua esitteli memristorin vain teoreettisena konseptina ja hänen määritelmäänsä kutsutaankin ideaaliseksi memristoriksi. Tämän jälkeen memristorin määritelmää on laajennettu, sillä pidetään mahdollisena, ettei ideaalista memristoria ole mahdollista toteuttaa käytännössä [24]. Laajennetun määritelmän mukaan memristori on kaksiterminaalinen komponentti, jolla havaitaan  $I$ - $V$ -tasossa origon kautta kulkeva hystereesisilmukka, kun siihen syötetään kaksinapainen periodinen jännite- tai virtasignaali. Silmukan muoto riippuu syötteen amplitudista ja taajuudesta [25]. Esimerkki memristorin hystereesisilmukasta on esitetty kuvassa 4.

Memristorin resistanssin vaihtelu perustuu materiaalin resistiivisyyden muuttamiseen ulkoisen sähkökentän vaikutuksesta. Tätä ilmiötä kutsutaan resistiiviseksi kytkennäksi (engl. *Resistive Switching*). Toisin kuin dielektrinen läpilyönti, resistiivinen kytkentä on reversiibeli. Memristorin resistanssia voidaan siis muuttaa korkean resistiivisyyden tilan (HRS) ja matalan resistiivisyyden tilan (LRS) välillä toistuvasti. Resistiiivinen kytkentä voidaan jakaa kolmeen kategoriaan sen perusteella, millä tavoin resistanssitilan vaihtuminen riippuu jännitteestä. Unipolaarisessa kytkennässä ulkoisen jännitteen polariteetti ei vaikuta resistiivisyyteen, vaan ainoastaan jännitteen amplitudi. Jännitettä, jolla tila muuttuu korkeasta resistiivisyydestä matalaan, kutsutaan SET-jännitteeksi, ja matalasta korkeaan resistiivisyyteen siirryttäessä RESET-jännitteeksi. SET- ja RESET-jännitteet ovat siis samaa polariteettia, mutta useissa tapauksissa RESET-jännite on amplitudiltaan SET-jännitettä



Kuva 5: Tyypillinen I-V-käyrä (a) unipolaariselle kytkennälle, (b)-(c) bipolaariselle kytkennälle ja (d) kynnsarvokytkennälle. LRS-tila näkyy kuvaajissa punaisella ja HRS-tila sinisellä [26].

pienempi kuten kuvassa 5(a) nähdään. Bipolaarisessa kytkennässä SET- ja RESET-jännitteiden täytyy olla eri polariteettia. Bipolaarisen kytkennän kaksi eri variaatiota on esitetty kuvissa 5(b) ja 5(c), joissa SET-jännite on positiivinen ja RESET-jännite negatiivinen ja päinvastoin. Molemmissa tapauksissa I-V-käyrä muodostaa kahdeksikkooa muistuttavan kuvion. Kynnsarvokytkentä on kahta muuta tyyppiä harvinaisempi. Siinä HRS-tila on vakaa ja LRS-tilaan siirtymiseen vaaditaan SET-jännite. Memristori pysyy kuitenkin LRS-tilassa vain pienellä jännitealueella, jonka ulkopuolella se palaa taas HRS-tilaan. Kuvassa 5(d) on esitetty kynnsarvokytkennälle tyypillinen I-V-käyrä. Kaikissa edellä mainituissa resistiivisen kytkennän kategorioissa useampikin kuin kaksi resistanssitilaa ovat mahdollisia, mutta vain unipolaarisessa ja bipolaarisessa useampi kuin yksi tila voi olla stabiili. [26, 27]

Resistiivisen kytkennän ilmentymiselle on useita mekanismeja. Näistä yleisimpiä ovat ionien kulkeutumiseen pohjautuvat mekanismit. Kationien tapauksessa resistiivisyyden muutos perustuu elektrodin metalli-ionien kulkeutumiseen ulkoisen kentän vaikutuksesta. Toiselle elektrodille saapuvat metalli-ionit muodostavat johtavan filamentin elektrodien väliseen eristemateriaaliin ja materiaalin resistiivisyys piene-

nee. Takaisin HRS-tilaan päästään katkaisemalla filamentti vastakkaisella jännitteellä. Myös anionien tapauksessa eristemateriaaliin muodostuu filamentti. Yleisesti filamentin muodostavat happivakanssit, jotka syntyvät hapen siirtyessä elektrodille ulkoisen kentän vaikutuksesta. Resistiivisyyden pienentyminen ei johdu kaikissa tapauksissa filamenttien muodostumisesta. Rajapintatyyppinen mekanismi perustuu happivakanssien liikkeeseen elektrodin ja oksidieristeen rajapinnassa ulkoisen kentän vaikutuksesta, jolloin näiden välinen kontaktiresistanssi muuttuu. Filamentti- ja rajapintatyyppisen kytkennän voi tunnistaa elektrodi-eriste-rajapinnan pinta-alan vaikutusta tarkastelemalla. Jos pinta-alan kasvattaminen pienentää resistanssia, on kyseessä rajapintatyyppinen kytkentä. Filamenttityyppisessä kytkennässä pinta-alan muutos ei merkittävästi vaikuta resistanssiin. Ionien kulkeutumisen lisäksi muita vaihtoehtoja resistiiviselle kytkennälle ovat esimerkiksi faasimuutoksiin, ferroelektristen materiaalien polarisaatioon tai elektronien vangitsemiseen ansatiloihin perustuvat mekanismit. [27, 28]

Memristoreja voidaan käyttää joko haihtuvana (engl. *volatile*) tai haihtumattomana (engl. *non-volatile*) muistina riippuen resistiivisen kytkennän tyypistä. Haihtuvana muistina toimiva memristori palaa tiettyyn stabiiliin resistanssitilaan, kun ulkoinen jännite katkaistaan. Useimmiten tämä havaitaan kynnysarvokytkentänä, mutta se on mahdollista myös unipolaarisella ja bipolaarisella kytkennällä. Jos memristori taas säilyttää resistanssitilansa, kun ulkoinen jännite katkaistaan, se toimii haihtumattomana muistina. Tämä on mahdollista unipolaarisella ja bipolaarisella kytkennällä [26, 27]. Filamenttityyppisessä kytkennässä haihtuva muisti ilmenee filamentin spontaanina katkeamisena ja rajapintatyyppisessä kytkennässä ionien kulkeutumisena rajapinnassa, kun ulkoinen jännite poistetaan. Resistiivisyyden muutokseen voi olla syynä filamentin katkeaminen pintadiffuusion tai virran tuottaman Joulen lämmityksen vaikutuksesta tai ionien kulkeutuminen sähkökentän muuttuessa. Myös varauksenkuljettajien loukkuuntuminen ulkoisen jännitteen vaikutuksesta

voi vaikuttaa resistiivisyyden muutokseen haihtuvasti [25, 29].

## 1.4 $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

### 1.4.1 Rakenteelliset ominaisuudet

$\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (GCMO) kuuluu perovskiittirakenteellisiin sekavalenttisiin mangaanioksidiin eli perovskiittimanganiitteihin, joilla ilmenee rakenteensa ansiosta erityisiä magneettisia ja elektronisia ominaisuuksia [5].

Perovskiittimanganiittien rakenne perustuu perovskiittirakenteeseen  $\text{ABX}_3$ , jossa A ja B ovat kationeja ja X on anioni. Suurin osa perovskiiteista on oksideja, jolloin X-anioni on happi-ioni. Ideaalisessa kuutiollisessa perovskiittirakenteessa, jollainen on esimerkiksi  $\text{SrTiO}_3$ :lla, A-kationit ovat yksikkökopin kulmissa, B-kationi yksikkökopin keskellä ja B-kationia ympäröi oktaedri X-anioneja. Suurimmalla osalla perovskiittimateriaaleista kuutiollinen rakenne tai  $[\text{BX}_3]$  oktaedri on kuitenkin vääristynyt. Rakenteen muuttumiseen voi olla syynä eri kokoiset ionit tai rakenteeseen lisätyt happivakanssit. Oktaedrin vääristymiin on syynä Jahn–Teller-efekti. Kun B-kationilla on sopiva  $d$ -elektronikonfiguraatio, sen  $d$ -orbitaalit jakautuvat kahden energiatilaan sitä ympäröivän oktaedrin vaikutuksesta. Jos elektronit jakautuvat näille energiatasolle epätasaisesti, oktaedri vääristyy saavuttaakseen matalamman energian. Tätä oktaedrin muutosta kutsutaan Jahn–Teller-vääristymäksi ja se ilmenee B–X-sidospituuksien muutoksena. [30, 31]

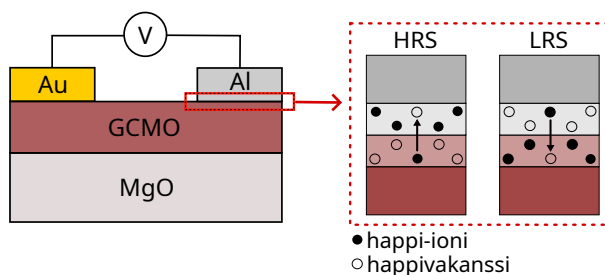
Perovskiittimanganiittien rakenne voidaan esittää muodossa  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , mikä vastaa perovskiittioksidin rakennetta, jossa B-paikalla on Mn-ioni ja A-paikan jakaa harvinainen maametalli R (kuten Gd) ja alkali- tai maa-alkalimetalli A (kuten Ca). Happiatomit muodostavat siis oktaedrin Mn-ionin ympärille ja mangaanin  $3d$ -kuoren orbitaalit jakautuvat kahdelle energiatasolle. Pelkässä  $\text{AMnO}_3$ :ssa mangaani on  $\text{Mn}^{4+}$  -ioneina, jolloin kaikki elektronit ovat matalamman energiatason orbitaaleilla, eikä Jahn–Teller-vääristymää tapahdu ja yhdiste toimii eristeenä.  $\text{RMnO}_3$ :ssa

taas mangaani on  $\text{Mn}^{3+}$  -ioneina, jolloin yksi elektroni on myös korkeamman energiatason orbitaaleilla johtaen Jahn–Teller-vääristymään. Tästä huolimatta Coulombisen repulsion vaikutuksesta myös  $\text{RMnO}_3$  on eriste. GCMO on kuitenkin sekavalenttinen eli se sisältää molempia mangaani-ioneja, joiden suhde määräytyy Gd:n ja Ca:n suhteen perusteella. Tällöin yhdiste on johtava kaksoisvaihtovuorovaikutuksen ansiosta eli  $\text{Mn}^{3+}$  -ionien korkeampienergisellä orbitaalilla oleva elektroni pääsee liikkumaan mangaani-ionien välillä happi-ionien kautta. Mangaani-ionien ja hapen välisten sidosten taipuminen ja erisuuntaiset spinit kuitenkin vaikeuttavat elektronien kulkeutumista. [32, 33]

#### 1.4.2 Käyttö memristorina

Manganiitteihin perustuvat resistiivistä kytkentää ilmentävät laitteet koostuvat kahdesta metallielektrodista ja niiden välissä olevasta manganiittioksidista. Useimmiten vain toinen elektrodeista on aktiivinen eli resistiivinen kytkentä tapahtuu tässä rajapinnassa. GCMO:n ja alumiinin rajapinnan on osoitettu ilmentävän resistiivistä kytkentää kalsiumkonsentraatioilla  $0,4 < x < 0,95$ , joista tässä työssä on käytetty optimaaliseksi todettua konsentraatiota  $x = 0,8$  [5]. Pinta-alariippuvuuden vuoksi resistiivisen kytkennän oletetaan olevan rajapintatyypistä [34].

Kaaviokuva tässä työssä käytetyn memristorin rakenteesta on esitetty kuvassa 6. Memristiivisenä materiaalina toimiva GCMO on kasvatettu MgO-puskurikerrokselle tai -alustalle. Aktiivisena elektrodina on käytetty alumiinia ja toisena elektrodina kultaa [5]. Rajapintatyypisessä resistiivisessä kytkennässä aktiivisen elektrodin ja eristemateriaalin välisen kontaktiresistanssin aiheuttaa yleisesti niiden välille muodostuva Schottky-kontakti [33]. Alumiinin ja GCMO:n rajapintaan muodostuvaa Schottky-kontaktia voidaan säädellä vaikuttamalla hapen liikkeeseen rajapinnassa ulkoisella sähkökentällä. HRS-tila saavutetaan käyttämällä RESET-jännitettä. Tällöin happea kulkeutuu oksidista elektrodiin, jolloin elektrodiin muodostuu eristeenä



Kuva 6: Kaaviokuva GCMO-pohjaisesta memristorista. Kuvassa on esitetty myös hapen liike GCMO:n ja alumiinin rajapinnassa memristorin siirtyessä HRS- ja LRS-tilaan.

toimiva hapettunut  $\text{AlO}_x$ -alue ja oksidiin muodostuu alue happivakansseja, jotka vaikuttavat Mn-ionien valenssilukuun. SET-jännitteellä memristori voidaan asettaa LRS-tilaan, jolloin happivakanssit kulkeutuvat ulkoisen kentän vaikutuksesta oksidista elektrodiin. Resisttiivisen kytkennän havaitsemiseen GCMO:n ja alumiinin välillä ei tarvita voimakkaampaa sähkökenttää vaativa muodostumisvaihetta. Kallan ja GCMO:n välille muodostuu ohminen rajapinta, joka ei osallistu resisttiiviseen kytkentään [5]. Kuvassa 6 on esitetty happivakanssien liike memristorin resistanssitilan muuttuessa.

Tämänkaltaisissa memristoreissa havaittu resistiivinen kytkentä on bipolaarista ja SET-jännitteen amplitudi on RESET-jännitettä korkeampi. Resistanssin tilaa on myös mahdollista muuttaa vaiheittain, jolloin voidaan saavuttaa usempi kuin kaksi resistanssitilaa. Gadoliniumionin pienen koon aiheuttama rakenteen vääristyminen johtaa kapeaan elektronivyöhön ja korkeaan rajapinnan resistanssiin, jotka ovat eduksi resistiivisen kytkennän sovelluksissa, sillä ne vähentävät vuotovirtoja. [5] STO-alustamateriaalille kasvatettuna GCMO/Al-memristorit toimivat haihtumattomana muistina, kun taas MgO-alustamateriaalilla niiden on havaittu toimivan haihtuvana muistina. Tämän on päätelty johtuvan GCMO:n rakenteesta, sillä STO:lle GCMO kasvaa epitaksiaalisesti ja MgO:lle monikiteisenä [6]. Monikiteisyys aiheuttaa rae-

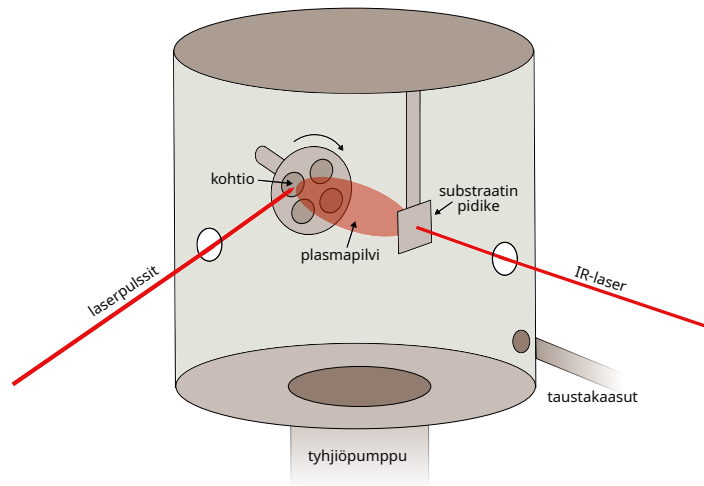
rajoja, joiden on havaittu aiheuttavan happivakanssien diffuusiota, mikä taas vaikuttaa hapen liikkeeseen perustuvaan resistiiviseen kytkentään ja LRS-tila vuotaa kohti HRS-tilaa ulkoisen jännitteen poistuessa [35].

## 2 Näytteiden valmistus- ja tutkimusmenetelmät

### 2.1 Laserhöyrystys

Laserhöyrystys (PLD, engl. *pulsed laser deposition*) on yleinen menetelmä ohutkalvojen valmistamiseen eri materiaaleista. Oksidikalvojen ja erityisesti kompleksisten oksidien tapauksessa se on suosittu kasvatusmenetelmä [36]. Prosessiin tarvittava laitteisto koostuu suuritehoisesta laserista ja tyhjiökammioista, jossa ovat pidikkeet alustamateriaalille ja kohtiolle. Tyhjiökammion painetta voidaan säädellä tyhjiöpumpulla ja lisäämällä taustakaasua, kuten happea. Kohtiosta höyrystetään materiaalia kohdistamalla siihen laserilla lyhyitä, muutamien kymmenien nanosekuntien pulsseja. Jotta kohtio kuluisi tasaisesti, sitä pyöritetään höyrystyksen aikana. Höyrystynyt materiaali muodostaa plasmapilven, joka osuessaan alustamateriaalille muodostaa ohutkalvon. Alustan pidikettä ja samalla alustamateriaalia lämmitetään infrapunalaserilla, jotta ohutkalvo kasvaa halutulla tavalla. Kaaviokuva laitteistosta on esitetty kuvassa 7 [37].

PLD:n monipuolisuus perustuu prosessin moniin parametreihin, joiden avulla voidaan tarkasti kontrolloida ohutkalvon rakennetta ja ominaisuuksia. Laserin parametrit kuten pulssien energia ja taajuus vaikuttavat höyrystyvän materiaalin määrään ja tyhjiökammion paine höyrystyksen eri vaiheissa vaikuttaa kalvon rakenteeseen. Oksidikalvoon saadaan haluttu happikoostumus käyttämällä sopivaa happikiertoa. Sen lisäksi höyrystettävän materiaalin ja alustamateriaalin hilaparametrien ero vaikuttaa ohutkalvon rakenteeseen. [37]



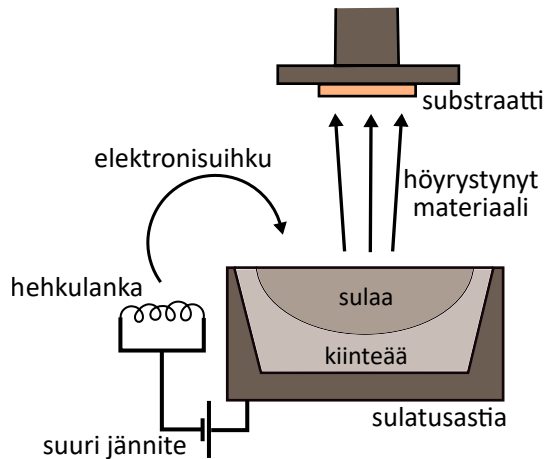
Kuva 7: Kaaviokuva PLD-laitteistosta.

## 2.2 Elektronisuihkuhöyrystys

Elektronisuihkuhöyrystyksellä (engl. *electron beam evaporation*) voidaan kasvattaa hyvälaatuisia ohutkalvoja höyrystämällä materiaalia suurienergisellä elektronisuihulla. Menetelmän etuna on suuri kasvatusnopeus ja mahdollisuus höyrystää materiaaleja monipuolisesti eri sulamispisteillä. Myös reaktiivisten materiaalien höyrystäminen on mahdollista. [38]

Elektronisuihku saadaan aikaiseksi katodina toimivalla hehkulangalla käyttäen suurta 10 – 40 kV jännitettä. Anodina toimii sulatusastiassa oleva höyrystettävä materiaali. Sulatusastiaa jäähdytetään prosessin aikana, jolloin osa höyrystettävästä materiaalista pysyy koko ajan kiinteänä eikä se reagoi sulatusastian reunojen kanssa [38]. Kuvassa 8 on esitetty kaaviokuva elektronisuihkuhöyrystyksessä käytettävästä laitteistosta.

Höyrystys tapahtuu tyhjiössä, sillä matala paine mahdollistaa elektronien kulkeutumisen anodille menettämättä energiaa. Elektronit ohjataan anodille sähkö- tai magneettikentän avulla. Anodin materiaaliin törmätessään elektronien kineettinen energia muuttuu lämpöenergiaksi, jolloin materiaali sulaa ja höyrystyy. Alustama-



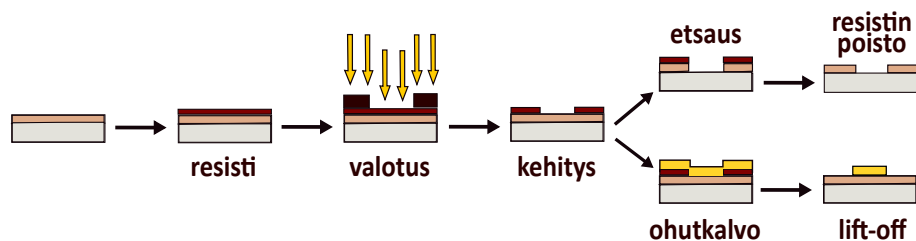
Kuva 8: Kaaviokuva elektronisuihkuhöyrystyksessä käytettävän laitteiston komponenteista ja toimintaperiaatteesta.

ateriaali on sijoitettu siten, että höyrystynyt materiaali tiivistyy sen pinnalle muodostaen ohuen kalvon. [38]

### 2.3 Optinen litografia

Näytteiden kuviointiin käytettiin optista litografiaa, sillä se mahdollistaa yksityiskohtaisten kuvioiden muodostamisen kuvioitavalle materiaalille. Litografiaprosessissa on tärkeää, että näyte on puhdistettu ja kuivattu tarkasti. Näytteen pinnalle levitetään ohut kerros ftoresistiä spinnaamalla. Spinnausohjelman pyörimisnopeudella voidaan vaikuttaa resistikerroksen paksuuteen. Resististä poistetaan ylimääräinen liuotin esipaistamalla ennen valotusta ja jälkipaistamalla valotuksen jälkeen. Jälkipaistolla myös vähennetään resistin ja kuvioitavan materiaalin rajapinnasta tapahtuvaa valon heijastumisen vaikutusta. Valotuksessa resistiin muodostetaan haluttu kuvio laserkirjoittimella tai maskin avulla, jolloin näytettä kehitettäessä positiivisen resistin tapauksessa valotetut kohdat liukenevat ja negatiivisen resistin tapauksessa päinvastoin. [39]

Resisti toimii suojaavana kerroksena, jonka avulla haluttu kuvio voidaan muo-



Kuva 9: Optisen litografian vaiheet, kun käytetään positiivista fotoresistiä. Kuvion muodostaminen on esitetty etsaamalla ja lift-off-menetelmällä.

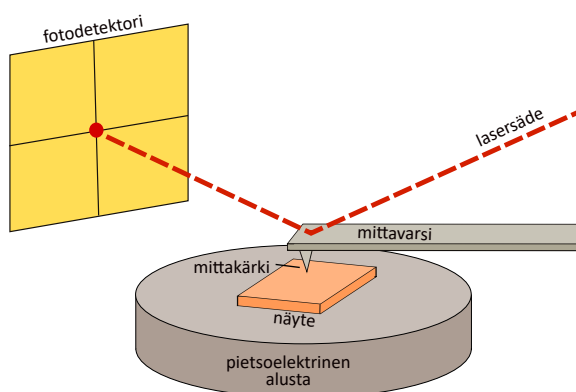
dostaa etsaamalla tai lift-off-menetelmällä. Etsatessa kuvioitavasta pinnasta syövytetään alueet, joita resisti ei suojaa. Lift-off-menetelmällä sen sijaan kasvatetaan restikerroksen päälle ohutkalvo. Kun resisti poistetaan, sen päällä olevat osat ohutkalvosta irtoavat. Lift-off-menetelmää käytetään erityisesti metalleille, sillä tarkkojen kuvioiden etsaaminen niille on haastavaa. Kuvassa 9 on esitetty litografiaprosessin vaiheet sekä etsauksen että lift-off-menetelmän tapauksessa, kun käytetään positiivista fotoresistiä. [39]

## 2.4 Lankabondaus

Lankabondaus (engl. *ultrasonic wire bonding*) on menetelmä sähköisten liitälaitteiden muodostamiseen ohuen johtimen avulla. Johdin painetaan neulalla alustaan ensimmäisen kontaktin kohdalle ja johtimen kautta välitetään ultraäänivärähtelyä johtimen ja alustan rajapintaan. Ultraäänivärähtely aiheuttaa plastisia muutoksia johtimessa ja alustassa sekä saa aikaan kitkaa johtimen ja alustan välille, jolloin alustan ja johtimen välille muodostuu liitos. Sähköinen liitäntä muodostetaan siirtämällä neula toisen kontaktin kohdalle, johon muodostetaan uusi liitos. [40]

## 2.5 Atomivoimamikroskopia

Atomivoimamikroskopia (AFM, engl. *atomic force microscopy*) on kuvantamismenetelmä, jolla voidaan tarkastella pintojen rakennetta ja havaita yksityiskohtia jopa alle



Kuva 10: Kaaviokuva atomivoimamikroskoopin toimintaperiaatteesta.

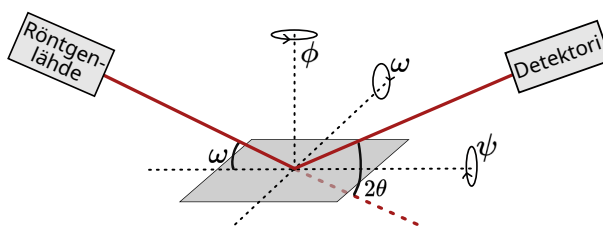
nanometrin resoluutiolla. AFM perustuu erittäin terävän mittakärjen ja näytepinnan väliseen vuorovaikutukseen, joka riippuu näiden välisestä etäisyydestä Lennard-Jones-potentiaalin mukaan. Kontaktimoodissa näytettä liikutetaan siten, että mittakärki kulkeutuu pintaa pitkin, jolloin sen ja pinnan välillä vaikuttaa hylkivä voima. Värähtelymoodissa mittakärki kulkeutuu hieman näytepinnan yläpuolella oskilloiden lähellä resonanssitaajuuttaan. Tällöin mittakärjen ja näytepinnan välillä vaikuttaa attraktiivinen van der Waals -voima. [41]

Mittakärki on kiinnitetty mittavarteeseen, joka taipuu pinnanmuotojen mukaan. Taipumista mitataan heijastamalla lasersäde mittavarteeseen, josta se heijastuu fotodetektoriin. Kun mittavarsi taipuu, myös lasersäde liikkuu, mikä havaitaan fotodetektorissa. Näytteen liikuttamiseen käytetään piezoelektristä alustaa. Kaaviokuva AFM-systeemistä on esitetty kuvassa 10. [41]

AFM:llä voidaan tarkastella näytteiden pintakarkeutta. Pintakarkeudelle käytettiin neliöllistä keskiarvoa

$$R_q = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{(z_i - \bar{z})^2}{N} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

missä  $z_i$  on korkeus tietyssä pisteessä,  $\bar{z}$  on korkeuden keskiarvo ja  $N$  datapisteiden määrä. Neliöllistä keskiarvoa käytettiin, sillä se antaa yleiskuvan näytteen pinta-keudesta. [42]



Kuva 11: Kaaviokuva XRD-laitteistosta. Kuvaan on merkitty näytealustan akselien kulmille käytetyt merkinnät.

## 2.6 Röntgendiffraktio

Röntgendiffraktio (XRD, engl. *x-ray diffraction*) on monipuolinen menetelmä kiteisten materiaalien kiderakenteellisten ominaisuuksien ja hilajännityksen määrittämiseen. Kaaviokuva XRD-systeemistä on esitetty kuvassa 11. Röntgenputkella tuotetut röntgensäteet diffraktoituvat ohutkalvon hilatasoista, jolloin eri tasoista diffraktoituvien säteiden välille muodostuu vaihe-ero. Diffraktoituneet säteet interferoivat ja ne havaitaan detektorilla, joka muuntaa röntgensäteet elektroniseksi signaaliksi. Hilatasojen etäisyyden ja siten myös vaihe-eron ollessa sopiva, röntgensäteiden konstruktiiivinen interferenssi havaitaan diffraktiopiikkeinä. Konstruktiiviselle interferenssille ehtona on Braggin laki

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (7)$$

missä  $n$  on heijastuksen astetta kuvaava kokonaisluku,  $\lambda$  on röntgensäteilyn aallonpituus,  $d$  on hilatasojen välinen etäisyys ja  $\theta$  on hilatason ja röntgensäteilyn välinen kulma. Kiertämällä näytealustaa eri akseleiden ympäri voidaan tehdä mittauksia näytteen ollessa eri asennoissa. Eri kulmille käytetyt merkinnät on esitetty kuvassa 11. Kun näytettä kierretään näiden kulmien suhteen, voidaan tarkastella eri kidesuuntia ja kiderakenteen laatua monipuolisesti. [43]

$2\theta$ - $\omega$ -mittauksessa mitataan intensiteettiä  $2\theta$ -kulman funktiona pitäen  $\omega$ -arvo puoleessa  $2\theta$ -arvosta. Näyte kohdistetaan siten, että röntgensäteet diffraktoituvat hilatasoista, jotka ovat yhdensuunaisesti näytteen pinnan kanssa.  $2\theta$ - $\omega$ -mittauksesta

voidaan valita jotain diffraktiopiikkiä vastaava  $2\theta$ -kulma ja mitata intensiteettiä, kun näytettä kallistetaan  $\omega$ -kulmassa. Tällä  $\omega$ -mittauksella voidaan tarkastella epitaksiaalisen kasvun laatua, sillä näytettä kallistettaessa röntgensäteet pääsevät diffraktoitumaan hilatasoista, jotka eivät ole täysin yhdensuuntaisia pinnan kanssa. Ohutkalvon tekstuuria mitattaessa  $2\theta$ - ja  $\omega$ -kulmat asetetaan jonkin diffraktiopiikin mukaan ja näytettä kierretään  $\psi$ -akselin ympäri muutaman asteen välein. Kullakin  $\psi$ -kulmalla kierretään näytettä  $\phi$ -akselin ympäri kokonainen kierros. Havaittu intensiteetti voidaan esittää graafisesti käyttäen napakoordinaatteja siten, että radiaali-koordinaatti vastaa  $\psi$ -kulmaa ja kiertokulma  $\phi$ -kulmaa. Yksittäistä diffraktiopiikkiä voidaan tarkastella  $2\theta$ - $\phi$ -mittauksella, jossa pienin  $\phi$ -kulman välein mitataan intensiteettiä  $2\theta$ :n funktiona. Käänteisavaruuskartoituksessa taas muutetaan  $\omega$ -kulmaa pienissä askelissa ja kunkin askeleen välein mitataan intensiteettiä  $2\theta$ :n funktiona. Molempien kulmien mittaussväli valitaan siten, että voidaan tarkastella tiettyä diffraktiopiikkiä. [43, 44]

Hilaparametrien määrittämistä varten tarvittiin diffraktiopiikkien paikka  $2\theta$ - $\omega$ - tai  $2\theta$ - $\phi$ -mittauksesta. Piikin paikan avulla laskettiin Braggin lailla (7) hilatasojen etäisyys  $d$ , jonka avulla saatiin hilaparametrit. Vertaamalla hilaparametrejä kirjallisuusarvoon laskettiin hilaparametrien jännitys. Näytteiden kiderakenteen laatua verrattiin määrittämällä puoliarvoleveys (FWHM)  $\omega$ -mittaukseen sovitetusta Gaussin funktiosta saadun keskihajonnan avulla.

Ohutkalvojen paksuus määritettiin käyttäen röntgenheijastavuutta (XRR, engl. *X-ray reflectivity*). XRR-mittauksissa käytetään samaa mittalaitteistoa kuin XRD:ssä, mutta menetelmä ei perustu röntgensäteiden diffraktoitumiseen, vaan niiden heijastumiseen. Kun  $2\theta$ -kulma on pieni, röntgensäteet heijastuvat ohutkalvon pinnasta. Kokonaisheijastuksen rajakulmaa pienemmillä kulmilla röntgensäteet kokonaisheijastuvat. Sitä suuremmilla kulmilla osa röntgensäteistä taittuu ja läpäisee ohutkalvon. Taittuneet säteet heijastuvat alustamateriaalin pinnasta ja interferoivat ohut-

kalvon pinnasta heijastuneiden säteiden kanssa, jolloin intensiteettiä mitatessa havaitaan oskillointia, jonka jakson pituus riippuu ohutkalvon paksuudesta. [45]

Yhteys oskillaation minimien ja maksimien  $\theta$ -arvon ja ohutkalvon paksuuden  $t$  välillä saadaan muokkaamalla Braggin lakia muotoon

$$\sin^2 \theta_i = \theta_c^2 + \frac{(n_i + \Delta n)^2 \lambda^2}{4t^2} \quad (8)$$

missä  $\theta_c$  on kokonaisheijastuksen rajakulma,  $n_i$  on maksimin tai minimin järjestysluku ja  $\lambda$  on käytetyn röntgensäteilyn aallonpituus. Maksimin kohdalla  $\Delta n = \frac{1}{2}$  ja minimin kohdalla  $\Delta n = 0$ . Ohutkalvon paksuus voidaan määrittää sovittamalla suora  $\sin^2 \theta$ -kuvaajaan  $(n_i + \Delta n)^2$  funktiona. [46]

## 2.7 Memristiiviset mittaukset

Memristiiviset mittaukset suoritettiin ArC ONE -mittalaitteella, joka on tarkoitettu kaksinapaisten nanoelektronisten muistilaitteiden ominaisuuksien mittaamiseen ja karakterisointiin. Näytteestä voidaan mitata yksittäistä laitetta mittausalustan wordline- ja bitline-osoitteen avulla. Mittauksia voidaan tehdä manuaalisilla toiminoilla ja erilaisilla mittausmoduuleilla, joiden parametrejä on mahdollista muuttaa. Manuaalisiin toimintoihin kuuluu memristorin resistanssin arvon lukeminen valitun jännitteen avulla ja tietyn suuruisten ja pituisten jännitepulssien syöttäminen memristoriin. Käytetyt mittausmoduulit olivat CurveTracer, Endurance ja Retention. [47]

### 2.7.1 Karakterisointi

Memristorien resistiivisen kytkennän ominaisuuksia voidaan tarkastella CurveTracer-moduulilla. CurveTracer-moduulissa memristoriin syötetään jännitepulsseja, joiden amplitudia kasvatetaan asteittain ensin positiiviseen maksimiin, sitten lasketaan negatiiviseen maksimiin. Tätä sykliä voidaan toistaa haluttu määrä. Mittauksessa muodostetaan  $I$ - $V$ -käyrä mittaamalla virta kunkin pulssin lopussa. Jos laitteessa

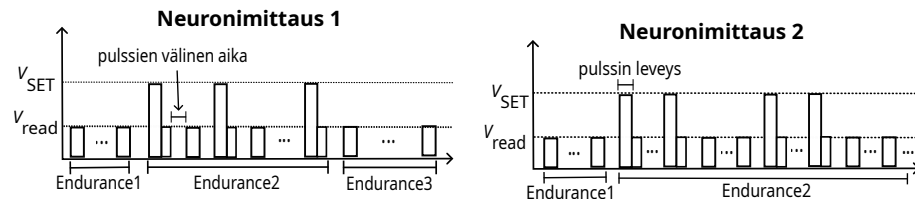
havaitaan resistiivistä kytkentää,  $I$ - $V$ -käyrällä nähdään memristoreille tyypillinen hystereesi. [47]

Kestävyysmittauksessa mitattiin memristorin memristiivisen tilan toistettavuutta. Tähän käytettiin Endurance-moduulia, jossa memristoriin syötetään vuorotellen eri polariteetin jännitepulsseja. Jännitepulssien jännitearvot valitaan siten, että memristorin tila vaihtelee HRS- ja LRS-tilojen välillä. Kunkin pulssin jälkeen resistanssi luetaan erikseen määrittelyllä lukujännitteellä. [47]

Pysyvyysmittauksella tarkastellaan memristorin tilojen pysyvyyttä ajan funktiona. Ensin memristori asetetaan haluttuun tilaan jännitepulssien avulla, minkä jälkeen tilaa tarkkaillaan Retention-moduulilla, joka lukee resistanssin määrittelyllä lukujännitteellä halutun ajan tietyin aikavälein. [47]

### 2.7.2 Leaky-integrate-neuroniominaisuudet

Memristorien neuroniominaisuuksia mitattiin kahden mittausmoduuleista kootun kokonaisuuden avulla. Kaaviokuva mittauskokonaisuuksista on esitetty kuvassa 12. Ensimmäisen kokonaisuuden avulla pyritään asettamaan memristori vähitellen HRS-tilasta LRS-tilaan SET-jännitepulssien avulla seuraten samalla tilan muuttumista resistanssia lukemalla. Mittauksen alussa varmistetaan memristorin toimiminen CurveTracer-moduulilla ja memristori asetetaan HRS-tilaan mittamalla CurveTracer-moduulilla vain RESET-suunnassa. Tämän jälkeen memristorin tilaa luetaan Endurance-moduulin avulla sadan syklin ajan asettamalla positiivisten pulssien jännite, pituus ja määrä nolnaan ja negatiivisen pulssin jännitteeksi lukujännite. Memristorin tilaa muutetaan kohti LRS-tilaa Endurance-moduulin jännitepulssilla. Jotta tilan muutosta pystytään seuraamaan, käytetään Endurance-moduulin positiivisen pulssin jännitteenä lukujännitettä. Lopuksi memristorin tilaa luetaan vielä tuhannen syklin ajan Endurance-moduulilla kuten aikaisemminkin. Tämä kokonaisuus toistetaan kolme kertaa. Mitä suurempi pulssien välinen aika on, sitä enemmän LRS-



Kuva 12: Kaaviokuva leaky-integrate-neuroniominaisuuksien tarkasteluun käytetyistä mittauskokonaisuuksista.

tila ehtii vuotaa pulssien välillä. Eri pulssien välisillä ajoilla voidaan siis tarkastella LRS-tilan vuotamista SET-pulssien välillä ja tämän vaikutusta integroituvuuteen. Mittauksessa tarkasteltiin myös vaikuttaako SET-pulssin amplitudi jännitepulssien integroituvuuteen ja LRS-tilan vuotamiseen.

Toisen kokonaisuuden tarkoitus on asettaa memristori HRS-tilasta LRS-tilaan ja seurata tilan kehitystä, minkä jälkeen memristori pyritään asettamaan uudelleen LRS-tilaan ilman RESET-vaihetta. Mittaus aloitetaan samoin kuin edellinen varmistamalla memristorin toimivuus ja asettamalla se HRS-tilaan CurveTracer-moduulin avulla, jonka jälkeen tilaa jälleen luetaan sadan syklin ajan Endurance-moduulilla. Myös tässä mittauskokonaisuudessa memristori asetetaan LRS-tilaan Endurance-moduulin negatiivisten pulssien avulla. SET-pulssien jännitteeksi asetetaan jälleen lukujännite. Sen sijaan, että positiivinen ja negatiivinen pulssi vuorottelisivat ja tilaa luettaisiin jokaisen negatiivisen pulssin jälkeen, mittauksessa vuorottelee sata positiivista ja sata negatiivista pulssia. Tällöin tilan muutosta voidaan tarkastella LRS-tilaan asettamisen jälkeen. Mittaus toistetaan jälleen kolme kertaa. SET-pulssin amplitudia ja pulssin leveyttä muuttamalla voidaan tarkastella, miten jännitepulssin ominaisuudet vaikuttavat neuroniominaisuuksien ilmenemiseen.

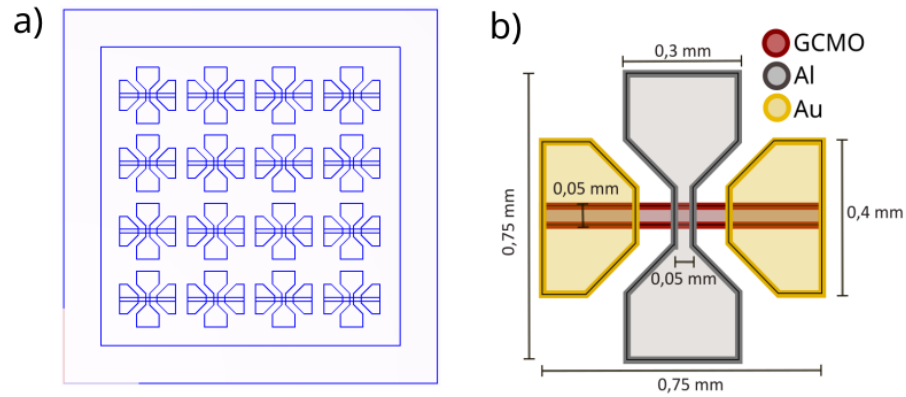
## 3 Kokeellinen toteutus

### 3.1 Näytesarjojen valmistus

MgO:n kasvun tarkastelua varten valmistettiin kahdeksan eri paksuista ohutkalvoa 5 mm x 5 mm STO-alustalle laserhöyrystyksellä. Tyhjiökammioon pumpattiin tyhjiö ja paineeksi säädetiin 0,17 Torr happikierron avulla. Alustamateriaalia lämmitettiin 25 °C/min nopeudella. Kun sen lämpötila saavutti 700 °C, kohtiota höyrystettiin 100 mJ laserpulsseilla pulssitaajuudella 5 Hz. Laserpulssit kohdistettiin 1,5 mm × 3,0 mm alueelle, jolloin niiden energiatiheys on  $2,2 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ . Muodostuvan ohutkalvon paksuus riippuu laserin pulssimäärästä. Valmistetuissa näytteissä käytettiin pulssimääriä 500, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 7000 ja 10000. Höyrystyksen jälkeen tyhjiökammion paine nostettiin ilmakehän paineeseen lisäämällä happea ja ohutkalvo pidettiin 700 °C lämpötilassa vielä 10 minuuttia. Lopuksi lämpötilaa laskettiin 25 °C/min nopeudella huoneenlämpöön.

GCMO-memristoreja varten valmistettiin seitsemän ohutkalvoa eri paksuisilla MgO-puskurikerroksilla. MgO-kerros kasvatettiin 5 mm x 5 mm STO-alustalle samoin parametrein kuin aikaisemmilla näytteillä. MgO-kerroksen päälle kasvatettiin GCMO-kalvo poistamatta näytettä tyhjiöstä. GCMO-kalvot valmistettiin samoin parametrein MgO-kalvojen kanssa, mutta kohtion höyrystämiseen käytettiin 68 mJ laserpulsseja. Laserpulssit kohdistettiin jälleen 1,5 mm × 3,0 mm alueelle, jolloin niiden energiatiheys on  $1,5 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ . Lisäksi vertailua varten yksi GCMO-kalvo valmistettiin MgO-alustalle vastaavilla parametreilla. Kaikissa GCMO-kalvoissa käytetty pulssimäärä oli 1500.

Ohutkalvojen XRD-analyysin jälkeen GCMO-näytteet kuvioitiin kuvan 13(a) mukaisesti. Kussakin näytteessä on kuusitoista memristoria, jotka muodostuvat vaakasuuntaan olevan GCMO-raidan ja pystysuuntaan olevan alumiiniraidan liitoskohtaan. Tarkempi kuva yksittäisestä memristorista ja sen mitoista on esitetty kuvassa



Kuva 13: a) GCMO-näytteissä käytetty kuvio. b) Kuva yhdestä laitteesta ja sen tarkemmat mitat. Kuvassa GCMO-raita on punaisella, alumiiniosa harmaalla ja kultaosat keltaisella.

13(b). Alumiini- ja GCMO-raidat ovat 0,05 mm leveitä ja 0,75 mm pitkiä. Kontakteja varten alumiiniraitaa on levennetty päädyistä 0,3 mm levyiseksi ja GCMO-raitojen pätyihin on lisätty 0,4 mm levyiset kultaosat.

Kuvio muodostettiin optisella litografialla. Näytteen puhdistamiseen käytettiin asetonia ja isopropanolia ja kuivaamiseen typpikaasua. Resistinä käytettiin positivistä fotoresistiä (Megaposit SPR220-3.0), joka levitettiin spinnerillä (Laurell WS-650-23). Spinnausohjelmaan kuului alkukiihdytys (0 rpm  $\rightarrow$  600 rpm: 3 s), kiihdytys huippunopeuteen (600 rpm  $\rightarrow$  6000 rpm: 1200 rpm/s, huippunopeus (6000 rpm: 30 s) ja pysäytys (6000 rpm  $\rightarrow$  0 rpm: 1 s). Näytteitä esi- ja jälkipaistettiin 90 sekuntia 115 °C lämpötilassa. Valotuksessa käytettiin KLOE Dilase 250+ -laserkirjoitinta ja näytteet kehitettiin NaOH-liuoksella ( $[\text{NaOH}] = 0,15 \text{ M}$ ), jota laimennettiin vedellä 2:1 suhteessa NaOH:iin nähden. Laserhöyrystyksellä kasvatettuihin GCMO-kalvoihin muodostettiin kuvio etsaamalla, minkä jälkeen alumiini- ja kultaosat kuvioitiin lift-off-menetelmällä.

Alumiini- ja kultakalvot kasvatettiin elektronisuihkuhöyrystyksellä. Kultaa höyrystettiin 200 nm paksuinen kerros käyttäen 8 kV jännitettä ja alumiinia 150 nm

paksuinen kerros käyttäen jännitettä 10 kV.

Kuvioitujen GCMO-näytteiden alumiiniosat yhdistettiin mittausalustan wordline-puolelle ja kultaosat bitline-puolelle TPT-HB05-lankabondaaajalla. Johtimena käytettiin alumiinijohdinta. Wordline- ja bitline-osoitteiden avulla mittauksessa voidaan valita haluttu laite. Kyseinen kytkentä määrittä resistiivisen kytkennän polariteetin siten, että HRS-tila saavutettiin positiivisilla jännitepulsseilla ja LRS-tila negatiivisilla.

Näytteille, joissa GCMO on kasvatettu MgO-puskurikerroksen päälle, käytetään nimityksiä MgO-7 nm, MgO-10 nm, MgO-17 nm, MgO-24 nm, MgO-31 nm, MgO-38 nm ja MgO-55 nm puskurikerroksen paksuuden mukaan. MgO-alustalle kasvatettuun näytteeseen viitataan nimityksellä MgO.

### 3.2 Mittausparametrit

XRD-mittaukset tehtiin PANalytical Empyrean -röntgendifraktometrillä, jossa käytettiin Empyrean LFF HR -röntgenputkea kuparianodilla ja PIXcel3D-detektoria. Anodi-Katodi-virta ja -jännite olivat 45 kV ja 40 mA. Näytteeseen tulevan säteen puolen optiikka koostui 4 mm maskista,  $1/4^\circ$  rakolevystä,  $1^\circ$  sirontaraosta, 0,04 rad Soller-levystä ja Bragg-Brentano HD-peilistä. Difraktoituneen säteen puolen optiikka koostui 7,5 mm rakolevystä ja 0,04 rad Soller-levystä. MgO-ohutkalvojen ja MgO-GCMO-näytteiden rakennetta tarkasteltiin  $2\theta$ - $\omega$ -mittauksella, jossa käytettiin kulmaväliä  $2\theta = 10^\circ - 130^\circ$ . MgO-ohutkalvoille ja MgO-puskurikerroksille toistettiin samat tekstuuri-,  $\omega$ - ja  $2\theta$ - $\phi$ -mittaukset. MgO:n (002)-piikki valittiin  $\omega$ -mittaukseen ja kulmavälinä käytettiin  $\omega = 19^\circ - 24^\circ$ . Tekstuurimittauksissa tarkasteltiin MgO:n (222)-piikkiä, jolloin  $2\theta = 78,53^\circ$ . (222)-piikkiä tarkasteltiin myös  $2\theta$ - $\phi$ -mittauksessa. Näytettä kallistettiin kolmen asteen välein  $\psi$ -kulman arvoilla  $0^\circ - 84^\circ$ . Myös GCMO-ohutkalvolle tehtiin tekstuuri- ja  $2\theta$ - $\phi$ -mittaukset. Mittauksiin valittiin GCMO:n (204)-piikki, jolloin  $2\theta = 60,67^\circ$ .

Taulukko I: Mittausmoduulissa käytetyt parametrit (a) resistiivisen kytkennän mittauksessa ja (b) kestävyysmittauksessa.

(a) CurveTracer		(b) Endurance	
+Vmax [V]	4 (3 MgO)	+V [V]	4
-Vmax [V]	7	-V [V]	7
jänniteaskel [V]	0,05	+pulssin leveys [ $\mu$ s]	2000
aloitusjännite [V]	0,05	-pulssin leveys [ $\mu$ s]	2000
pulssin leveys [ms]	2	+pulssien määrä	1
syklit	51	-pulssien määrä	1
pulssiväli [ms]	10	+cut-off [ $\mu$ A]	0
cut-off [ $\mu$ A]	0	-cut-off [ $\mu$ A]	0
bias-tyyppi	staircase	syklit	10000
IV-alue	kohti V+	pulssiväli [ms]	10

MgO-ohutkalvojen pintakarkeutta tarkasteltiin Bruker Innova -atomivoimamikroskoopilla. Mittauksessa käytettiin kontaktimoodia (mikromasch CSC11/AIBS mittakärki) ja näytteen pinnasta skannattiin  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  alue.

Memristiivisiin mittauksiin kuului resistiivisen kytkennän mittaus CurveTracer-moduulilla, LRS- ja HRS-tilojen toistettavuuden ja pysyvyyden mittaus Endurance- ja Retention-moduuleilla. CurveTracer-moduulissa käytetyt parametrit ja niiden arvot on koottu taulukkoon I(a) ja Endurance-moduulin parametrit taulukkoon I(b). CurveTracer-moduulissa käytettiin MgO-puskurikerroksellisille näytteille jänniteväliä  $-7 \text{ V} - 4 \text{ V}$  ja MgO-näytteelle jänniteväliä  $-7 \text{ V} - 3 \text{ V}$ . Endurance-moduulilla tehdyissä kestävyysmittauksissa käytettiin  $-0,70 \text{ V}$  lukujännitettä.

Pysyvyyksmittauksessa halutun tilan saavuttamiseksi memristoriin syötettiin 50 jännitepulsseja. LRS-tilaa varten käytettiin  $-7 \text{ V}$  jännitepulsseja ja HRS-tilaa varten  $4 \text{ V}$  jännitepulsseja. Ensimmäisen minuutin ajan resistanssi luettiin Retention-moduulilla sekunnin välein, ja seuraavan puolelntunnin ajan minuutin välein lukujännitteellä  $-0,70 \text{ V}$ .

Taulukko II: Neuronimittauksen ensimmäisessä kokonaisuudessa käytetyt mittausmoduulit ja niiden parametrit mittausjärjestyksessä.

CurveTracer	1	2	Endurance	1	2	3
+Vmax [V]	4	4	+V [V]	0	-0,70	0
-Vmax [V]	7	7	-V [V]	0,70	7/4	0,70
jänniteaskel [V]	0,05	0,05	+pulssin leveys [ $\mu$ s]	0	2000	0
aloitusjännite [V]	0,05	0,05	-pulssin leveys [ $\mu$ s]	2000	2000	2000
pulssin leveys [ms]	2	2	+pulssien määrä	0	1	0
syklit	1	1	-pulssien määrä	1	1	1
pulssiväli [ms]	10	10	+cut-off [ $\mu$ A]	0	0	0
cut-off [ $\mu$ A]	0	0	-cut-off [ $\mu$ A]	0	0	0
bias-tyyppi	staircase	staircase	syklit	100	500	1000
IV-alue	kohti V+	vain V+	pulssiväli [ms]	10	1/10/1000	10

Neuronimittaukset koostuvat kahdesta mittauskokonaisuudesta, joiden eri vaiheissa käytyt parametrit ja niiden arvot on esitetty taulukossa II ensimmäiselle kokonaisuudelle ja taulukossa III toiselle kokonaisuudelle. Ensimmäinen mittauskokonaisuus toistettiin kahdella eri SET-pulssin amplitudilla ja kolmella jännitepulssien välisellä ajalla. Toisessa mittauskokonaisuudessa SET-pulssin amplitudille käytettiin neljää arvoa, joilla kullakin mittaus toistettiin neljällä pulssin leveydellä. Kaikissa mittauksissa käytettiin lukujännittettä  $V_{\text{read}} = -0,70 \text{ V}$ .

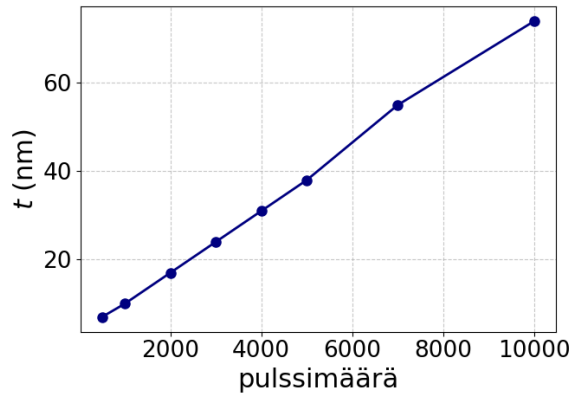
## 4 Tulokset ja analyysi

### 4.1 MgO:n kasvu SrTiO<sub>3</sub>-alustalle

MgO-ohutkalvojen paksuus määritettiin XRR-mittausten avulla ja paksuudet on esitetty pulssimäärän funktiona kuvassa 14. Kuvaaajasta nähdään, että paksuus muuttuu pulssimäärän funktiona lähes lineaarisesti.

Taulukko III: Neuronimittauksen toisessa kokonaisuudessa käytetyt mittausmoduulit ja niiden parametrit mittausjärjestyksessä.

CurveTracer	1	2	Endurance	1	2
+Vmax [V]	4	4	+V [V]	0	-0,70
-Vmax [V]	7	7	-V [V]	0,70	7/6/5/4
jänniteaskel [V]	0,05	0,05	+pulssin leveys [ $\mu$ s]	0	2000
aloitusjännite [V]	0,05	0,05	-pulssin leveys [ $\mu$ s]	2000	2000/200/20/2
pulssin leveys [ms]	2	2	+pulssien määrä	0	100
syklit	1	1	-pulssien määrä	1	100
pulssiväli [ms]	10	10	+cut-off [ $\mu$ A]	0	0
cut-off [ $\mu$ A]	0	0	-cut-off [ $\mu$ A]	0	0
bias tyyppi	staircase	staircase	syklit	100	10
IV-alue	kohti V+	vain V+	pulssiväli [ms]	10	10

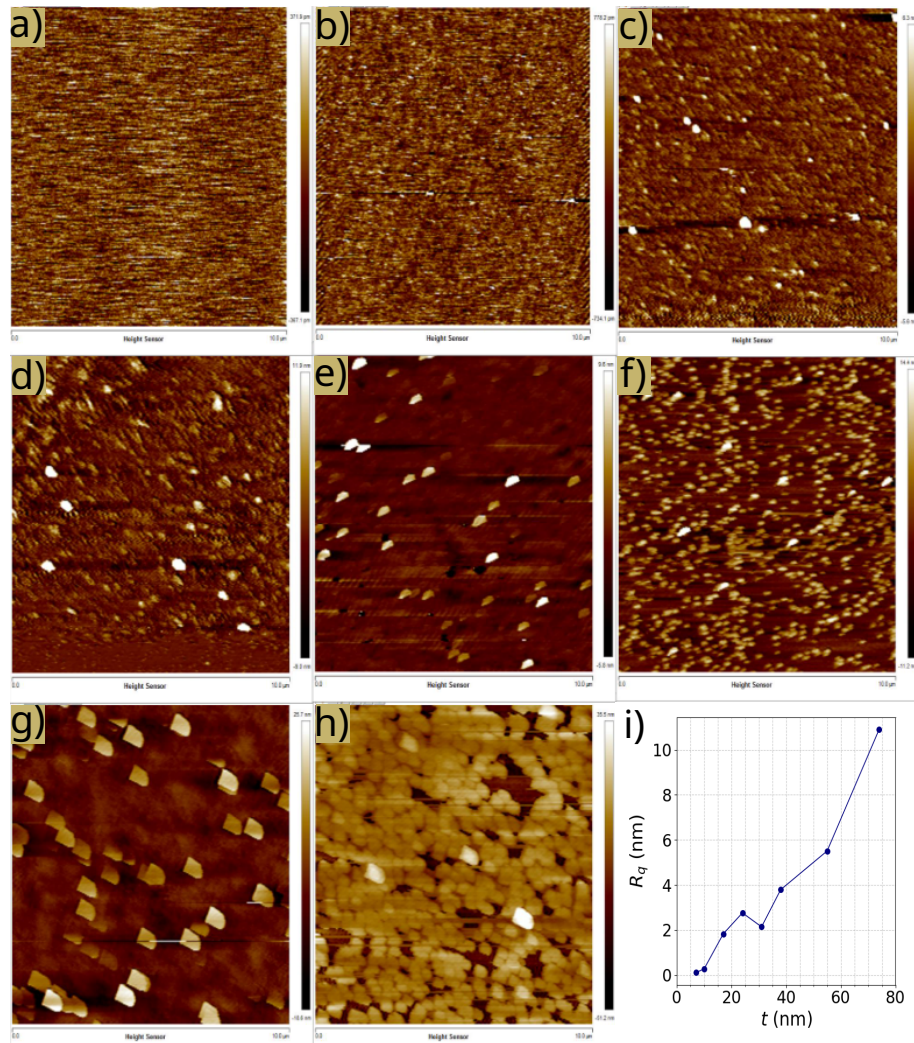


Kuva 14: MgO-ohutkalvojen paksuus laserhöyrystyksessä käytetyn laserpulssimäärän funktiona.

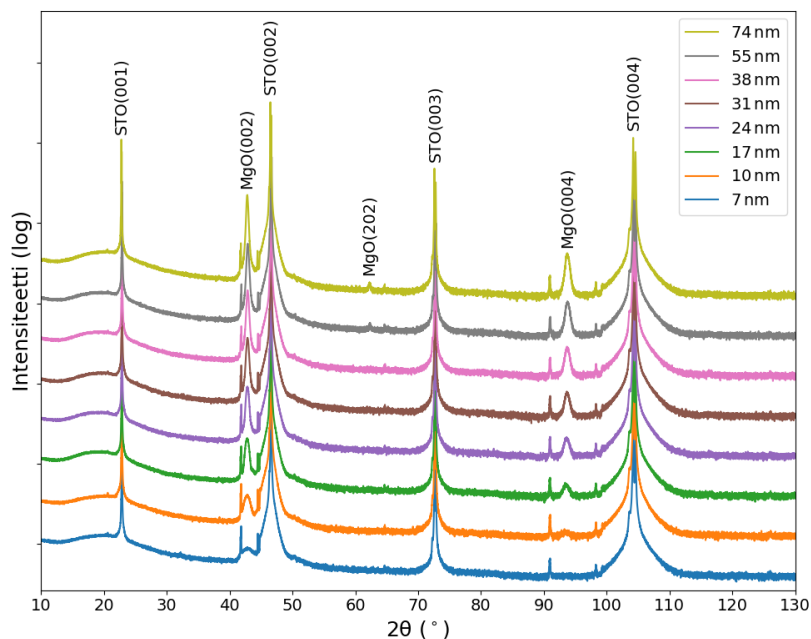
Laserhöyrystyksessä MgO pyrki sovittamaan hilaparametrinsa alustamateriaalin hilaparametreihin. STO:n hilaparametri 3,905 Å on MgO:n hilaparametria 4,213 Å pienempi [48], mikä vaikuttaa eripaksuisten ohutkalvojen rakenteeseen ja samalla pintakarkeuteen. Eri paksuisten MgO-ohutkalvojen pintaa tarkasteltiin atomivoimamikroskoopilla. AFM-kuvat eri paksuuksille ohutkalvoille on esitetty kuvassa 15(a)-(h) Näytteen pinnasta skannattiin 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  alue. Näiltä alueilta määritettiin pintakarkeus neliöllisenä keskiarvona. Pintakarkeus on esitetty MgO-ohutkalvojen paksuuden funktiona kuvassa 15(i). Kahden ohuimman kalvon pintakarkeus on lähellä STO-alustamateriaalille ominaista pintakarkeutta eli noin 0,1 nm [49]. Näitä paksummilla kalvoilla pintakarkeus on selkeästi suurempi ja kasvaa pulssimäärän kasvaessa. Toiseksi paksuimman ohutkalvon pintakarkeus on 5,51 nm ja paksuimmalla jopa 12,0 nm.

MgO-ohutkalvojen rakennetta tarkasteltiin röntgendiffraktiolla. XRD-analyysi aloitettiin  $2\theta$ - $\omega$ -mittauksella. Mittaustulokset kaikille näytteille on esitetty kuvassa 16. Kaikkien näytteiden diffraktiokuviossa nähdään SrTiO<sub>3</sub>-alustamateriaalin (00l) piikit. MgO:n (002)- ja (004)-piikit näkyvät paksuimmalla näytteellä selkeästi ja niiden intensiteetti pienenee ohutkalvon paksuuden pienentyessä. Ohuimmalla kalvolla näitä piikkejä ei näy lainkaan. Kahdella paksuimmalla ohutkalvolla havaitaan myös pieni MgO:n (202)-piikki. MgO on siis kasvanut STO:lle pääasiassa (00l)-suuntaisesti, mutta kahdessa paksuimmassa ohutkalvossa havaitaan myös (202)-suuntaista kasvua. Piikkien tunnistuksessa on käytetty STO:n, MgO:n ja GCMO:n referenssidataa [50–52].

MgO:n (002)-piikkiä tarkasteltiin tarkemmin  $\omega$ -mittauksella, jonka mittaustulokset kaikille näytteille on esitetty kuvassa 17(a). Kuten  $2\theta$ - $\omega$ -mittauksellakin nähtiin, piikin intensiteetti pienenee ohutkalvon paksuuden pienentyessä. Diffraktio-  
piikin puoliarvoleveyden määrittämistä varten mittaustuloksiin sovitettiin Gaussin funktio. Sovituksen tarkkuus heikkeni piikin intensiteetin pienentyessä ja ohuim-

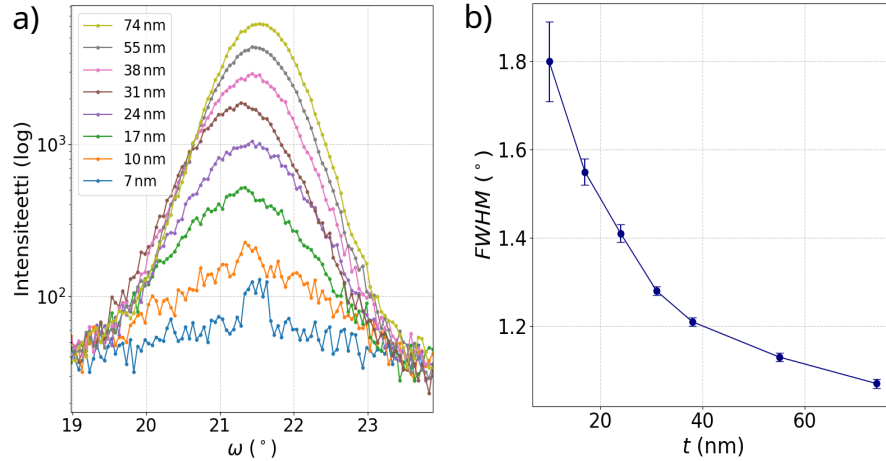


Kuva 15: AFM-kuvat  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  alueelta MgO-ohutkalvojen pinnasta MgO-ohutkalvon paksuuksilla (a) 7 nm (b) 10 nm (c) 17 nm (d) 24 nm (e) 31 nm (f) 38 nm (g) 55 nm (h) 74 nm ja (i) pintakarkeus ohutkalvon paksuuden funktiona.



Kuva 16:  $2\theta$ - $\omega$ -mittauksen tulokset eri paksuisille MgO-ohutkalvoille. Intensiiteetin arvoja on siirretty, jotta eri näytteen mittaustulokset ovat erotettavissa.

man MgO-kalvon intensiteetti oli niin pieni, ettei funktion sovitus ollut mahdollista. Sovituksesta saadun keskihajonnan avulla laskettu puoliarvoleveys on esitetty ohutkalvon paksuuden funktiona kuvassa 17(b). Puoliarvoleveys kertoo kiderakenteen laadusta, sillä näytettä kallistettaessa  $\omega$ -suunnassa, diffraktiota havaitaan myös hilatasoista, jotka hieman poikkeavat näytteen pinnan tasosta. Suurempi puoliarvoleveys siis tarkoittaa leveämpää diffraktiopiikkiä ja suurempaa vaihtelua  $2\theta$ - $\omega$ -mittauksessa havaitun piikin hilatasojen suunnassa. Suurin puoliarvoleveys on 10 nm MgO-kalvolla, jonka jälkeen se laskee paksuuden kasvaessa. MgO-kalvojen kiteinen laatu siis paranee kalvon ollessa paksumpi. Ohuempien kalvojen välillä puoliarvoleveys myös muuttuu merkittävämmän kuin paksuimmilla ohutkalvoilla. MgO:n ja STO:n hilaparametrien ero vaikuttaa MgO:n rakenteeseen, mikä selittää ohuempien kalvojen epätasaisemman kiderakenteen. Paksumpien MgO-kalvojen hilaparametrit ehtivät relaxoitua lähemmäs MgO:n omaa hilaparametriä, jolloin kalvo myös kasvaa

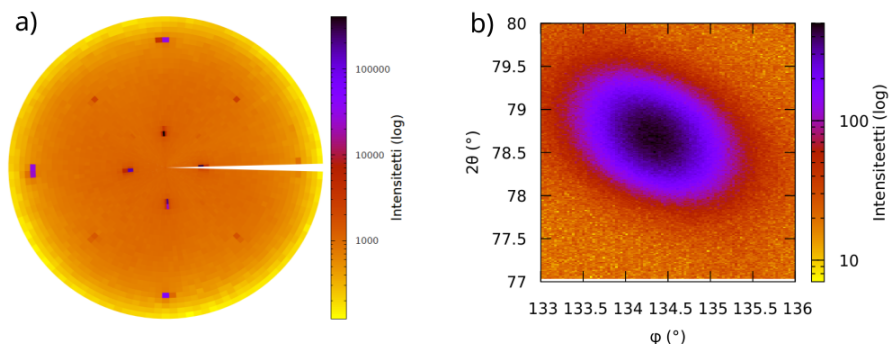


Kuva 17: (a)  $\omega$ -mittauksen tulokset MgO:n (002)-piikin kohdalta eri paksuisille MgO-ohutkalvoille. (b) Gaussin funktion sovituksen avulla lasketut puoliarvoveveydet ohutkalvon paksuuden funktiona. Virherajat on laskettu sovituksen epätarkkuudesta yhden keskihajonnan tarkkuudella.

epitaksiaalisemmin.

MgO-ohutkalvojen tekstuuria tarkasteltiin (222)-piikin kohdalta ja mittauksen tulokset paksuimmalle MgO-kalvolle on esitetty kuvassa 18(a). Kuvassa 18(b) on esitetty paksuimman MgO-kalvon tulokset (222)-piikille tehdystä  $2\theta$ - $\phi$ -mittauksesta. Tulokset on esitetty vain paksuimmalle MgO-kalvolle, jossa tulokset olivat selkeimmin nähtävissä. Kaikkien ohutkalvojen tulokset olivat kuitenkin samankaltaiset ja muutoksia nähtiin vain intensiteetissä. Tekstuurimittauksessa nähdään STO-alustamateriaalille ja MgO:lle ominaiset piikit, mikä viittaa MgO:n epitaksiaaliseen kasvuun. Selkeä MgO:n (222)-piikki nähdään myös  $2\theta$ - $\phi$ -mittauksessa. MgO:n voidaan siis todeta kasvaneen epitaksiaalisesti kaikilla paksuuksilla.

MgO:lla on pintakeskinen kuutiollinen hila [48], mutta hilan yksikkökoppi saattaa muuttua MgO:n kasvaessa STO-alustalle, jolloin pinnan suuntaiset hilaparametrit  $a$  ja pintaa vasten kohtisuora hilaparametri  $c$  eivät enää ole yhtä suuria. Hilaparametrin  $c$  laskemiseen käytettiin MgO:n piikkiä (004)  $2\theta$ - $\omega$ -mittauksesta. Käyttäen

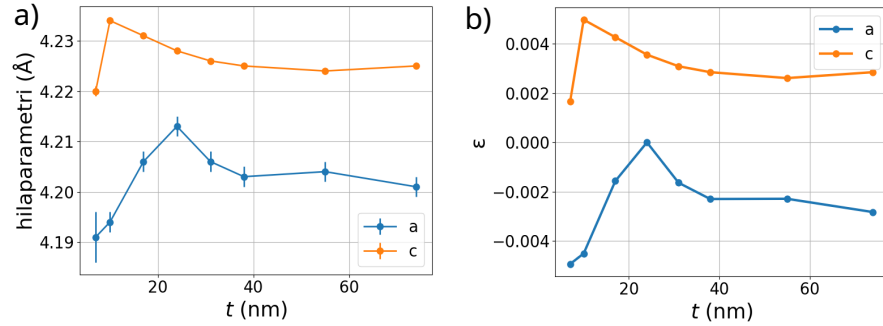


Kuva 18: Tulokset MgO:n (222)-piikin kohdalta 74 nm paksuiselle ohutkalvolle (a) tekstuurimittauksesta ja (b)  $2\theta$ - $\phi$ -mittauksesta.

tätä hilaparametriä ja  $2\theta$ - $\phi$  -mittauksen (222)-piikkiä laskettiin hilaparametri  $a$ . Pinnan suuntainen ja sitä vasten kohtisuora jännitys laskettiin vertaamalla suuntaa vastaavaa hilaparametria MgO:n hilaparametrin kirjallisuusarvoon 4,213 Å [48].

Kuvassa 19(a) on esitetty hilaparametrien arvot ja kuvassa 19(b) hilaparametreihin liittyvät hila-jännitykset ohutkalvon paksuuden funktiona. Hilaparametreissa ja samalla hila-jännityksessä nähdään hieman eroja ohuimmilla ohutkalvoilla, mutta paksuimmilla kalvoilla näiden arvot vakiintuvat. Hilaparametri  $a$  on yleisesti puristunut kokoon ja hilaparametri  $c$  venynyt. Ohuimmilla kalvoilla hilaparametrin laskeminen oli epätarkempaa heikommin erottuvan röntgendiffraktiopiikin vuoksi.

MgO:lle määritetyt rakenteelliset ominaisuudet kullekin ohutkalvon paksuudelle on koottu taulukkoon IV. MgO-puskurikerroksen paksuus GCMO-memristoreita varten valittiin näiden tulosten perusteella. Näytesarjaan sisällytetään kaikki paksuinta lukuunottamatta, sillä sen pintakarkeus on selkeästi muita suurempi ja muut ominaisuudet eivät muutu merkittävästi eri paksuisten ohutkalvojen välillä.



Kuva 19: (a) Hilaparametrien  $c$  ja  $a$  arvot ohutkalvon paksuuden funktiona. Virherajat on laskettu käyttäen virherajaa  $\Delta 2\theta = 0,01^\circ$ . (b) Hilaparametrien avulla laskettu pinnan suuntainen ja sitä vastaan kohtisuora jännitys ohutkalvon paksuuden funktiona.

Taulukko IV: MgO:n rakenteelliset ominaisuudet kullakin ohutkalvon paksuudella.

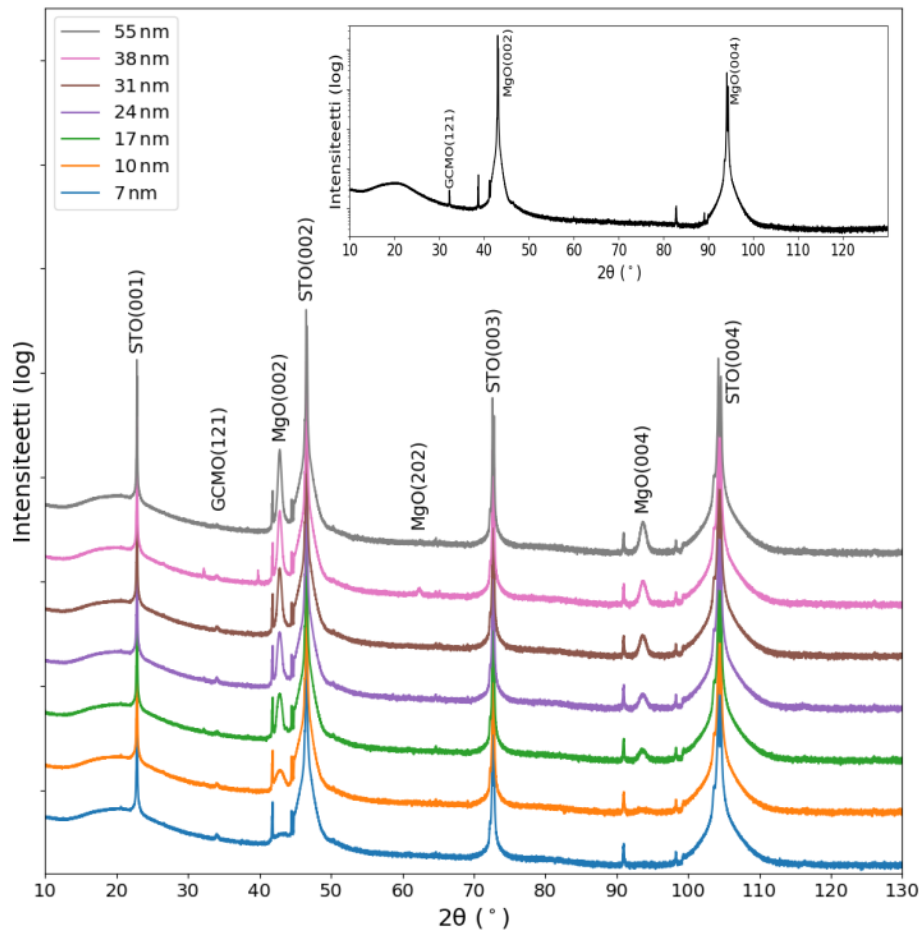
$t$	$R_q$ (nm)	FWHM ( $^\circ$ )	$c$ (Å)	$a$ (Å)	$\varepsilon_c$	$\varepsilon_c$
74	12,0	1,069	$4,2246 \pm 0,0004$	$4,201 \pm 0,002$	$-2,83 \cdot 10^{-3}$	$2,85 \cdot 10^{-3}$
55	5,51	1,127	$4,2236 \pm 0,0004$	$4,204 \pm 0,002$	$-2,29 \cdot 10^{-3}$	$2,61 \cdot 10^{-3}$
38	3,79	1,205	$4,2253 \pm 0,0004$	$4,203 \pm 0,002$	$-2,30 \cdot 10^{-3}$	$2,85 \cdot 10^{-3}$
31	2,14	1,28	$4,2260 \pm 0,0004$	$4,206 \pm 0,002$	$-1,64 \cdot 10^{-3}$	$3,09 \cdot 10^{-3}$
24	2,76	1,41	$4,2284 \pm 0,0004$	$4,213 \pm 0,002$	0	$3,56 \cdot 10^{-3}$
17	1,83	1,55	$4,2315 \pm 0,0004$	$4,206 \pm 0,002$	$-1,57 \cdot 10^{-3}$	$4,27 \cdot 10^{-3}$
10	0,278	1,797	$4,2333 \pm 0,0004$	$4,194 \pm 0,002$	$-4,51 \cdot 10^{-3}$	$4,98 \cdot 10^{-3}$
7	0,105	-	$4,223 \pm 0,001$	$4,191 \pm 0,005$	$-4,94 \cdot 10^{-3}$	$1,66 \cdot 10^{-3}$

## 4.2 MgO-puskurikerrosten ja GCMO:n rakenteelliset ominaisuudet

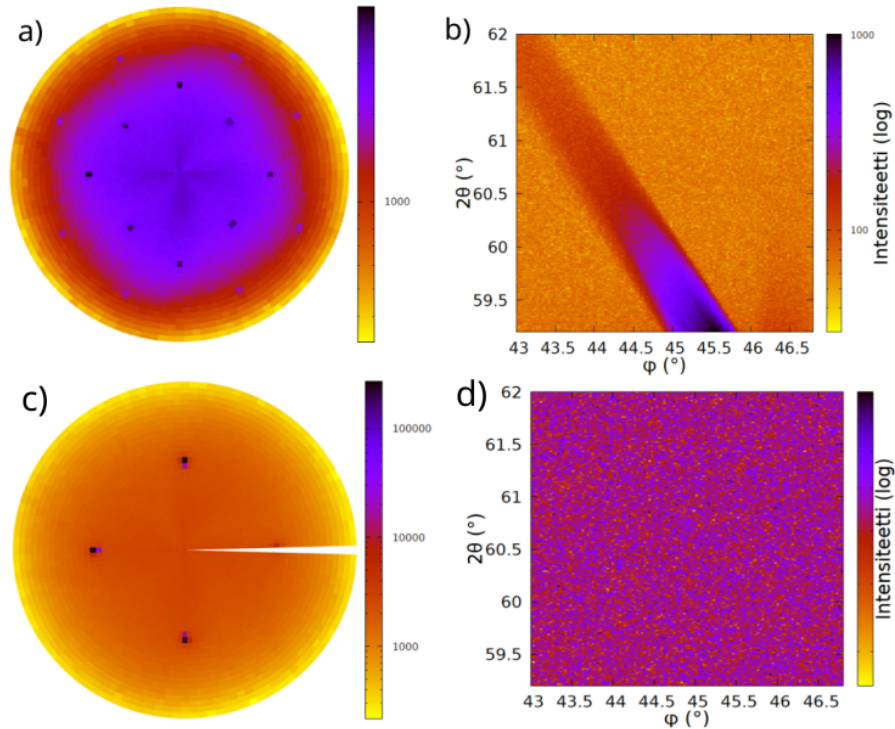
MgO-puskurikerroksen ja sen päälle kasvatetun GCMO:n rakennetta tarkasteltiin röntgendiffraktiolla. Analyysi aloitettiin jälleen  $2\theta$ - $\omega$ -mittauksella. Mittaustulokset on esitetty kuvassa 20. STO-alustalle kasvatettujen ohutkalvojen tuloksissa nähdään aikaisempia tuloksia vastaavat STO:n ja MgO:n (00 $l$ )-piikit. Lisäksi paksuimmalla MgO-kalvolla nähdään jälleen MgO:n (202)-piikki, joka nähdään tällä kertaa lisäksi näytteellä MgO-38 nm. Näytteellä MgO-38 nm voidaan havaita myös matalaintensiteettiset STO:n (011)- ja (111)-piikit, eli alustamateriaali ei vastaa täysin ilmoitettua standardia. STO:n (011)-piikki nähdään myös näytteellä MgO-17 nm. GCMO:sta mittauksessa näkyy kaikilla näytteillä ainoastaan (121)-piikki, joka on hyvin matalaintensiteettinen. MgO-55 nm näytteellä GCMO:n piikin intensiteetti on erityisen matala. Upotuskuvassa on tulokset MgO-näytteelle. Tuloksissa nähdään alustamateriaalin (002)- ja (004)-piikit ja GCMO:n (121)-piikki, kuten MgO-puskurikerroksille kasvatetuilla näytteillä. MgO-näytteellä GCMO:n piikki on kuitenkin muista näytteistä poiketen hyvin terävä.

Loputkin aikaisemmassa osiossa MgO-ohutkalvoille tehdyt mittaukset toistettiin GCMO:n alle kasvatetuille MgO-puskurikerrokselle ja tulokset vastasivat aikaisempia tuloksia. Puskurikerrokseksi kasvatettu MgO on siis kasvanut epitaksiaalisesti.

GCMO-ohutkalvon tekstuuria tarkasteltiin GCMO:n (204)-piikin kohdalta. Samalle piikille tehtiin myös  $2\theta$ - $\phi$ -mittaus. Kuvassa 21(b) on esitetty tekstuurimittauksen tulokset näytteelle MgO-55 nm. Tuloksissa nähdään sisimpänä STO:n (211)-piikit ja MgO:n (202)-piikit. Uloimpana näkyvät matalamman intensiteetin piikit muistuttavat GCMO:n (204)-piikeille ominaista kuviota. Kuvan 21(b)  $2\theta$ - $\phi$ -tuloksissa nähdään kuitenkin vain osittainen STO-piikki. Tämä tarkoittaa, että GCMO on kasvanut MgO-puskurikerrokselle monikiteisenä, kuten myös  $2\theta$ - $\omega$ -mittauksessa havaittu pelkkä (121)-piikki. Tuloksista on jälleen esitetty vain paksuin



Kuva 20:  $2\theta$ - $\omega$ -mittauksen tulokset eri paksuisille MgO-GCMO-näytteille eri paksuisilla MgO-puskurikerroksilla. Intensiiteetin arvoja on siirretty, jotta eri näytteiden mittaustulokset ovat erotettavissa. Upotuskuvassa on esitetty  $2\theta$ - $\omega$ -mittauksen tulokset MgO-näytteelle.



Kuva 21: Tulokset GCMO:n (204)-piikin kohdalta näytteelle MgO-55 nm (a) tekstuurimittauksesta ja (b)  $2\theta$ - $\phi$ -mittauksesta ja MgO-näytteelle (c) tekstuurimittauksesta ja (d)  $2\theta$ - $\phi$ -mittauksesta.

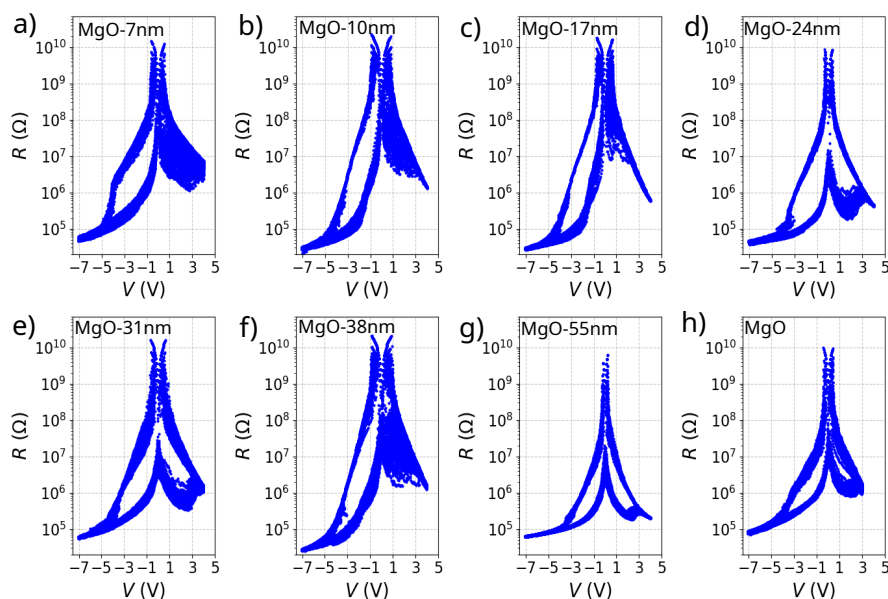
puskurikerros, sillä siinä myös MgO:n piikit näkyvät kaikista selkeimmin.

Vastaavat mittaustulokset MgO-alustalle kasvatetulle näytteelle on esitetty kuvissa 21(c) ja 21(d). Tekstuurimittauksissa näkyy vain MgO:n piikki eikä  $2\theta$ - $\phi$ -tuloksissakaan ole nähtävissä GCMO:n piikkiä. XRD-mittausten pohjalta voidaan siis todeta MgO-puskurikerroksen olevan epitaksiaalisesti kasvanut, mutta GCMO-ohutkalvo on sekä puskurikerroksella että MgO-alustamateriaalilla monikiteinen.

## 4.3 GCMO-memristorit

### 4.3.1 Memristiiviset ominaisuudet

Memristiivisten ominaisuuksien karakterisointi aloitettiin mittamalla resistiivistä kytkentää CurveTracer-moduulilla. Mittauksesta saaduista  $I$ - $V$ -tuloksista muodos-

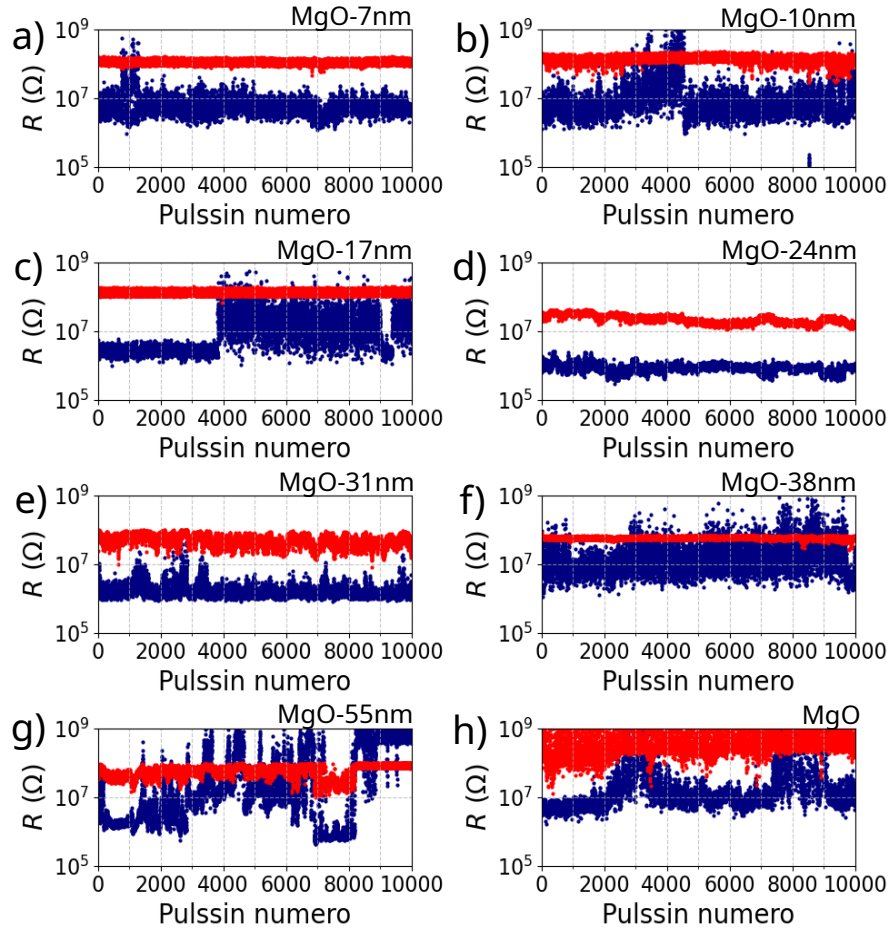


Kuva 22:  $R$ - $V$ -käyrät resistiivisen kytkennän mittauksista näytteille (a) MgO-7 nm, (b) MgO-10 nm, (c) MgO-17 nm, (d) MgO-24 nm, (e) MgO-31 nm, (f) MgO-38 nm, (g) MgO-55 nm ja (h) MgO.

tettiin  $R$ - $V$ -käyrät, jotka on esitetty kuvassa 22. Kuvaajissa nähdään memristoreille tyypillinen hytereesi, mikä tarkoittaa, että kaikilla näytteillä havaitaan resistiivistä kytkentää.

HRS- ja LRS-tilojen toistettavuutta mitattiin kestävyysmittauksella. Mittaustulokset kullekin näytteelle on esitetty kuvassa 23. Näytteillä MgO-7 nm, MgO-24 nm ja MgO-31 nm HRS- ja LRS-tilojen resistanssissa on lähes koko mittauksen ajan selkeä yli kertaluokan ero. Tämä nähdään myös taulukkoon V kootuista LRS- ja HRS-tiloille lasketuista resistanssien keskiarvoista. Muilla näytteillä LRS-tila on epävakaata, jolloin myös mittauksessa lasketut keskiarvot ovat vain suuntaa antavia, eivätkä kuvaa toistettavaa LRS resistanssia. Näytettä MgO-38 nm lukuun ottamatta eri tilojen keskiarvot ovat kuitenkin eri kertaluokissa, mutta näytteellä MgO-55 nm LRS-tilan keskiarvo on HRS-tilan keskiarvoa suurempi.

Resistanssitilojen pysyvyyttä mitattiin pysyvyyksmittauksilla. Jotta mittaus saa-



Kuva 23: Kestävyyssmittauksen tulokset näytteille (a) MgO-7 nm, (b) MgO-10 nm, (c) MgO-17 nm, (d) MgO-24 nm, (e) MgO-31 nm, (f) MgO-38 nm, (g) MgO-55 nm ja (h) MgO. LRS-tilaan asettavat  $-7\text{ V}$  jännitepulssit on merkitty sinisellä ja HRS-tilaan asettavat  $+4\text{ V}$  jännitepulssit punaisella.

Taulukko V: Kestävyysmittauksessa negatiivisilla  $-7\text{ V}$  (LRS) ja positiivisilla  $4\text{ V}$  (HRS) pulsseilla mitatun resistanssin keskiarvot. Näytteet, joiden LRS-tila on epävakaa, on merkitty harmaalla.

	LRS [ $\Omega$ ]	HRS [ $\Omega$ ]
MgO-7 nm	$7,84 \cdot 10^6$	$1,14 \cdot 10^8$
MgO-10 nm	$5,80 \cdot 10^7$	$1,38 \cdot 10^8$
MgO-17 nm	$1,82 \cdot 10^7$	$1,38 \cdot 10^8$
MgO-24 nm	$8,90 \cdot 10^5$	$2,34 \cdot 10^7$
MgO-31 nm	$1,90 \cdot 10^6$	$5,17 \cdot 10^7$
MgO-38 nm	$3,17 \cdot 10^7$	$5,84 \cdot 10^7$
MgO-55 nm	$7,85 \cdot 10^8$	$6,08 \cdot 10^7$
MgO	$3,37 \cdot 10^8$	$1,34 \cdot 10^9$

tiin aloitettua halutusta resistanssitilasta, memristoriin syötettiin 50 jännitepulsssia ennen mittauksen alkua. LRS-tila saavutettiin jännitteellä  $-7\text{ V}$  ja HRS-tila jännitteellä  $4\text{ V}$ . Mittausten tulokset on esitetty kuvassa 24. Tilojen muuttumista voidaan seurata tarkemmin taulukkoon VI kootuista resistanssin arvoista alussa, 60 s kohdalla ja lopusta viimeisen viiden mittapisteen keskiarvona.

Näytteillä MgO-7 nm ja MgO-38 nm LRS-tilan resistanssi vuotaa lähelle HRS-tilaa, jolloin ne osoittavat haihtuvan muistin ominaisuuksia. LRS-tila vuotaa myös näytteillä MgO-10 nm, MgO-17 nm ja MgO-31 nm. Muutos ei kuitenkaan ole yhtä voimakas ja HRS- ja LRS-tilojen välille jääkin selkeä ero. MgO-näytteellä LRS-tilan vuotoa ei havaita yhtä selkeästi, sillä HRS- ja LRS-tilat ovat lähellä toisiaan jo mittauksen alussa. Molempien mittausten resistanssi vastaa kestävyysmittauksessa nähtyä LRS-tilaa, joten todennäköisesti memristori ei ole siirtynyt HRS-tilaan mittausta edeltävillä RESET-pulseilla. Näytteillä MgO-24 nm ja MgO-55 nm molemmat resistanssitilat ovat vakaita ja niiden välillä on yli kertaluokan ero koko resistanssitilan pysyvyysmittauksen ajan. Nämä memristorit toimivat siis haihtumattomana

Taulukko VI: Sekä HRS- että LRS-tilasta aloitetussa pysyvyyssmittauksessa mitattu resistanssi mittauksen alussa, 60 s kohdalla ja viiden viimeisen mittapisteen keskiarvona.

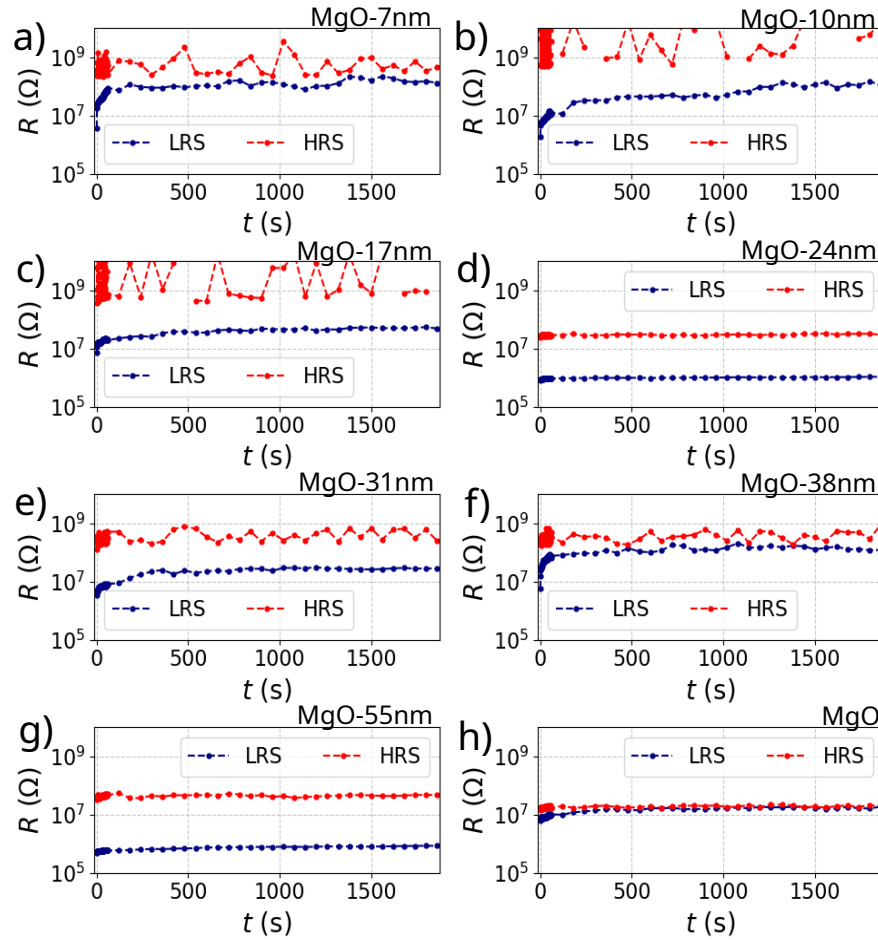
	LRS [ $\Omega$ ]			HRS [ $\Omega$ ]		
	alku	60 s	loppu	alku	60 s	loppu
MgO-7 nm	$3,78 \cdot 10^6$	$1,15 \cdot 10^8$	$1,51 \cdot 10^8$	$3,52 \cdot 10^8$	$6,91 \cdot 10^8$	$4,71 \cdot 10^8$
MgO-10 nm	$1,90 \cdot 10^6$	$2,73 \cdot 10^7$	$1,13 \cdot 10^8$	$4,32 \cdot 10^9$	$1,73 \cdot 10^{10}$	$1,12 \cdot 10^{10}$
MgO-17 nm	$7,27 \cdot 10^6$	$2,47 \cdot 10^7$	$5,07 \cdot 10^7$	$3,53 \cdot 10^8$	$8,64 \cdot 10^9$	$8,70 \cdot 10^8$
MgO-24 nm	$8,06 \cdot 10^5$	$9,63 \cdot 10^5$	$1,05 \cdot 10^6$	$2,41 \cdot 10^7$	$3,25 \cdot 10^7$	$3,10 \cdot 10^7$
MgO-31 nm	$3,29 \cdot 10^6$	$1,34 \cdot 10^7$	$2,81 \cdot 10^7$	$1,22 \cdot 10^8$	$2,37 \cdot 10^8$	$4,80 \cdot 10^8$
MgO-38 nm	$5,90 \cdot 10^6$	$8,90 \cdot 10^7$	$1,30 \cdot 10^8$	$1,88 \cdot 10^8$	$4,21 \cdot 10^8$	$5,33 \cdot 10^8$
MgO-55 nm	$4,91 \cdot 10^5$	$6,09 \cdot 10^5$	$8,33 \cdot 10^5$	$3,28 \cdot 10^7$	$3,65 \cdot 10^7$	$4,55 \cdot 10^7$
MgO	$6,23 \cdot 10^6$	$1,19 \cdot 10^7$	$1,71 \cdot 10^7$	$1,43 \cdot 10^7$	$1,70 \cdot 10^7$	$1,98 \cdot 10^7$

muistina.

Neuronimittausten analyysiin on valittu memristiivisten mittausten perusteella lupaavimmat MgO-puskurikerrokselliset näytteet. LIF-neuronille on olennaista memristorin kyky integroida jännitepulsseja, mikä nähdään resistanssin muutoksena. Näytteillä, joilla resistiivisen kytkennän kestävyys on hyvä, on myös lupaavia integrointiominaisuuksia. Toinen tärkeä ominaisuus on memristorin toimiminen haihtuvana muistina, jolloin resistanssitila vuotaa jännitepulssien välillä.

Pysyvyyssmittausten perusteella lupaavimmilta vaikuttavat näytteet MgO-7 nm ja MgO-38 nm. Myös MgO-31 nm -näytteellä havaitaan haihtuvan muistin ominaisuutta, vaikkei LRS-tilan vuotaminen ole yhtä voimakasta. Tämän lisäksi kyseisen näytteen kestävyysmittauksen tuloksessa nähdään selkeä ero HRS- ja LRS-tilojen välillä.

Laitteiden toiminnassa havaittiin paljon vaihtelua näytteiden välillä. Myös saman näytteen eri laitteet toimivat vaihtelevasti, eivätkä kaikki toimineet lainkaan. Kul-

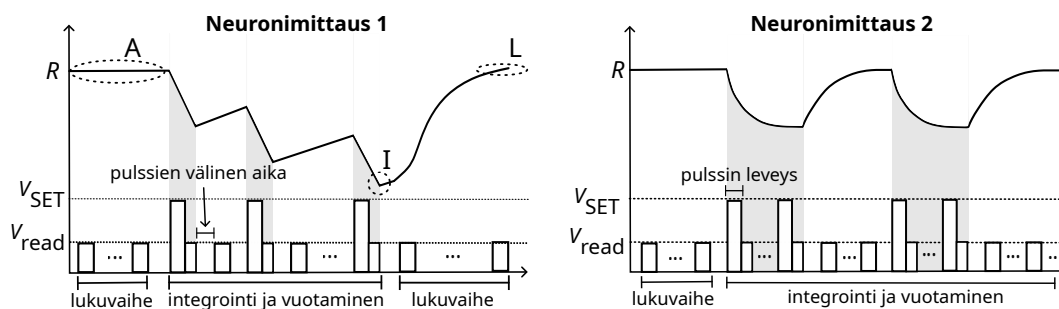


Kuva 24: Pysyvyytimittauksen tulokset näytteille (a) MgO-7 nm, (b) MgO-10 nm, (c) MgO-17 nm, (d) MgO-24 nm, (e) MgO-31 nm, (f) MgO-38 nm, (g) MgO-55 nm ja (h) MgO. HRS-tilasta aloitettu mittaus näkyy kuvassa punaisella ja LRS-tilasta aloitettu sinisellä. Halutut tilat saavutettiin syöttämällä memristoriin ennen mittausta 50 jännitepulssia. LRS-tilaa varten käytettiin  $-7\text{ V}$  jännitettä ja HRS-tilaa varten  $4\text{ V}$  jännitettä.

takin näytteeltä valittiin siis vain parhaiten toimiva laite mittauksia varten. Vaihtelevuudessa ei myöskään nähdä selkeää riippuvuutta MgO-puskurikerroksen paksuudesta ja aikaisemmin merkittävin paksuudesta riippuva rakenteellinen ero nähtiin MgO-puskurikerroksen pintakarkeudessa. MgO:n pintakarkeus taas vaikuttaa sen päälle kasvavan GCMO:n rakenteeseen. Memristorin resistanssi ja resistiivisen kytkennän ominaisuudet riippuvat GCMO:n rakenteesta, eli GCMO:n monikiteisessä kiderakenteessa saattaa siis olla eroja, joita ei havaita XRD:llä.

### 4.3.2 Ensimmäinen neuronimittauskokonaisuus

GCMO-memristorien neuroniominaisuuksien analyysi koostuu kahdesta mittauskokonaisuudesta. Molemmissa mittauskokonaisuuksissa tutkitaan memristorien kykyä integroida jännitepulsseja sekä resistanssitilan vuotamista. Ensimmäisessä kokonaisuudessa keskitytään resistanssitilan vuotamiseen jo integroinnin aikana. Tätä voidaan mitata muuttamalla pulssien välistä aikaa ja tarkastelemalla, miten resistanssitila ehtii vuotaa SET-pulssien välillä. Toinen kokonaisuus sen sijaan keskittyy vuodon jälkeen tapahtuvaan integrointiin ja sen toistuvuuteen ilman vuotamisen jälkeistä RESET-vaihetta. Myös SET-pulssin leveyden vaikutusta integrointiin ja vuotamiseen tarkastellaan. SET-pulssin amplitudin vaikutusta neuroniominaisuuksiin tutkitaan molemmissa kokonaisuuksissa. Kuvassa 25 on esitetty kaaviokuva mittauskokonaisuuksista. Molemmilla mittauksilla on näytetty, miten SET-pulsseja ja lukujännitettä on käytetty mittauskokonaisuuden eri osuuksilla ja miten resistanssin oletetaan muuttuvan. Ensimmäiseen mittauskokonaisuuteen on merkitty myös resistanssin muutoksen seuraamista helpottavat vertailupisteet A, I ja L, joista A on sadan ensimmäisen mittapisteen keskiarvo, I on integroinnin viimeinen SET-pulssia vastaava resistanssitila ja L on viimeisen sadan luetun resistanssitilan keskiarvo. A vastaa siis luettua HRS-tilaa ennen SET-vaihetta, I kertoo resistanssitilan, johon memristori lopulta integroituu, ja L resistanssitilan, johon memristori vuotaa



Kuva 25: Kaaviokuva mittauskokonaisuuksista leaky-integrate-neuroniominaisuuksiin mittaamiseen. Kuvassa on esitetty SET-pulssien ja lukujännitteen (READ) käyttö mittauksen eri osuuksilla ja jännitteen oletettu vaikutus resistanssiin. Ensimmäiseen neuronimittaukseen on merkitty tilan muutoksen seuraamista varten valitut vertailupisteet A (sadan mittapisteen keskiarvo mittauksen alussa), I (integroinnin viimeinen mittapiste) ja L (mittauksen viimeisen sadan mittapisteen keskiarvo).

integrointivaiheen jälkeen.

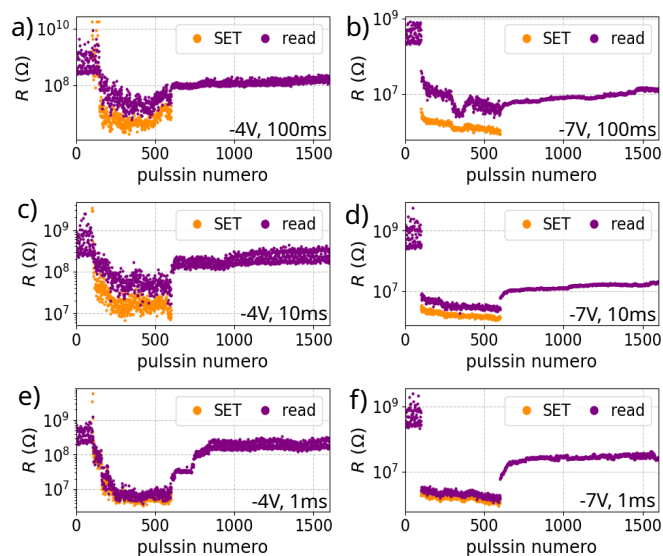
Kuvissa 26-29 on esitetty tulokset ensimmäisen mittauskokonaisuuden yhdelle toistolle näytteillä MgO-7 nm, MgO-31 nm, MgO-38 nm ja MgO. Kussakin kuvassa on esitetty resistanssien arvot jännitepulssien funktiona tietyllä SET-pulssin amplitudin ja pulssien välisen ajan arvoilla. Kuvajissa on myös erotettu lukujännitteellä mitatut resistanssin arvot violetilla ja negatiivisen SET-pulssin jälkeen mitatut arvot oranssilla. Jotta LRS-tilan vuotamista voidaan verrata tarkemmin, taulukkoon VII on koottu resistanssin arvot A-, I- ja L-pisteissä.

Kuvasta 26 nähdään, että MgO-7 nm-näytteellä, SET-pulssin amplitudin ollessa  $-4$  V, resistanssi palaa mittauksen lopussa lähelle alun HRS-tilaa kaikilla pulssien välisillä ajoilla. L ja A vertailupisteiden resistanssit ovat siis lähellä toisiaan. Amplitudin ollessa  $-7$  V L taas jää noin kertaluokan päähän arvosta A kaikilla pulssien välisillä ajoilla. SET-pulssin amplitudilla  $-4$  V mitatut tulokset vastaavat aiemmin pysyvyys- ja kestävyysmittauksissa nähtyjä LRS- ja HRS-tilan resistansseja.

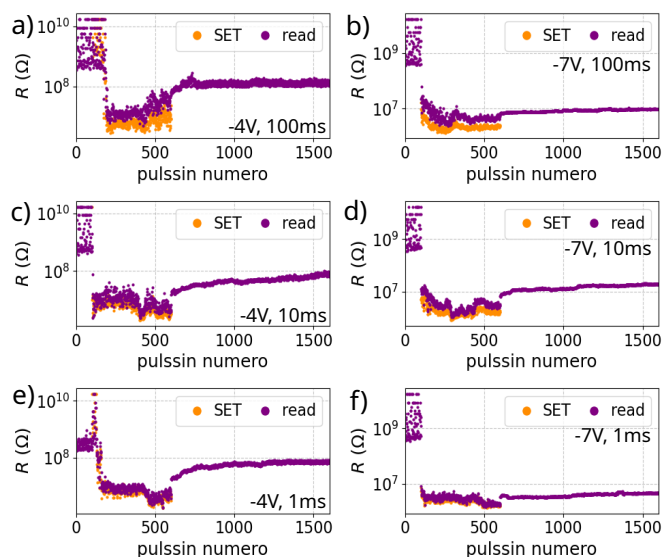
Näytteellä MgO-31 nm SET-pulssin amplitudin ollessa  $-4$  V vain pulssien väli-

Taulukko VII: Ensimmäisessä neuronimittauskokonaisuudessa mitatut resistanssin arvot A-, I- ja L-pisteille kaikilla pulssien välisillä ajoilla ja SET-pulssin amplitudeilla näytteille MgO-7 nm, MgO-31 nm, MgO-38 nm ja MgO.

		100 ms			10 ms			1 ms		
		A [ $\Omega$ ]	I [ $\Omega$ ]	L [ $\Omega$ ]	A [ $\Omega$ ]	I [ $\Omega$ ]	L [ $\Omega$ ]	A [ $\Omega$ ]	I [ $\Omega$ ]	L [ $\Omega$ ]
7 nm	4 V	$6,02 \cdot 10^8$	$2,04 \cdot 10^7$	$1,91 \cdot 10^8$	$4,17 \cdot 10^8$	$7,16 \cdot 10^6$	$3,25 \cdot 10^8$	$4,12 \cdot 10^8$	$9,51 \cdot 10^6$	$1,06 \cdot 10^8$
	7 V	$5,81 \cdot 10^8$	$1,01 \cdot 10^6$	$1,90 \cdot 10^7$	$6,47 \cdot 10^8$	$1,66 \cdot 10^6$	$3,94 \cdot 10^7$	$4,63 \cdot 10^8$	$1,29 \cdot 10^6$	$2,72 \cdot 10^7$
31 nm	4 V	$5,66 \cdot 10^9$	$8,32 \cdot 10^6$	$3,48 \cdot 10^9$	$5,69 \cdot 10^9$	$3,64 \cdot 10^6$	$1,74 \cdot 10^8$	$1,39 \cdot 10^8$	$2,49 \cdot 10^6$	$1,88 \cdot 10^7$
	7 V	$2,62 \cdot 10^9$	$6,06 \cdot 10^6$	$6,43 \cdot 10^7$	$3,40 \cdot 10^9$	$1,85 \cdot 10^6$	$2,86 \cdot 10^7$	$3,90 \cdot 10^9$	$1,89 \cdot 10^6$	$1,52 \cdot 10^7$
38 nm	4 V	$4,53 \cdot 10^8$	$4,18 \cdot 10^6$	$1,70 \cdot 10^8$	$3,92 \cdot 10^8$	$3,36 \cdot 10^6$	$3,40 \cdot 10^7$	$3,69 \cdot 10^8$	$2,24 \cdot 10^6$	$2,21 \cdot 10^8$
	7 V	$1,52 \cdot 10^8$	$7,39 \cdot 10^5$	$7,17 \cdot 10^6$	$1,86 \cdot 10^8$	$5,11 \cdot 10^5$	$4,79 \cdot 10^6$	$2,49 \cdot 10^8$	$5,27 \cdot 10^5$	$7,16 \cdot 10^6$
MgO	4 V	$8,09 \cdot 10^9$	$1,06 \cdot 10^7$	$1,98 \cdot 10^9$	$9,33 \cdot 10^9$	$1,77 \cdot 10^7$	$7,81 \cdot 10^9$	$1,08 \cdot 10^{10}$	$1,36 \cdot 10^8$	$1,04 \cdot 10^{10}$
	7 V	$1,13 \cdot 10^9$	$2,25 \cdot 10^6$	$6,62 \cdot 10^6$	$3,20 \cdot 10^8$	$7,46 \cdot 10^6$	$1,44 \cdot 10^7$	$9,24 \cdot 10^9$	$3,66 \cdot 10^6$	$6,89 \cdot 10^6$



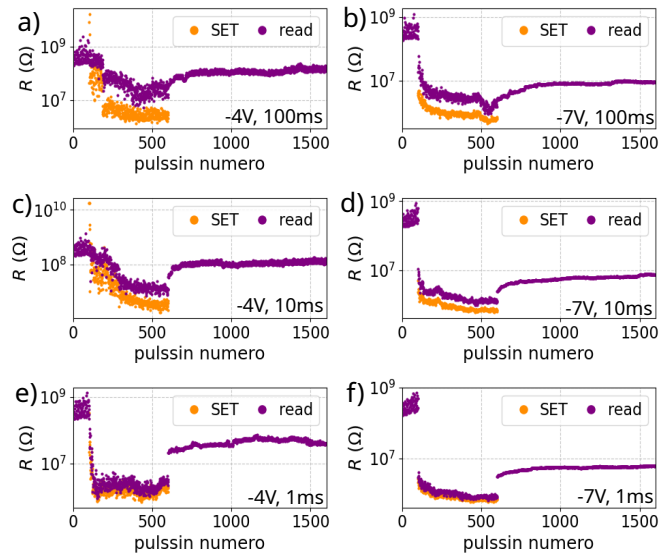
Kuva 26: Neuronimittauksen ensimmäisen kokonaisuuden mittaustulokset näytteelle MgO-7 nm. Integroitivaiheen aikana varioitiin SET-pulssin amplitudia ja jännitepulssien välistä aikaa. SET-pulssia vastaava resistanssi näkyy kuvaajissa oranssilla ja lukujännitteellä mitattu violetilla. Kuvassa on esitetty parametriyhdistelmät (a)  $-4\text{ V}$ ,  $100\text{ ms}$  (b)  $-7\text{ V}$ ,  $100\text{ ms}$  (c)  $-4\text{ V}$ ,  $10\text{ ms}$  (d)  $-7\text{ V}$ ,  $10\text{ ms}$  (e)  $-4\text{ V}$ ,  $1\text{ ms}$  (f)  $-7\text{ V}$ ,  $1\text{ ms}$ .



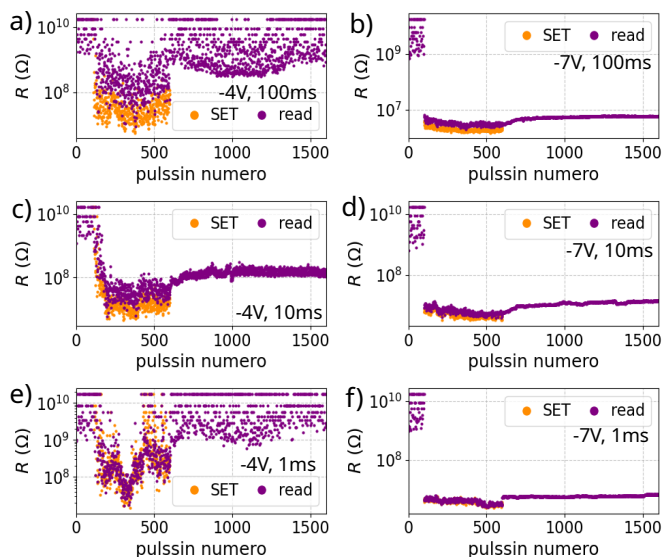
Kuva 27: Neuronimittausten ensimmäisen kokonaisuuden mittaustulokset näytteelle MgO-31 nm. Integroitivaiheen aikana varioitiin SET-pulssin amplitudia ja jännitepulssien välistä aikaa. SET-pulssia vastaava resistanssi näkyy kuvaajissa oranssilla ja lukjännitteellä mitattu violetilla. Kuvassa on esitetty parametriyhdistelmät (a)  $-4\text{ V}$ ,  $100\text{ ms}$  (b)  $-7\text{ V}$ ,  $100\text{ ms}$  (c)  $-4\text{ V}$ ,  $10\text{ ms}$  (d)  $-7\text{ V}$ ,  $10\text{ ms}$  (e)  $-4\text{ V}$ ,  $1\text{ ms}$  (f)  $-7\text{ V}$ ,  $1\text{ ms}$ .

sen ajan ollessa  $100\text{ ms}$  resistanssi palaa mittauksen lopussa lähelle HRS-tilaa. Kuten kuvassa 27 nähdään. Muilla parametrien yhdistelmillä L- ja A-vertailupisteiden resistanssit jäävät yli kertaluokan päähän toisistaan. SET-pulssin amplitudilla  $-7\text{ V}$  mitatut tulokset kuitenkin vastaavat aiemmin pysyvyys- ja kestävyysmittauksissa nähtyjä resistanssin arvoja.

Myös näytteellä MgO-38 nm kuvassa 28 L-vertailupiste jää yli kertaluokan päähän A-vertailupisteestä SET-pulssin amplitudin ollessa  $-7\text{ V}$ . SET-pulssin amplitudin ollessa  $-4\text{ V}$  L ja A ovat kuitenkin lähellä toisiaan lukuun ottamatta pulssien välistä aikaa  $10\text{ ms}$ , jolla resistanssi jää noin kertaluokan matalammaksi. Tällä näytteellä pysyvyysmittauksen tulokset olivat hyvin epävakaat, mutta amplitudilla  $-4\text{ V}$  tulokset vastaavat kestävyysmittauksessa nähtyjä HRS- ja LRS-tilojen resistansseja.



Kuva 28: Neuronimittausten ensimmäisen kokonaisuuden mittaustulokset näytteelle MgO-38 nm. Integroitivaiheen aikana varioitiin SET-pulssin amplitudia ja jännitepulssien välistä aikaa. SET-pulssia vastaava resistanssi näkyy kuvaajissa oranssilla ja lukujännitteellä mitattu violetilla. Kuvassa on esitetty parametrijhdistelmät (a)  $-4V, 100ms$  (b)  $-7V, 100ms$  (c)  $-4V, 10ms$  (d)  $-7V, 10ms$  (e)  $-4V, 1ms$  (f)  $-7V, 1ms$ .



Kuva 29: Neuronimittausten ensimmäisen kokonaisuuden mittaustulokset MgO-näytteelle. Integroitivaiheen aikana varioitiin SET-pulssin amplitudia ja jännitepulsien välistä aikaa. SET-pulssia vastaava resistanssi näkyy kuvaaajissa oranssilla ja lukujännitteellä mitattu violetilla. Kuvassa on esitetty parametriyhdistelmät (a)  $-4\text{ V}$ ,  $100\text{ ms}$  (b)  $-7\text{ V}$ ,  $100\text{ ms}$  (c)  $-4\text{ V}$ ,  $10\text{ ms}$  (d)  $-7\text{ V}$ ,  $10\text{ ms}$  (e)  $-4\text{ V}$ ,  $1\text{ ms}$  (f)  $-7\text{ V}$ ,  $1\text{ ms}$ .

MgO-näytteellä kuvassa 29 SET-pulssin amplitudilla  $-4\text{ V}$  havaitaan LRS-tilan vuotavan nopeasti ja erityisesti pulssien välisellä ajalla  $100\text{ ms}$  lukujännitteellä mitatut arvot nousevat jo lähelle HRS-tilaa. Muilla pulssien välisillä ajoilla integroituvuus on parempi. SET-pulssin amplitudilla  $-7\text{ V}$  resistanssi putoaa hyvin nopeasti LRS-tilaan, eikä tilaa luettaessa vuoda käytännössä lainkaan.

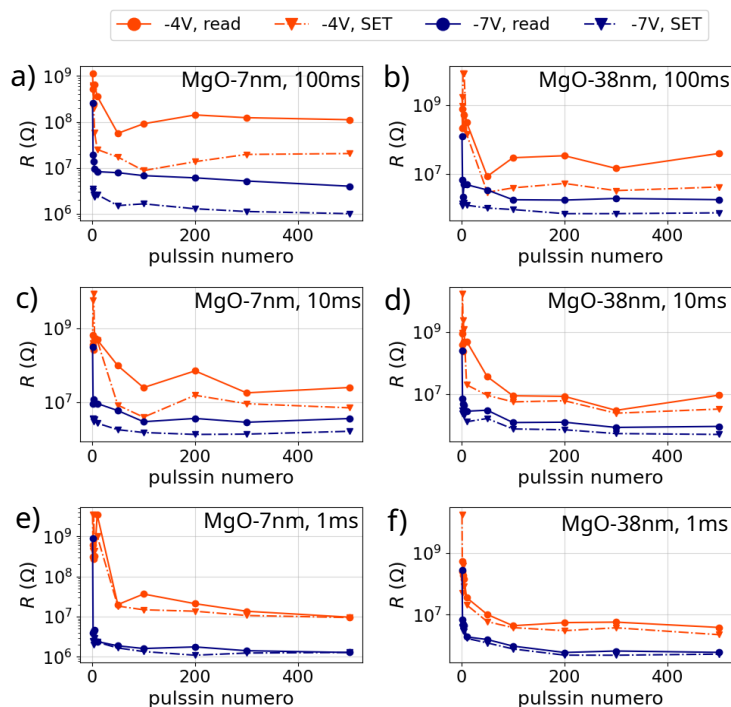
Yleisesti voisi olettaa resistanssin integroituvan matalampaan arvoon suuremmalla SET-pulssin amplitudilla ja näin käykin kaikilla näytteillä. Kaikilla näytteillä MgO-subtraattia lukuun ottamatta nähdään myös ainakin kertaluokan muutos tilan vuotaessa. Lisäksi lopussa mitattu resistanssi on pääsääntöisesti matalampi silloin, kun resistanssi on integroitunut matalampaan arvoon. Integroituvuus ei kuitenkaan riipu täysin odotetulla tavalla pulssien välisestä ajasta. Voisi olettaa, että pienem-

mällä pulssien välisellä ajalla resistanssi ehtisi vuotaa pulssien välillä vähemmän, jolloin myös saavutettu LRS olisi matampi. Systemaattisesti näin käy kuitenkin vain näytteellä MgO-31 nm.

LRS-tilan vuotamista voidaan seurata vertaamalla eroa SET-pulssin jälkeen ja lukujännitepulssilla mitatuissa resistansseissa. Mitä suurempi ero on, sitä voimakkaammin LRS-tila vuotaa. Kaikilla näytteillä ero on oletetusti suurin pulssien välisen ajan ollessa 100 ms, jolloin resistanssilla on enemmän aikaa vuotaa kohti HRS-tilaa. Vastaavasti pienin ero on lyhyimmillä pulssien välisillä ajoilla. SET-pulssin amplitudi taas ei vaikuta eron suhteelliseen suuruuteen merkittävästi.

Voimakkain resistanssin vuoto havaitaan näytteellä MgO-7 nm, jolla myös pulssien välisen ajan vaikutus näkyy selkeästi. Myös MgO-näytteellä LRS-tila vuotaa selkeästi SET-pulssin amplitudin ollessa  $-4$  V, ja tästä syystä myös resistanssitila vaikuttaa mittauksissa epävakaa. SET-pulssin jännitteellä  $-7$  V memristori jää LRS-tilaan, eikä vuotoa havaita lähes lainkaan. Myöskään näytteellä MgO-31 nm ei havaita selkeää LRS-tilan vuotamista. Näytteellä MgO-38 nm LRS-tilan vuotaminen ja pulssien välisen ajan vaikutus on havaittavissa, mutta heikompana kuin näytteellä MgO-7 nm.

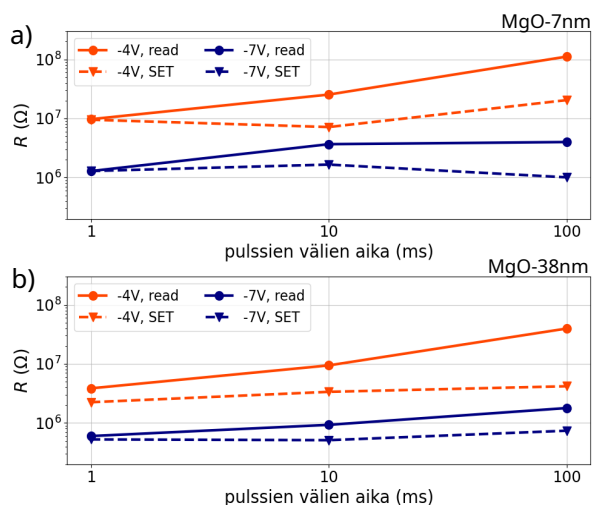
Ensimmäisellä mittauskokonaisuudella tarkasteltiin myös resistanssin integroituvuutta, joka näkyy resistanssin laskuna vähitellen HRS-tilasta kohti LRS-tilaa. Yleisesti integroituvuus näkyy selkeämmin mittauksissa, joissa SET-pulssin amplitudi oli  $-4$  V. Erityisesti näytteillä MgO-7 nm ja MgO-38 nm resistanssi laskee toivotulla tavalla vähitellen. MgO-näytteellä resistanssi vaihtelee paljon mittauksen aikana, jolloin integroituvuutta on vaikea seurata ja näytteellä MgO-31 nm integroituvuus näkyy vain pulssien välisen ajan ollessa 1 ms. Kaikilla näytteillä SET-pulssin amplitudilla  $-7$  V resistanssi putoaa nopeasti lähelle LRS-tilaa. Näytteillä MgO-7 nm, MgO-31 nm ja MgO-38 nm resistanssi ei kuitenkaan putoa suoraan matalimpaan arvoon, vaan laskee vielä hieman uusien SET-pulssien myötä.



Kuva 30: Resistanssin arvoja pulssin numeron funktiona ensimmäisen neuronimittauksen toiselta Endurance-jaksolta. Molemmilla SET-pulssin amplitudeilla ja lukujännitteellä mitatut resistanssin arvot näytteellä ja pulssien välisellä ajalla (a) MgO-7 nm, 100 ms (b) MgO-38 nm, 100 ms (c) MgO-7 nm, 10 ms (d) MgO-38 nm, 10 ms (e) MgO-7 nm, 1 ms (f) MgO-38 nm, 1 ms.

Kuvassa 30 on esitetty mittapisteitä mittauskokonaisuuden toiselta Endurance-jaksolta, jotta resistanssin integroitumista voidaan seurata tarkemmin. Kuvaaajissa on myös erotettu SET-pulssien jälkeen ja lukujännitepulssilla mitatut resistanssit, jolloin myös näiden välinen ero näkyy selkeästi. Tulokset on esitetty näytteille MgO-7 nm ja MgO-38 nm, joilla nähtiin haluttua resistanssin integroitumista ja LRS-tilan vuotamista kuvissa 26 ja 28.

Kuten aikaisemmissakin tuloksissa, myös kuvassa 30 nähdään, että SET-pulssin amplitudin ollessa  $-7$  V resistanssi putoaa heti muutaman SET-pulssin vaikutuksesta, mutta  $-4$  V SET-pulsseilla resistanssi laskee asteittain kohti LRS-tilaa. Kuvaaajis-



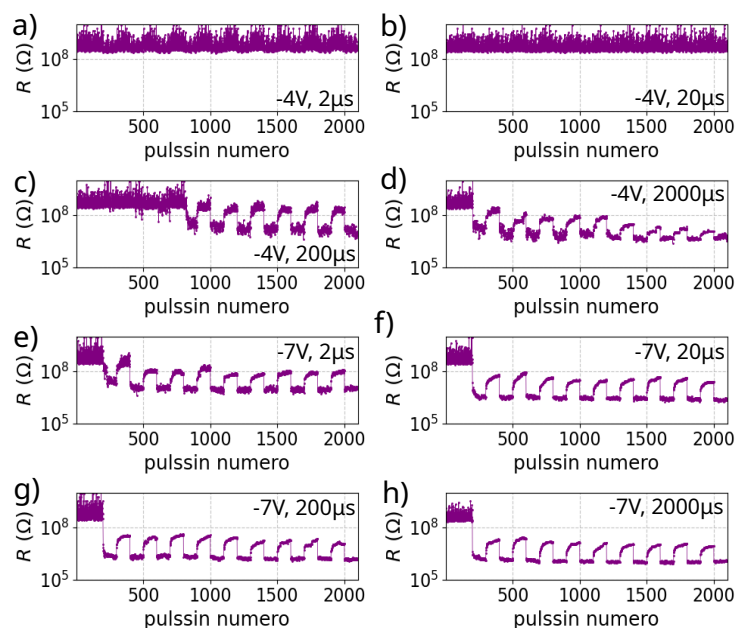
Kuva 31: Neuronimittausten ensimmäisen kokonaisuuden toisen Endurance-jakson viimeiset mittapisteet pulssien välisen ajan funktiona molemmilla SET-pulssin amplitudeilla ja lukujännitteellä mitattuna näytteille (a) MgO-7 nm ja (b) MgO-38 nm.

ta nähdään myös selkeästi, miten  $-7\text{ V}$  SET-pulsseilla LRS-tilan resistanssi on matalampi kuin  $-4\text{ V}$  SET-pulsseilla. Pulssien välisen ajan vaikutusta SET-pulsseilla ja lukujännitteellä mitattujen resistanssien eroon voidaan havaita LRS-tilan vuotavan halutulla tavalla, sillä suuremmalla pulssien välisellä ajalla resistanssilla on enemmän aikaa vuotaa kohti HRS-tilaa.

Pulssien välisen ajan vaikutus pulssien integroitumiseen nähdään erityisen hyvin kuvassa 31, jossa on esitetty mittauskokonaisuuden toisen Endurance-jakson viimeiset SET-pulssin ja lukujännitteen mittapisteet pulssien välisen ajan funktiona. Kuvaajista nähdään myös, että mittauksen lopussa resistanssi on matalampi suuremmalla SET-pulssin amplitudilla.

### 4.3.3 Toinen neuronimittauskokonaisuus

Kuvassa 32 on esitetty tulokset toisen neuronimittauskokonaisuuden yhdelle toiselle näytteelle MgO-7 nm. Kuvassa on esitetty resistanssin arvot pulssin numeron



Kuva 32: Näytteellä MgO-7 nm toisessa neuronimittauskokonaisuudessa mitattu resistanssi ajan funktiona. Tulokset on esitetty SET-pulssin amplitudilla  $-4\text{ V}$  SET-pulssin leveyksillä (a)  $2\ \mu\text{s}$  (b)  $20\ \mu\text{s}$  (c)  $200\ \mu\text{s}$  (d)  $2000\ \mu\text{s}$  ja SET-pulssin amplitudilla  $-7\text{ V}$  SET-pulssin leveyksillä (e)  $2\ \mu\text{s}$  (f)  $20\ \mu\text{s}$  (g)  $200\ \mu\text{s}$  (h)  $2000\ \mu\text{s}$ .

funktiona SET-pulssin amplitudeilla  $-4\text{ V}$  ja  $-7\text{ V}$ .

Näytteellä MgO-7 nm nähdään lupaavia neuroniominaisuuksia. Vaikka kaksi pienintä pulssin leveyttä ei riitä asettamaan memristoria LRS-tilaan SET-pulssin amplitudin ollessa  $-4\text{ V}$ , amplitudin ollessa  $-7\text{ V}$  memristori kuitenkin siirtyy LRS-tilaan SET-pulssien aikana kaikilla pulssin leveyksillä. Kaikissa mittauksissa, joissa LRS-tila saavutetaan, resistanssi myös vuotaa kohti HRS-tilaa lukujännitteellä mitattaessa.

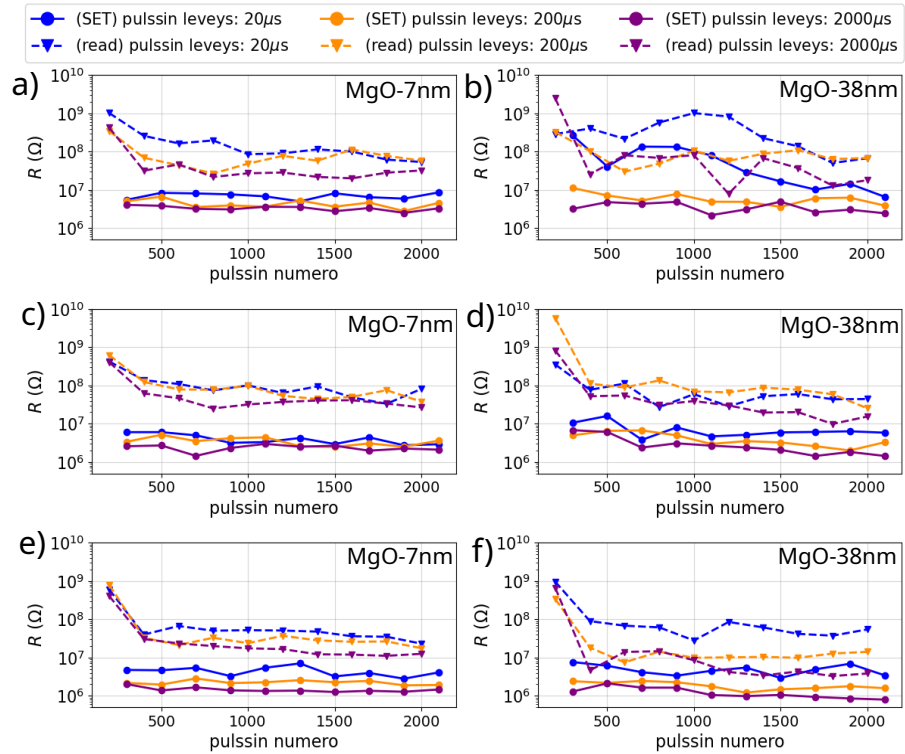
Mittaustulokset on esitetty vain pienimmällä ja suurimmalla SET-pulssin amplitudilla, sillä myös SET-pulssin amplitudeilla  $-5\text{ V}$  ja  $-6\text{ V}$  nähdään vastaavia tuloksia. Liian lyhyt pulssi ja liian matala SET-pulssin amplitudi eivät riitä LRS-tilan saavuttamiseen. Tämä havaittiin myös näytteillä MgO-31 nm, MgO-38 nm ja MgO. MgO-näytteellä SET-pulssin amplitudin ollessa  $-7\text{ V}$  memristori jää LRS-tilaan,

kuten aikaisemmissakin mittauksissa on havaittu. Myöskään näytteellä MgO-31 nm LRS-tilan vuotamista ei havaittu osalla suuremmista SET-pulssin amplitudeista ja pulssin leveyksistä.

Toinen mittauskokonaisuus keskittyi integroituvuuden ja LRS-tilan vuotamisen toistettavuuteen ilman RESET-vaihetta ennen seuraavia SET-pulseja. Kaikilla näytteillä havaittiin, että pulssien integroitumista ilmenee vain ensimmäisten SET-pulssien syklin aikana. Tämän jälkeen, kun resistanssin on annettu vuotaa kohti HRS-tilaa, memristori siirtyy uuden SET-pulssijakson aikana lähes suoraan LRS-tilaan. Integroituvuuden toistettavuus on siis heikko. Kaikilla näytteillä, joilla pulssien integroitumista ja vuotamista havaitaan, LRS-tilan vuotaminen puolestaan toteutuu hyvin ja tasalaatuisesti useamman toiston ajan. Vaikka resistanssi ei ensimmäisen neuronimittauskokonaisuuden tavoin palannut aivan alun HRS-tilaan asti, se palasi kunkin syklin aikana lähes samaan arvoon. Molempien resistanssitilojen arvot ovat myös samaa suuruusluokkaa pysyvyys- ja kestävyysmittauksissa mitattujen resistanssitilojen kanssa.

Tämä eri resistanssitilojen toistettavuus on nähtävissä kuvassa 33, jossa on esitetty SET-pulssien ja lukujännittepulssien jaksojen viimeisten pisteiden resistanssimittauksen aikana näytteille MgO-7 nm ja MgO-38 nm. Kuvaan on valittu mittaukset SET-pulssin amplitudeilla  $-5\text{ V}$ ,  $-6\text{ V}$  ja  $-7\text{ V}$  ja pulssin leveyksillä  $20\ \mu\text{s}$ ,  $200\ \mu\text{s}$  ja  $2000\ \mu\text{s}$ , sillä näillä parametreilla ja näytteillä havaittiin selkeimmin pulssien integroitumista ja LRS-tilan vuotamista. Kuten aikaisemmin todettiin, resistanssi ei vuoda alun HRS-tilaan asti, mutta kullakin syklillä saavutettujen HRS- ja LRS-tilojen resistanssit eivät muutu merkittävästi ja tilojen välillä nähdään kuitenkin yli kertaluokan ero. Suuremmalla pulssin leveydellä HRS- ja LRS-tilojen resistanssit ovat hieman matalampia, mutta ero ei ole suuri. Suuremmalla SET-pulssin amplitudilla LRS-tila on kuitenkin matalampi.

GCMO-pohjaisilla memristoreilla on havaittu resistiivistä kytkentää ja haihtuvan



Kuva 33: Toisen neuronimittauskokonaisuuden SET-pulssien ja lukujännitepulssien jaksojen viimeisten pisteiden resistanssit mittauksen aikana kullakin pulssin leveydellä näytteellä ja SET-pulssin amplitudilla (a) MgO-7 nm,  $-5\text{ V}$  (b) MgO-38 nm,  $-5\text{ V}$  (c) MgO-7 nm,  $-6\text{ V}$  (d) MgO-38 nm,  $-6\text{ V}$  (e) MgO-7 nm,  $-7\text{ V}$  (f) MgO-38 nm,  $-7\text{ V}$ .

muistin ominaisuuksia, kun GCMO on kasvatettu MgO-alustamateriaalille [6]. MgO-alustamateriaalille kasvatettujen GCMO-pohjaisten memristorien leaky-integrate-neuroniominaisuuksia on myös tarkasteltu vastaavanlaisilla mittauskokonaisuuksilla kuin tässä työssä [53]. MgO:lle kasvatetuilla memristoreilla havaittiin vastaavanlaisia neuroniominaisuuksia kuin tässä työssä näytteillä MgO-7 nm ja MgO-38 nm.

Leaky-integrate-neuroniominaisuuksia on havaittu myös muihin materiaaleihin perustuvilla memristoreilla, jotka toimivat haihtuvana muistina. Butyyliammonium-vismuttijodidiin (BABI) perustuvissa tai TaO<sub>x</sub>- ja SiO<sub>x</sub>Ag-pohjaisissa memristoreissa resistiivinen kytkentä on filamenttityyppistä [54–56]. Resistiivinen kytkentä voi perustua myös esimerkiksi johtumismekanismien muutokseen (NbO<sub>2</sub>), ionien kulkeutumiseen (halidi perovskiitti MAPbI<sub>3</sub>) tai happivakanssien kulkeutumiseen (TiO<sub>x</sub>) [57–59], kuten myös GCMO-pohjaisissa memristoreissa. Tämän työn tuloksien tavoin myös kirjallisuudessa todetaan, että jännitepulssien integroitumiseen vaaditaan tarpeeksi suuri SET-pulssin amplitudi ja pulssin leveys ja LRS-tilan vuotaminen on myös hitaampaa suuremmalla SET-pulssin amplitudilla ja pituudella. Pienemmällä pulssien välisellä ajalla saavutetaan matalampi resistanssi ja myös tilan muutos on nopeampi, kuten GCMO-pohjaisillakin memristoreilla havaittiin. Kirjallisuudessa havaittu integroituminen tapahtuu kuitenkin yleisesti asteittain verraten tässä työssä havaittuun hyvin nopeaan resistanssitilan muuttumiseen. Tässä työssä LRS-tilan ei havaittu vuotavan täysin RESET-pulssilla asetettuun HRS-tilaan saakka ja ensimmäisen neuronimittauskokonaisuuden tuloksissa LRS-tila ei ehtinyt vuotaa loppussa saavutettuun HRS-tilaan asti edes pisimmällä pulssien välisellä ajalla 100 ms ja matalammalla SET-pulssin amplitudilla  $-4$  V. Kirjallisuudessa taas raportoitiin SiO<sub>x</sub>Ag- ja BABI-pohjaisten memristorien palaavan HRS-tilaan jo noin 10 ms aikana ja TaO<sub>x</sub>-pohjaisten 200 ms aikana. LIF-neuronin fire-ominaisuus on yleisesti toteutettu lisäämällä muita komponentteja, kuten memristorille rinnakkainen kondensaattori.

## 5 Yhteenveto ja johtopäätökset

Tässä työssä pyrittiin havaitsemaan eripaksuisille (7 nm, 10 nm, 17 nm, 24 nm, 31 nm, 38 nm ja 55 nm) MgO-puskurikerroksille valmistetuissa GCMO-phojaisissa memristoreissa leaky-integrate-neuroniominaisuuksia ja ominaisuuksien riippuvuutta MgO-puskurikerroksen paksuudesta ja jännitepulssien parametreista.

Aluksi STO-alustamateriaalille kasvatettujen MgO-ohutkalvojen rakennetta tarkasteltiin röntgendiffraktiolla ja pinnankarheutta AFM:llä. XRD-mittausten perusteella todettiin MgO:n kasvavan STO:lle epitaksiaalisesti, eikä eri paksuuksilla havaita selkeitä rakenteellisia eroja. Merkittävin ero nähdään pintakarkeudessa, joka kasvaa paksuuden kasvaessa. Erityisesti paksuimmalla (55 nm) ohutkalvolla pinnankarheus on selkeästi muita suurempi, minkä vuoksi se jätettiin pois MgO-puskurikerrosten näytesarjasta. MgO-puskurikerrosten lisäksi GCMO:ta kasvatettiin vertailun vuoksi suoraan MgO-alustamateriaalille. XRD-mittauksissa MgO-puskurikerrosten tulokset vastasivat aikaisempaa ja GCMO:n havaittiin kasvaneen monikiteisenä.

Leaky-integrate-neuronina toimivalle memristorille olennaisinta on tilan muuttuminen jännitepulssien vaikutuksesta asteittain ja sen toimiminen haihtuvana muistina. Vaikka kaikilla näytteillä havaittiin resistiivistä kytkentää, kestävyys- ja pysyvyysmittausten pohjalta pystyttiin toteamaan vain osalla näytesarjan näytteistä olevan haihtuvan muistin ominaisuuksia.

Neuroniominaisuuksia tarkasteltiin kahden erilaisen mittauskokonaisuuden avulla. Ensimmäisellä kokonaisuudella tarkasteltiin memristorin kykyä integroida siihen syötettyjä SET-pulsseja ja tilan vuotamista näiden välillä. Pulssien välinen aika olikin olennainen parametri mittauksessa. Memristorit siirtyvät SET-pulssien vaikutuksesta LRS-tilaan, mutta ei aina halutulla tavalla asteittain. LRS-tilan havaittiin vuotavan selkeästi jo SET-pulssien välillä, mutta LRS-tilan resistanssin arvossa ei kuitenkaan nähty johdonmukaista eroa eri pulssien välisillä ajoilla mitattaessa. Toinen kokonaisuus keskittyi integroituvuuden toistumiseen ilman RESET-vaihetta ja

pulssin leveyden vaikutukseen. Asteittainen pulssien integroituvuus havaittiin vain ensimmäisellä syklillä ja muutoin integroituminen tapahtui lähes välittömästi LRS-tilaan saakka. LRS-tilan vuotaminen kuitenkin toistui hyvin tasalaatuisesti useamman syklin ajan.

Molempien mittauskokonaisuuksien pohjalta voidaan todeta, että SET-pulssien integroitumista varten pulssien amplitudin ja leveyden täytyy olla tarpeeksi suuret. Liian suurella amplitudilla tai pulssin leveydellä memristori voi kuitenkin jäädä LRS-tilaan eikä vuotamista nähdä. Tämä oli yleistä erityisesti MgO-alustalla. Suurempi jännite myös johtaa matalampaan LRS-tilan resistanssiin. Kaikissa mittauksissa havaittiin myös, ettei memristori palaa vuotamalla yhtä korkeaan resistanssiin kuin HRS-tilaan asetettaessa. Resistanssi muuttuu vuotaessa kuitenkin vähintään kertaluokan verran ja lopussa saavutettavassa HRS-tilan resistanssissa ei havaita merkittäviä eroja mittausten välillä.

Selkeää riippuvuutta puskurikerroksen paksuudesta ei siis voitu muodostaa, sillä parhaimmat neuroniominaisuudet nähtiin ohuimmalla ja toiseksi paksuimmalla puskurikerroksella. Neuroniominaisuuksia ei voida myöskään suoraan rinnastaa MgO:n tai GCMO:n rakenteellisiin ominaisuuksiin. Voidaan kuitenkin todeta, että jo ohutkin MgO-bufferkerros riittää vastaavanlaisten neuroniominaisuuksien ilmenemiseen kuin MgO-alustamateriaalilla. Tämä on lupaava tulos, sillä puskurikerroksen käyttö mahdollistaisi synapsina ja leaky-integrate-neuronina toimivien memristorien valmistamisen samalle alustamateriaalille, jolloin neuromorfisten systeemien valmistaminen olisi tehokkaampaa ja niistä olisi mahdollista tehdä nykyistä pienempiä.

Memristorien toiminnassa on kuitenkin vielä paljon epävakautta ja vaihtelevuutta. Monilla näytteillä resistanssi pysyi hyvin korkeana, jolloin Al/GCMO-rajapintaa kasvattamalla memristoreista voisi saada tasalaatuisempia ja memristorien ominaisuuksien riippuvuus puskurikerroksen paksuudesta ja mittauseroista havaittaisiin selkeämmin ja niiden optimointi olisi mahdollista.

## Tekoälyn käyttö tutkielmassa

Tutkielman tekemisessä on käytetty LLM-tekoälymalleja kielen tarkistamisen ja sopivien käännösten löytämiseen. Tekoälyä on myös käytetty apuna Python- ja Latex-koodin kirjoittamisessa. Käytetty tekoälymalli on GPT-5.5.

## Viitteet

- [1] M. Rozenberg, O. Schneegans ja P. Stoliar, *Scientific Reports* **9**, 11123 (2019) [doi:10.1038/s41598-019-47348-5](https://doi.org/10.1038/s41598-019-47348-5).
- [2] C. Schuman, S. Kulkarni, M. Parsa, J. Mitchell, P. Date ja B. Kay, *Nature Computational Science* **2**, 10 (2022) [doi:10.1038/s43588-021-00184-y](https://doi.org/10.1038/s43588-021-00184-y).
- [3] V. Milo, G. Malavena, C. Compagnoni ja D. Ielmini, *Materials* **13**, 166 (2020) [doi:10.3390/ma13010166](https://doi.org/10.3390/ma13010166).
- [4] C. D. Schuman, T. E. Potok, R. M. Patton, J. D. Birdwell, M. E. Dean, G. S. Rose ja J. S. Plank, *A Survey of Neuromorphic Computing and Neural Networks in Hardware*, 2017.
- [5] V. Lähteenlahti, A. Schulman, A. Beiranvand, H. Huhtinen ja P. Paturi, *ACS Applied Materials & Interfaces* **13**, 18365 (2021) [doi:10.1021/acsami.1c02963](https://doi.org/10.1021/acsami.1c02963).
- [6] I. Angervo, A. Antola, A. Schulman, H. Huhtinen ja P. Paturi, *AIP Adv.* **14**, 045309 (2024) [doi:10.1063/5.0185499](https://doi.org/10.1063/5.0185499).
- [7] D. Graupe, *Principles of Artificial Neural Networks: Basic Designs to Deep Learning* (World Scientific, 2019) [doi:10.1142/11306](https://doi.org/10.1142/11306).
- [8] F. Ponulak ja A. Kasiński, *Acta neurobiologiae experimentalis* **71**, 409 (2011) [doi:10.55782/ane-2011-1862](https://doi.org/10.55782/ane-2011-1862).
- [9] W. S. McCulloch ja W. Pitts, *The bulletin of mathematical biophysics* **5**, 115 (1943) [doi:10.1007/bf02478259](https://doi.org/10.1007/bf02478259).
- [10] W. Maass, *Neural Networks* **10**, 1659 (1997) [doi:10.1016/S0893-6080\(97\)00011-7](https://doi.org/10.1016/S0893-6080(97)00011-7).
- [11] W. Gerstner, *Physical Review E* **51**, 738 (1995) [doi:10.1103/physreve.51.738](https://doi.org/10.1103/physreve.51.738).
- [12] W. Guo, M. E. Fouda, A. M. Eltawil ja K. N. Salama, *Frontiers in Neuroscience* **15**, 638474 (2021) [doi:10.3389/fnins.2021.638474](https://doi.org/10.3389/fnins.2021.638474).
- [13] A. Friedman, *Lecture Notes in Mathematics* **1860**, 1 (2005) [doi:10.1090/cbms/018/01](https://doi.org/10.1090/cbms/018/01).
- [14] A. Khadria, *Biomedical Journal* **45**, 749 (2022) [doi:10.1016/j.bj.2022.05.007](https://doi.org/10.1016/j.bj.2022.05.007).
- [15] D. Terman, *Tutorials in Mathematical Biosciences I* (Springer Berlin Heidelberg, 2005), Vol. 1860, pp. 21–68 [doi:10.1007/978-3-540-31544-5\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-540-31544-5_2).
- [16] A. L. Hodgkin ja A. F. Huxley, *The Journal of Physiology* **117**, 500 (1952) [doi:10.1113/jphysiol.1952.sp004764](https://doi.org/10.1113/jphysiol.1952.sp004764).
- [17] A. N. Burkitt, *Biological Cybernetics* **95**, 1 (2006) [doi:10.1007/s00422-006-0068-6](https://doi.org/10.1007/s00422-006-0068-6).

- [18] N. Brunel ja M. C. W. van Rossum, *Biological Cybernetics* **97**, 341 (2007) [doi:10.1007/s00422-007-0189-6](https://doi.org/10.1007/s00422-007-0189-6).
- [19] T. P. Trappenberg, kirjassa *Fundamentals of Computational Neuroscience: Third Edition*, toimittanut T. P. Trappenberg (Oxford University Press, 2022), p. 0 [doi:10.1093/oso/9780192869364.003.0005](https://doi.org/10.1093/oso/9780192869364.003.0005).
- [20] K. Alammari, M. Heidarpur, M. Ahmadi ja A. Ahmadi, *Frontiers in Electronics* **5**, 5:1366299 (2024) [doi:10.3389/felec.2024.1366299](https://doi.org/10.3389/felec.2024.1366299).
- [21] W. Gerstner ja W. M. Kistler, *Spiking Neuron Models: Single Neurons, Populations, Plasticity* (Cambridge University Press, 2002) [doi:10.1017/CBO9780511815706](https://doi.org/10.1017/CBO9780511815706).
- [22] P. Stoliar, J. Tranchant, C. Benoit, E. Janod, M.-P. Besland, F. Tesler, M. Rozenberg ja L. Cario, *Advanced Functional Materials* **27**, 1604740 (2017) [doi:10.1002/adfm.201604740](https://doi.org/10.1002/adfm.201604740).
- [23] L. O. Chua, *IEEE Transactions on Circuit Theory* **18**, 507 (1971) [doi:10.1109/tct.1971.1083337](https://doi.org/10.1109/tct.1971.1083337).
- [24] S. Vongehr ja X. Meng, *Scientific Reports* **5**, 11657 (2015) [doi:10.1038/srep11657](https://doi.org/10.1038/srep11657).
- [25] L. Wang, C. Yang, J. Wen, S. Gai ja Y. Peng, *J Mater Sci: Mater Electron* **26**, 4618 (2015) [doi:10.1007/s10854-015-2848-z](https://doi.org/10.1007/s10854-015-2848-z).
- [26] J. S. Lee, S. Lee ja T. W. Noh, *Applied Physics Reviews* **2**, 031303 (2015) [doi:10.1063/1.4929512](https://doi.org/10.1063/1.4929512).
- [27] K. Udaya Mohanan, *Nanomaterials* **14**, 527 (2024) [doi:10.3390/nano14060527](https://doi.org/10.3390/nano14060527).
- [28] A. Sawa, *Materials Today* **11**, 28 (2008) [doi:10.1016/S1369-7021\(08\)70119-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70119-6).
- [29] D. Kim, B. Jeon, Y. Lee, D. Kim, Y. Cho ja S. Kim, *Applied Physics Letters* **121**, 010501 (2022) [doi:10.1063/5.0093964](https://doi.org/10.1063/5.0093964).
- [30] M. Johnsson ja P. Lemmens, *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials* (John Wiley Sons, Ltd, 2007) [doi:10.1002/9780470022184.hmm411](https://doi.org/10.1002/9780470022184.hmm411).
- [31] R. J. D. Tilley, *Perovskites : Structure-Property Relationships* (John Wiley & Sons, 2016) [doi:10.1002/9781118935651](https://doi.org/10.1002/9781118935651).
- [32] J. M. D. Coey, M. Viret ja S. von Molnar, *Advances in Physics* **48**, 167 (1999) [doi:10.1002/chin.199939229](https://doi.org/10.1002/chin.199939229).
- [33] A. Sawa ja R. Meyer, kirjassa *Resistive Switching* (John Wiley Sons, Ltd, 2016), luku 16, pp. 457–482 [doi:10.1002/9783527680870.ch16](https://doi.org/10.1002/9783527680870.ch16).

- [34] A. Antola, J. Laaksonen, H. Huhtinen, I. Angervo, S. Granroth, A. Schullman, P. Laukkanen ja P. Paturi, *ACS Appl. Electron. Mater.* **7**, 4242 (2025) [doi:10.1021/acsaelm.5c00403](https://doi.org/10.1021/acsaelm.5c00403).
- [35] A. M. Saranya, D. Pla, A. Morata, A. Cavallaro, J. Canales-Vázquez, J. A. Kilner, M. Burriel ja A. Tarancón, *Advanced Energy Materials* **5**, 1500377 (2015) [doi:10.1002/aenm.201500377](https://doi.org/10.1002/aenm.201500377).
- [36] F. Netzer ja C. Noguera, *Growth of Oxide thin Films and Nanoparticles: Methods of Fabrication* (Oxford University Press, 2021), pp. 5–38 [doi:10.1093/oso/9780198834618.003.0002](https://doi.org/10.1093/oso/9780198834618.003.0002).
- [37] N. A. Shepelin, Z. P. Tehrani, N. Ohannessian, C. W. Schneider, D. Pergolesi ja T. Lippert, *Chemical Society Reviews* **52**, 2294 (2023) [doi:10.1039/d2cs00938b](https://doi.org/10.1039/d2cs00938b).
- [38] K. S. S. Harsha, *Principles of Vapor Deposition of Thin Films* (Elsevier Science, 2006) [doi:10.1016/B978-0-08-044699-8.X5000-1](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044699-8.X5000-1).
- [39] Z. Cui, kirjassa *Nanofabrication: Principles, Capabilities and Limits* (Springer International Publishing, 2017), pp. 9–90 [doi:10.1007/978-3-319-39361-2\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-39361-2_2).
- [40] R. Schemmel, C. Scheidemann, T. Hemsel, O. Kirsch ja W. Sextro, *CIPS 2020; 11th International Conference on Integrated Power Electronics Systems* (VDE Publishing House, 2020), pp. 1–6.
- [41] R. Hiesgen ja K. A. Friedrich, kirjassa *PEM FUEL CELL DIAGNOSTIC TOOLS*, toimittanut H. Wang, X. Yuan ja H. Li (CRC PRESS, 2012), pp. 395–421 [doi:10.1201/b11100](https://doi.org/10.1201/b11100).
- [42] A. Maksumov, R. Vidu, A. Palazoglu ja P. Stroeve, *Journal of Colloid and Interface Science* **272**, 365 (2004) [doi:10.1016/j.jcis.2003.09.047](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.09.047).
- [43] G. F. Harrington ja J. Santiso, *Journal of Electroceramics* **47**, 141 (2021) [doi:10.1007/s10832-021-00263-6](https://doi.org/10.1007/s10832-021-00263-6).
- [44] M. Sardela, *X-Ray Diffraction and Reflectivity* (Springer, New York, NY, 2014), pp. 1–41 [doi:10.1007/978-1-4614-9281-8\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-9281-8_1).
- [45] M. Yasaka, *The Rigaku Journal* **26(2)**, 1 (2010) [doi:10.1007/978-1-4899-5910-2\\_3](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-5910-2_3).
- [46] T. C. Huang, R. Gilles ja G. Will, *Thin solid films* **230**, 99 (1993) [doi:10.1016/0040-6090\(93\)90499-f](https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90499-f).
- [47] A. ONE, *Memristor Characterisation Platform User Manual rev. 1.3* (ArC Instruments Ltd., 2017) [doi:10.2172/2282524](https://doi.org/10.2172/2282524).
- [48] H. E. Swanson, *Standard X-ray diffraction powder patterns* (US Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1953), Vol. 25.

- [49] S. Woo, H. Jeong, S. A. Lee, H. Seo, M. Lacotte, A. David, H. Y. Kim, W. Prellier, Y. Kim ja W. S. Choi, *Scientific Reports* **5**, 8822 (2015) [doi:10.1038/srep08822](https://doi.org/10.1038/srep08822).
- [50] C. M. Culbertson, A. T. Flak, M. Yatskin, P. H.-Y. Cheong, D. P. Cann ja M. R. Dolgos, *Scientific Reports* **10**, 3729 (2020) [doi:10.1038/s41598-020-60475-8](https://doi.org/10.1038/s41598-020-60475-8).
- [51] W. L. Bragg, *Nature* **105**, 646 (1920) [doi:10.1038/105646a0](https://doi.org/10.1038/105646a0).
- [52] B. Sarkar, R. Nag ja S. Pal, *Physica B: Condensed Matter* **570**, 224 (2019) [doi:10.1016/j.physb.2019.06.030](https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.06.030).
- [53] I. Angervo, L. Miettinen, A. Antola, H. Huhtinen, ja P. Paturi, *ACS Applied Electronic Materials* (submitted 2026).
- [54] P. Zawal, G. Abdi, M. Gryl, D. Das, A. Sławek, E. Gerouville, M. Marciszko, M. Marzec, G. Hess, D. Georgiadou ja K. Szacilowski, *Advanced Electronic Materials* **10**, 2300865 (2024) [doi:10.1002/aelm.202300865](https://doi.org/10.1002/aelm.202300865).
- [55] J. Lin, W. Ye, X. Zhang, Q. Lian, S. Wu, T. Guo ja H. Chen, *IEEE Electron Device Letters* **43**, 1231 (2022) [doi:10.1109/led.2022.3184671](https://doi.org/10.1109/led.2022.3184671).
- [56] X. Ji, X. Zhao, M. Tan ja R. Zhao, *Advanced Intelligent Systems* **2**, 1900118 (2020) [doi:10.1002/aisy.201900118](https://doi.org/10.1002/aisy.201900118).
- [57] Y. Wang, W. Wang, H. Xu, S. Liu, R. Cao, Y. Sun, P. Tong, B. Song ja Q. Li, *ACS Appl. Nano Mater.* **7**, 10679 (2024) [doi:10.1021/acsnm.4c01087](https://doi.org/10.1021/acsnm.4c01087).
- [58] J.-Q. Yang, R. Wang, Z.-P. Wang, Q.-Y. Ma, J.-Y. Mao, Y. Ren, X. Yang, Y. Zhou ja S.-T. Han, *Nano Energy* **74**, 104828 (2020) [doi:10.1016/j.nanoen.2020.104828](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104828).
- [59] S.-O. Park, H. Jeong, J. Park, J. Bae ja S. Choi, *Nature Communications* **13**, 2888 (2022) [doi:10.1038/s41467-022-30539-6](https://doi.org/10.1038/s41467-022-30539-6).