

Al/GCMO-memristorien resistiivisten  
ominaisuuksien pinta-alaskaalautuvuus eri  
Ca-konsentraatioilla

Pro Gradu  
Turun yliopisto  
Fysiikka  
2026  
LuK Frans Dunder  
Tarkastajat:  
FM Anni Antola  
FT Hannu Huhtinen  
Prof. Petriina Paturi

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

TURUN YLIOPISTO

Fysiikan laitos

**DUNDER, FRANS** Al/GCMO-memristorien resistiivisten ominaisuuksien pinta-alaskaalautuvuus eri Ca-konsentraatioilla

Pro Gradu, 82 s., 2 liites.

Fysiikka

Huhtikuu 2026

---

Perinteisten tietokoneiden von Neumann -arkkitehtuuri aiheuttaa haasteita energiatehokkuudelle ja datansiirron viiveille datamäärien ja laskentatehon vaatimusten kasvaessa. Samanaikaisesti fysiikan lakien asettamat rajat transistorien pienentämiseksi ovat luoneet tarpeen uudellisille laskenta-arkkitehtuureille. Biologisten aivojen energiatehokasta rinnakkaista laskentaa emuloivat neuromorfiset arkkitehtuurit ovat nousseet potentiaalisiksi vaihtoehdoksi tulevaisuuden dataintensiivisiin sovelluksiin. Neuromorfisten arkkitehtuurien yleistymisen kannalta on kriittistä, että neuroverkkojen keinotekoisina synapseina ja neuroneina toimivat komponentit ovat luotettavia, sekä skaalattavissa laajempiin systeemeihin.

Tässä tutkielmassa analysoidaan memristoreja eli muistivastuksia, jotka mahdollistavat esimerkiksi fyysisissä neuroverkoissa synaptisten painoarvojen analogisen tallentamisen. Perovskiittirakenteisiin mangaanioksidiin perustuvat memristorilaitteet ovat nousseet lupaaviksi ehdokkiksi tällaisiin sovelluksiin niiden analogisen, metalli-oksidi-rajapinnassa tapahtuvan resistiivisen kytkentämekanismien ansiosta. Tässä työssä tutkimuksen kohteena olivat Al/Gd<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (GCMO)-rajapintaan perustuvat memristorit, joissa resistiivinen kytkentä (RS) perustuu kidehilan happivakanssien liikkeeseen ja oksidikerroksen efektiivisen paksuuden hallintaan. Työn tavoitteena oli selvittää kokeellisesti, miten GCMO-ohutkalvon kalsiumpitoisuus  $x$  ja komponentin fyysinen koko vaikuttavat laitteiden sähköisiin ominaisuuksiin ja memristiiviseen suorituskykyyn.

Kokeellisessa osiossa valmistettiin laserhöyrystyksellä (PLD) viisi eri kalsiumpitoisuutta ( $0,70 \leq x \leq 0,95$ ) sisältävää näytettä SrTiO<sub>3</sub> (STO)-substraateille. Komponentit kuvioitiin puhdastilassa optisella litografialla ja kemiallisella etsauksella erikoisiksi ( $25 \times 25 \mu\text{m}^2 - 300 \times 300 \mu\text{m}^2$ ), ja laitteiden elektrodit valmistettiin pinnoittamalla elektronisuihkühöyrystystä käyttäen. Ohutkalvojen kiderakenne tarkastettiin röntgendiffraktiolla (XRD). Kalvojen pinnankarkeudet ja paksuudet mitattiin atomivoimamikroskopiolla (AFM). Valmiiden memristorien sähköisiä ja memristiivisiä ominaisuuksia mitattiin Keithley- ja ArC ONE -mittausalustoilla.

Tulokset osoittivat, että resistiivisen kytkennän ominaisuuksien kannalta optimaalinen kalsiumsubstituutioaste GCMO:lle on välillä  $0,80 \leq x \leq 0,90$ . Kestävimmit resistanssitilat todellisia sovelluksia varten havaittiin konsentraatiolla  $x = 0,90$ . Kaikilla tutkituilla kalsiumpitoisuuksilla  $x = 0,70$  lukuunottamatta laitteiden resistanssit skaalautuvat laitteen pinta-alan käänteisluvun funktiona, mikä viittaa rajapintatyyppiseen RS-mekanismiin. Konsentraatiolla  $x = 0,70$  RS-mekanismi on poikkeava, ja viittaa koko rajapinnan sijaan paikallisesti tapahtuvaan kytkentään.

Asiasanat: memristori, resistiivinen kytkentä, GCMO, neuromorfinen laskenta, ohutkalvo, mangaaniitti

# Sisällys

<b>Johdanto</b>	<b>1</b>
<b>1 Teoria</b>	<b>3</b>
1.1 Memristori . . . . .	3
1.2 Resistiivinen kytkentä . . . . .	6
1.2.1 Resistiiviset kytkennän tyypit . . . . .	6
1.2.2 Resistiivisen kytkennän mekanismit . . . . .	9
1.3 Perovskiittirakenne . . . . .	11
1.4 $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (GCMO) . . . . .	13
1.5 Al/GCMO-memristorit . . . . .	15
<b>2 Kokeelliset menetelmät</b>	<b>19</b>
2.1 Laserhöyrystys . . . . .	19
2.2 Röntgendiffraktio . . . . .	22
2.3 Näytteiden kuviointi . . . . .	24
2.3.1 Optinen litografia ja etsaus . . . . .	24
2.3.2 Elektronisuihkuhöyrystys ja lift-off . . . . .	28
2.3.3 Kontaktien tekeminen . . . . .	30
2.4 Atomivoimamikroskopia . . . . .	32
2.5 Memristiiviset mittaukset . . . . .	34
<b>3 Tulokset ja analyysi</b>	<b>37</b>
3.1 Näytesarja . . . . .	37
3.2 Rakenteelliset ominaisuudet . . . . .	37
3.2.1 XRD-tulokset . . . . .	37
3.2.2 AFM-tulokset . . . . .	45
3.3 Memristiiviset ominaisuudet . . . . .	48

3.3.1	GCMO-bulkin resistiivisyys . . . . .	48
3.3.2	Symmetriset $I(V)$ -mittaukset . . . . .	50
3.3.3	$I(V)$ -epäsymmetrisyys ja jännitealueen suuruus . . . . .	50
3.3.4	Ca-konsentraation vaikutukset ja pinta-alaskaalautuvuus . . . . .	55
3.3.5	Pysyvyys . . . . .	67
3.3.6	Kestävyys . . . . .	71
3.3.7	Laitteiden välinen varitaatio . . . . .	75
<b>4</b>	<b>Yhteenveto ja johtopäätökset</b>	<b>76</b>
<b>A</b>	<b><math>R(V)</math>-raakadatakuvaajat edustaville memristorilaitteille</b>	<b>A-1</b>

## Johdanto

Tietokoneiden laskentatehon kasvu on perinteisesti rakentunut transistorikoon pienentämisen varaan. Komponenttien pienentäminen on kuitenkin jo alkanut kohdata fysiikan lakien asettamia fundamentaalisia rajoitteita. Näiden välttäminen vaatii yhä hienostuneempia ja monimutkaisempia ratkaisuja kehitystahdin ylläpitämiseksi. Samanaikaisesti nykytietokoneissa käytettävä von Neumann -arkkitehtuuri on muodostunut pullonkaulaksi dataintensiivisten tekoälysovellusten kehityksessä, sillä prosessoinnin ja muistin erottaminen fyysisesti rajoittaa järjestelmän suorituskykyä ja heikentää energiatehokkuutta. Ratkaisuksi kumpaankin ongelmaan on nousemassa neuromorfinen laskenta, jossa jäljitellään biologisten aivojen kaltaista, muistissa tapahtuvaa rinnakkaista laskentaa.

Vaikka neuromorfisia periaatteita voidaan toteuttaa digitaalisilla komponenteilla ja perinteisillä arkkitehtuureilla, transistorien binäärilogiikka rajoittaa toiminnan neuroverkkojen ohjelmalliseen simulointiin. Memristorit eli muistivastukset tarjoavat ongelmaan potentiaalisen ratkaisun. Erityisen lupaavina pidetään happivakanssien liikkeeseen perustuvia rajapintatyypisiä memristoreja, joissa havaittu resistiivinen kytkentä (RS) tapahtuu analogisesti. Analoginen kytkentä mahdollistaa memristorien käytön esimerkiksi neuroverkon synaptisten painoarvojen tallentamiseen, ja resistanssitilojen säätäminen vastaa biologisten synapsien plastisuutta. Toisin kuin perinteiset johtaviin filamentteihin perustuvat memristorit, rajapintatyypiset memristorikomponentit eivät vaadi erillistä muodostumisvaihetta (engl. forming step).

Al/Gd<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (GCMO)-rajapintaan perustuvat memristorit ovat osoittautuneet toiminnaltaan ja ominaisuuksiltaan soveltuviksi synapsisovelluksiin. Näissä rajapintatyypisissä memristorilaitteissa ulkoisella sähkökentällä voidaan hallita alumiinielektrodin rajapinnalle muodostuvan oksidikerroksen efektiivistä paksuutta, mikä muuttaa rajapinnan resistanssia ja siten koko komponentin resistanssitilaa. Tässä tutkielmassa tutkittiin kokeellisesti miten GCMO-ohutkalvojen kalsium-

pitoisuus  $x$  ja laitteiden fyysinen koko vaikuttavat valmistettujen memristorilaitteiden sähköisiin ja memristiivisiin ominaisuuksiin. Tutkimusprosessi alkoi näytteiden valmistuksella. Ensimmäisessä vaiheessa laserhöyrystyksellä (PLD) kasvatettiin viisi kalsiumpitoisuudeltaan ( $0,70 \leq x \leq 0,95$ ) erilaista GCMO-ohutkalvoa  $\text{SrTiO}_3$  (STO) -substraattien päälle. Substraatille kasvatettujen kalvojen kiderakennetta analysoitiin röntgendiffraktion (XRD) avulla. Memristorit kuvioitiin puhdastilassa optisen litografian ja kemiallisen etsauksen avulla erikokoisiksi komponenteiksi, laitteiden aktiivisten pinta-alojen sijoituessa välille  $25 \times 25 \mu\text{m}^2$  ja  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ . Laitteiden kulta- (Au) ja alumiinielektrodit (Al) pinnoitettiin käyttämällä elektronisuihkuhöyrystystä.

Valmiiden memristorikomponenttien fyysisiä ominaisuuksia tarkasteltiin atomi-voimamikroskopiolla ja laitteiden suorituskykyä arvioitiin perusteellisilla sähköisillä mittauksilla käyttäen Keithley- ja ArC ONE -mittausalustoja. Työssä mitattiin laitteiden  $I(V)$ -käyriä vaihtelemalla käytetyn jännitealueen ääriarvoja ja tarkasteltiin epäsymmetristen mittausten vaikutusta kytkentään. Analyysissa keskityttiin memristoriominaisuuksiin, kuten korkean ja matalan resistanssitilan väliseen suhteelliseen eroon (HRS/LRS-suhde), resistanssitilojen suuruusluokkiin sekä tilojen vakauksen. Lisäksi tutkittiin memristorien resistanssitilojen pysyvyyttä ajan funktiona ja kestävyyttä tilanvaihtojen lukumäärän funktiona.

Työn perimmäisenä tavoitteena oli selvittää eri Ca-pitoisuuksien aiheuttamia muutoksia laitteiden kytkentämekanismeissa, sekä tutkia resistiivisten ominaisuuksien pinta-alaskaalautuvuutta Ca-pitoisuusalueen yli. Tarkoituksena oli kerättyä dataa hyödyntäen tarkentaa optimaalinen kalsiumpitoisuus GCMO-pohjaisille memristorilaitteille neuromorfisten sovellusten näkökulmasta. Työn askeleet ovat kriittisiä tutkimusvaiheita tulevaisuuden GCMO-pohjaisten memristoriverkkojen kehityksen kannalta.

# 1 Teoria

## 1.1 Memristori

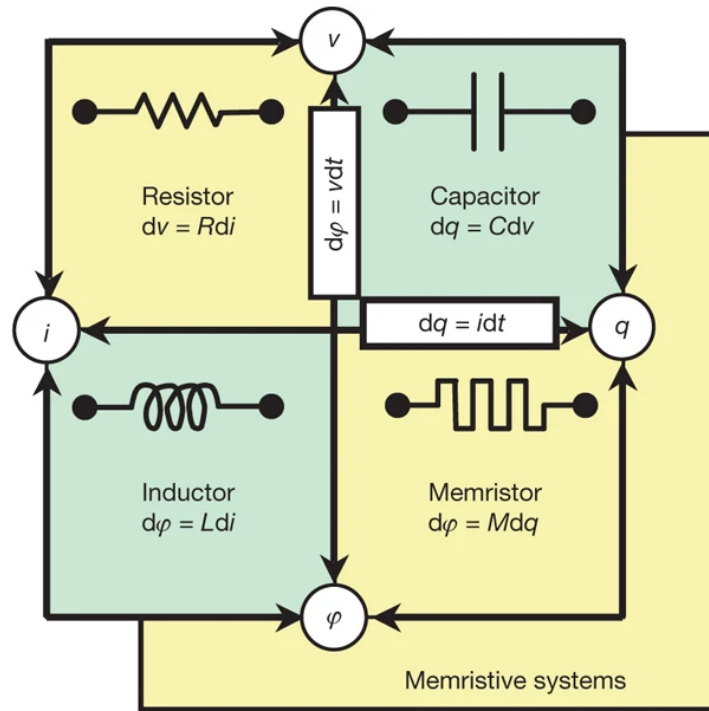
Memristori eli muistivastus on kaksinapainen passiivinen piirikomponentti, jonka olemassaolosta Leon Chua teoretisoi ensimmäisen kerran vuonna 1971 [1]. Kolme aikaisemmin tunnettua passiivista peruspiirikomponenttia (vastus, kela ja kondensaattori, eli RLC-komponentit) voidaan määrittellä matemaattisesti fundamentaalisten piirisuureiden  $i$  (sähkövirta),  $v$  (jännite),  $q$  (sähkövaraus) ja  $\varphi$  (magneettivuo) välisinä relaatioina. Näiden suureiden välisistä, kuvassa 1 esitellyistä kuudesta relaatiosta viittä voidaan kuvailla RLC-komponenttien avulla. Chuan teoretisoinnin motivaationa oli löytää ja täydentää viimeinen,  $q$ :n ja  $\varphi$ :n välisen relaation  $f(\varphi(t), q(t)) = 0$  toteuttava passiivinen komponentti [1]. Memristoria voidaankin kutsua neljänneksi passiiviseksi peruspiirikomponentiksi, sillä sen mahdollistamia piiriominaisuuksia ei pystytä toistamaan millään RLC-piirikomponenttien kombinaatioilla [2].

Chuan esittelemää memristoria voidaan yksinkertaistetusti kuvailla epälineaarisesti vastukseksi, jonka resistanssi riippuu sen läpi kulkeneen nettosähkövarauksen  $q$  (1) tai nettovuon  $\phi$  (2) määrästä

$$q(t) = \int_{-\infty}^t i(\tau) d\tau \quad (1)$$

$$\phi(t) = \int_{-\infty}^t v(\tau) d\tau, \quad (2)$$

missä  $t$  on tarkasteltava ajanhetki ja  $\tau$  on integroinnissa käytettävä aikamuuttuja. Nettovuon  $\phi$  on tässä yhteydessä puhtaasti matemaattinen suure, joka kuvaa jännitteen kertymää ajan funktiona. Memristorin tilaa, eli hetkellistä resistanssia voidaan yhtälöiden (1) ja (2) mukaisesti muuttaa kahdella tavalla. Ensin, syöttämällä virtaa memristorin läpi (varausohjattu memristori), jolloin memristorin hetkellistä tilaa



Kuva 1: Fundamentaaliset piirisuureet ja suuret yhdistävät relaatiot. Peruspiirikomponentit voidaan esittää matemaattisesti näiden relaatioiden avulla. Chua postuloi ei-ideaalisten memristoreiden kuuluvan termin ”memristiivinen systeemi” alle vuonna 1976 [3]. Vuodesta 2019 eteenpäin memristiiviset systeemit tunnetaan termillä ”laajennettu memristori” [4]. Kuva lähteestä [2].

kuvaa memristanssi

$$M(q) = \frac{d\varphi}{dq}. \quad (3)$$

Memristanssin yhtälössä (3) magneettivuo  $\varphi$  voidaan Faradayn lain perusteella rinnastaa jännitteen integraalina määriteltyyn nettovuohon, jolloin merkitään

$\varphi = \phi(q)$ . Soveltamalla derivaatalle ketjusääntöä sekä hyödyntämällä yhtälöitä (1) ja (2), memristanssin kaava saadaan muotoon

$$M(q(t)) = \frac{d\phi(q)}{dq} = \frac{\frac{d\phi(q)}{dt}}{\frac{dq}{dt}} = \frac{v(t)}{i(t)}, \quad (4)$$

josta nähdään memristanssin olevan verrattavissa hetkelliseen resistanssiin aikariippuvassa Ohmin laissa.

Toinen tapa muuttaa memristorin tilaa on jännitteen avulla (vuo-ohjattu tai jänniteohjattu memristori), jolloin memristorin hetkellistä tilaa kuvaa memduktanssi

$$W(\varphi) = \frac{dq}{d\varphi}. \quad (5)$$

Memduktanssin yhtälöstä voidaan johtaa

$$i(t) = W(\varphi(t)) \cdot v(t), \quad (6)$$

jossa  $W(\varphi)$  on verrattavissa hetkelliseen konduktanssiin aikariippuvassa Ohmin laissa. Memristorin ”muisti” perustuu sen kykyyn säilyttää sille asetettu resistanssitila, vaikka syöttöjännite tai -virta katkaistaan. [1]

Chuan alkuperäisen määritelmän mukaan memristorin tuli täyttää kuusi kriteeriä [1], mutta kaikki alkuperäiset kriteerit täyttävän laitteen toteuttamisen uskotaan olevan käytännössä mahdotonta. Määritelmiä päivitettiin Chuan toimesta ensin vuonna 1976 [3] ja sittemmin vuonna 2019 [4]. Viimeisin päivitys jakoi memristorit alkuperäisen määritelmän, ja siten yhtälön (3) tai (5) toteuttaviin ideaalisiin memristoreihin, mutta nyt myös yleisiin memristoreihin ja laajennettuihin memristoreihin. Yleisten memristorien matemaattisessa määritelmässä kaavaa (4) vastaava yhtälö on

$$M(x) = \frac{v}{i}, \quad (7)$$

jossa  $x$  kuvaa fyysisen memristorilaitteen sisäistä tilaa. Fyysisissä laitteissa resistanssitila ei yleensä riipu suoraan varauksesta  $q$ , vaan esimerkiksi fysikaalisesta ilmiöstä kuten kiderakenteen muutoksesta tai ionien liikkeestä. Laajennetun memristorin tapauksessa vastaava yhtälö on muotoa

$$M(x, i) = \frac{v}{i}. \quad (8)$$

Tässä tapauksessa virran ja jännitteen välisen suhteen ei tarvitse olla lineaarinen, vaikka sisäinen tila  $x$  olisikin vakio. Yleisesti memristoriksi voidaan kutsua kaikkia laitteita, joiden  $I(V)$ -käyrä muistuttaa suljettua epälineaarista hystereesikäyrää [4].

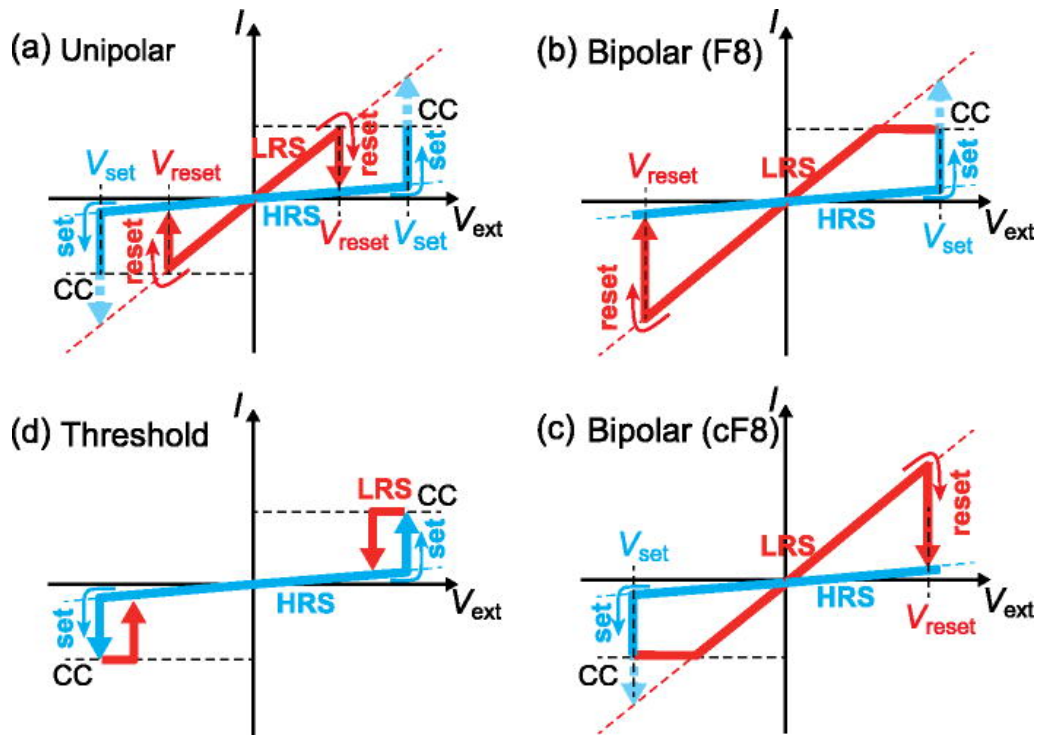
Memristoreille tyypillistä  $I(V)$ -käyttäytymistä havaittiin kokeellisesti jo ennen Chuan esittelemää memristorien teoriaa, esimerkiksi T. W. Hickmottin tutkimuksissa vuonna 1962 [5]. Chua kuitenkin kokosi teorian koherentiksi matemaattiseksi kokonaisuudeksi ja demonstroi sen toimivuutta alkuperäisen julkaisunsa [1] yhteydessä käyttäen aktiivisia piirielementtejä. Ensimmäinen Chuan teorian mukainen fyysinen memristorikomponentti esiteltiin HP Labsin tutkijoiden toimesta vasta vuonna 2008 [2].

## 1.2 Resisttiivinen kytkentä

Memristorilaite tulee voida memristorin määritelmän mukaisesti asettaa kahteen (tai useampaan) tilaan, joissa laitteen resistanssi poikkeaa toisistaan. Resisttiiviseksi kytkennäksi (engl. resistive switching, RS) kutsutaan tapahtumaa, jossa dielektrisen materiaalin resistanssi muuttuu huomattavasti. Usein RS:n määritellään olevan reversiibeliä ja tämän yhteydessä havaittavien resistanssitilojen haihtumattomia [6]. RS toteutetaan usein kytkemällä jännite memristorin napojen välille. Memristorin resistanssitilaa voidaan lukea tarpeeksi pienellä jännitteellä  $V_{\text{read}}$ , joka ei riitä resistiivisen tilan muuttamiseen. Resisttiivistä kytkentää on havaittu tapahtuvan useissa eristemateriaaleissa kuten oksideissa, nitrideissä, puolijohteissa ja orgaanisissa materiaaleissa [6]. Yleisesti memristoritutkimuksessa käytetään korkeamman resistanssin tilalle lyhennettä HRS (engl. high resistance state) ja matalamman resistanssin tilalle lyhennettä LRS (engl. low resistance state). Resisttiivisen kytkennän suunnan osoittamiseksi käytetään termejä SET (HRS  $\rightarrow$  LRS) ja RESET (LRS  $\rightarrow$  HRS).

### 1.2.1 Resisttiiviset kytkennän tyypit

Oksidipohjaisissa memristoreissa resisttiivinen kytkentä käyttäytyy memristorin materiaaleista ja fyysisestä rakenteesta riippuen unipolaarisesti, bipolaarisesti, kynnyksarvotyyppisesti (engl. threshold switching) tai peruuttamattomasti (engl. irre-



Kuva 2: Resisttiivisen kytkennän tyyppejä havainnollistavat  $I(V)$ -käyrät: a) Unipolaarinen kytkentä, jossa laitteen läpi sallittu suurin virta on rajoitettu (engl. compliance current, CC). b) ja c) Bipolaarisessa kytkennässä SET-operaatioon tarvittava jännite voi olla joko positiivinen tai negatiivinen, jolloin vastaavat  $I(V)$ -käyrät ovat ”kahdeksikko” (engl. figure-of-eight, F8) tai ”käänteinen kahdeksikko” (engl. counter-figure-of-eight, cF8). d) Kynnysarvotyyppisen resisttiivisen kytkennän  $I(V)$ -käyrä. [6]

versible switching) [6, 7]. Kynnysarvotyyppinen ja peruuttamaton kytkentä ovat harvinaisemmin esillä puhuttaessa resisttiivisestä kytkennästä, sillä kynnysarvotyyppisessä kytkennässä perustilasta poikkeava resistanssitila on haihtuva. Peruuttamaton kytkentä ei taas ole reversiibeli prosessi. Nämä on kuitenkin esitelty lyhyesti, sillä näitä havaitaan rakenteeltaan hyvin samankaltaisissa oksidipohjaisissa komponenteissa. Memristorit voidaan luokitella eri RS-kytkentätyyppeihin niiden  $I(V)$ -käyttäytymisen perusteella. Kytkentätyyppien eroja on havainnollistettu  $I(V)$ -käyrillä kuvassa 2.

Jänniteohjatussa memristorissa unipolaarinen kytkentä tarkoittaa, että memristorin tila voidaan vaihtaa HRS-tilasta LRS-tilaan ja päinvastoin saman polariteetin jännitepulssilla. Ainoastaan jännitepulssin amplitudilla ja kestolla on merkitystä. Unipolaarista kytkentää havaitaan metallioksidipohjaisissa (esim.  $\text{NiO}_x$ ,  $\text{CuO}_x$ ) memristoreissa [6]. Koska tilan muutos tapahtuu saman polariteetin pulssilla, memristoreja ohjaavat piirit voivat olla yksinkertaisempia. Unipolaarisen kytkennän memristoreja hyödynnetään esimerkiksi resistiivisenä hajasaantimuistina (engl. resistive random access memory, RRAM) niiden hyvän datansäilytyskyvyn ansiosta korkeisakin käyttölämpötiloissa [8].

Bipolaarisessa kytkennässä SET- ja RESET-operaatiot toteutetaan eri polariteetin jännitepulssilla. Bipolaarista kytkentää on havaittu joissakin metallioksidoissa (esim.  $\text{HfO}_x$ ,  $\text{TaO}_x$ ) sekä mangaanioksidoissa (esim.  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ,  $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ) [6]. Bipolaarisella kytkennällä toimivia memristoreita hyödynnetään RRAM-laitteiden lisäksi esimerkiksi neuromorfisissa piireissä synapseina, joissa synapsin painoarvoa (engl. synaptic weight) voidaan nostaa toisen polariteetin jännitepulssilla ja laskea vastakkaisen polariteetin pulssilla [9, 10].

Kynnysarvotyypisessä resistiivisessä kytkennässä laite pysyy HRS-tilassa, kunnes kynnysarvojännitteen ylittyessä näyte kokee SET-operaation. Laite pysyy alemman resistanssin tilassaan kunnes käytetty jännite putoaa kynnysarvon alle ja laite palaa korkean resistanssin tilaan [6]. Kynnysarvotyypistä kytkentää on havaittu monikiteiseen nikkelioksidiin ( $\text{NiO}_x$ ) pohjautuvissa komponenteissa [11].

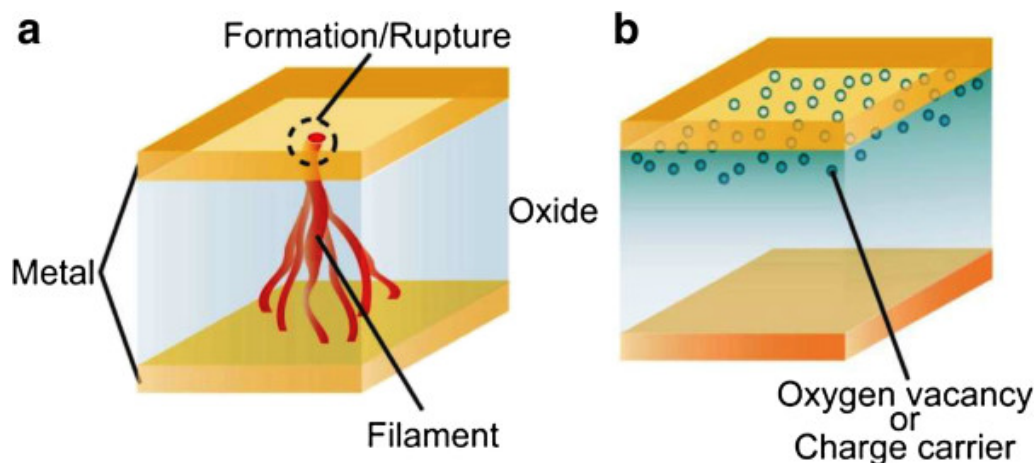
Peruuttamaton kytkentä tarkoittaa tapausta, jossa resistanssi voidaan kerran muuttaa resistanssitilasta toiseen. Tällaista käyttäytymistä voidaan hyödyntää esimerkiksi kerran kirjoitettavissa WORM-muisteissa (engl. Write Once Read Many times) [7]. Valolla aktivoitavaa peruuttamatonta resistiivistä kytkentää on havaittu ainakin  $\text{HfO}_2$ -ohutkalvoissa [12].

## 1.2.2 Resisttiivisen kytkennän mekanismit

Resistiivisen kytkennän mikroskooppisella tasolla aiheuttavat mekanismit jaotellaan oksidipohjaisten memristorien tapauksessa kahteen kategoriaan: filamentti- ja rajapintatyyppiseen (engl. interface-type) mekanismiin [13]. Filamenttityyppisissä laitteissa eristeenä toimivan oksidin läpi muodostuu korkean sähkökentän vaikutuksesta happivakansseista tai metalli-ioneista koostuva filamentti (engl. conductive filament, CF), jolla on ympäröivää materiaalia suurempi konduktanssi. Happivakanssilla (engl. oxygen vacancy) tarkoitetaan kidehilan pistevirhettä, jossa hilassa hapen paikalla on sähkövaraukseltaan positiiviseksi luokiteltava aukko. Filamentin muodostumisvaiheen (engl. forming step) jälkeen memristori asettuu LRS-tilaan. Memristori voidaan palauttaa HRS-tilaan toisella jännitepulsilla, jonka aiheuttaman Joule-lämpenemisen seurauksena tapahtuu termistä diffuusiota ja filamentti rikkoutuu [6, 14].

Happivakanssifilamentit syntyvät happi-ionien ja happivakanssien migraation seurauksena. Prosessia kutsutaan valenssinmuutosmekanismiksi (engl. valence change mechanism, VCM). Prosessissa SET-jännite saa hilan happivakanssit järjestymään uudelleen ja kertymään johtavaksi kanavaksi laitteen elektrodien välille. RESET-prosessissa happi-ionit diffundoituvat Joule-lämpenemisen johdosta takaisin hilan happivajaisiin kohtiin [15]. Filamentti ei kuitenkaan tuhoudu kokonaan, ja seuraava SET-operaatio voidaan toteuttaa muodostumisvaiheeseen verrattuna matalammalla jännitepulsilla [16].

Metalli-ionien muodostamien filamenttien taas on havaittu perustuvan sähkökemialliseen metallisaatioon (engl. electrochemical metallization, ECM). ECM-laitteissa hyödynnetään sähkökemiallisesti aktiivista metallielektrodia (esim. Ag, Cu, Ni), jossa ulkoinen sähkökenttä aiheuttaa metalliatomien hapettumista kationeiksi. Sähkökenttä kuljettaa kationit vastakkaiselle elektrodille, jossa ionit pelkistyvät. Oksidin läpi kasvaa näin johtava filamentti, joka lopulta yhdistää elektrodit ja kytkee LRS-



Kuva 3: Kaksi havaittua, RS-ilmiön aiheuttavaa rakenteellista muutosta kondensaattorityyppisessä memristorirakenteessa, jossa oksidikerros on kahden metallielektrodin välissä. a) Johtava filamentti muodostuu oksidikerrokseen metallielektrodien väliin. b) Rajapintatyyppisessä prosessissa happivakanssit tai muut varaukselliset, aineessa helposti liikkuvat osat kerääntyvät oksidin ja elektrodin rajapinnalla. Varattujen hiukkasten muodostaman rajapintakerroksen efektiivistä paksuutta säätelemällä voidaan vaikuttaa komponentin resistanssiin. [13]

tilan [16].

Filamenttimekanismeissa usein termokemiallisten ilmiöiden ohjaama SET-prosessi tapahtuu äkillisesti, mikä saa memristorin läpi kulkevan virran nousemaan jyrkästi. Jos laitteen läpi kulkevalle virralle ei aseteta ylärajaa (engl. compliance current, CC), elektrodien välillä tapahtuu täydellinen dielektrinen läpilyönti, jolloin resistiivinen kytkentä menetetään [6]. Aikaisemmissa tutkimuksissa on havaittu, että CC:tä muuttamalla voidaan suoraan vaikuttaa  $\text{NiO}_x$ -memristoreihin muodostuvien johtavien filamenttien lukumäärään ja paksuuteen [17]. Täydellisen läpilyönnin seurauksena tapahtuva hajoaminen perustuukin filamenttityyppisissä laitteissa siihen, että johtavista filamenteista tulee liian paksuja, jolloin niitä ei voida enää katkaista RESET-jännitteellä. CC:tä säätämällä on kuitenkin myös mahdollista hallitusti moduloida LRS-tilan resistanssia, ja näin toteuttaa useampia resistanssitilo-

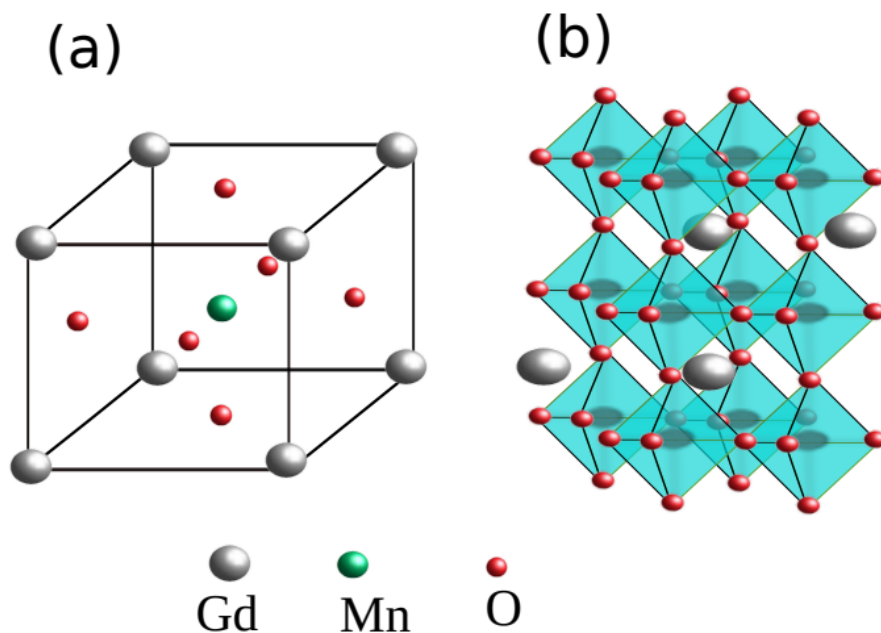
ja samaan memristorilaitteeseen hajottamatta sitä.  $\text{NiO}_x$ -memristorien tapauksessa LRS-resistanssin ja CC-arvon välillä onkin havaittu lähes lineaarinen riippuvuus [11].

Rajapintatyypisissä mekanismeissa ionimigraatiota tapahtuu metallielektrodi-oksidi-rajapinnassa, jonka kontaktiresistanssia voidaan muuttaa ulkoisen sähkökentän avulla. Kontaktiresistanssin katsotaan johtuvan metallielektrodin ja oksidin väliin muodostuvasta Schottky-tyyppisestä potentiaalivallista (engl. Schottky barrier), jonka säätäminen mahdollistaa resistiivisen kytkennän [18]. Kytkennän fysikaalinen aiheuttaja on usein happivakanssien migraatio rajapinnan läheisyydessä, mikä muuttaa metallielektrodi-oksidi-liitoksen tyhjennysalueen (engl. depletion layer) leveyttä. Tyhjennysalueen on havaittu olevan merkittävästi kapeampi LRS-tilassa verrattuna HRS-tilaan. Kapea tyhjennysalue mahdollistaa varauksenkuljettajien kulun potentiaalivallin läpi tunneloitumalla. Koska ionimigraatiota tapahtuu koko rajapinnan pinta-alalla, rajapintatyypisen kytkennän tuntomerkkinä voidaan pitää resistanssin kääntäen verrannollista luonnetta suhteessa laitteen pinta-alaan [18]. Filamentti- ja rajapintatyypisten laitteiden sisäisiä muutoksia ja eroja on havainnollistettu kuvassa 3.

### 1.3 Perovskiittirakenne

Materiaalitieteessä perovskiittirakenteiset materiaalit ovat olleet intensiivisen tutkimuksen kohteena jo useiden vuosikymmenien ajan niiden poikkeuksellisen rakenteellisen joustavuuden vuoksi. Tämä joustavuus perustuu perovskiittien kykyyn sietää hilarakenteen vääristymiä materiaalin säilyessä vakaana. Hilarakenteen vääristymät voivat kuitenkin vaikuttaa dramaattisesti materiaalin sähköisiin, magneettisiin tai optisiin ominaisuuksiin [19, 20].

Perovskiittirakenteiset yhdisteet noudattavat yleisesti kaavaa  $\text{ABX}_3$ , jossa A ja B ovat positiivisia kationeja ja X on anioni [19]. Täydellisessä kuutiolisessa pe-



Kuva 4: Ideaalinen perovskiittirakenne  $\text{GdMnO}_3$ :n tapauksessa, jossa suurempi kationi ( $\text{Gd}^{3+}$ ) sijoittuu A-paikkaan kuutiorakenteen kulmiin, pienempi kationi ( $\text{Mn}^{3+}$ ) B-paikkaan kuution keskelle ja happi-ionit kuution tahkojen keskelle [22].

rovskiittirakenteessa X-paikan ligandit muodostavat oktaedrin, jonka keskellä sijaitsee B-paikan kationi. Oktaedrit kiinnittyvät toisiinsa kärjistään niin, että jokainen B-X-B -siduskulma on 180 astetta, kuten kuvassa 4 on esitetty. A-paikan kationit sijoittuvat tiloihin oktaedrien välissä. X-paikalla on usein happi, ja yleinen kaava esitetäänkin usein suoraan muodossa  $\text{ABO}_3$  [21].

Koska perovskiittirakenteen voi muodostaa ionisäteeltään hyvin erilaiset alkuaineet, rakenne on usein valmiiksi vääristynyt verrattuna ideaaliseen. Vääristymää voidaan ennustaa ja mallintaa Goldschmidtin toleranssitekijän  $t$  avulla, joka voidaan ratkaista yhtälöstä

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (9)$$

jossa  $r_A$ ,  $r_B$  ja  $r_O$  ovat A-, B- ja X/O-paikoissa sijaitsevien osasten ionisäteet [21]. Perovskiittirakennetta on mahdollista vääristää hallitusti korvaamalla osa A- tai

B-paikan ioneista toisella eri ionisäteen tai elektronikonfiguraation omaavalla alkuaineella. Tällainen muokattavuus tekee erityisesti sekavalenttisista (engl. mixed-valence) perovskiiteista mielenkiintoisia tutkimuskohteita materiaalitieteen eri osalualueilla. Sekavalenttisyys tarkoittaa, että alkuaine esiintyy samassa yhdisteessä vähintään kahdessa eri oksidaatiotilassa.

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

$\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (GCMO) kuuluu perovskiittirakenteellisiin sekavalenttisiin mangaanioksidiin eli perovskiittimanganiitteihin, joiden kemiallinen kaava on  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (R = harvinainen maametalli, A = alkali- tai maa-alkalimetalli) [21]. Koska gadoliniumionin säde on poikkeuksellisen pieni, GCMO:n perovskiittirakenne on voimakkaasti vääristynyt. Materiaalin elektronivyön leveys (engl. bandwidth) riippuu voimakkaasti Mn-O-Mn sidoskulmasta, jonka vääristyessä vyönleveys ja täten materiaalin sähkönjohtavuus pienenevät. Tästä johtuen GCMO on useimmissa faaseissaan sähköisesti eristävä materiaali, ja se luokitellaan kapean elektronivyön manganiitiksi. [22]

Muuttamalla A-paikan substituutiosuhdetta  $x$ , GCMO:n perovskiittirakenteen vääristymää voidaan kuitenkin muokata hallitusti [22, 23]. Tämä hienosäätö perustuu muun muassa siihen, että  $\text{Gd}^{3+}$  ionien ja niiden paikalle vaihdettavien  $\text{Ca}^{2+}$  ionien säteet poikkeavat toisistaan kalsiumionien ollessa suurempia. Rakenteen ja ominaisuuksien muokattavuutta edesauttaa mangaanin kaltaisille siirtymämetalleille tyypillinen sekavalenttisyys. GCMO:n tapauksessa vaihtamalla osa trivalenttisista gadoliniumioneista divalentteihin kalsiumioneihin, pystytään suoraan vaikuttamaan  $\text{Mn}^{3+}$  ja  $\text{Mn}^{4+}$  ionien esiintyvyyssuhteeseen [22]. Eri hapetusasteisten mangaani-ionien esiintyvyyssuhde säätelee sekavalenttisessä yhdisteessä tyypillisesti esiintyviä kilpailevia vuorovaikutuksia, jotka määrittelevät aineen sähköjohtavuuden ja magneettiset ominaisuudet.

Yksi keskeisistä kilpailevista mekanismeista on kaksoisvaihtovuorovaikutus (engl. double exchange mechanism). Tässä elektroneille on energeettisesti kannattavaa delokalisoitua ja siirtyä  $\text{Mn}^{3+}$ -ionilta happi-ionin kautta  $\text{Mn}^{4+}$ -ionille, mikä edistää sähkönjohtavuutta [22]. Eristävää luonnetta taas edistää hilassa tapahtuva Jahn–Teller-ilmiö, joka tarkoittaa siirtymämetallikomplekseilla esiintyvää oktaedrien venymistä perovskiittirakenteessa [22]. Ilmiön seurauksena mangaanin  $3d$ -orbitaalien degeneraatio purkautuu ja ne jakautuvat matalaenergiisiin  $t_{2g}$ -orbitaaleihin ja korkeanaenergiisiin  $e_g$ -orbitaaleihin. Sekavalenttimanganiitissa  $\text{Mn}^{3+}$ -ionien  $3d^4$ -elektronit jakautuvat Hundin sääntöjen mukaan epäsymmetrisesti siten, että yksi elektroneista sijaitsee  $e_g$ -orbitaalilla. Tässä tapauksessa elektronin täyttämä  $e_g$  ( $d_{z^2}$ )-orbitaali on  $z$ -akselilla samassa suunnassa, jossa Mn-O sidos sijaitsee.  $e_g$ -elektronin ja Mn-O sidoksessa olevien elektronien välisen repulsiivisen Coulombin voiman vaikutuksesta  $\text{MnO}_6$ -oktaedri venyy  $z$ -suunnassa [21].

Vaikka matalilla lämpötiloilla substituutiosuhteen  $x$  yli voidaan havaita GCMO:ssa useita mielenkiintoisia ilmiöitä, tässä työssä tehtävät mittaukset ja analyysi keskittyvät huoneenlämpötilassa olevaan GCMO:hon. Huoneenlämpötilassa GCMO:n sähköiset ja magneettiset ominaisuudet voidaan jakaa kolmeen alueeseen Ca-konsentraation funktiona.

Matalan Ca-konsentraation substituutioalueella ( $x \leq 0,40$ ) GCMO on paramagneettinen eriste. Sen sähkönjohtavuusmekanismi voidaan selittää pienten polaronien hyppelymallilla (engl. small polaron hopping) [24]. Tässä varauksenkuljettaja ja sen hilaan aiheuttama paikallinen vääristymä muodostavat polaronin, joka liikkuu materiaalissa lämpöenergian avulla hyppimällä vierekkäisille atomipaikoille [25]. Pienten polaronien hyppelymallissa oleellinen parametri on aktivaatioenergia  $E_a$  (engl. activation energy), joka on varauksenkuljettajien virittymiseen tarvittavan energian ja niiden hyppelyyn vaadittavan energian summa [26].

Keskivaiheen substituutioalueella ( $0,40 \leq x \leq 0,70$ ) yhdisteessä havaitaan lähel-

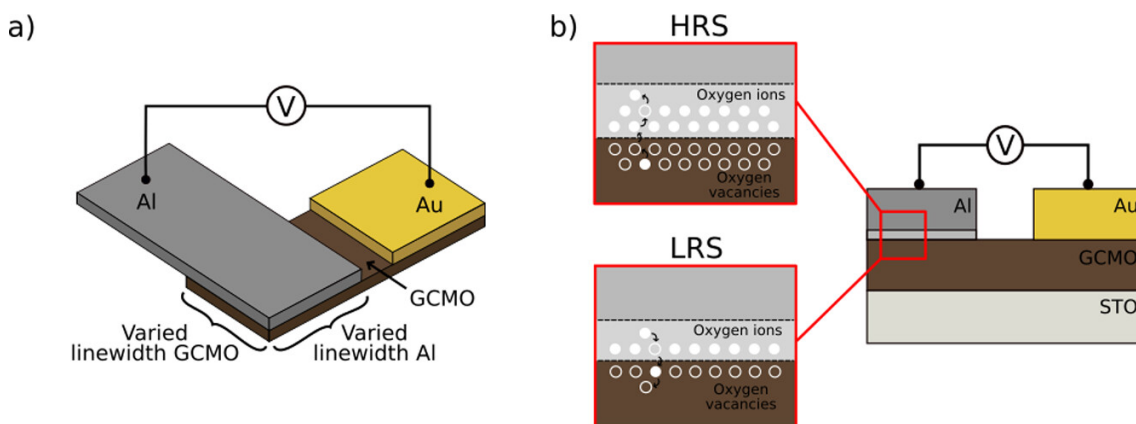
lä huoneenlämpötilaa varausten järjesty mistä (engl. charge ordering), jossa  $\text{Mn}^{3+}$ - ja  $\text{Mn}^{4+}$ -ionit asettuvat säännöllisesti hilaan, edesauttaen elektronien lokalisoitumista ja näin bulkkimateriaalin eristävää luonnetta. Sähkönjohtavuutta voidaan mallintaa muuttuvan kantaman hyppelymallilla (engl. variable range hopping, VHR) [24]. Tässä elektroni ei välttämättä hyppää lähimpään mahdolliseen paikkaan, vaan mahdollisesti pidemmän matkan päähän löytääkseen suotuisamman energiatilan [27].

Korkean Ca-konsentraation substituutioalueella ( $x \geq 0,70$ ) GCMO on paramagneettisessa metallisessa tilassa, jossa varausten järjesty mistä ei enää esiinny, ja sähkönjohtavuusmekanismi selitetään jälleen pienten polaronien hyppelymallilla [24]. Korkean konsentraation alueella on mahdollista havaita kolossaalista magnetoresistanssia (engl. colossal magnetoresistance, CMR). Tämä tarkoittaa, että voimakkaan ulkoisen magneettikentän avulla materiaalin resistiivisyyteen voidaan aiheuttaa huomattavia muutoksia [22]. Korkeilla substituutiosuhteilla GCMO:n hilarakenteen vääristymä on vähäistä, ja materiaalin resistiivisyys on matalin Ca-konsentraatioalueella  $0,80 \leq x \leq 0,90$  (huoneenlämpötilassa  $\rho \sim 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  [24]).

GCMO-hilan rakenteen muutoksia substituutiosuhteen kasvaessa on aiemmin tutkittu kokeellisesti [22]. Kun  $x = 0$ ,  $\text{GdMnO}_3$ :n hilarakenne on ortorombinen. Substituutiosuhteen kasvaessa rakenne muuttuu ortorombisesta lähemmäs tetragonaalista hilaparametrien  $a$  ja  $b$  ollessa lähes samanpituiset kun  $x = 1$ . Yksikkökoppien vääristymän pienenemistä selittää muun muassa pienempien Gd-ionien korvautuminen suuremmilla Ca-ioneilla, sekä Jahn–Teller-ilmion heikkeneminen aktiivisten  $\text{Mn}^{3+}$ -ionien suhteellisen määrän vähentyessä [22].

## 1.5 Al/GCMO-memristorit

Perovskiittimanganiitit ovat osoittautuneet erittäin lupaaviksi materiaaleiksi resistiiviseen kytkentään perustuvien memristorien valmistuksessa. Perovskiittimanganiittipohjaisten memristoreiden analogisen ja plastisen luonteen ansiosta näitä on



Kuva 5: a) Yksittäisen crosspoint-tyyppisen Al/GCMO-memristorin rakenne. b) Diagrammi memristorilaitteen poikkileikkauksesta, jossa on havainnollistettu happi-ionien/-vakanssien liikettä, ja liikkeen vaikutusta laitteen resistanssitilaan. Vaaleanharmaa kerros alumiinin ja GCMO:n välissä kuvastaa alumiinioksidikerrosta. [29]

kyetty hyödyntämään esimerkiksi neuromorfisissa sovelluksissa synaptisten painoarvojen tallentamiseen [28].

Tyypillinen Al/GCMO-memristorirakenne pohjautuu yksikiteiselle substraatille kasvatetulle GCMO-ohutkalvolle, jonka päälle on tuotettu aktiivinen alumiinielektrodi (Al) sekä ohmisen kontaktin luova kultaelektrodi (Au). Kultakontakti varmistaa jännitteen kytkeytymisen koko laitteen alalle, kun taas varsinainen resistiivinen kytkentä tapahtuu Al/GCMO-rajapinnassa. Crosspoint-tyyppisen Al/GCMO-memristorin rakenne on esitelty kuvassa 5. Vaikka memristori näyttää makroskooppiselta rakenteeltaan planaariselta, laite toimii todellisuudessa kapasitiivisen memristorin tavoin, missä  $\text{AlO}_x$  toimii dielektrisenä kerroksena Al- ja GCMO-elektrodien välissä.

Substraattimateriaaliksi tässä tutkielmassa on valittu yksikiteinen  $\text{SrTiO}_3$  (STO), jonka on osoitettu johtavan epitaksiaaliseen ja täysin teksturoituneeseen ohutkalvon kasvuun [30]. Nämä ominaisuudet ovat memristorikäyttöön toivottavia, sillä ne on aiemmin yhdistetty toistettavaan ja luotettavaan resistiiviseen kytkentään [31]. On huomionarvoista, että teoreettinen hilapoikkeama STO:lle kasvatetulle GCMO-

ohutkalvolle on suurempi kuin esimerkiksi  $(\text{LaAlO}_3)_{0,3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0,7}$  (LSAT)-substraatin tapauksessa. STO:n aiheuttama voimakkaampi hilajännitys on kuitenkin eduksi, sillä se ohjaa GCMO:n yksikkökoppien suuntautumista ja järjestymistä kasvun aikana. Vastaavasti LSAT-substraatille kasvatetuissa kalvoissa havaitaan enemmän vaihtelua pinnansuuntaisten hilaparametrien orientaatioissa [30].

Al/GCMO-memristoreissa on havaittu bipolaarista, asteittain tapahtuvaa resistiivistä kytkentää. Kytkentä on toistettavaa ja tämän seurauksena syntyvät resistanssitilat haihtumattomia. Al/GCMO-memristorien  $I(V)$ -käyrissä havaitaan luonteeltaan epäsymmetristä ja tasasuuntaavaa hystereesiä [23, 32, 33]. Resisttiivinen kytkentämekanismi perustuu happivakanssien sähkökenttäohjattuun liikkumiseen Al/GCMO-rajapinnassa. Jo valmistusvaiheessa, kun alumiinia kerrostetaan GCMO:n pinnalle, alumiini reagoi happirikkaan oksidipinnan kanssa muodostaen ohuen, eristävän alumiinioksidikerroksen ( $\text{AlO}_x$ ). Tämä hapettumisreaktio jättää GCMO-rajapintaan paikallisesti korkean happivakanssipitoisuuden. Aikaisemmissa tutkimuksissa saadut tulokset viittaavat siihen, että näiden happivakanssien liike muuttaa  $\text{AlO}_x$  kerroksen efektiivistä paksuutta [29, 33]. Vakanssien migraatio vaikuttaa suoraan memristorin sähkönjohtavuutta hallitseviin mekanismeihin: rajapinnalla ilmenevän Schottky-potentiaalivallin korkeuteen ja bulkkimateriaalin sisäiseen Poole–Frenkel-johtavuuteen [29].

Schottky-mekanismissa varauksenkuljettajat ylittävät metallin ja puolijohteen välisen potentiaalivallin termisen virittymisen seurauksena [34]. Poole–Frenkel-mekanismissa varauksenkuljettajat (elektronit) vapautuvat termisen virittymisen avulla materiaalissa olevista sähköisistä loukuista johtovyölle, mikä kasvattaa varauksenkuljettajien keskimääräistä tiheyttä ja siten sähkönjohtavuutta [35]. Sähköisten loukkujen potentiaalikuoppien keskimääräistä syvyyttä kuvataan usein Poole–Frenkel loukkuenergiaparametrillä  $\phi$ . Ulkoisen sähkökentän avulla on mahdollista alentaa Schottky-potentiaalivallia, mutta myös loukkujen potentiaalikuoppien reu-

noja, mahdollistaen varauksenkuljettajien liikkumisen bulkkimateriaalissa loukusta toiseen. Kun alumiiniektrodille kytketään negatiivinen jännite, positiivisesti varautuneet happivakanssit hakeutuvat rajapinnalle, jolloin eristävä oksidikerros ohenee ja paikallinen sähkökenttä voimistuu. Laite siirtyy LRS-tilaan ja Poole–Frenkel-johtavuusmekanismi dominoi. Vastaavasti positiivinen jännite alumiiniektrodille ajaa happi-ionit takaisin rajapinnalle täyttämään vakansseja, jolloin  $\text{AlO}_x$ -kerroksen efektiivinen paksuus kasvaa ja laite palaa HRS-tilaan. Tällöin potentiaalivalli puolijohteen ja metallin välillä on korkeimmillaan ja Schottky-tyyppinen johtavuusmekanismi dominoi. [29]

Aiempi tutkimus on keskittynyt pitkälti manganiitteihin, kuten  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  (PCMO) sekä  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO), ja näistä valmistettuihin Ti/PCMO- sekä Au/LSMO-memristoreihin [36, 37]. PCMO- ja LSMO-pohjaisten memristorien tapauksessa resistiivisen kytkennän eräs perusmittareista, korkean ja matalan resistanssin suhde (HRS/LRS tai  $R_{\max}/R_{\min}$ ), heikkenee voimakkaasti suurilla substituutiosuhteilla  $x$ . Parhaat tulokset tämän mittarin perusteella saavutetaan substituutiosuhteilla  $x = 0,30 - 0,50$  [33]. Poiketen aiemmin mainituista, Al/GCMO-memristorien tapauksessa suhteellinen ero matalan resistanssin tilan ja korkean resistanssin tilan välillä on suurempi [38], ja se havaitaan erittäin suurilla kalsiumpitoisuuksilla ( $x \approx 0,90$ ) [23]. GCMO-pohjaisten memristorien muut ominaisuudet ovat kuitenkin vertailukelpoisia muiden aiemmin tutkittujen memristorilaitteiden kanssa [33]. Samankaltaisten ominaisuuksien saavuttaminen suuremmalla kalsiumpitoisuudella on merkittävä tulos, sillä kalsiumin hyvä saatavuus, edullisuus sekä vähäiset ympäristövaikutukset tarjoavat huomattavan edun verrattuna suurempia määriä harvinaisia maametalleja, kuten praseodyymiä (Pr), sisältäviin yhdisteisiin [39].

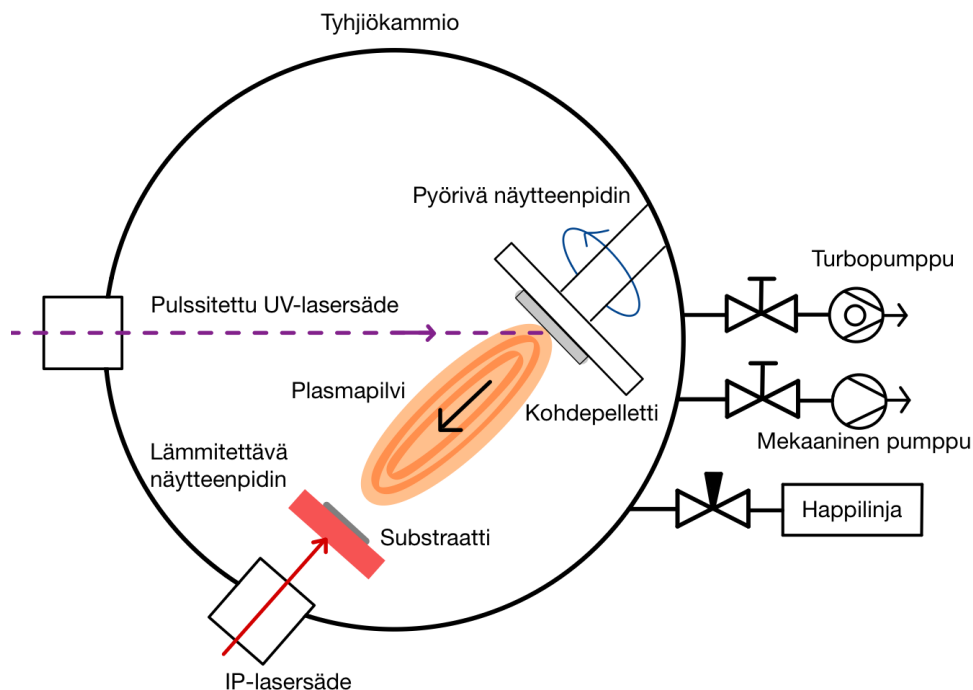
Antola *et al.* osoittivat aikaisemmassa tutkimuksessaan, että aktiivisessa Al/GCMO-kontaktissa tapahtuu luonteeltaan rajapintatyyppistä kytkentää, ja laitteiden resis-

tanssi skaalautuu kääntäen verrannollisesti aktiivisen pinta-alan mukaan, kun kaliumsubstituution osuus  $x = 0,80$  [29]. Lähteenlahden väitöskirjassa taas tutkittiin GCMO-bulkkimateriaalin, sekä GCMO-ohutkalvojen ominaisuuksia koko Ca-substituutioasteen ( $0 \leq x \leq 1$ ) yli [23]. Resistiivistä kytkentää havaittiin substituutioasteilla  $0,40 \leq x \leq 0,95$  ja parhaat ominaisuudet kytkennällä oli memristorilaitteita ajatellen välillä  $0,70 \leq x \leq 0,95$  [23]. Tässä tutkielmassa keskitytään tarkentamaan optimaalista Ca-substituutioastetta  $x$  huomioiden eri käyttökohteiden tarpeet, sekä tutkimaan säilyykö kytkennän luonne rajapintatyypisenä aktiiviselle rajapinnalle tarkasteltavan pinta-alaskaalan ( $25 \times 25 \mu\text{m}^2$  -  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ ) yli myös muilla, kuin Ca-pitoisuuden  $x = 0,80$  näytteillä ( $x = 0,70$ ,  $x = 0,85$ ,  $x = 0,90$ ,  $x = 0,95$ ).

## 2 Kokeelliset menetelmät

### 2.1 Laserhöyrystys

GCMO-ohutkalvot tuotettiin epitaksiaalisesti STO-substraatin päälle laserhöyrystyksellä (engl. pulsed laser deposition, PLD). Laserhöyrystys on fysikaalinen höyrystyspinnoitusmenetelmä (engl. physical vapor deposition, PVD), jossa UV-aallonpituuden lasersäde kohdistetaan tyhjiökammiossa olevaan pellettimäiseen kohteeseen. Laserpulssit höyrystävät tasaisesti kohteesta irti materiaalia tämän pyöriesä hitaasti akselinsa ympäri. Kohteesta irronneesta materiaalista koostuva plasmopilvi kohtaa infrapunalaserilla lämmitetyn substraatin, jonka päälle plasma tiivistyy muodostaen GCMO-ohutkalvon saarekkeista kasvumekanismia hyödyntäen [30]. Laserhöyrystyksen etuja muihin höyrystyspinnoitusmenetelmiin nähden ovat tulosten toistettavuus, pellettikohteen stoikiometrian tarkka siirtyminen valmiiseen ohutkalvoon ja tyhjiökammion olosuhteiden, kuten paineen ja täyttökaasun valinnanvapaus laserin fyysisen sijainnin ansiosta [40]. Laserhöyrystysprosessin on todettu kokeelli-



Kuva 6: Laserhöyrystysprosessia havainnollistava diagrammi. Diagrammissa sylinterimäisessä tyhjiökammiossa tapahtuvaa prosessia katsotaan ylhäältä päin. Höyrystykseen käytettävä lasersäde tulee tyhjiökammioon kuvassa vasemmalta ja se on merkitty katkoviivalla. Substraatti lämmitetään infrapunalaserilla, jonka säde (IP-lasersäde) tulee kammioon kuvassa alavasemmalta ja on merkitty punaisella nuolella. Kuvaan on merkitty myös tyhjiön luovat pumput ja näihin menevät linjat, sekä happisäiliöön kytketty putkilinja.

sesti tuottavan parempilaatuisia GCMO-ohutkalvoja hilavirheiden, kuten raerajojen osalta verrattuna esimerkiksi kemialliseen liuoskasvatukseen (engl. chemical solution deposition, CSD) [41]. Laserhöyrystyslaitteiston diagrammi on esitelty kuvassa 6.

Laserhöyrystysprosessi aloitettiin luomalla tyhjiökammioon 0,1 torr:n tyhjiö, jossa pidettiin kuitenkin  $O_2$ -kierto. Infrapunalaseria ( $\lambda = 980 \text{ nm}$ ) hyödyntäen tyhjiökammioon asetettu substraatti lämmitettiin seuraavaksi  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  asteeseen nopeudella  $25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Substraatin lämmitettyä varsinainen laserhöyrystys tapahtui käyttäen COMPex Coherent 110 eksimeerilaseria, jossa laseroivana väliaineena oli kryp-

Taulukko I:  $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ :n kalsiumkonsentraatiot  $x$  ja näitä vastaavat pelletti-kohtion höyrystämiseen käytetyt UV-laserpulssien määrät  $n_{\text{pulssit}}$ .

$x$ [-]	$n_{\text{pulssit}}$ [-]
0,70	1550
0,80	1500
0,85	1475
0,90	1450
0,95	1425

tonfluoridi (KrF) ( $\lambda = 248$  nm). Pulssienergiana käytettiin 68,0 mJ ja pulssitaajuudeksi oli säädetty 5,0 Hz. Pulssi oli kohdistettu  $1,5 \text{ mm} \times 3,0 \text{ mm}$  alueelle, jolloin laserpulssin energiatiheys oli  $15100 \frac{\text{J}}{\text{m}^2} \approx 1,5 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ .

Tämän työn tarkoituksena oli tuottaa samanpaksuiset ohutkalvot jokaisella testattavalla kalsiumkonsentraatiolla. Laserhöyrystyksessä materiaalin irrotukseen käytetty UV-pulssien lukumäärä määrittää pitkälti ohutkalvon paksuuden, ja suuremman kalsiumkonsentraation tapauksessa pulsseja tarvittiin vähemmän muodostamaan samanpaksuinen ohutkalvo. Työssä käytetyt optimaaliset PLD-parametrit GCMO-ohutkalvoille perustuvat aikaisempiin tutkimuksiin [22, 42], joissa lähes samanlaisilla laitteistoasetuksilla (1500 laserpulssia, energiatiheys  $2 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ ) valmistettiin n. 80 nm paksu GCMO ( $x = 0,80$ ) kalvo STO-substraatin päälle. Taulukossa I on esitetty höyrystyksessä käytettyjen laserpulssien lukumäärät kaikilla kalsiumkonsentraatiolla.

Laserohjelman päättymistä seuraavassa vaiheessa tyhjiökammio täytettiin hapella ja paineen annettiin nousta 750 torriin. Näyte jälkikäsiteltiin pitämällä sitä näissä olosuhteissa 10 minuuttia, jonka jälkeen lämpötila laskettiin takaisin huoneenlämpötilaan  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  nopeudella. Jälkikäsitely happikaasussa täyttää GCMO-kalvoon muodostuneita happivakansseja [43]. Hapessa jälkikäsitellyissä GCMO-kalvoissa on

havaittu vähemmän bulkkimateriaalin hilavirheitä, sekä nanoluokan hiukkasista koostuva eristävä pintakerros [43], mitkä voivat osaltaan parantaa ohutkalvojen ominaisuuksia resistiivisen kytkennän kannalta. Jälkikäsitteilyn jälkeen substraatti, jonka päälle valmis GCMO-ohutkalvo oli nyt kasvanut, voitiin poistaa kammioista.

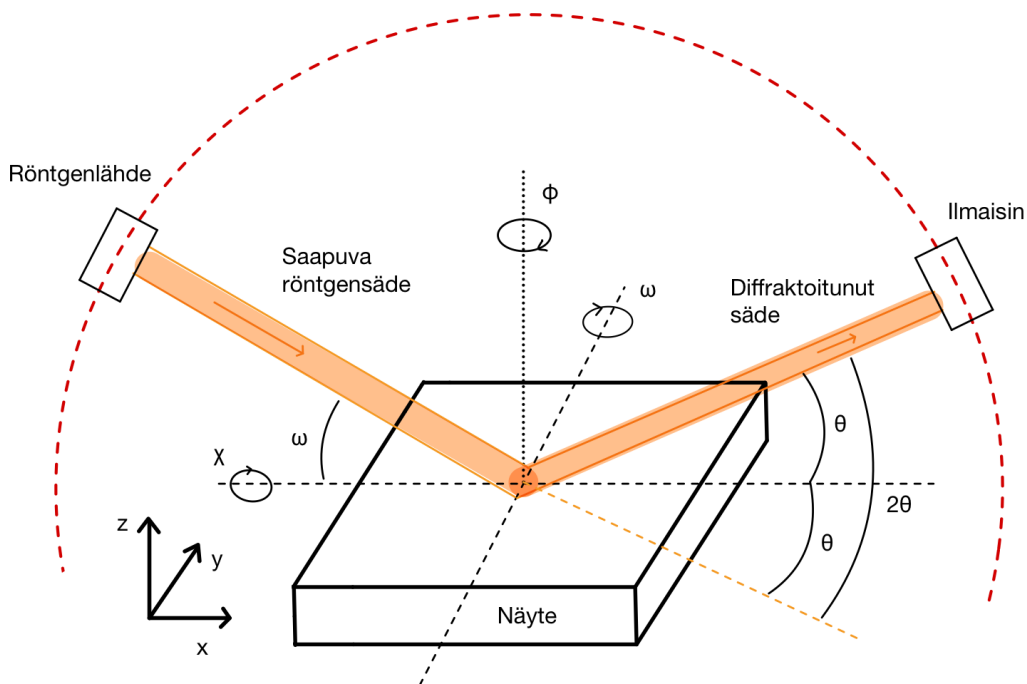
## 2.2 Röntgendiffraktio

Valmiiden GCMO-ohutkalvojen kiderakenne ja epitaksiaalisuus substraattiin nähdessä tarkastettiin röntgendiffraktiolla (XRD). Röntgendiffraktio on näytettä rikkomaton tutkimusmenetelmä, jonka avulla saadaan selville informaatiota kiteisen aineen keskimääräisestä pitkän kantaman toistuvasta rakenteesta. Röntgendiffraktiossa näytteelle kohdistetaan röntgensäteilyä, joka sitten absorboituu kohteeseen tai vaihtoehtoisesti siroaa kohteen hilarakenteista ilmaisimelle. Elastisesti kohteen rinnakkaisista hilatasoista siroavien röntgensäteiden matkaeron ollessa niiden aallonpituuden  $\lambda$  monikerta, tapahtuu säteilyn konstruktiivista interferenssiä. Konstruktiivisen interferenssin aiheuttamat intensiteettimaksimit huomataan röntgendiffraktogrammissa intensiteettiipiikkeinä tietyillä säteen tulokulman ja näytteen pinnan välisillä kiiltokulmilla  $\theta$ . Tätä ehtoa mallintaa Braggin laki

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (10)$$

josta voidaan ratkaista rinnakkaisten hilatasojen väliset etäisyydet  $d_{hkl}$  ja tämän avulla hilaparametrit  $a$ ,  $b$  ja  $c$ . [44]

Mittaukset tehtiin Braggin–Brentanon geometriaan perustuvalla Panalytical Empyrean -röntgendiffraktometrillä. Laitteen kuparianodilla varustetun röntgenputken (Empyrean Cu LFF HR) tuottamasta karakteristisesta säteilystä  $K_{\beta}$ -piikki pyrittiin suodattamaan pois käyttäen monokromaattorina Bragg-BrentanoHD -peilioptiikkaa ja diffraktiomittauksissa käytetty aallonpituus oli  $\lambda = 1,5405980 \text{ \AA}$  ( $K_{\alpha 1}$ ). Näytteen asentoa pystyttiin muuttamaan viisiakselisella goniometrillä, jolla voitiin tarkasti määrittellä näytelle kulmat  $\omega$ ,  $\phi$  ja  $\chi$ . Diffraktoituneen säteilyn intensiteettiä mitat-



Kuva 7: Havainnollistava diagrammi Braggin–Brentanon geometriaan perustuvasta röntgendiffraktiolaitteesta, johon mitattava näyte on asetettu. Kuvaan on hahmoteltu goniometrin liikeakselit, jotka mahdollistavat näytteen asennon muuttamisen kulmien  $\omega$ ,  $\phi$  ja  $\chi$  suhteen.  $\theta$ -kulma määrittyy röntgenlähteen ja ilmaisimen asentojen perusteella.

tiin PIXcel3D-detektorilla. XRD-laitteen geometria sekä mittauksissa hyödynnetyt akselit ja kulmat on esitetty kuvassa 7. Kaikki XRD-mittauksissa käytetyt optiikat on listattuna taulukoissa II ja III.

Tässä työssä käytettyyn XRD-mittausohjelmaan sisältyi useita peräkkäisiä mittauksia. GCMO-ohutkalvon mittaukset aloitettiin yksinkertaisella  $2\theta-\omega$ -mittauksella ( $2\theta = 10^\circ-130^\circ$ ). Seuraavaksi ohjelmassa oli tekstuurimittaus GCMO-piikin (204) päällä ja sitten  $2\theta-\phi$ -mittaukset piikkien (204) ja (224) päällä. Viimeiseksi ajettiin vielä keinukäyrämittaus ( $\omega$ -mittaus) piikin (004) päällä. Mittausohjelman ajo yhdelle näytteelle kesti noin 4,5 tuntia.

Taulukko II: Tulopuolen, eli röntgenputken ja näytteen väliset optiikat.

Divergenssirako $1/4^\circ$
Maski 4 mm
Sirontarako $1^\circ$
Soller-rako 0,04 rad

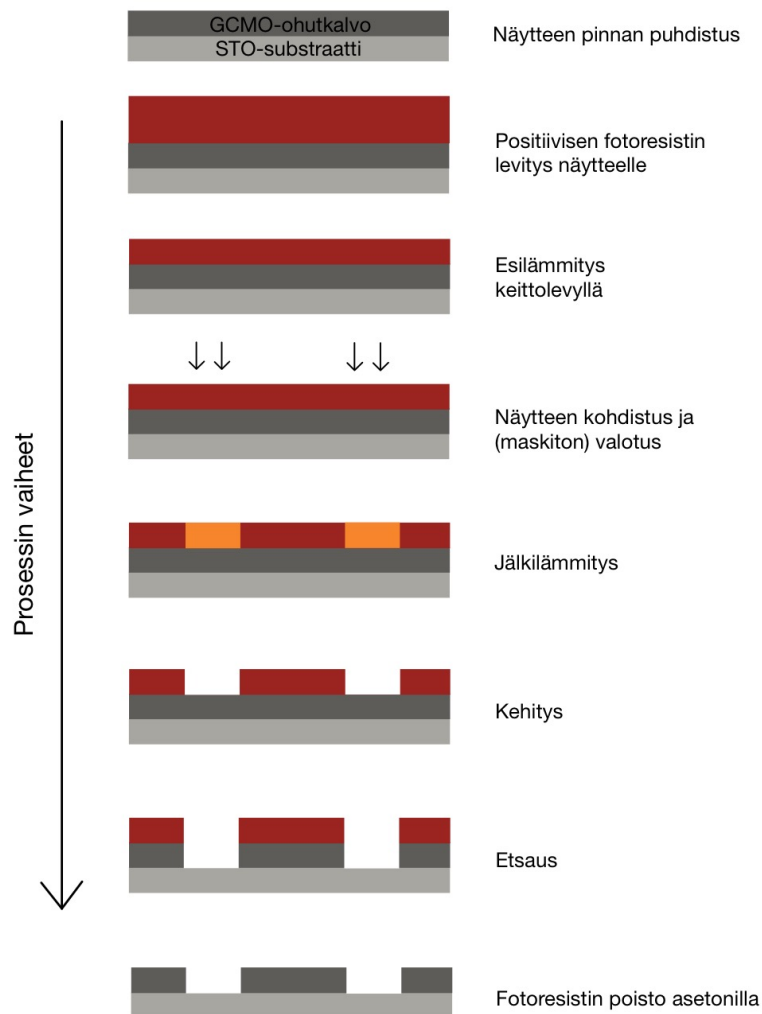
Taulukko III: Näytteen ja PIXcel3D-detektorin välissä olevat optiikat, joiden läpi näytteestä diffraktoitunut säde kulki.

Sirontarako 7,5 mm
Soller-rako 0,04 rad

## 2.3 Näytteiden kuviointi

### 2.3.1 Optinen litografia ja etsaus

Optinen litografia on integroitujen piirien (engl. integrated circuit, IC), kuten mikroprosessorien valmistuksessa yleisesti käytössä oleva menetelmä, jossa piikiekolle tai muulle substraatille voidaan tuottaa kuvioita jopa muutaman nanometrin tarkkuudella [45]. Optisessa litografiassa haluttu kuvio valotetaan esimerkiksi UV- tai EUV-aallonpituuden laservalolla valoherkälle polymeerikalvolle eli fotoresistille. Fotoresistille valotettu kuvio siirretään sen alla olevalle substraatille käyttämällä resistiä maskina materiaalin pinnoituksen aikana, tai suojelemaan haluttuja kuvioita kemiallisen etsauksen poistaessa materiaalia kuvioiden ympäriltä. Optisessa litografiassa kuvio voidaan tuottaa resistille joko ohjaamalla valo kuvioidun maskin (engl. photomask) läpi, tai liikuttelemalla tarkkaan kohdistettua ja hyvin kooltaan määriteltyä laserin polttopistettä näytteen pinnassa halutun kuvion mukaisesti [46]. Jälkimmäistä, maskittomaksi litografiaksi (engl. maskless lithography) kutsuttua tekniikkaa käytettiin tässä työssä ohutkalvojen kuviointiin. Maskittoman litografian



Kuva 8: Litografiaprosessin vaiheet ohutkalvojen kuvioinnissa. GCMO-näytteiden tapauksessa käytetään kuvan mukaisesti positiivista fotoresistiä ja maskitonta valotusta.

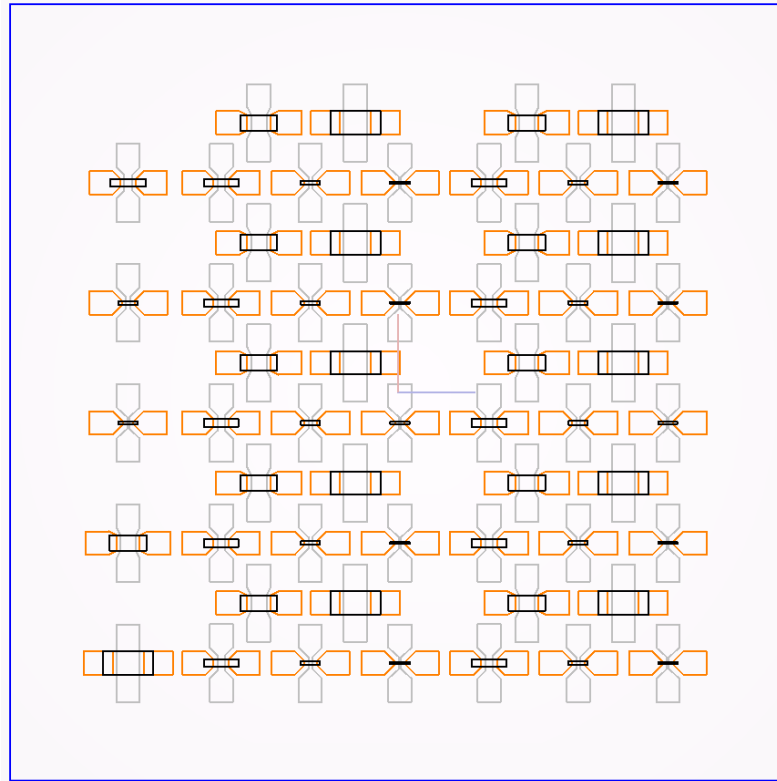
prosessivaiheet on esitelty kuvassa 8. Litografiaprosessi tapahtuu yleisesti puhtas-tilassa, koska ilmassa leijuvat, halkaisijaltaan muutaman mikrometrin kokoiset pölyhiukkaset voivat helposti pilata pienten yksityiskohtien valotuksen. Näytteen pinnan puhdistus on samasta syystä tärkeä vaihe ennen koko prosessin aloittamista ja fotoresistin levittämistä.

Tässä työssä litografiaprosessilla oli ensimmäiseksi tarkoitus poistaa koko substraatin alalla olevan GCMO-ohutkalvon pintaa niin, että jäljelle jää siistit, ku-

van 9 mukaiset GCMO-suorakulmiokuviot, jotka toimivat yksittäisten memristorilaitteiden perustana. Työssä hyödynnettiin positiivista fotoresistiä (Megaposit SPR 220-3.0), joka levitettiin näytteen päälle pyörityspinnoituksella (engl. spin coating). Käytännössä tämä tapahtui laittamalla nestemäistä fotoresistiä pipetillä näytteen päälle, jonka jälkeen näytettä pyöritettiin spinnerissä (Laurell WS-650-23), jossa fotoresisti levittyi tasaisesti näytteelle. Esilämmitykseksi kutsutussa prosessivaiheessa resistin nestemäisenä pitävä liuotin haihdutettiin asettamalla näyte 115 °C keittolevylle 1,5 minuutiksi. Tämän jälkeen näyte vietiin ja kohdistettiin litografialaitteeseen valotusta varten. Litografialaitteena toimi Dilase 250+ kokonaisuus, joka sisälsi tarkasti kollimoidun UV-laserin ( $\lambda = 375 \text{ nm}$ ) sekä kolmen akselin suuntaan liikuttavan tason.

Valotusvaiheen aikana valo heijastuu substraatin pinnasta uudelleen fotoresistin läpi, joka johtaa seisovien aaltokuvioden muodostumiseen valotettujen kuvioden reunoilla [46]. Jälkilämmityksen (engl. post-exposure bake) on tarkoitus tasoittaa resistin reunoihin jääneet aaltokuviot. Laserin piirto-ohjelman valmistuttua näyte siirrettiin jälkilämmitykseen keittolevyn päälle jälleen 1,5 minuutiksi. Näyte kehitettiin upottamalla se natriumhydroksidiliuokseen ( $[\text{NaOH}] = 0,15 \text{ M}$ ), jossa NaOH-liuoksen ja veden tilavuussuhde oli 2:1. Noin 45 sekunnin kehityksen aikana liuos poisti laservalolle altistetun fotoresistin muualta, paitsi halutun GCMO-kuvioinnin päältä.

Ylimääräinen GCMO-kalvo poistettiin halutun kuvion ympäriltä hyödyntäen kemiallista etsausta. Kemiallinen etsaus litografian työvaiheena tarkoittaa hallittua ohutkalvon (tai muun) pinnan syövyttämistä upottamalla näyte etsausliuokseen. GCMO-etsausliuosta ( $[\text{HCl}] = 0,12 \text{ M}$ ,  $[\text{KI}] = 5 \text{ M}$ ,  $[\text{askorbiinihappo}] = 0,1 \text{ M}$ ) [38] ja vettä sekoitettiin tilavuussuhteella 1:3 etsausajan hallinnan parantamiseksi. Laimennettua liuosta käytettiin syövyttämään GCMO-kalvoa pois niiltä alueilta, joilta fotoresisti oli poistettu kehityksessä. Näyte upotettiin etsausnesteeseen samalla seu-



Kuva 9:  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  STO-substraatille KloeDesign -piirto-ohjelmalla suunniteltu kuviointi crosspoint-tyyppisiä memristorilaitteita varten. Substraatille mahdollista valmistamaan 11 kappaletta jokaista memristorikokoa, eli yhteensä 55 memristorilaitetta. Mustilla suorakulmioilla merkitty GCMO-pintojen ääriiviivat, oranssilla merkitty kultapintojen ääriiviivat ja harmaalla alumiinipintojen ääriiviivat.

raten, kuinka suuri osa näytteen pinta-alasta kirkastui harmaan ohutkalvon liuetessa nesteeseen. Näytteen pintaa tarkasteltiin mikroskoopin alla etsauksen jälkeen laadun varmistamiseksi. Etsausaika vaihteli näytteen kalsiumkonsentraatiosta  $x$  riippuen ja etsaukseen käytetty aika jokaista näytettä kohden on koottu taulukkoon IV. Huomionarvoista tuloksissa on, että etsauksessa käytettiin juuri valmistettua liuosta, ja etsausnesteen teho heikkenee ajan kuluessa vaatien pidempiä etsausaikoja samojen tulosten saavuttamiseksi. Etsausprosessin jälkeen jäljellä oleva fotoresisti voitiin poistaa kuvioiden päältä asetonilla.

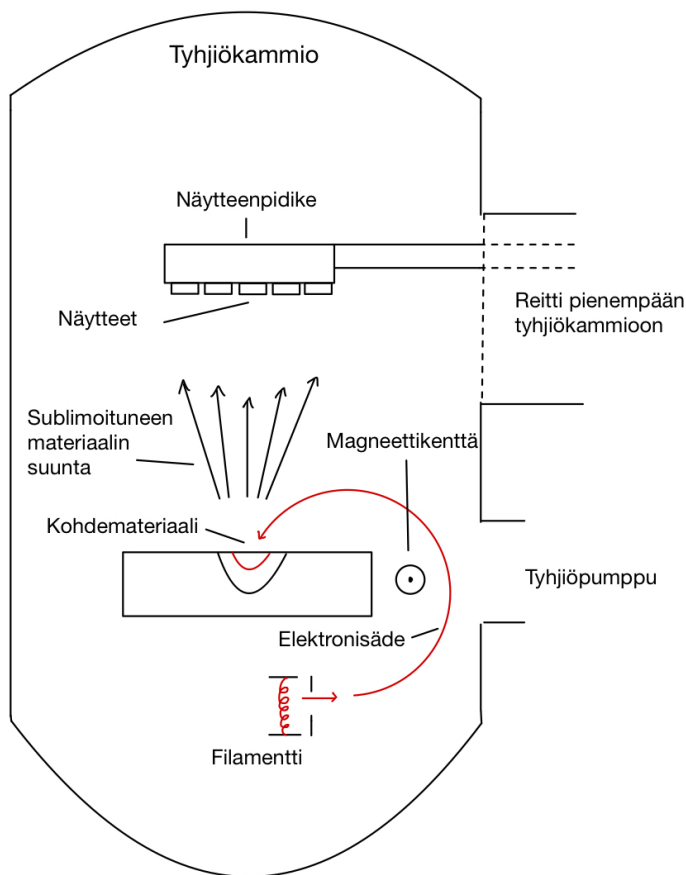
Taulukko IV:  $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ :n kalsiumkonsentraatiot  $x$  ja näitä vastaavat kemialliseen etsaukseen käytetyt ajat  $t$ .

$x$ [-]	$t$ [s]
0,70	25
0,80	18
0,85	10
0,90	7
0,95	5

### 2.3.2 Elektronisuihkuhöyrystys ja lift-off

Elektronisuihkuhöyrystys (engl. electron-beam evaporation, e-beam) on tyhjiössä tapahtuva PVD-menetelmä, jossa korkeaenergisiiä ja intensiivisiä elektronisuihkuja käytetään materiaalin höyrystämiseen. Menetelmässä korkealla jännitteellä (tyypillisesti 10–40 kV [47]) kiihdytettyjä elektroneja ohjataan sähkömagneettisten kenttien avulla kohti sulatusastiassa olevaa kiinteää kohdemateriaalia. Suurin osa kohdemateriaaliin törmäävien elektronien kineettisestä energiasta muuttuu lämmöksi, joka sulattaa tai sublimoi sulatusastiassa olevaa materiaalia. Höyrystynyt materiaali leviää kammiossa näytteen päälle sekä osin kammion seinille. Höyrystysprosessi tapahtuu korkeassa tyhjiössä, jotta kerrostettu kalvo on mahdollisimman puhdas, ja jotta höyrystyneet atomit pääsevät kulkemaan substraatille menettämättä energiaa törmäyksissä mahdollisen taustakaasun molekyyliden kanssa. Elektronisuihkuhöyrystysmenetelmää on havainnollistettu kuvassa 10. Vapaat elektronit elektronisuihkuihin tuotetaan usein irrottamalla niitä katodina toimivan volframi-filamentin pinnalta hyödyntäen termistä emissiota. [47]

Elektronisuihkuhöyrystys on muihin pinnoitusmenetelmiin verrattuna energiatehokas ja siisti menetelmä, jolla voidaan saavuttaa suhteellisen suuria pinnoitusnopeuksia (yli 25  $\mu\text{m}/\text{min}$  [48]). E-beamin energiatehokkuus ja siisteys perustuvat



Kuva 10: Elektronisuihkuhöyrystysprosessia havainnollistava diagrammi. Prosessi katsottuna tyhjiökammion poikkileikkauksen näkökulmasta. Elektronit irtoavat katodina toimivasta filamentista ja ne ohjataan magneettikentällä anodina toimivalle kohdemateriaalille. Kohdemateriaali sublimoituu ja kulkee kohti sulatusastian yläpuolelle asetettua näytettä.

esimerkiksi siihen, että koko kohdemateriaalibulkin sijaan vain sen pintaa lämmitetään. Tämän ansiosta voidaan hyödyntää vesijähdytettyjä sulatusastioita ja varmistaa, että höyrystyvä materiaali ei kontaminoidu itse sulatusastiasta irtoavalla materiaalilla [47].

Tässä työssä elektronisuihkuhöyrystyksellä valmistettiin memristorin Au- sekä Al-kontaktipinnat. Au-kontaktipinnat valmistettiin ensin suorakulmaisten GCMO-kuvioden molempiin päihin. Ennen kullan kerrostusta näytteen päälle tehtiin kon-

Taulukko V: Elektronisuihkuhöyrystyksessä käytetyt pinnoitusparametrit.

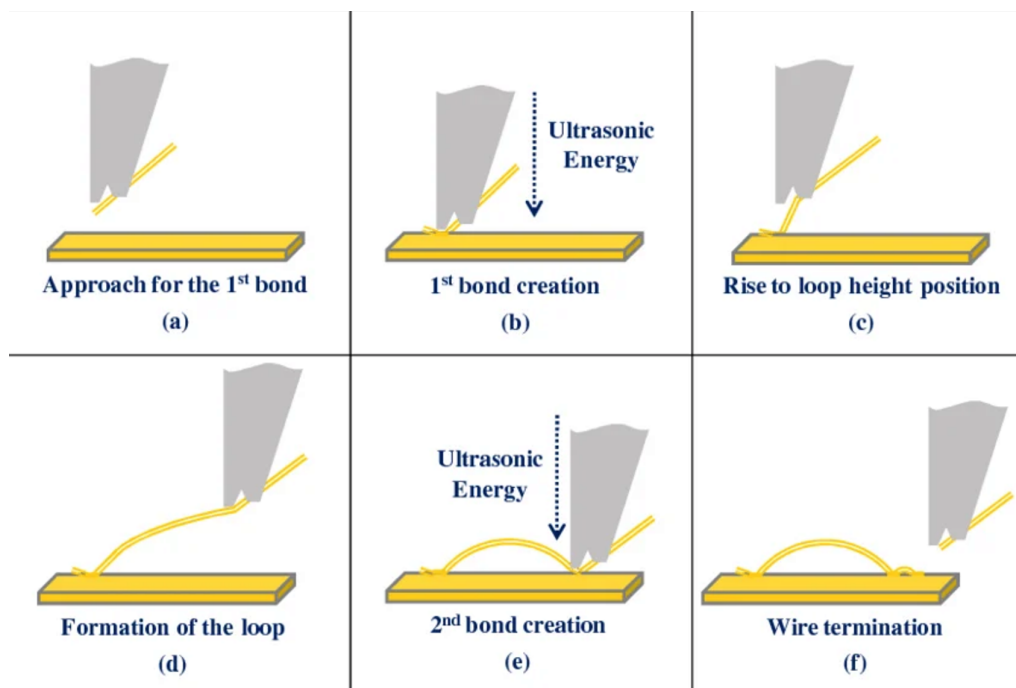
	Au (200 nm)	Al (150 nm)
Höyrystysnopeus	$1,0 \frac{\text{Å}}{\text{s}}$	$1,5 \frac{\text{Å}}{\text{s}}$
Elektronisuihkun virta	53,7 mA	27,0 mA
Kiihdytysjännite	8 kV	10 kV

taktipintojen muotojen mukainen maski hyödyntäen fotoresistiä ja litografiaa. Fotoresisti laitettiin pyörityspinnoituksella koko näytteen alalle ja litografialaserilla kuvioitiin kultapintojen muodot fotoresistiin. Tämän jälkeen näyte käytettiin kehitysluoksessa, jossa kultapinnoille tarkoitettujen kohtien päältä laseroitu fotoresisti poistettiin. Fotoresistimaskin luomisen jälkeen näyte voitiin asettaa elektronisuihkuhöyrystyslaitteeseen (Elettrorava EBPVD). Ennen varsinaisen pinnoituksen aloittamista höyrystyskammioon luotiin turbopumpulla noin 8 mtorr:n ( $10^{-6}$  bar) tyhjiö. Höyrystyksen muut parametrit on esitetty taulukossa V. Näytteelle kerrostetun valmiin kultakalvon tavoitepaksuus oli 200 nm.

Lift-off tapahtui yksinkertaisesti upottamalla ja sitten liikuttelemalla näytettä asetonissa. Asetoni irrotti fotoresistin näytteen pinnasta, samalla osittaen irrottaen tämän päällä olevan kultakalvon. Kulta, joka oli tiivistynyt näytteen päälle resistimuotin määrittämiin aukkoihin, jäi kiinni näytteeseen asetonikylvyn jälkeen. Identtinen prosessi tehtiin e-beam-pinnoituksen ja lift-offin osalta GCMO:n päälle poikittain valmistettaville alumiinikontakteille. Kerrostetun alumiinikalvon tavoitepaksuus oli 150 nm.

### 2.3.3 Kontaktien tekeminen

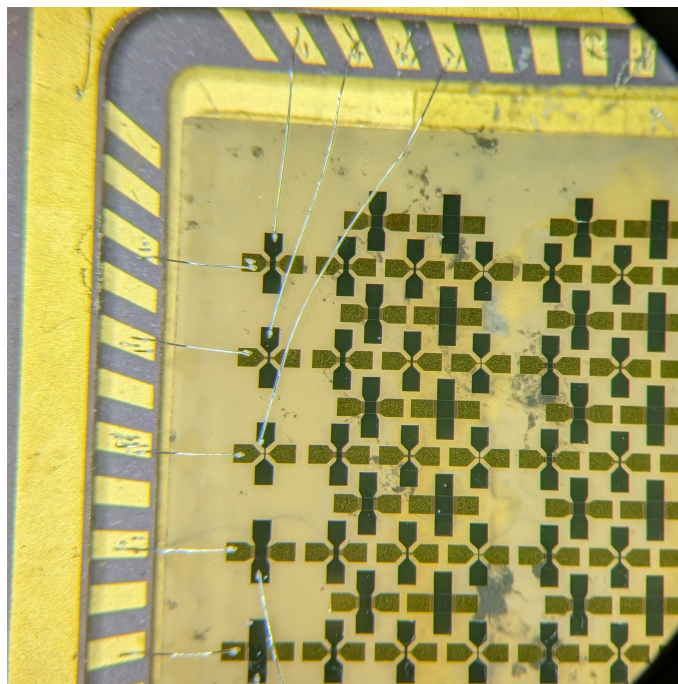
Kuvioitu näyte kiinnitettiin sopivaan sirukantaan, mikä mahdollistaa esimerkiksi jännitepulssien syöttämisen memristorin läpi, ja kerätyn datan siirron tietokoneelle. Näytteellä olevat memristorilaitteet kytkettiin sirukannan kontakteihin ohuel-



Kuva 11: Kiilabondauksen vaiheet (a)–(f) [49]. Kiilamainen työkalu painaa alumiinilankaa näytteen pintaan ja käyttää hyväkseen samalla ultraäänivärähtelyä. Langan ja näytteen välille muodostuu näiden kidehilat toisiinsa liittäviä metallisidoksia ilman, että kumpikaan sulaa.

la alumiinilangalla (halkaisija  $33\ \mu\text{m}$ ) hyödyntäen lankabondausta (engl. wire bonding). Kytkenät tehtiin TPT-HB05-lankabondajalla käyttäen kiilabondaustekniikkaa (engl. wedge bonding), joka on esitelty kuvassa 11. Menetelmässä kiilamainen työkalu kiinnittää alumiinilangan sirukannasta haluttuun kontaktipintaan ultraäänienenergian ja paineen yhteisvaikutuksen avulla ilman erillistä juotosainetta [50].

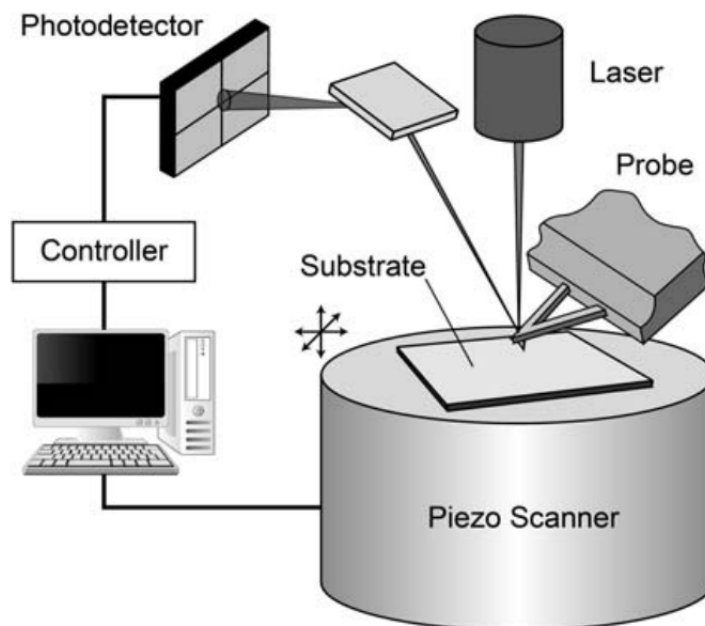
Alumiinilangat bondattiin näytteelle aluksi kuhunkin viittä eri memristorikokoa edustavaan laitteeseen. Kuvassa 12 näkyy mikroskoopin alla valmiiksi kuvioitu, sirukantaan kiinnitetty näyte, jolla olevista memristoreista viisi on kytketty sirukannan kontakteihin kiilabondauksella.



Kuva 12: Mikroskoopin linssin läpi otettu kuva valmiiksi kuvioituista crosspoint-memristoreista substraattilla. Viisi memristoreista on bondattu sirukannan kontakteihin. Yhden memristorin ominaisuuksien mittaamista varten yksi bondaus on tehty kultakontaktiin ja toinen alumiinikontaktiin.

## 2.4 Atomivoimamikroskopia

Atomivoimamikroskopia (engl. atomic force microscopy, AFM) on pinnankuvantamistekniikka, jonka toiminta perustuu terävän kärjen (tyypillinen säde 2–20 nm [51]) ja näytteen pinnan välisiin atomitasoisen vuorovaikutusvoimiin. Pinnan lähellä van der Waals -voimat vetävät kärkeä lähemmäs, mutta etäisyyden pienentyessä atomien elektronipilvien päällekkäisyydestä aiheutuva repulsiivinen voima alkaa dominoida [52]. Näiden vuorovaikutusten käyttäytymistä etäisyyden funktiona voidaan kuvata Lennard–Jonesin potentiaalilla. Terävä kärki on kiinnitetty joustavan varren (engl. cantilever) päähän. Kun kärki liikkuu näytteen pinnalla myötäillen sen profilia, varsi taipuu pystysuunnassa. Varren taipumista seurataan kohdistamalla siihen lasersäde, joka heijastuu fotodetektoriin. Muutokset varren asennossa muuttavat heijastuksen



Kuva 13: Atomivoimamikroskoopin toimintaa havainnollistava kuva [51, s. 91]. AFM-laitteistoon kuuluu joustavaan varteen kiinnitetty tuntokärki, laserlaite, fotodetektor, ohjausyksikkö ja pietsosähköinen skanneri. Pietsosähköisellä skannerilla näytettä tai tuntokärkeä pystytään laitteistosta riippuen liikuttamaan nanometriä tarkkuudella.

paikkaa detektorilla, ja tietokoneella data voidaan muuttaa pinnan korkeusvaihtelukartaksi [51]. AFM:n etuja muihin atomitaso kuvantamismenetelmiin nähden ovat mahdollisuus kuvantaa ilman tyhjiötä sekä kyky kuvantaa myös materiaaleja, jotka eivät johda sähköä [51]. AFM-laitteiston tärkeimmät osat ja toimintaperiaate on esitetty kuvassa 13.

GCMO-ohutkalvojen pinnankarkeudet sekä paksuudet mitattiin Bruker Innova AFM-laitteistolla. Pinnankarkeusmittaukset tehtiin heti ohutkalvojen PLD-kasvatuksen jälkeen, jolloin minimoitiin ulkoisten tekijöiden, kuten pölyn ja mahdollisten mikronaarmujen vaikutukset tuloksiin. Ohutkalvojen paksuudet taas mitattiin vasta etsausprosessin jälkeen, ennen Au- ja Al-kontaktipintojen kerrostusta. Paksuusmittaukset toteutettiin mittaamalla eri kohdissa substraatin päällä sijait-

sevien valmiiden GCMO-kuvioiden korkeusprofiilit, jolloin oli samalla mahdollista saada informaatiota etsausprosessin onnistumisesta. AFM-laitteistoa käytettiin kontaktitilassa, jolloin terävä kärki on jatkuvasti kontaktissa mitattavan pinnan kanssa. Kontaktitilassa AFM-kärkeä operoidaan ns. Lennard–Jones-potentiaalikäyrän repulsiivisella puolella, jolloin joustava varsi on tyypillisesti jatkuvasti taipuneena repulsiivisen voiman vaikutuksesta [53].

## 2.5 Memristiiviset mittaukset

Valmiiden näytteiden sähköisiä ominaisuuksia mitattiin Keithley 2614B -laitteistolla sekä ArC ONE -memristorialustalla. Keithley toimi älykkäänä jännitelähdemittarina (engl. source meter unit, SMU), jolla voitiin syöttää jännitepulssi memristorin napojen välille ja mitata komponentin läpi kulkevan virran suuruus. Virtaa mitattiin heti pulssin lähettämisen yhteydessä, sekä millisekuntien päästä uudelleen. Jälkimmäinen mittausta on ns. probe-mittaus, joka tehdään vakiona pidettävällä lukujännitteellä  $V_{\text{read}}$ . Tämä ei muuta memristorin tilaa, mutta kertoo resistanssitilan pysyvyydestä heti ensimmäisen pulssin syötön jälkeen ja antaa näin realistisemman kuvan komponentin tilasta todellisissa sovelluksissa. SMU:n yhteyteen oli kytketty Keithley 7011-C multiplekserikortein varustettu Keithley 7001 -kytkentäyksikkö, jolla jännitesignaaleja voitiin ohjata sirukannan eri pinneille. Keithleyä ohjattiin Python-ohjelmalla, jossa muun muassa jännitepulssien ominaisuudet ja mittaussekvenssit voitiin määritellä tarkasti. Kaikki memristiiviset mittaukset suoritettiin huoneenlämpötilassa.

Keithleyllä tehtävien mittausten aluksi oli tarkoitus varmistaa memristorilaitteiden toiminta, ja että niissä todella tapahtuu resistiivistä kytkentää. Tätä varten ensimmäisissä mittauksessa näytteistä mitattiin niiden  $I(V)$ -käyrät kymmenellä symmetrisellä pyyhkäisymittauksella kasvattaen jänniteväliä. Ensimmäinen mittausta tehtiin jännitevälillä  $-1\text{ V}$ :stä  $1\text{ V}$ :iin, josta sitä kasvatettiin aina  $-4\text{ V}$ :stä  $4\text{ V}$ :iin,

jossa arveltiin memristorien käyttäytymisen hahmottuvan. Pyyhkäisymittauksella tarkoitetaan porrastettua  $I(V)$ -käyrän mittausta, jossa memristorin yli syötetään jännitepulsseja säädetyin askelin, kunnes haluttu jännitealue on kokonaisuudessaan mitattu. Tässä työssä suoritettut yksittäiset jännitepyyhkäisy noudattivat sekvenssiä  $0\text{ V} \rightarrow V_{\text{pos,max}} \rightarrow 0\text{ V} \rightarrow V_{\text{neg,max}} \rightarrow 0\text{ V}$ . Memristorin navat oli kytketty niin, että pyyhkäisylle asetettu suurin positiivinen jännite oli memristorin matalan resistanssin tilaan (LRS) asettava SET-jännite ( $V_{\text{set}}$ ) ja suurin negatiivinen jännite toimi RESET-jännitteenä ( $V_{\text{reset}}$ ), joka palautti memristorin korkean resistanssin tilaan (HRS). Todellisuudessa laitteen resistanssitilan muutos (SET- ja RESET) tapahtui jo ennen jännitealueen maksimi- tai minimijännitteen saavuttamista, mutta koska nämä vaikuttavat oleellisesti kytkennän tuloksena saavutettavaan laitteen tilaan, jännitealueen rajoista puhutaan tästedes SET- ja RESET-jännitteinä. Käytännössä  $V_{\text{set}} = 4\text{ V}$  pulssin kohdistaminen memristorin napojen väliin tarkoitti sitä, että Au-elektrodi oli  $4\text{ V}$ :n potentiaalissa samalla kun Al-elektrodi oli maadoitettu. Vastavasti  $V_{\text{reset}} = -4\text{ V}$  tapauksessa Au-elektrodi oli  $-4\text{ V}$ :n potentiaalissa ja Al-elektrodi oli maadoitettu. Jännitepyyhkäisy tapahtui tällä välillä edestakaisin jänniteaskeleen ollessa  $0,1\text{ V}$  suuruinen. Keithleyllä syötettävien jännitepulssien pituus oli  $20\text{ ms}$  ja luku-/probe-jännitteenä käytettiin  $V_{\text{read}} = 0,4\text{ V}$ .

Aiempien tutkimusten perusteella tiedetään Al/GCMO-memristorien saavuttavan optimaaliset memristiiviset ominaisuudet epäsymmetrisillä jännitepulsseilla ja käyttämällä mahdollisimman suurta jännitealuetta [29]. Optimaalisilla memristiivisillä ominaisuuksilla tarkoitetaan muun muassa mahdollisimman suurta suhteellista eroa LRS- ja HRS-tilojen resistanssien välillä (HRS/LRS-suhde), kun tiloja luetaan matalalla lukujännitteellä. Tulevaisuuden käytännön sovelluksia ajatellen tutkittava memristorien operaatiojännite rajoitetaan niin, että  $V_{\text{set}}$  ja  $V_{\text{reset}}$  välinen erotus on maksimissaan  $12\text{ V}$ . Mittauksissa käytetyksi jännitepulssien epäsymmetriaksi valittiin  $|V_{\text{set}}| \approx 2 \cdot |V_{\text{reset}}|$ , sillä tämän on havaittu olevan lähellä op-

timaalista HRS/LRS-suhteen maksimoimiseksi. Lisäksi valitsemalla ja standardisoimalla jännite-epäsymmetria, voidaan vähentää tarkasteltavien muuttujien määrää. Epäsymmetriset jännitepyyhkäisymittaukset aloitettiin jännitteillä  $V_{\text{set}} = 4\text{ V}$  ja  $V_{\text{reset}} = -2\text{ V}$ . Jännitealuetta kasvatettiin epäsymmetriasuhteen pysyessä vakiona aina jännitteisiin  $V_{\text{set}} = 8\text{ V}$  ja  $V_{\text{reset}} = -4\text{ V}$  asti. Jokaisella jännitealueella tehtiin kymmenen pyyhkäisymittausta. Viimeisillä Keithleyllä tehtävillä mittauksilla memristorilaitteiden resistanssitilojen vakautta sekä toistettavuutta jännitepyyhkäisyjen välillä testattiin 100 pyyhkäisyn mittauksilla käyttäen jälleen jännitteitä  $V_{\text{set}} = 8\text{ V}$  ja  $V_{\text{reset}} = -4\text{ V}$ .

Toistettavuuden varmistamiseksi ja poikkeamien poissulkemiseksi Keithley-laitteistolla tehtävä mittaussekvenssi (symmetriset jännitepyyhkäisy, epäsymmetriset pyyhkäisy ja jännitealueen kasvatus, 100 epäsymmetristä jännitepyyhkäisyä suurimmalla jännitealueella) pyrittiin suorittamaan aina kolmelle nimellisesti identtiselle (sama Ca-konsentraatio ja laitekoko) memristorille. Esitettäväksi dataksi valittiin näistä edustavin laite, jolla havaittiin laajin HRS/LRS-suhde ja stabiileimmat resistanssitilat koko mitatun jännitealueen yli. Mikäli kahden laitteen data oli keskenään yhdenmukaista kolmannen poiketessa niistä, valittiin näistä kahdesta stabiilimpi yksilö 100 jännitepyyhkäisyn aikana tallennettujen  $R(V)$ -käyrien perusteella.

Memristorien ominaisuuksien kannalta erityisen tärkeät pysyvyys- (engl. retention) ja kestävyysmittaukset (engl. endurance) tehtiin ArC Instrumentsin ArC ONE-memristorialustalla. Tilojen pysyvyyttä tarkasteltiin ajassa laittamalla memristorilaite haluttuun tilaan ja sitten mittaamalla sen resistanssia  $V_{\text{read}}$ -pulssilla kahden tunnin ajan. Pysyvyyssmittauksissa datapisteitä tallennettiin ensimmäisen tunnin ajan yhden sekunnin välein ja toisen tunnin ajan yhden minuutin välein. Viimeiseksi tilojen kestävyyttä tarkasteltiin tilanvaihtosyklien lukumäärän funktiona. Yhdellä syklillä tarkoitetaan kerran memristorin tilan asettamista LRS-tilaan SET-operaatiolla ja kerran takaisin HRS-tilaan RESET-operaatiolla. Resistanssitilojen

kestävyyttä testattiin sadantuhannen ( $10^5$ ) syklin yli. Arc ONE -alustan pinnien johdotus poikkesi Keithleyn johdotuksesta, joten Arc ONE -mittauksissa operaatiojännitteiden polariteetit olivat vastakkaiset:  $V_{\text{set}} = -8 \text{ V}$  ja  $V_{\text{reset}} = 4 \text{ V}$ . Arc ONE:lla tehtävät mittaukset suoritettiin aiemmin valituille, jokaista Ca-konsentraatiota ja laitekokoja edustaville memristorilaitteille.

## 3 Tulokset ja analyysi

### 3.1 Näytesarja

Tutkielmassa esitettävät tulokset on tuotettu kahden näytesarjan analyysin perusteella. Röntgendiffraktioanalyysi on tehty GCMO-kalvoille, jotka on valmistettu yhdeltä pinnalta hiotuille  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  kokoisille  $\text{SrTiO}_3$  (100) (Crystal GmbH) -substraateille. AFM-analyysi ja memristiivisten ominaisuuksien määrittäminen on tehty GCMO-kalvoille, jotka on valmistettu muuten yhdenmukaisille, mutta suuremmille yhdeltä pinnalta hiotuille  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  kokoisille  $\text{SrTiO}_3$  (100) (Crystal GmbH) -substraateille.

Suuremman substraatin todettiin olevan tarpeellinen, jotta sille mahtui useampia erikokoisia laitteita mahdollisen statistiikan hyödyntämistä varten. Crystal GmbH:n substraatit on todettu laadukkaiksi, ja ohutkalvojen kasvatusparametrit olivat molempien sarjojen tapauksissa täysin samat. XRD-tulokset voidaan tällöin olettaa hyvin samankaltaisiksi näytesarjojen kesken.

### 3.2 Rakenteelliset ominaisuudet

#### 3.2.1 XRD-tulokset

Rakenteellinen analyysi aloitettiin tunnistamalla intensiteetti- $2\theta - \omega$ -mittauksella saadusta röntgendiffraktogrammista. Piikkien paikkoja verrattiin monikiteisen faasipuhtaan GCMO-jauheen teoreettiseen referenssidataan [54]. Samalla

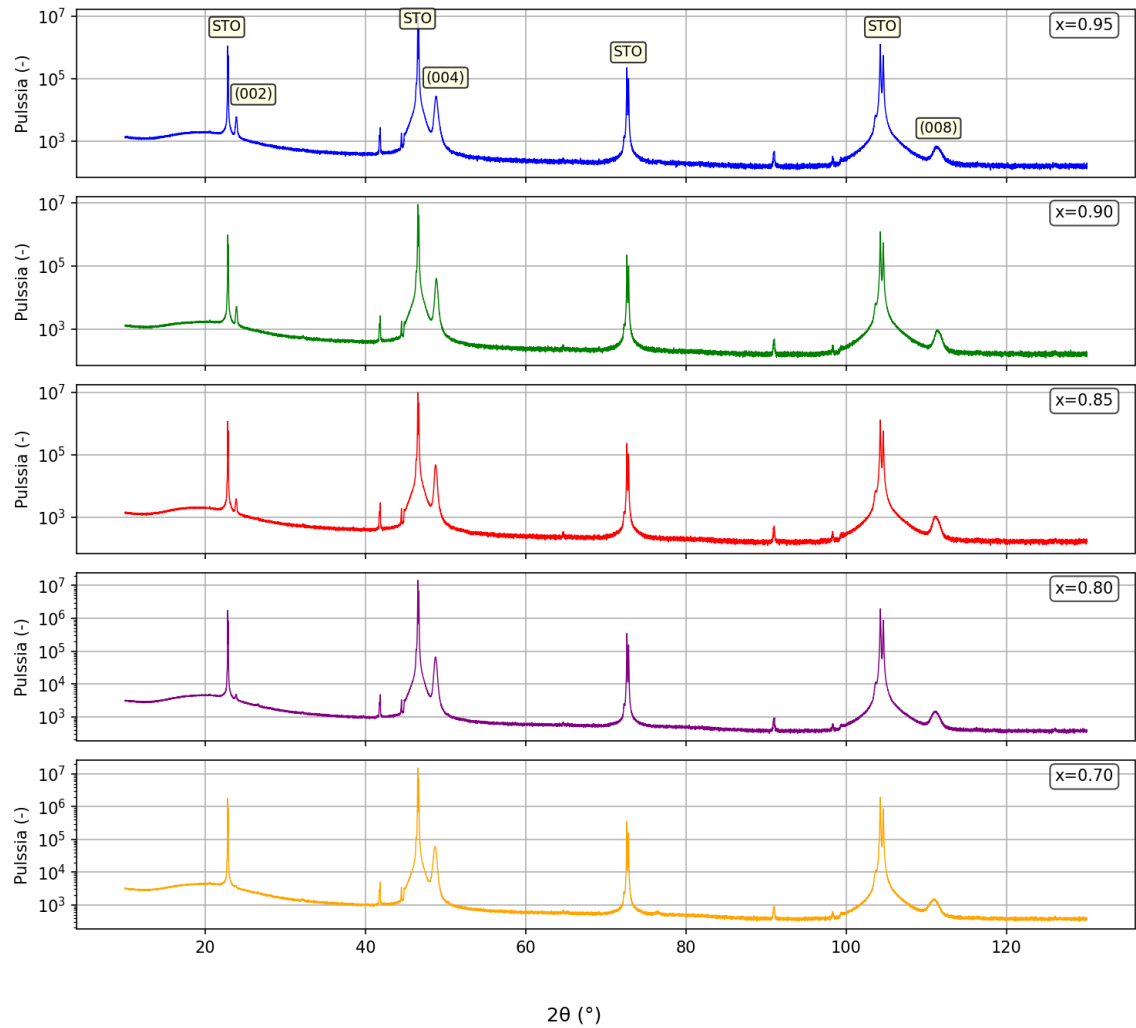
varmistettiin, ettei tuloksissa esiintynyt ylimääräisiä piikkejä tai vieraita faaseja. Vertailun perusteella voitiin päätellä näytekalvojen olevan faasipuhtaita ja teksturoituneita niin, että näiden  $c$ -akseli on kohtisuorassa substraatin pintaan nähden.  $2\theta - \omega$ -mittauksista saadut diffraktogrammit on plotattu Pythonilla jokaiselle näytteelle kuvassa 14.

Ohutkalvon kiteiden orientoitumista ja teksturoitumista voitiin edelleen tutkia tekstuurikartan avulla. Tässä diffraktometrin säde vietiin ensin kidetason (204) heijastuksen päälle, ja sitten näytettä pyöräytettiin  $\phi$ -akselin ympäri 360 astetta. Tämän jälkeen kulmaa  $\chi$  muutettiin vähän ja  $\phi$ -akselin ympäri tehtiin uusi pyöräytys. Tuloksena syntynyt tekstuurikartta on esitetty kuvassa 15 (näyte  $x = 0,95$ ), jossa voidaan nähdä symmetrisesti sijoittuneita teräviä intensiteetti-*piikkejä*. Tällaisen symmetrian perusteella voidaan päätellä ohutkalvon kasvaneen epitaksiaalisesti substraatin päälle, eli GCMO:n hilasuunnat ovat järjestyneet substraatin kiderakenteen mukaisesti sekä pinnan normaalin suunnassa, että pinnan tason suuntaisesti. Kaikkien näytteiden tekstuurikartat näyttävät hyvin samankaltaisilta.

Jotta voitiin varmistua havaitun tekstuurin olevan peräisin ohutkalvosta, eikä tekstuurikartta esitä vain substraatin tekstuuria, otettiin tarkemmat  $2\theta - \phi$ -mittaukset piikkien (204) ja (224) päällä. Näissä mittauksissa diffraktometrin säde oli ensin kohdistettu kulmaan, jossa heijastukset tapahtuivat GCMO-näytteen (204)-hilatasosta ja sitten (224)-hilatasosta. Kuvassa 16 näkyy  $2\theta - \phi$  mittausten tulokset näytteelle  $x = 0,95$ .

Kaikilla näytteillä (204) ja (224) graafeissa näkyy selvä intensiteetti-*piikki*, joka leviää noin asteen  $2\theta$ -suunnassa ja kaksi astetta  $\phi$ -suunnassa. Tulokset kertovat ohutkalvon olevan hyvin teksturoitunut myös näissä suunnissa ja vahvistavat sen, että havaittu teksturoituminen on GCMO-ohutkalvon eikä substraatin.

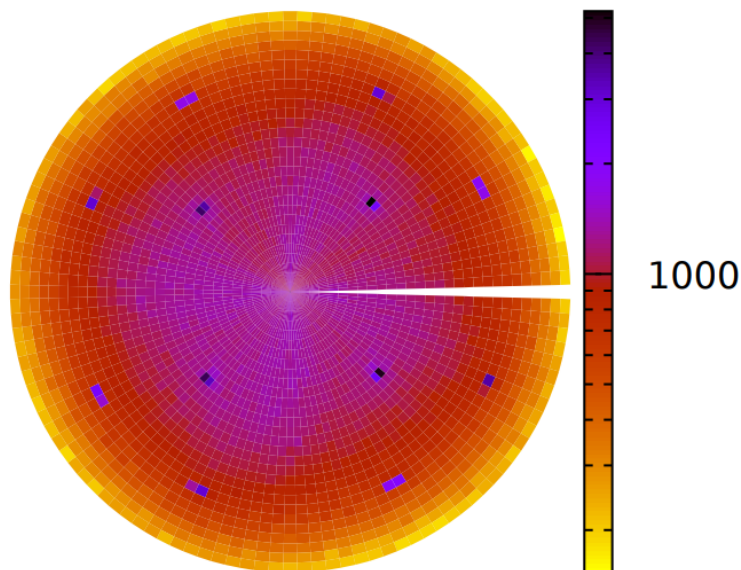
Röntgendatan perusteella määritettiin seuraavaksi näytteiden hilaparametrit.  $2\theta - \omega$ -mittauksista saadun datan perusteella voitiin määrittää näytteen hilatasojen



Kuva 14:  $2\theta - \omega$  -mittauksista saadut diffraktogrammit, kun heijastukset tapahtuvat näytteen (00l)-suuntaisista hilatasoista. Ylimpään graafiin on referenssidataan [54] verraten identifioitu GCMO:n piikit (002), (004) ja (008). Voimakkaasti yksikiteisen STO-substraatin piikit näkyvät kuvaajissa selvästi intensiivisempinä. Ylimpänä on esitetty näytteen  $x = 0,95$  diffraktogrammi, sillä näytteellä  $x = 0,70$  piikkiä (002) ei juuri havaita.

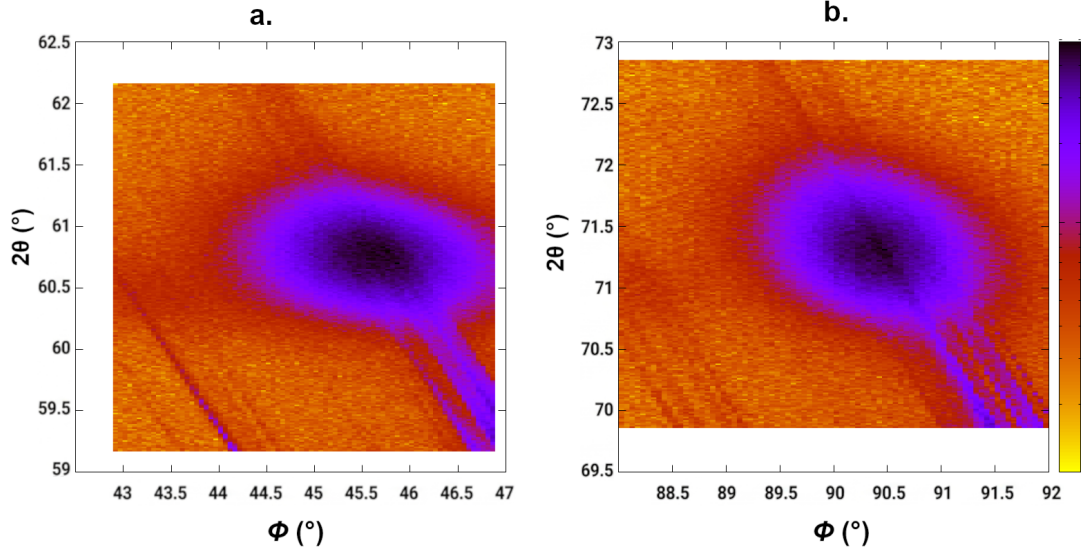
(00l) väliset etäisyydet  $d_{00l}$  ja tämän avulla hilaparametri  $c$ . Loput hilaparametrit  $a$  ja  $b$  voitiin sitten määrittää  $2\theta - \phi$  -mittauksista saadun datan, sekä  $c$ -arvojen perusteella.

Lasketaan esimerkiksi näytteen  $x = 0,95$  hilaparametrit mittaustulosten perus-



Kuva 15: Tekstuurikartta näytteelle  $x = 0,95$ . Graafissa radiaalinen koordinaatti vastaa kallistuskulmaa  $\chi$  ja kulmakoordinaatti kiertokulmaa  $\phi$ . Väripalkki oikealla vastaa mitattua intensiteettiä keltaisen tarkoittaessa vähiten intensiivistä- ja violetin värin tarkoittaessa eniten intensiivistä heijastusta. Terävät intensiteettiipiikit vastaavat substraatin hilarakenteen mukaan järjestynyttä, epitaksiaalista, ohutkalvon kasvua.

teella. Parhaiten kuvan 14 ylimmästä diffraktogrammista erottuva GCMO:n piikki nähdään  $2\theta$ -arvolla  $111,2^\circ$ . Tämä vastaa referenssidatan [54] mukaan heijastusta Millerin indeksejä (008) vastaavasta hilatasosta. Kuten aikaisemmin menetelmää esitellessä mainittiin, karakteristisen röntgensäteilyn komponenteista  $K_\beta$  on suodatettu tehokkaasti pois. Kuitenkin myös  $K_\alpha$  piikki jakautuu kahteen komponenttiin ja raakadatan perusteella kyseisestä piikistä ei voida suoraan erottaa säteilyn  $K_{\alpha 1}$  ja  $K_{\alpha 2}$  komponentteja. Piikin profiiliin voidaan kuitenkin sovittaa funktio, joka mallintaa säteilyn komponenttien osuudet piikistä, ja näin intensiivisemmän  $K_{\alpha 1}$  piikin tarkka  $2\theta$ -arvo saadaan selville. Kuvassa 17 näkyy raakadatapisteen muodostama piikki, sekä tähän sovitettavan, komponenttien osuudet huomioon ottavan funktion



Kuva 16: Esimerkki  $\theta - \phi$  -mittauksesta saatavista graafeista GCMO-näytteen  $x = 0,95$  tapauksessa piikkien (a) (204) ja (b) (224) päältä. Diffraktoituneen säteilyn intensiteetti on plotattuna  $2\theta$ :n ja  $\phi$ :n funktiona. Piikistä lähtee venymä kuvan ala-oikealle, jossa nähtäisi STO-substraatin vastaava piikki.

profili. Kuvassa 18 on esitys tehdystä sovituksesta esimerkkitapauksessa ( $x = 0,95$ ). Diffraktogrammanalyysistä saadaan  $K_{\alpha 1}$  huipulle tarkaksi arvoksi  $2\theta = 111,2202937^\circ$ , jonka avulla voidaan nyt ratkaista  $00l$ -suuntaisten hilatasojen välinen etäisyys yksinkertaisesti Braggin lain (10) avulla

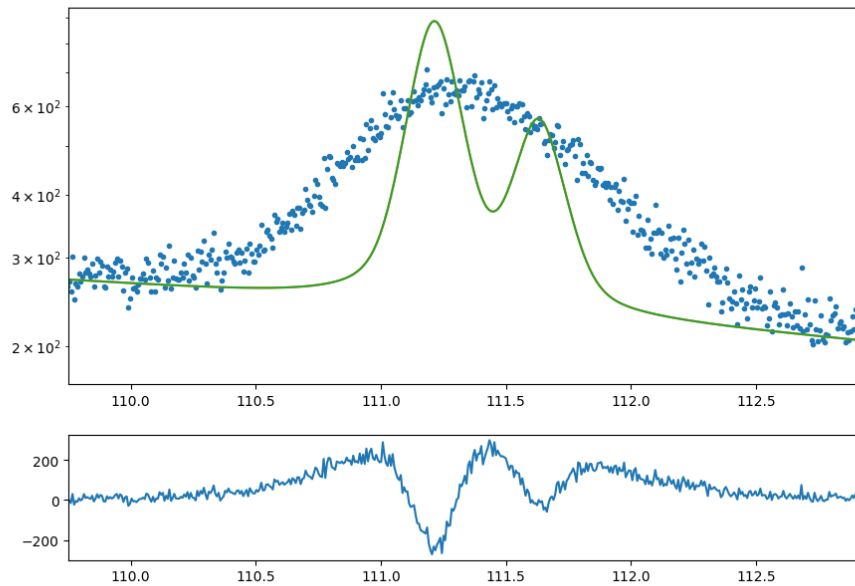
$$d_{00l} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} = \frac{1,5405980 \text{ \AA}}{2 \cdot \sin\left(\frac{111,2202937^\circ}{2}\right)} = 0,9335 \text{ \AA}.$$

Lisäksi GCMO:lla tiedetään olevan geometrialtaan ortorombinen yksikkökoppi [22, 54], jonka hilaparametrien, Millerin indeksien ja  $d_{hkl}$ -etäisyyksien välillä on relaatio

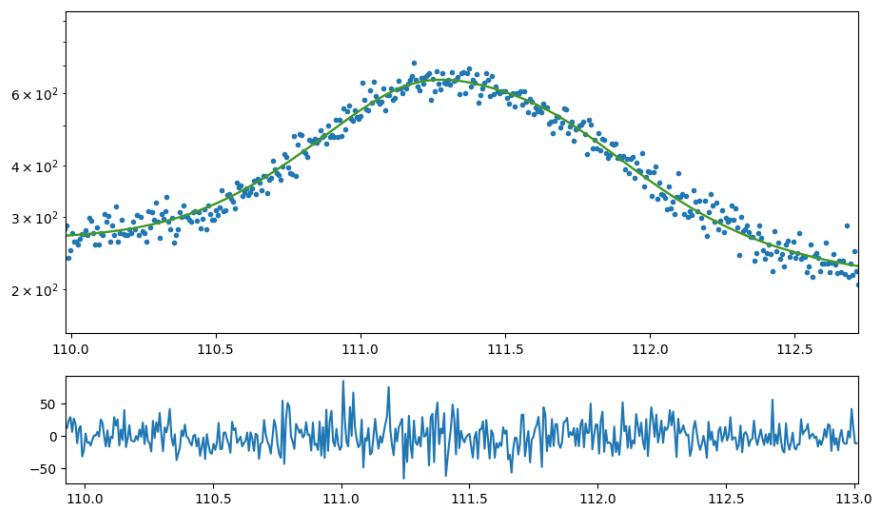
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (11)$$

Tästä voidaan nyt ratkaista ensimmäinen hilaparametri  $c$ , sillä diffraktiomittausten asennon perusteella  $h = 0$  ja  $k = 0$ , jolloin

$$c = d_{00l} \cdot l = 0,9334541 \text{ \AA} \cdot 8 = 7,4676 \text{ \AA}.$$



Kuva 17: Kuva sovitetettavan funktion profilista raakadataan.  $y$ -akselilla pulssien lukumäärä ja  $x$ -akselilla  $2\theta$  asteina. Siniset pisteet merkitsevät (008)-piikin mitattua dataa ja vihreä viiva dataan sovitetettavan  $K_\alpha$  piikin  $K_{\alpha 1}$  (vasemmanpuolinen) ja  $K_{\alpha 2}$  komponentteja. Alemmassa ikkunassa näkyy ns. sovituksen residuaali.



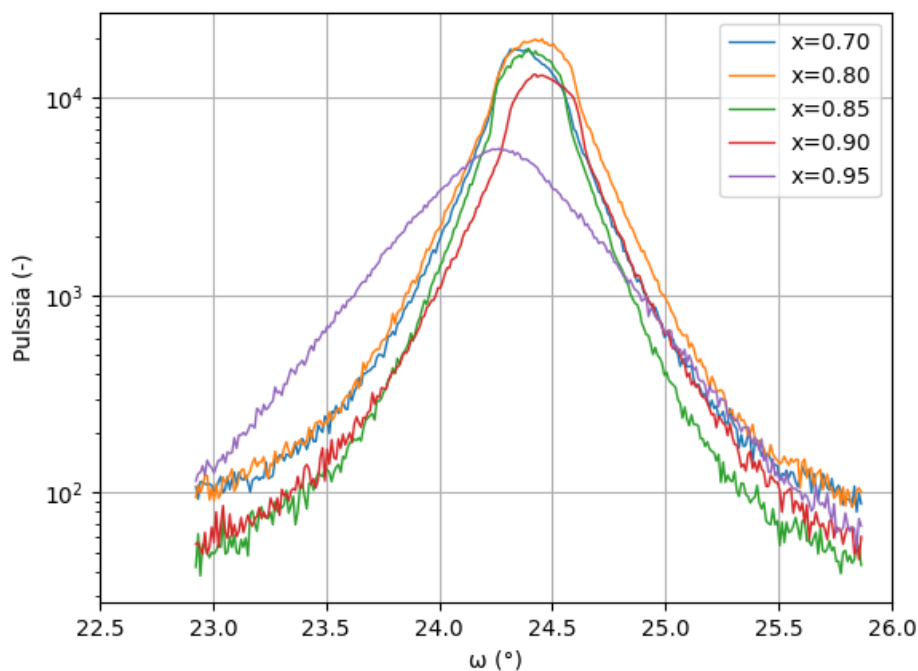
Kuva 18: Pulssiin tehty funktionsovitus, joka ottaa huomioon  $K_{\alpha 1}$  ja  $K_{\alpha 2}$  komponenttien suhteelliset osuudet.

Hilaparametrien  $a$  ja  $b$  ratkaisemiseksi hyödynnettiin  $2\theta - \phi$  -mittauksista saatuja tuloksia. Tekemällä kuvassa 16(a) näkyvään  $x = 0,95$  -näytteen (204) piikkiin kaksiulotteinen gaussinen sovitus, saatiin tarkka arvo piikin keskustan  $2\theta$ -arvolle.  $2\theta$ -arvon kanssa voitiin jälleen Braggin laista (10) ratkaista hilatasojen väliset etäisyydet  $d_{204}$  ja tästä edelleen hilaparametri  $a$ . Parametri  $b$  saatiin samoin, mutta tekemällä sovitus piikkiin (224) ja ratkaisemalla  $d_{224}$ . Koska  $a$  ja  $c$  nyt tiedetään, yhtälössä (11) ainoa tuntematon parametri,  $b$ , voitiin ratkaista.

Ratkaistujen GCMO-ohutkalvon hilaparametrien tiedetään poikkeavan venyttämättömän (relaksoituneen) GCMO:n hilaparametreista, sillä tämän kasvaessa STO-substraatin päälle, GCMO:n hilat vääristyvät rajapinnassa. GCMO:n pinnansuuntaisten hilaparametrien tiedetään pyrkivän suuntautumaan 45 asteen kulmaan STO:n pinnansuuntaisiin hilaparametreihin nähden [22]. STO:n pinnansuuntaiset hilaparametrit ovat lisäksi eripituiset kuin GCMO:n [22], ja tästä johtuen GCMO:n hilaparametrit kokevat makroskooppista venymää. Makroskooppinen venymä  $\epsilon$ , eli ohutkalvon hilaparametrien suhteelliset muutokset venyttämättömän materiaalin parametreihin nähden voidaan laskea esimerkiksi  $a$ -parametrille kaavalla

$$\epsilon = \frac{a - a_0}{a_0}, \quad (12)$$

jossa  $a$  on XRD-tuloksista saatu hilaparametri ja  $a_0$  on vastaava, venyttämättömän materiaalin hilaparametri. Venyttämättömän materiaalin referenssiparametrit saadaan Beiranvandin väitöskirjasta [22]. Arvot tapauksille  $x = 0,85$  ja  $x = 0,95$  piti interpoloida datasta, ja koska korkeilla kalsiumkonsentraation arvoilla parametrien arvot muuttuivat lineaarisesti, tämä voitiin tehdä kätevästi lineaarista interpolointia käyttäen.



Kuva 19:  $\omega$ -mittausten tulokset jokaiselle näytteelle plotattuna samaan kuvaajaan. Näytteen  $x = 0,95$  keinukäyrän voidaan havaita olevan muita hieman leveämpi, mikä viittaa suurempaan kideorientaation hajontaan. Käyrän FWHM-arvo jää kuitenkin alle yhden asteen, ja kaikkien näytteiden  $(00l)$  suuntaisten hilatasojen kallistuman voidaan todeta olevan vähäistä.

Viimeisenä röntgendatasta voitiin analysoida GCMO-piikin  $(004)$  päällä tehtyjen  $\omega$ -mittauksen tuloksia, jotka kertovat, kuinka kallistuneita substraatin pintaan nähdessä kohtisuorat GCMO:n hilaparametrit ovat. Kaikkien viiden näytteen keinukäyrät on plotattu kuvaajaan 19 ja käyrille on laskettu FWHM-arvot hyödyntäen lineaarista interpolaatiota. Kaikki lasketut arvot, kuten hilaparametrit, makroskooppisen venymän arvot, GCMO-yksikkökoppien tilavuudet ja piikkien puoliarvovevydet on esitetty kaikille näytteille taulukossa VI.

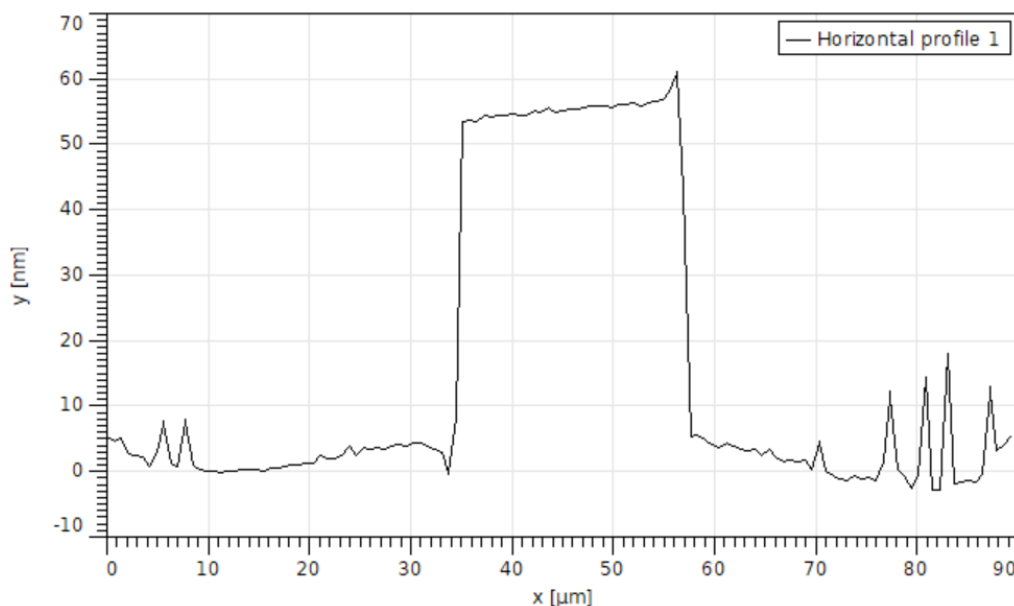
Taulukko VI: STO-substraatin päälle kasvatetun GCMO:n hilaparametrit, niiden suhteelliset venymät verrattuna relaksoituneen GCMO:n hilaparametreihin, yksikkökoppien tilavuudet,  $2\theta$ -piikkien puoliarvoveydet (008)-piikistä,  $\phi$ -piikkien puoliarvoveydet (224)-piikin  $2\theta - \phi$  -mittauksista ja  $\omega$ -käyrien puoliarvoveydet.

$x$	$a$	$b$	$c$	$\epsilon_a$	$\epsilon_b$	$\epsilon_c$	$V_{cell}$	$\Delta 2\theta$	$\Delta\phi$	$\Delta\omega$
	[Å]	[Å]	[Å]	[%]	[%]	[%]	[Å <sup>3</sup> ]	[°]	[°]	[°]
0,70	5,336	5,386	7,485	0,43	1,29	-0,16	215,115	0,44	0,98	0,34
0,80	5,303	5,340	7,478	0,12	0,07	-0,15	211,720	0,38	0,95	0,38
0,85	5,304	5,335	7,475	0,29	0,25	-0,07	211,511	0,29	0,83	0,33
0,90	5,281	5,315	7,464	-0,02	0,15	-0,11	209,499	0,30	0,82	0,34
0,95	5,271	5,313	7,468	-0,09	0,32	0,05	209,110	0,38	0,82	0,64

### 3.2.2 AFM-tulokset

Pinnankarkeudet mitattiin atomivoimamikroskoopilla ohutkalvojen keskivaiheilta tasisista kohdista, joissa ei havaittu PLD-kerrostuksen yhteydessä tyypillisesti muodostuvia ohutkalvopinnan virheitä, kuten mikropisaroita. Mittaukset suoritettiin  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  suuruisilta neliön muotoisilta alueilta, ja kerätty data käsiteltiin ja analysoitiin Gwyddion-ohjelmistolla (versio 2.70). Koska AFM-laite skannaa pinta-alan yli ”rivi kerrallaan”, yhden skannauksen tuottama profiili saattaa olla siirtynyt tai kallistunut verrattuna toisen skannauksen tuottamaan profiiliin. Tämän vuoksi datalle suoritettiin esikäsitely sovittamalla raakakuvaan kolmannen asteen polynomifunktio (taustan poisto). Esikäsitelyn jälkeen pinnoille voitiin määrittää neliöllinen keskiarvokarkeus (engl. root mean square, RMS)  $R_{\text{RMS}}$ . Tulokset on koottu taulukoon VII. Pinnankarkeudet ovat noin nanometrin luokkaa ja ne pysyvät samalla tasolla näytteestä riippumatta.  $R_{\text{RMS}}$ -arvoissa ei näytteen Ca-konsentraation funktiona havaita merkittävää trendiä.

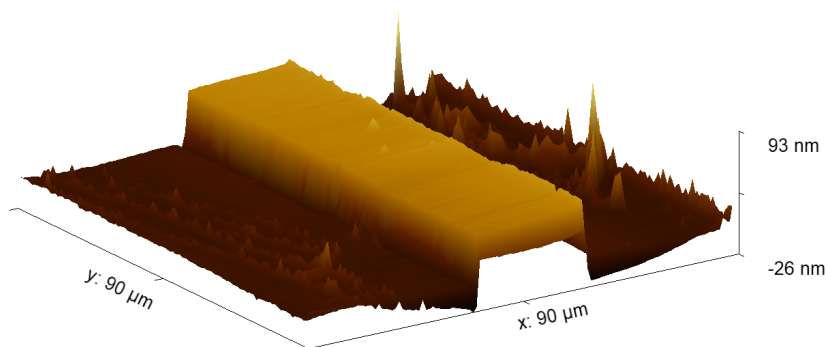
Ohutkalvojen paksuuksien määrittämiseksi kuvioiden korkeusprofiilit mitattiin



Kuva 20: Korkeusprofiili suorakaiteen muotoisen, näytteen  $x = 0,95$  keskellä sijaitsevan ja  $25 \mu\text{m}$  leveän GCMO-kuvion yli. Terävät piikit profiilin reunoilla ( $x$ -akselilla arvoilla  $34 \mu\text{m}$  ja  $57 \mu\text{m}$ ) ovat seurausta AFM-kärjen liikkeestä jyrkän reunan yli, ja eivät vastaa todellisia näytteen pinnanmuotoja.

jokaisella näytteellä kahden yhdenmukaisen  $25 \mu\text{m}$  leveän GCMO-suorakaiteen yli. Toinen näistä sijaitsi keskellä substraattia ja toinen lähempänä substraatin reunaa. Näin voitiin tarkastella etsauksen onnistumisen lisäksi myös GCMO-ohutkalvon tasaalaisuutta koko substraatin alalla. GCMO-suorakaiteen korkeusprofiili mitattiin AFM-laitteistolla kontaktitilassa skannaamalla näytteen pintaa suorakaiteen lyhyemmän sivun suuntaisesti. Mittaus tehtiin neliön muotoiselle  $90 \mu\text{m} \times 90 \mu\text{m}$  alueelle. Mittausdata kerättiin molempiin skannaussuuntiin kuvion profiilin yli ja mitattu data käsiteltiin jälleen Gwyddion-ohjelmistolla.

Käsittelyvaiheessa raakakuvassa havaittava GCMO-kuvio erotettiin maskilla, jotta taustan poisto voitiin tehdä vain ympäröivään pintaan. Tausta korjattiin sovittamalla siihen kolmannen asteen polynomifunktio, minkä jälkeen kuvion lopullista korkeusprofiilia voitiin analysoida käsitelystä kuvasta. Esimerkkinä kuvassa 20 on esitetty korkeusprofiili näytteen  $x = 0,95$  keskellä olevalle GCMO-kuviolle. Näytteen



Kuva 21: 3D-kuvan muodossa esitetty korkeusprofiilidata valmiille, tavoiteleveydeltään  $25\ \mu\text{m}$  GCMO-kuviolle ( $x = 0.95$ ).

korkeusprofiili säilyy yhdenmukaisena tarkastelukohdasta riippumatta. Koko kuvion profiili on esitelty 3D-kuvassa 21.

Kaikkien mitattujen kuvioiden tavoiteleveys oli  $25\ \mu\text{m}$ , ja mitatut todelliset leveydet vaihtelivat  $22,6 - 27,0\ \mu\text{m}$  välillä. Tämän perusteella voidaan todeta näytteiden kuvioinnin onnistuneen hyvin. Mitattujen korkeusprofiilien avulla kuviolle määritettiin keskimääräiset paksuudet, jotka on esitetty taulukossa VII. Kaikki GCMO-ohutkalvot ovat paksuudeltaan noin  $60\ \text{nm}$ , ja arvojen yhdenmukaisuudesta voidaan päätellä, että aikaisemmassa taulukossa I esitetty PLD-pulssimäärällä kompensointi on onnistunut. Menetelmällä on saatu pidettyä eri Ca-pitoisuuksien ohutkalvot paksuudeltaan tasalaatuisina. Poikkeama aikaisemmassa tutkimuksessa [22] valmistettuihin  $80\ \text{nm}$  paksuisiin GCMO-kalvoihin voi osaltaan selittyä aikaisemmin käytetyllä suuremmalla laserpulssien energiatihedellä ( $2\ \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$  vs.  $1,5\ \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ ). Näytteelle  $x = 0,90$  substraatin keskellä olevan kuvion paksuuden havaittiin olevan keskimäärin  $8\ \text{nm}$  suurempi kuin substraatin reunalla olevalle kuviolle. Tämä voi olla

Taulukko VII: GCMO-ohutkalvopintojen neliölliset keskikarkeudet  $R_{\text{RMS}}$  ja GCMO-kuvioille mitatuista korkeusprofileista määritetyt keskimääräiset kalvonpaksuudet  $t$  kaikkien Ca-konsentraatioiden  $x$  näytteille. Toinen mitattu GCMO-kuvio sijaitsi keskellä substraattia ja toinen lähempänä substraatin reunaa.

$x$ [-]	$t_{\text{keskellä}}$ [nm]	$t_{\text{reunalla}}$ [nm]	$R_{\text{RMS}}$ [nm]
0,70	61	54	1,654
0,80	58	60	0,885
0,85	65	61	1,128
0,90	61	53	0,983
0,95	57	54	1,541

seurausta PLD:llä valmistetun ohutkalvon ohenemisesta substraatin reunaa kohden, mutta efekti ei tapahdu systemaattisesti jokaisessa näytteessä. Lisäksi näytteiden paksuuden määrittäminen korkeusprofilista sisältää virhemarginaalin.

### 3.3 Memristiiviset ominaisuudet

#### 3.3.1 GCMO-bulkin resistiivisyys

Ennen RS-ominaisuuksien tutkimista mitattiin jokaisen näytteen suurimmille GCMO-ohutkalvokuvioille resistanssit, joita hyödyntämällä voitiin määrittää GCMO:n resistiivisyys eri Ca-konsentraatioilla. Tuloksia voidaan sitten verrata aikaisempiin tutkimuksiin vertailukelpoisuuden varmistamiseksi. Suurimman GCMO-suorakaiteen leveys oli 300  $\mu\text{m}$  ja pituus 650  $\mu\text{m}$ . Bulkkiresistanssit mitattiin GCMO-suorakaiteen yli Au-kontaktista Au-kontaktiin. Au-kontaktien välinen etäisyys oli 400  $\mu\text{m}$ . Resistanssin mittauksessa ohutkalvokuvion läpi kulkevaa virtaa mitattiin jännitteellä 0,4 V, joka vastaa vielä GCMO:n yli mitatun  $I(V)$ -käyrän Ohmista aluetta. Korkeammilla jännitteillä GCMO:n  $I(V)$ -käyrä käyttäytyy epälineaarisesti. Bulkkiresistanssille mitattiin 20 arvoa ja näistä laskettiin keskiarvot. Kun oletetaan, että

Taulukko VIII: GCMO-ohutkalvokuvioiden ( $A = 300 \mu\text{m} \times 650 \mu\text{m}$ ) yli mitatut bulkkiresistanssit  $0,4 \text{ V}$  jännitteellä, sekä bulkkiresistanssiarvojen avulla lasketut resistiivisyysarvot, kun kultakontaktien välinen etäisyys on  $L = 400 \mu\text{m}$ .

$x$ [-]	$R_{\text{bulkki}} [\Omega]$	$\rho [\Omega \text{ cm}]$
0,70	3552	$1,53 \cdot 10^{-2}$
0,80	2563	$1,13 \cdot 10^{-2}$
0,85	1291	$6,10 \cdot 10^{-3}$
0,90	1090	$4,66 \cdot 10^{-3}$
0,95	3067	$1,28 \cdot 10^{-2}$

virta kulkee tasaisesti koko GCMO-kuvion poikkipinta-alan läpi, resistanssiarvojen avulla voitiin laskea resistiivisyydet eri näytteille kaavalla

$$\rho = R_{\text{bulkki}} \frac{w \cdot t}{L}, \quad (13)$$

jossa  $R_{\text{bulkki}}$  on mitattu bulkkiresistanssi,  $w$  on GCMO-suorakaiteen leveys,  $t$  on ohutkalvon paksuus ja  $L$  on kultakontaktien välinen etäisyys. Ohutkalvon paksuuden arvoina on käytetty taulukossa VII määriteltyjen keski- ja reunapaksuusarvojen keskiarvoja  $t = \frac{(t_{\text{keskellä}} + t_{\text{reunalla}})}{2}$ . Mitatut bulkkiresistanssit ja lasketut resistiivisyydet kaikille kalsiumkonsentraatioille on esitetty taulukossa VIII.

Taulukon VIII trendi vastaa pitkälti Lähteenlahden *et al.* [33] määrittämiä tuloksia GCMO-ohutkalvon Au-elektrodien välisille resistansseille eri  $x$ -arvoilla. Tutkimuksessa matalin bulkkiresistanssi määritettiin Ca-konsentraatiolle  $x = 0,85$ , näytteen  $x = 0,90$  resistanssin ollessa hieman suurempi. Taulukossa VIII näiden resistanssit ovat toisin päin näytteen  $x = 0,90$  resistanssin ollessa matalampi. GCMO:n resistiivisyydelle laskettujen arvojen voidaan kuitenkin todeta mukailevan hyvin toisessa tutkimuksessa [24] mitattuja arvoja.

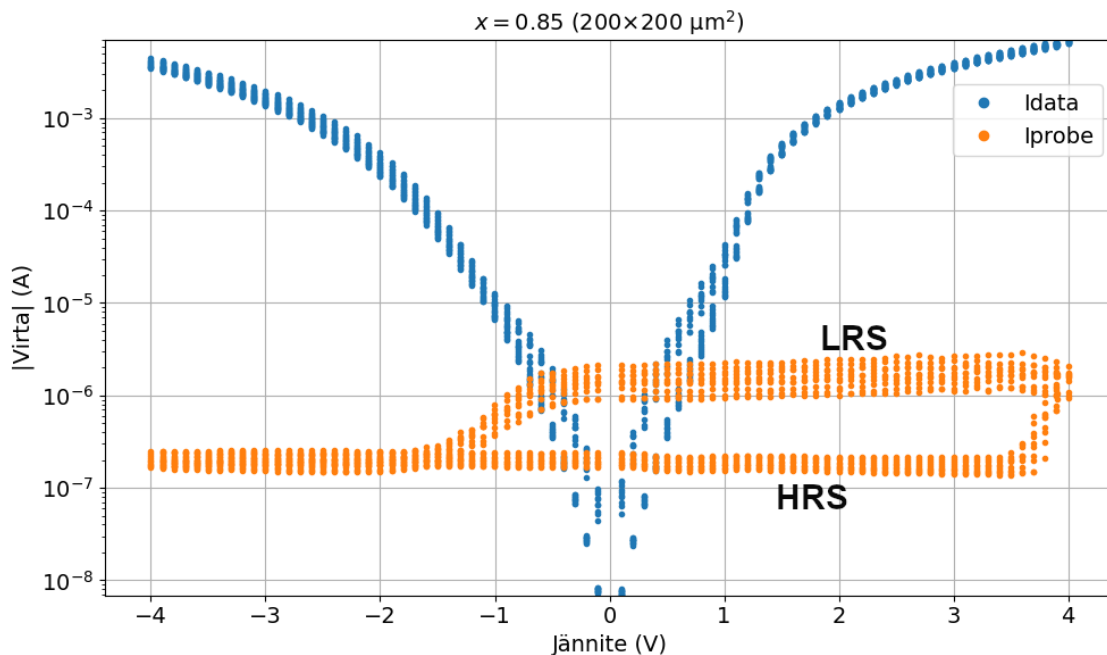
### 3.3.2 Symmetriset $I(V)$ -mittaukset

Ensimmäisissä memristorin Au- ja Al-kontaktien yli tehtävissä  $I(V)$ -mittauksissa pyyhkäisyjännitealue valittiin  $-1\text{ V}$ :stä  $1\text{ V}$ :iin. Tämän alueen yli tehtiin kymmenen porrasmaista jännitepyyhkäisyä  $0,1\text{ V}$  askelin. Jännitealuetta kasvatettiin  $0,5\text{ V}$ :llä negatiiviseen ja positiiviseen päin seuraavan pyyhkäisyalueen ollessa  $-1,5\text{ V}$ :stä  $1,5\text{ V}$ :iin. Suurin symmetrisistä pyyhkäisyistä tehtiin  $-4\text{ V}$ :stä  $4\text{ V}$ :iin. Useassa laitteessa resistiivistä kytkentää voitiin havaita näillä jännitteillä  $I(V)$ -käyrän hystereesin muodossa. Joissakin memristorilaitteissa resistiivistä kytkentää ei vielä tässä vaiheessa havaittu, vaan ensimmäiset RS-havainnot tehtiin epäsymmetrisissä mittauksissa.

Kuvassa 22 on esimerkki  $200 \times 200\text{ }\mu\text{m}^2$  kokoiselle memristorilaitteelle (näyte  $x = 0,85$ ) mitatuista  $I(V)$ -käyristä raakadatapisteden muodossa 10 pyyhkäisyn yli, kun  $V_{\text{set}} = 4\text{ V}$  ja  $V_{\text{reset}} = -4\text{ V}$ .  $I(V)$ -käyrässä ilmenee hystereesiä, ja  $V_{\text{read}}$ -pulssein yhteydessä mitattua dataa edustavassa Iprobe-käyrässä nähdään selvästi, kuinka laitteella on kaksi vakaata resistanssitilaa. HRS-tilan ja LRS-tilan välinen suhteellinen ero ei ole kovinkaan suuri, mutta tähän on mahdollista vaikuttaa esimerkiksi mitattua jännitealuetta muuttamalla.

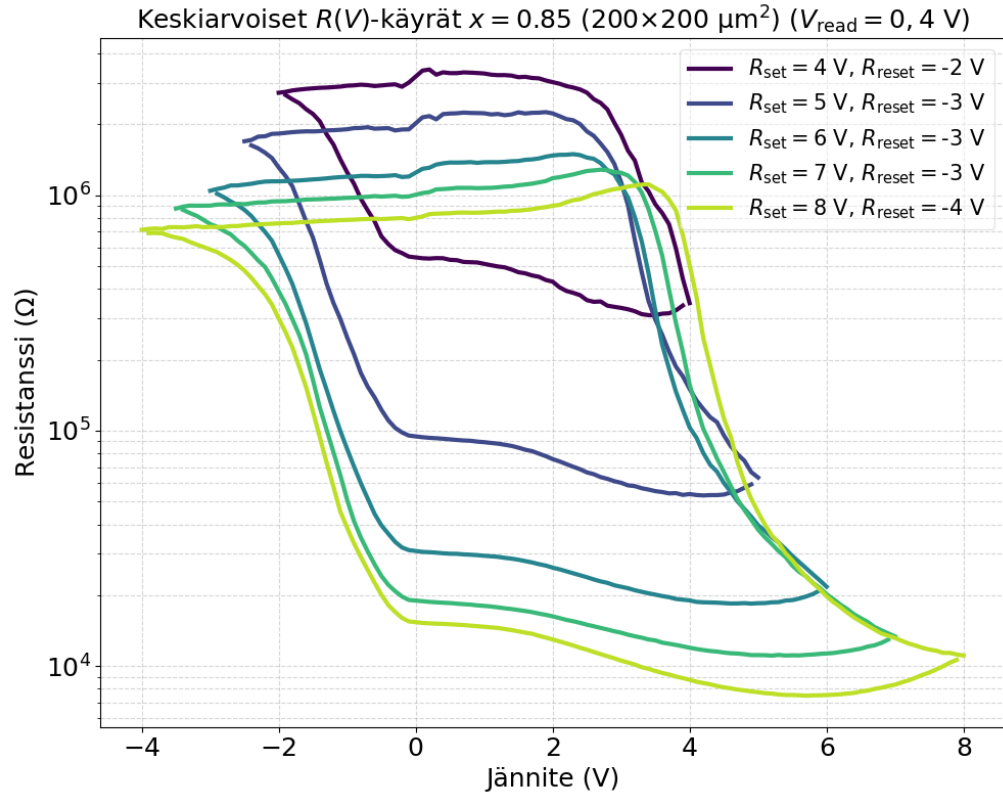
### 3.3.3 $I(V)$ -epäsymmetrisuus ja jännitealueen suuruus

Epäsymmetriset mittaukset aloitettiin pyyhkäisymittauksilla jännitealueella  $V_{\text{set}} = 4\text{ V}$  ja  $V_{\text{reset}} = -2\text{ V}$ . Mittauksissa käytettyä jännitealuetta laajennettiin askeleittain siten, että maksimijännitettä kasvatettiin  $1\text{ V}$  ja minimijännitettä pienennettiin  $0,5\text{ V}$  kerrallaan, päättyen arvoihin  $V_{\text{set}} = 8\text{ V}$  ja  $V_{\text{reset}} = -4\text{ V}$ . Jokaisella jännitealueella suoritettiin kymmenen peräkkäistä jännitepyyhkäisyä. Kuten symmetrisen jännitealueen mittauksissa, tarkoituksena oli tallentaa 10 kpl HRS-tilaa vastaavaa datapistettä ja 10 kpl LRS-tilaa vastaavaa datapistettä jokaisen,  $0,1\text{ V}$  välein muuttuvan jänniteaskeleen kohdalla.



Kuva 22: Memristorilaitteelle ( $x = 0,85$ ,  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ ) mitatut  $I(V)$ -käyrät kymmenen jännitepyyhkäisyn yli, kun  $V_{\text{set}} = 4 \text{ V}$  ja  $V_{\text{reset}} = -4 \text{ V}$ . Idata-käyrä vastaa ohjelmointijännitteen yhteydessä mitattua virtaa ja Iprobe-käyrä vastaa lukujännitteen  $V_{\text{read}} = 0,4 \text{ V}$  yhteydessä mitattua virtaa. Vaikka molemmissa resistanssitiloissa (HRS ja LRS) havaitaan hieman variaatiota kymmenen mittauksen välillä, voidaan todeta memristorin tilojen olevan vakaat ja toisistaan selvästi poikkeavat. Plottauksessa käytetään negatiivisen jännitteen puolella virran itseisarvoja, jotta  $y$ -akseli voidaan pitää logaritmisena.

Kuvassa 23 on esitetty miten memristorilaitteen ( $x = 0,85$ ,  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ ) keskiarvoinen  $R(V)$ -käyrä muuttuu jännitealueen muuttuessa. Kuvaaajan resistanssiarvot eivät vastaa suoraan ohjelmointijännitteen yhteydessä mitattua resistanssia, vaan jälleen ohjelmointipulssin jälkeen ajatun lukupulssin ( $V_{\text{read}} = 0,4 \text{ V}$ ) yhteydessä mitattua probe-dataa. Näin saadaan selville memristorilaitteen todellinen, ohjelmointipulssin jälkeinen laitteelle jäävä resistanssitila vakiolukujännitteellä. Kuvaaajan keskiarvoiset  $R(V)$ -käyrät on tehty laskemalla jokaisen jänniteaskeleen kohdalla tallennetuista HRS-resistanssiarvoista sekä LRS-resistanssiarvoista keskiarvot ja



Kuva 23: Keskiarvoiset  $R(V)$ -käyrät memristorilaitteelle ( $x = 0,85$ ,  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ ), kun jännitealuetta kasvatetaan. Käyrät on piirretty probe-datalle, eli varsinaisen ohjelmointijännitepulsin jälkeen ajettua lukupulssia vastaaville resistansseille koko jännitealueen yli. Käytetty lukupulssijännite  $V_{\text{read}} = 0,4 \text{ V}$ .

plottaamalla ne kuvaajaan. Resistanssien aritmeettisia keskiarvoja on voitu käyttää, sillä laitteen jännitepyyhkäisymittauksissa ei havaittu suurta hajontaa pyyhkäisyjen välillä.

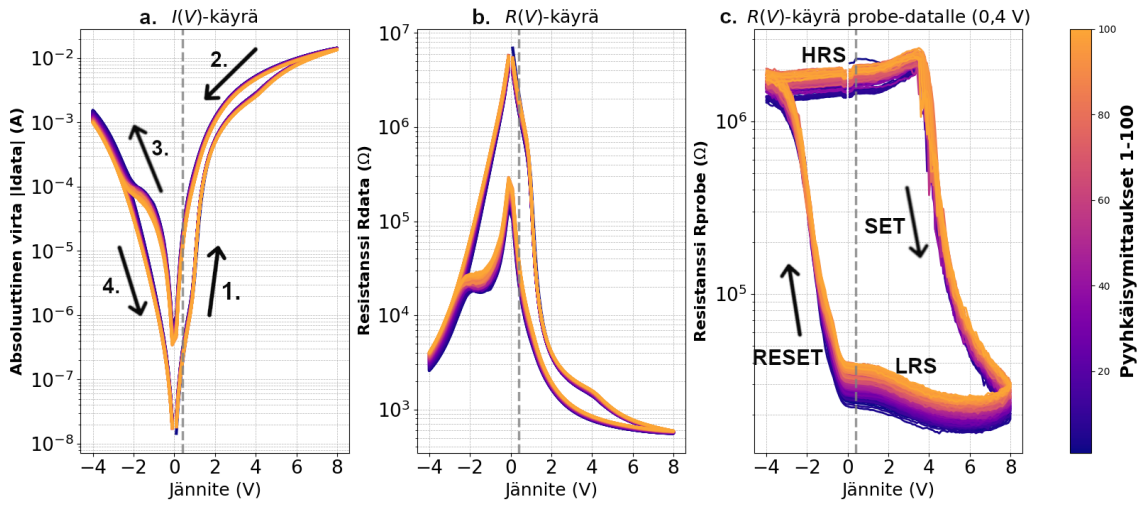
Kun kuvassa 23 esitettyä dataa tarkastellaan esimerkiksi  $x$ -akselin kohdassa  $1 \text{ V}$ , voidaan nähdä, kuinka HRS-tilan resistanssi laskee hieman ( $2 \cdot 10^6 \rightarrow 0,9 \cdot 10^6 \Omega$ ) suuremmilla jännitealueilla, mutta merkittävämpänä voidaan pitää LRS-tilan resistanssin paljon dramaattisempaa laskua ( $5 \cdot 10^5 \rightarrow 0,2 \cdot 10^5 \Omega$ ), jonka seurauksena HRS/LRS-suhde kasvaa. Kun  $V_{\text{set}} = 4 \text{ V}$  ja  $V_{\text{reset}} = -2 \text{ V}$ ,  $\text{HRS/LRS} \approx 4$ . Kun taas  $V_{\text{set}} = 8 \text{ V}$  ja  $V_{\text{reset}} = -4 \text{ V}$ , vastaavassa  $x$ -akselin kohdassa  $\text{HRS/LRS} \approx 45$ . Tä-

mä selittyy osakseen sillä, että suurempi positiivinen  $V_{\text{set}}$ -jännite ajaa happi-ioneja tehokkaammin pois Al/GCMO-rajapinnalta syvemmälle GCMO-hilaan ja ohentaa efektiivisesti rajapinnan oksidikerrosta. Suuremman sähkökentän aiheuttama voimakas ionien liike voi aiheuttaa rajapinnassa myös pysyvämpiä rakenteellisia muutoksia, jotka saattavat johtaa HRS-tilan resistanssin laskuun. Kuvan  $R(V)$ -käyristä voidaan myös havaita, kuinka Al/GCMO-memristoreilla resistanssitilan muutokset tapahtuvat vähitellen (analogisesti).

Seuraavat Keithley-laitteistolla tehtävät mittaukset keskittyivät 100 jännitepyyhkäisyn mittaamiseen jännitevälillä  $V_{\text{set}} = 8 \text{ V}$  ja  $V_{\text{reset}} = -4 \text{ V}$ , jotta voitiin tarkastella mitä resistanssitiloille tapahtuu useamman pyyhkäisysyklin yli. Kuvassa 24 on esitetty memristorilaitteelle ( $x = 0,90$ ,  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ) 100 pyyhkäisyn yli mitattu raakadata koko jännitealueen yli  $I(V)$ -käyrän,  $R(V)$ -käyrän sekä probe-datan  $R(V)$ -käyrän ( $V_{\text{read}} = 0,4 \text{ V}$ ) muodossa.

Kuten teoriaosiossa 2.5 mainittiin, koko Keithley-laitteistolla suoritettava mittaussekvenssi pyrittiin suorittamaan kolmelle nimellisesti identtiselle memristorille jokaisella Ca-konsentraatiolla. Työssä käytettiin viittä eri Ca-konsentraatiota ja viittä eri laitekokoja, jolloin kolmen rinnakkaismittauksen myötä mittaussekvenssejä kertyi yhteensä 75 kappaletta. Joissakin tapauksissa mitattujen laitteiden määrä rajattiin kahteen, mikäli laitteiden väliset  $R(V)$ -ominaisuudet (HRS/LRS-suhde, resistanssitilojen taso ja stabiilius) olivat hyvin yhdenmukaisia.

Jotta kerätyn datan perusteella voidaan tehdä selkeitä päätelmiä esimerkiksi Ca-konsentraation vaikutuksiin ja kokoskaalautuvuuteen liittyen, tarkempaan analyysiin valittiin kutakin Ca-konsentraatiota ja laitekokoja edustava yksilö aiemmin esitetyjen kriteerien mukaisesti. Rajaus oli välttämätön myös jatkomittausten suorittamisen kannalta, sillä ArC ONE -laitteistolla suoritettavat ajallisesti pitkät pysyvyys- ja kestävyysmittaukset olisi ollut mahdotonta toteuttaa kaikille 75 näytteelle koh- tuullisessa aikataulussa. Valitsemalla jokaisesta kokoluokasta ja konsentraatiosta yk-



Kuva 24: Esimerkkinä memristorilaitteelle ( $x = 0,90$ ,  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ) mitatut  $I(V)$ - (a) ja  $R(V)$ -käyrät (b)&(c) jännitealueella  $V_{\text{set}} = 8 \text{ V}$  ja  $V_{\text{reset}} = -4 \text{ V}$  sadan pyyhkäisymittauksen yli. Harmaa katkoviiva merkkää tässä työssä myöhemmin tarkasteltavaa datan leikkauskohtaa ( $0,4 \text{ V}$ ). Kuvassa (a) 1. Jännitettä kasvatetaan ja laite kytkeytyy LRS-tilaan. 2. Jännite lasketaan kohti nollaa. Laitteen läpi kulkee koko matkalla suurempi virta, kuin jännitettä nostaessa. 3. Jännite lasketaan kohti suurimpaa negatiivista arvoa. Laite kytkeytyy HRS-tilaan. Mitattu virta on negatiivinen, mutta tässä se on esitetty itseisarvoina, jotta  $y$ -akseli voidaan pitää logaritmisena. 4. Jännite lasketaan kohti nollaa. Virta pysyy koko matkalla matalampana kuin vaiheessa 3.

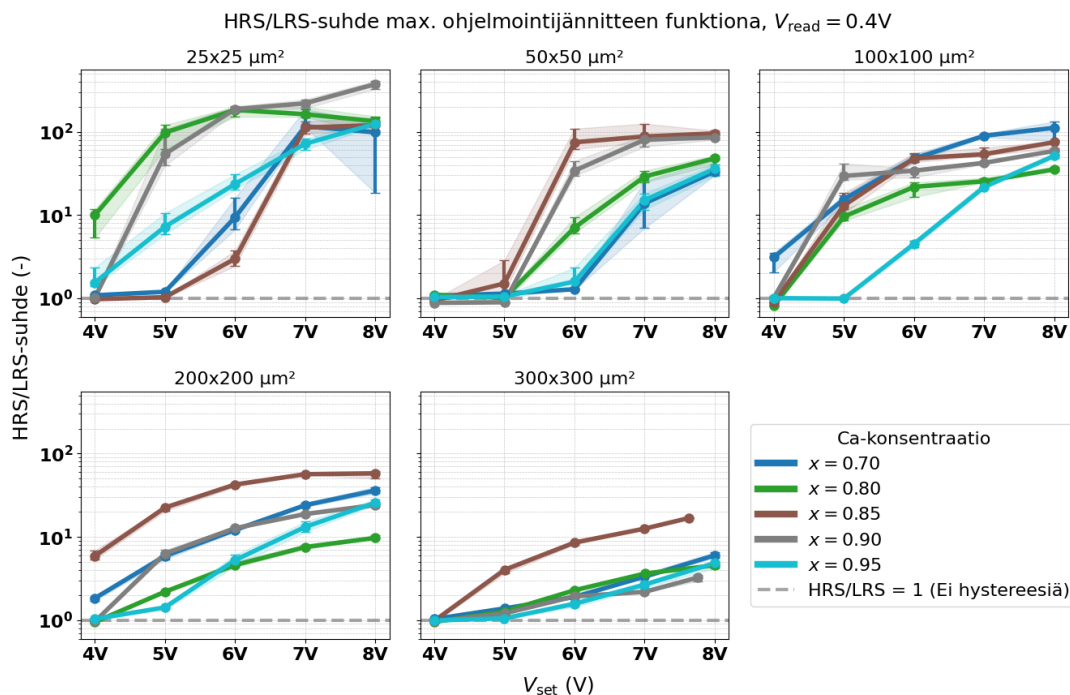
si edustava laite, jatkomittauksen määrä saatiin rajattua 25 näytteeseen.

Kaikkien edustavien laitteiden Keithley-laitteistolla mitattu raakadata (100 jännitepyyhkäisyn yli) on esitetty  $R(V)$ -käyrien muodossa liitteessä A. Lukuunottamatta viimeistä laitteiden välistä variaatiota käsittelevää kappaletta 3.3.7, seuraavissa aliluvuissa keskitytään vain edustaviksi valittujen laitteiden keskeisten ominaisuuksien ja niissä havaittavien trendien analysointiin.

### 3.3.4 Ca-konsentraation vaikutukset ja pinta-alaskaalautuvuus

Tarkoituksena oli seuraavaksi selvittää, miten Ca-konsentraatio ja laitteen aktiivinen pinta-ala vaikuttaa erikokoisten memristorilaitteiden RS-ominaisuuksien aktivoitumiseen, ja miten HRS/LRS-suhde kehittyy maksimiohjelmointijännitteen ( $V_{\max}$  eli  $V_{\text{set}}$ ) kasvaessa. Yksi tapa tarkastella laitteissa tapahtuvaa resistiivistä kytkentää Keithleyllä mitatun datan perusteella on arvioida HRS/LRS-suhdetta ja sen hajontaa jossakin valitussa  $R(V)$ - (tai  $I(V)$ ) datan leikkauskohdassa (engl. sliced data analysis). Tässä työssä datan leikkauskohdaksi valittiin 0,4 V, mikä on merkitty kuvan 24 graafeissa harmaalla pystyviivalla. Leikkauskohtaa ei tule sekoittaa samasta lukuarvosta huolimatta lukujännitteeseen  $V_{\text{read}}$ . Datan leikkauskohtaa voidaan ajatella niin, että pyyhkäisymittauksen kumulatiiviset jännitepulssit ovat kytkeneet laitteen ensin LRS-tilaan, jonka jälkeen jännitettä lasketaan takaisin kohti nollaa. Laskevan jännitteen ollessa leikkauskohdassa 0,4 V, LRS-resistanssi määritetään kyseisestä datapisteestä ja taltioidaan. Samoin kun laite kytketään negatiivisella jännitteellä HRS-tilaan ja jännitettä nostetaan jälleen nollan yli seuraavaa pyyhkäisyä ja uutta SET-operaation tekemistä varten, nousevan jännitteen ylittäessä 0,4 V kohdan, vastaava HRS-resistanssi kirjataan ylös.

RS-ominaisuuksien aktivoitumisen ja Ca-konsentraation vaikutusten analyysissä tarkasteltiin kymmenen peräkkäisen, kasvavalle jännitealueelle suoritettujen jännitepyyhkäisymittauksen dataa leikkauskohdassa 0,4 V. Leikkauskohdassa tallennetuille resistanssiarvoille laskettiin HRS/LRS-suhteet, minkä jälkeen näiden arvojen mediaanit ja hajonta voitiin esittää  $V_{\text{set}}$ -arvon funktiona kuvassa 25. Mediaaniarvojen käyttö HRS/LRS-arvoille voi antaa luotettavamman kuvan memristorien käyttäytymisestä verrattuna aritmeettisten keskiarvojen käyttöön, sillä joidenkin laitteiden pyyhkäisymittauksissa havaitaan poikkeama-arvoja ja pyyhkäisyjen välistä hajontaa. Havainnollistavuuden vuoksi mediaanipisteet on yhdistetty trendiviivalla. Viivaa ympäröivä varjostettu alue sekä virhepalkit esittävät 25. ja 75. prosenttipistei-



Kuva 25: HRS/LRS-suhteiden mediaanit kymmenen jännitepyyhkäisymittauksen yli laskettuna mitatulle  $R(V)$ -datalle leikkauskohdassa  $0,4\text{V}$ . HRS/LRS-suhteet on esitetty maksimiohjelmointijännitteen ( $V_{\text{set}}$ ) funktiona, kun jännitealuetta kasvatetaan jännitteistä  $V_{\text{set}} = 4\text{V}$  ja  $V_{\text{reset}} = -2\text{V}$  jännitteisiin  $V_{\text{set}} = 8\text{V}$  ja  $V_{\text{reset}} = -4\text{V}$ . Kuvaajat on esitetty jokaiselle laitekoolle ( $25 \times 25\ \mu\text{m}^2 - 300 \times 300\ \mu\text{m}^2$ ), ja kuvaajien sisällä on datapisteet trendiviivoineen jokaiselle tarkastellulle kalsiumkonsentraatiolle ( $x = 0,70 - 0,95$ ). Virherajapalkit ja varjostettu alue trendiviivan ympärillä kertovat pyyhkäisyjen välisen hajonnan (25. ja 75. prosenttipisteiden välisen) kvartiilivälin muodossa.

den välistä kvartiiliväliä, eli laitteiden tilojen tilastollista hajontaa jännitepyyhkäisujen välillä.  $300 \times 300\ \mu\text{m}^2$  laitteen kuvaajasta nähdään, että joillekin memristorilaitteille viimeiset mittapisteet eivät yllä ohjelmoidulle  $8\text{V}$ :n maksimijännitteelle asti. Tämä johtuu suurimman laitekoon matalasta resistanssista. Laitteen kytkeytyessä LRS-tilaan virta nousi korkeilla jännitteillä niin suureksi, että Keithley-mittauslaitteistolle asetettu suojavirtaraja (CC) saavutettiin ja mittaus keskeytyi.

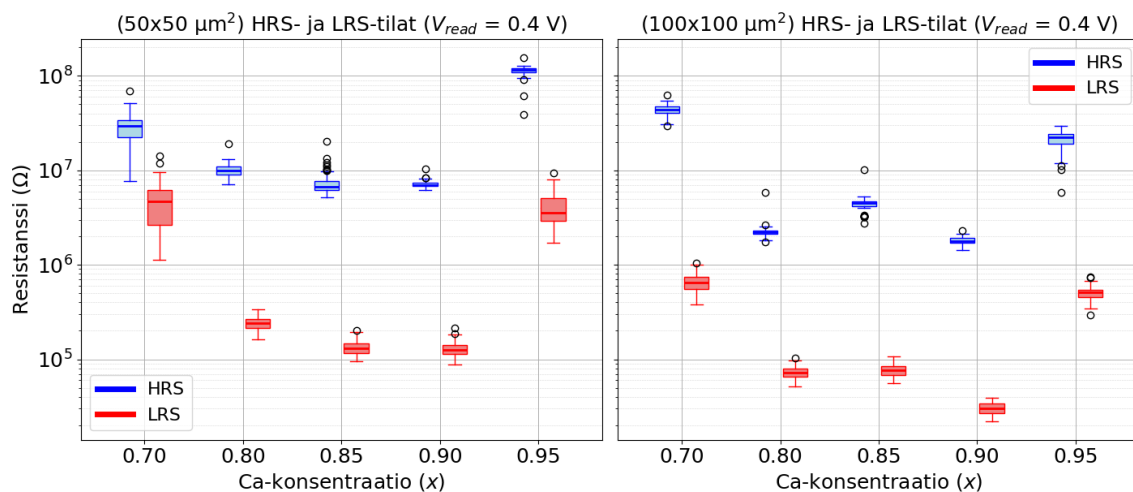
Kuvaajista havaitaan, että laitteen aktiivinen pinta-ala vaikuttaa merkittävästi HRS/LRS-suhteen kehittymiseen ohjelmointijännitteiden kasvaessa. Yleisenä trendinä nähdään, että pinta-alan kasvaessa HRS/LRS-suhde datan leikkauskohdassa kasvaa hitaammin ohjelmointijännitteen funktiona. Tämä voi viitata siihen, että suuremmissa rakenteissa resistanssitilan muutos vaatii joko korkeampia jännitteitä tai pidempiä pulsseja saavuttaakseen saman suhteellisen muutoksen kuin pienemmissä laitteissa. Laitekoosta ja  $x$ -arvoista huolimatta suurimmat HRS/LRS-suhteet ovat muuten  $10^2$ -suuruusluokassa, paitsi suurimmalle laitekoolle, jossa suurin arvo näytteelle  $x = 0,85$  jää  $\text{HRS/LRS} \approx 20$  paikkeille. Varsinkin pienissä laitteissa havaitaan selkeää HRS/LRS-suhteen saturaatiota, jossa käyrät nousevat nopeasti, mutta kasvunopeus selkeästi hidastuu tai pysähtyy suuremmilla jännitealueilla. Eri-tyisesti pienimmissä laitteissa  $25 \times 25 \mu\text{m}^2$  havaitaan huomattavaa hajontaa HRS- ja LRS-resistansseissa. Kyseessä ei ole pelkästään laitteen tilojen stokastisuus, vaan mittaustarkkuuden heikkeneminen pienillä virroilla ja suurilla resistansseilla. Mittaustarkkuuden heikkeneminen aiheuttaa sen, että osa HRS-resistanssituloksista tallennetaan liian korkeina ja siten virheellisinä poikkeama-arvoina. Tämä puolestaan kasvattaa esitettyjen tulosten virherajoja.

Näytteen  $x = 0,80$  tapauksessa HRS/LRS-suhteen huippuarvo saavutetaan pienimmällä laitekoolle ja matalammilla ohjelmointijännitteillä ( $V_{\text{set}} = 6 \text{ V}$  ja  $V_{\text{reset}} = -3 \text{ V}$ ). Havainto on merkityksellinen, sillä pienemmillä jännitteillä ohjattavat memristorit ovat energiatehokkaampia ja todellisissa käyttökohteissa tavoiteltavia. Samalla tulevaisuudessa memristorien laitekoon on tarkoitus kutistua nanometrieni luokkaan. Tämä tarkoittaa, että jos optimaaliset operointijännitteet madaltuvat samanaikaisesti komponenttien koon pienentyessä, GCMO:n potentiaali tulevaisuuden memristorimateriaalina kasvaa entisestään. Koska tällainen efekti havaitaan vain tietyllä Ca-konsentraation arvolla,  $x$ -arvon tarkka optimointi saattaa olla hyvinkin kriittinen tekijä memristorilaitteiden suorituskyvyn maksimoinnin kannalta.

Tarkasteltaessa suurimpia ohjelmointijännitteitä havaitaan, että näyte  $x = 0,90$  tarjoaa kaikista  $x$ -arvoista parhaan suorituskyvyn HRS/LRS-suhteen osalta, mutta erikoisesti vain pienillä laitekoilla. Sen toiminta heikkenee merkittävästi verrattuna muihin konsentraatioihin laitteen pinta-alan kasvaessa. Kuten näytteelle  $x = 0,80$ , myös näytteelle  $x = 0,85$  havaittu HRS/LRS-suhteen saturaatio saavutetaan alemmilla ohjelmointijännitteillä ( $V_{\text{set}} = 6 \text{ V}$  ja  $V_{\text{reset}} = -3 \text{ V}$ ), mutta tällä kertaa  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  laitteella. Pienimmän laitteen tapauksessa huippuarvo saavutetaan vasta suuremmilla jännitteillä. Kokonaisuutta tarkasteltaessa näyte  $x = 0,85$  osoittautuu tasapainoisimmaksi, sillä se säilyttää korkean suorituskyvyn koko tutkitulla laitekokovälillä.

Al/GCMO-memristorien RS-ominaisuuksia tarkastellaan substituutioalueen ( $0,70 \leq x \leq 0,95$ ) yli vielä laatikkokaavioiden muodossa, sillä pelkkä HRS/LRS-suhde ei riitä memristoreiden suorituskyvyn mittariksi, ja useissa tapauksissa itse resistanssitilojen suuruusluokat ja niiden stabiilius ovat merkityksellisimpiä. Kuvassa 26 on esitetty laitekojoja  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  ja  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  edustavien laitteiden HRS- ja LRS-resistanssitilat hajontoineen koko tarkastellun Ca-konsentraatioalueen ( $0,70 \leq x \leq 0,95$ ) yli. Lisäksi kuvasta 25 poiketen, kuvaan 26 visualisoitu data on peräisin 100 peräkkäisestä pyyhkäisymittauksesta suurimmalla jännitealueella 10 pyyhkäisyn sijaan. Täten kuvasta 26 saadaan tarkempi näkymä RS:n toistettavuudesta ja resistanssitilojen stabiiliudesta. Esitetyt laitekoot valittiin sen perusteella, että graafit haluttiin esittää mahdollisimman pienille laitekoille.  $25 \times 25 \mu\text{m}^2$  kokoisten laitteiden resistanssitiloissa havaittiin kuitenkin paljon hajontaa aikaisemmin mainittujen syiden vuoksi, minkä vuoksi analyysiin valittiin kaksi seuraavaksi pienintä laitekokoa.

Laatikkokaavioiden tulosten perusteella memristorikäyttötarkoitukseen optimaalinen Ca-substituutioalue asettuu välille  $0,80 \leq x \leq 0,90$ . Tällä välillä HRS/LRS-suhteet ovat käyttökelpoiset ja laatikkokaavioista voidaan havaita, että molemmat



Kuva 26: Laatikkograafit laitekokoja  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  ja  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  edustaville laitteille kaikilla tutkituilla substituutiosuhteilla ( $0,70 \leq x \leq 0,95$ ). Data on otettu 100 jännitepyyhkäisyn yli ( $V_{\text{set}} = 8 \text{ V}$  ja  $V_{\text{reset}} = -4 \text{ V}$ ) lukujännitteellä  $V_{\text{read}} = 0,4 \text{ V}$  mitatuista  $R(V)$ -käyristä (probe-data). Dataa tarkastellaan jälleen leikkauskohdassa  $0,4 \text{ V}$ .

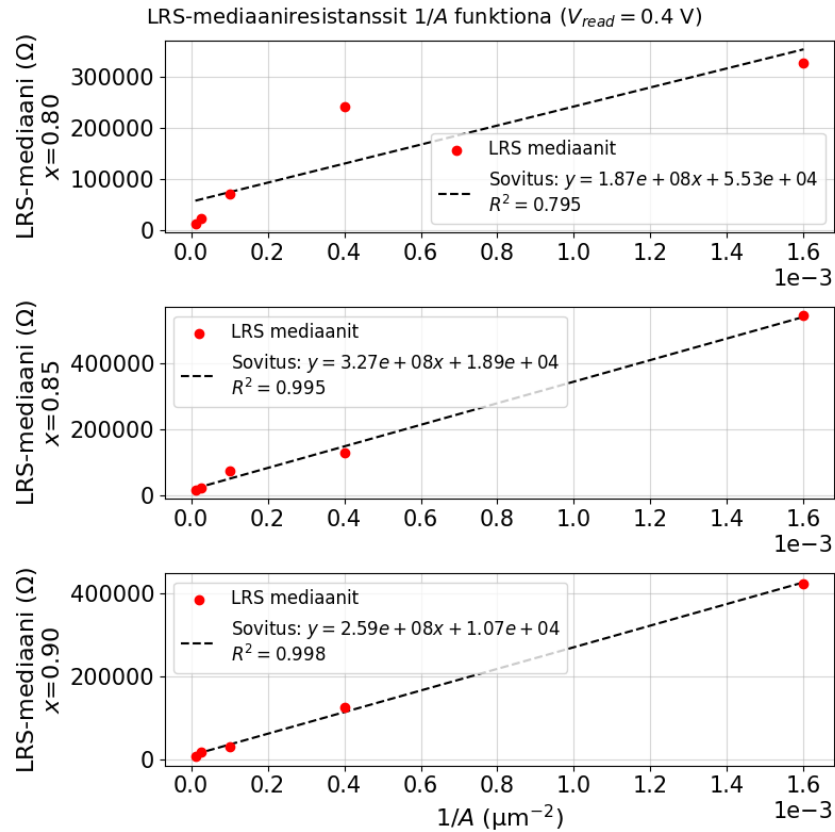
resistanssitilat asettuvat huomattavasti alemmas kuin konsentraatioiden  $x = 0,70$  ja  $x = 0,95$  näytteillä. Alueella resistanssitiloille 100 jännitepyyhkäisyn yli mitatut virherajat ovat myös yleisesti pienemmät kuin Ca-substituutioalueen ääripäissä.  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  tapauksessa konsentraation  $x = 0,70$  näytteellä ilmenee erityisen heikko RS-suorituskyky niin HRS/LRS-suhteen kuin virherajojen osalta. Ilmiö on mielenkiintoinen, sillä kuten liiteosion A raakadatakuvaajista voidaan huomata, laitekoot molemmiin puolin  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  laitetta toimivat huomattavasti paremmin. Pyyhkäisymittausten välinen hajonta on tälle laitteelle vielä kohtuullista 10 mittauksen yli, mutta 100:n mittauksen yli laitteen stabiilius heikkenee huomattavasti. On myös pidettävä mielessä, että valittu edustava laite on mitatuista nimellisesti identtisistä laitteista selkeästi paras, eikä varmaa syytä käyttäytymiselle ole tiedossa. Molempien laatikkokaavioissa esitettyjen laitekokojen tapauksessa ja aikaisempien kriteerien perusteella  $x = 0,90$  vaikuttaa lupaavimmalta yksittäiseltä Ca-konsentraatiolta operaatiojännitteillä  $V_{\text{set}} = 8 \text{ V}$  ja  $V_{\text{reset}} = -4 \text{ V}$ .

Tuloksissa havaittuja trendejä voidaan liittää GCMO:n ja memristorilaiterakenteen sisäisiin fysikaalisiin mekanismeihin ja ilmiöihin. Memristorien pinta-alojen välisen vertailun pitäisi olla teoreettisesti suoraviivaista, sillä rajapintatyypissä memristorissa sähkökentän voimakkuuden oletetaan olevan riippumaton laitekoosta. Jos oletetaan, että virta skaalautuu lineaarisesti GCMO-kuvion leveyden mukaan, virrantiheys  $J$  ja siten myös ohutkalvon sisällä vaikuttava sähkökenttä  $E$  ( $E = \rho \cdot J$ ) säilyvät vakioina eri pinta-alojen yli, kunhan operointijännitteet ja elektrodien välinen etäisyys pysyvät samoina. Memristorien Au- ja Al-kontaktipintojen välinen etäisyys (50  $\mu\text{m}$ ) on työssä pidetty vakiona laitekoosta riippumatta. GCMO-suorakalvojen bulkkiresistansseja ei kuitenkaan mitattu muille kuin 300  $\mu\text{m}$  leveille kuvioille, joten täyttä varmuutta laitteen läpi kulkevan virran skaalautuvuudesta ei ole. Oletus voidaan kuitenkin tehdä, sillä XRD-tulosten perusteella GCMO-ohutkalvot olivat kasvaneet epitaksiaalisesti ja hyvin yhdenmukaisesti.

Tulosten perusteella kuvassa 25 pinta-alan kasvaessa laitteiden vaste samoihin jännitteisiin kuitenkin heikkenee. Trendiä selittää suuremmasta pinta-alasta johtuva itse memristorilaitteen resistanssin suhteellinen pieneneminen. Memristorille mitattu kokonaisresistanssi ei koostu pelkästään Al/GCMO-rajapinnan resistanssista, vaan siihen sisältyy myös sarjaankytkennän muodostavien kontaktien, mittausjohdinten sekä GCMO-kalvon sivusuuntaisen bulkkiresistanssin yhteisvaikutus. Memristorien resistanssimittauksissa mitataan siis todellisuudessa kokonaisresistanssia

$$R_{tot} = R_{mem} + R_s = \frac{R_A}{A} + R_s, \quad (14)$$

jossa  $R_s$  on memristorin resistanssimittauksissa jännitehäviötä aiheuttava sarjavastus ja  $R_A$  on rajapinnan pinta-alariippuva resistanssi. Sarjavastuksen vaikutusta voidaan testata määrittämällä sen suuruus LRS-tilan resistanssien avulla. LRS-resistanssit määritetään 100:n pyyhkäisymittauksen perusteella käyttäen lukujännitettä  $V_{\text{read}} = 0,4 \text{ V}$ . Nämä arvot voidaan sitten esittää laitteen pinta-alan käänteisluvun ( $1/A$ ) funktiona kuvassa 27. Kuvaajassa esitettyihin mittapisteisiin on



Kuva 27: Memristorien LRS-tilan mediaaniresistanssit pinta-alan käänteisluvun ( $1/A$ ) funktiona kolmelle eri Ca-konsentraatiolla ( $x = 0,80, 0,85, 0,90$ ). Pisteiden lineaarinen riippuvuus osoittaa kytkentämekanismiin olevan näillä rajapintatyyppiä. Katkoviivat edustavat pienimmän neliösumman avulla tehtyjä lineaarisia sovituksia, joiden  $y$ -akselin leikkauspiste määrittelee sarjavastuksen  $R_s$ . Kuvaajaan merkitty myös tehtyjen sovitusten hyvyys  $R^2$ .

tehty lineaarinen sovitus, jonka  $y$ -akselin leikkauspisteestä ( $x = 0$ ) määritetään kaikille laitteille vakiona pysyvän sarjavastuksen suuruus. Tässä teoreettisessa pisteessä pinta-ala on ääretön, jolloin memristorilaitteen osuus kokonaisvastuksesta on nolla.

Kuten kuvasta 27 nähdään, esimerkiksi näytteelle  $x = 0,90$  sovituksen mukainen  $y$ -akselin leikkauspiste antaa sarjavastuksen arvoksi keskivirheineen

$R_s = 1,07 \cdot 10^4 \pm 0,48 \cdot 10^4 \Omega$ . Tämä on erittäin merkittävä verrattuna suuren laitteen LRS-resistanssiin. Havainto viittaa siihen, että memristorin rajapinnan yli vaikut-

tava tehollinen jännite pienenee suuremmilla laitekoilla, sillä  $R_s$  merkitys kasvaa ja pienempi osuus jännitehäviöstä tapahtuu itse rajapinnan yli. Matalampi tehollinen jännite ei kykene liikuttamaan ioneja rajapinnassa yhtä tehokkaasti, mikä selittää suurempien laitteiden heikomman vasteen. Näytteellä  $x = 0,70$  ei poikkeuksellisesti havaita pinta-alariippuvuutta, ja sovituskäyrän kulmakerroin on lähellä nollaa viitaten eri kytkentämekanismiin, mihin paneudutaan myöhemmin lisää.

Sarjaresistanssin muodostavien komponenttien osuuksia voidaan tarkastella tarkemmin, sillä  $R_s$ :n voidaan katsoa muodostuvan johdinten, Au/GCMO-rajapinnan kontaktiresistanssin ( $R_{\text{Au/GCMO}}$ ) sekä GCMO-bulkkiresistanssin summasta. Johdinten resistanssi on todellisuudessa vain muutamia ohmeja ja tämän voidaan katsoa olevan mitätön verrattuna muihin resistanssin komponentteihin. Tällöin pätee kaava

$$R_s = R_{\text{Au/GCMO}} + R_{\text{bulkki}}. \quad (15)$$

Koska taulukkoon VIII määritetyt arvot GCMO:n resistiivisyydelle tiedetään, voidaan laskea aiemmin esimerkkinä käytetyn näytteen ( $x = 0,90$ ) suurimman memristorilaitteen (300  $\mu\text{m}$  leveä kuvio) teoreettinen bulkkiresistanssi  $R_{\text{bulkki}}$  hyödyntäen kaavaa 13

$$R_{\text{bulkki}} = 4,66 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ m} \cdot \frac{50 \cdot 10^{-6} \text{ m}}{300 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot 57 \cdot 10^{-9} \text{ m}} \approx 136 \Omega.$$

Laskun tuloksen perusteella ja kaavaa 15 tarkastelemalla voitaisi todeta, että itse GCMO:n bulkkiresistanssi muodostaa vain pienen osan ( $\approx 1,3\%$ ) laitteelle määritetystä sarjaresistanssista ( $R_s = 1,07 \cdot 10^4 \Omega$ ). Havainnon perusteella kontaktiresistanssi  $R_{\text{Au/GCMO}}$  on merkittävä, ja suuri osa tehollisesta operointijännitteestä menetetään jo Au/GCMO-kontaktissa. Tällaisessa tapauksessa kultakontakti ei siis toimisi täydellisenä ohmisena kontaktina GCMO:n kanssa, ja tulosta voisi selittää esimerkiksi huono kylläisyys ja GCMO:n välinen sähköinen kontakti, tai Schottky-potentiaalivallin muodostuminen myös Au/GCMO-rajapintaan. On kuitenkin otettava huomioon, että sarjaresistanssin virherajat ovat parhaankin sovituksen tapauksessa merkittävät

ja otoskoko on pieni ( $n = 5$ ). Kun tuloksille lasketaan 95% luottamusväliä, jopa kuvan 27 tarkimman sovituksen tapauksessa luottamusvälin alaraja on negatiivinen. Sarjaresistanssin arvoa ei siis voida määrittää näin pienestä otoskoosta luotettavasti, ja aiemman pohdinnan vahvistaminen vaatii laajempaa tutkimusta.

Kuvaajassa 26 resistanssitilojen suuruusluokkien trendiä Ca-konsentraatioiden yli voidaan selittää suureksi osaksi bulkkiresistiivisyyden muutosten perusteella. Bulkkimateriaalin sähköiset ominaisuudet ovat hyvin riippuvaisia substituutioasteesta  $x$  ja samankokoisia laitteita verrattaessa bulkin johtavuusmekanismien merkitys korostuu. Alustava, memristorilaitteiden kuvaajien tuloksia valottava havainto tehtiin aiemmin GCMO-kuvioiden Au-kontaktien välillä mitatuissa resistiivisyysarvoissa (taulukko VIII), missä resistiivisyys pienenee kohti konsentraatiota  $x = 0,90$ , kunnes näytteelle  $x = 0,95$  se nousee äkillisesti takaisin lähelle näytteen  $x = 0,70$  tasoa.

Tarkastellulla substituutioalueella  $x \geq 0,70$  GCMO:n sähkönjohtavuus perustuu pienten polaronien hyppelymalliin, jossa varauksenkuljettajien liikkuvuutta määrittää aktivaatioenergia  $E_a$ . Tutkimuksessa [24] koko Ca-konsentraatioalueen yli määritetty aktivaatioenergioiden trendi korreloi suoraan tässä työssä määritettyjen kokeellisten bulkkiresistiivisyysarvojen kanssa. Aktivaatioenergia on matalimmillaan ( $E_a = 18 \text{ meV}$ ) kun  $x = 0,90$ . Ca-konsentraation kasvaessa kohti arvoa  $x = 1,0$ , aktivaatioenergia nousee jyrkästi ( $E_a = 590 \text{ meV}$ ). Tämä johtuu muun muassa siitä, että kun kaikki hilan mangaani-ionit saavuttavat  $\text{Mn}^{4+}$ -oksideaatiotilan, sekavalenssitilan mahdollistama elektronien hyppely estyy. Tällä voidaan selittää  $x = 0,95$  näytteiden lähes kaikilla pinta-aloilla havaittavia korkeampia resistanssitasoja Ca-konsentraatioiden  $0,80 \leq x \leq 0,90$  näytteisiin verrattuna.

Toinen bulkkiresistiivisyyttä ja memristorien resistanssitasoja selittävä tekijä on Poole–Frenkel-mallin mukainen loukkuenergia  $\phi$ . Korkean Ca-substituutiosuhteen alueella ( $x \geq 0,70$ ) loukkuenergiat madaltuvat merkittävästi verrattuna alemmil-

Taulukko IX: Eri Ca-konsentraatioarvojen GCMO:lle mitatut Poole–Frenkel-loukkuenergiat  $\phi$ . Loukkuenergia on esitetty vertailun vuoksi myös näytteelle  $x = 0,40$ . [33]

$x$ [-]	$\phi$ [eV]
0,40	1,00
0,70	0,85
0,80	0,30
0,85	0,44
0,90	0,67
0,95	0,70

la konsentraatioilla havaittaviin  $\phi$ -arvoihin. Loukkuenergian minimi havaitaan konsentraatiolla  $x = 0,80$  [33]. Taulukossa IX on esitetty Lähteenlahden [33] mittaamat  $\phi$ -arvot tässä työssä tarkastellun Ca-konsentraatioalueen yli, sekä lisäksi näytteelle  $x = 0,40$  vertailun vuoksi.

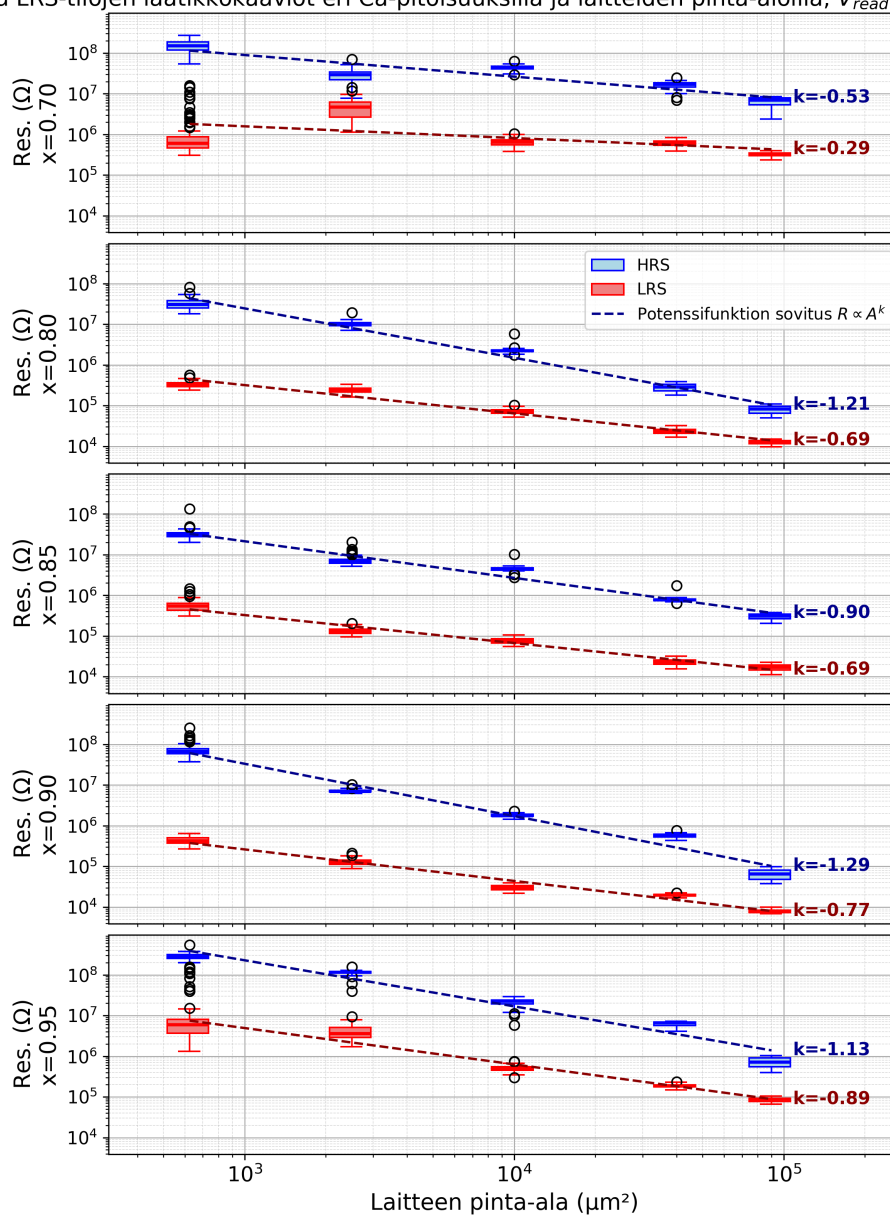
Kuten teoriaosion 1.5 lopussa mainittiin, Al/GCMO-memristorien resistanssin on todettu skaalautuvan kääntäen verrannollisesti laitteen pinta-alaan kun  $x = 0,80$ . Sama voitiin todeta kokeellisesti kuvaajassa 27 myös näytteille  $x = 0,85$  ja  $x = 0,90$ . Jotta voimme tutkia pinta-ala skaalautuvuutta kaikkien Ca-konsentraatioiden välillä, käytetään jälleen hyväksi 100 jännitepyyhkäisyllä mitattua probe-dataa ( $V_{\text{read}} = 0,4 \text{ V}$ ) jännitevälillä  $V_{\text{set}} = 8 \text{ V}$  ja  $V_{\text{reset}} = -4 \text{ V}$ . HRS- ja LRS-tilojen resistansseja vastaavat datapisteet voidaan jälleen tunnistaa ja jakaa eri datalistoihin datan leikkauskohdalla ( $0,4 \text{ V}$ ) hyödyntämällä Python-ohjelmaa. Datasta voidaan tämän jälkeen tehdä laatikkokuvaajat, jotka toimivat hyvänä pohjana datan esittämiselle myös hajonnan osalta. Eri Ca-konsentraatioita edustavista memristorilaitteista kerätyn datan perusteella tehdyt laatikkokaaviot näkyy kuvassa 28, jossa resistanssitilat on esitetty laitekoon funktiona. Laatikkokaavioihin on sovitettu HRS- sekä LRS-

tilojen laitekokoriippuvan trendin erottamiseksi potenssifunktiot. Sovittaminen on tehty ottamalla kaikista datapisteistä 10-kantaiset logaritmit, ja tekemällä näihin muunnettuihin datapisteisiin lineaarinen sovitus pienimmän neliösumman menetelmällä. Tämä vastaa suoraan potenssifunktion

$$R = c \cdot A^k \quad (16)$$

sovittamista dataan, jossa  $A$  on laitteen pinta-ala, ja eksponentti  $k$  saadaan suoraan sovitetun suoran kulmakertoimesta. Kulmakerroin  $k = -1$  vastaa resistanssin täydellistä kääntäen verrannollisuutta laitteen pinta-alaan, ja on yleensä rajapintatyyppisen memristorin tunnusmerkki.  $k = 0$  taas tarkoittaa, että resistanssi ei riipu laitteen aktiivisesta pinta-alasta. Tämä yhdistetään usein filamenttityyppisiin memristoreihin.

Kuvaan 28 tehtyjen sovitusten perusteella voidaan päätellä, että konsentraatioilla  $0,80 \leq x \leq 0,95$  molemmat resistanssitilat skaalautuvat kääntäen verrannollisesti laitteen pinta-alaan nähden, ja laitteet toimivat rajapintatyyppisesti. Konsentraation  $x = 0,70$  laitteilla trendi ei ole rajapintatyyppisen kytkentämekanismen mukainen. Tämän  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  kokoisella laitteella havaitaan sama poikkeuksellinen kutistuma HRS/LRS-suhteessa, kuin aiemmassa laatikkokaaviossa 26. Jos kutistuman aiheuttama sovitusviivan vääristymä jätettäisiin huomiotta, LRS-tilojen sovituksen kulmakerroin olisi hyvin lähellä nollaa, jolloin RS ei voi johtua happivakanssien yhdenmukaisesta liikkeestä koko laitteen aktiivisen rajapinnan yli. Matalamman  $x$ -arvon vääristämä perovskiittirakenne ja muihin konsentraatioihin nähden suuri pinnan-suuntaisen hilaparametrin  $b$  venymä (ks. taulukko VI) saattavat johtaa koko alan sijaan rajapinnassa paikallisesti tapahtuvaan happivakanssien liikkeeseen. Kuvan 25 mukaisesti laitteen RS-ominaisuudet aktivoituvat kuitenkin samankaltaisesti vähitellen, kuten muilla tutkituilla konsentraatioilla. Tämä sulkee pois tyypillisen filamenttityyppisen kytkennän, jossa pitäisi havaita selkeä muodostumisvaihe.

HRS- ja LRS-tilojen laatikkokaaviot eri Ca-pitoisuuksilla ja laitteiden pinta-aloilla,  $V_{read} = 0.4 \text{ V}$ 

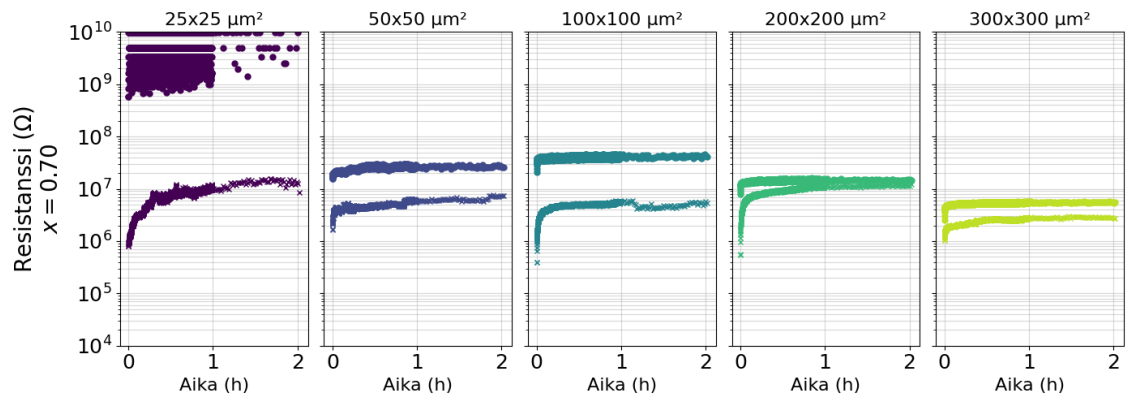
Kuva 28: Laatikkokaaviot jokaiselle Ca-konsentraation näytteelle laitteen pinta-alan funktiona log-log-muodossa. Kuvaajissa esitetty data edustaville laitteille perustuu 100 mittauksen yli jännitealueelle  $V_{set} = 8 \text{ V}$  ja  $V_{reset} = -4 \text{ V}$  mitattuun probe-dataan lukujännitteellä  $V_{read} = 0,4 \text{ V}$ . Tarkastellaan datan leikkauskohtaa  $0,4 \text{ V}$ . Katkoviivoilla on merkattu kuvaan HRS- ja LRS-tilojen yli tehdyt lineaariset sovitukset, ja sovitussuorien kulmakertoimet näkyvät kuvaajissa.

### 3.3.5 Pysyvyys

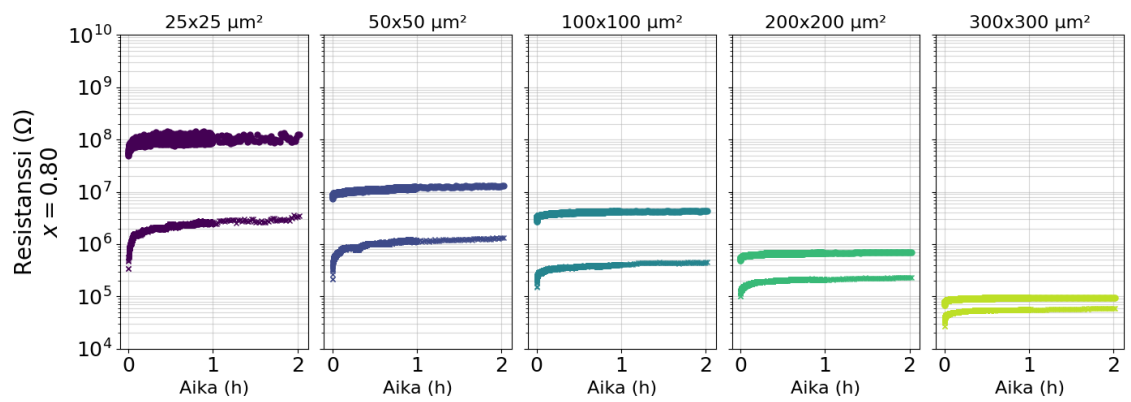
Memristorien tilojen pysyvyyttä ajassa testattiin retention-mittauksilla, jossa memristori kytketään ensin HRS-tilaan portaittaisella jännitepyyhkäisyllä. Memristorin HRS-tilan pysyvyyttä tarkasteltiin kahden tunnin yli, ensin lukemalla tilaa jännitteellä  $V_{\text{read}} = -0,4 \text{ V}$  sekunnin välein tunnin ajan ja sitten minuutin välein tunnin ajan. Tämän jälkeen memristori asetettiin LRS-tilaan ja lukumittaukset toistettiin. ArC ONE -alustalla jännitteiden polariteetit ovat johdotuksista johtuen päinvas- taiset ( $V_{\text{set}} = -8 \text{ V}$  ja  $V_{\text{reset}} = 4 \text{ V}$ ), mutta vastaavat täysin Keithleyllä käytettyjä ohjelmointijännitteitä. Myös tilojen asettaminen tehtiin Keithley-mittauksia vastaa- valla tavalla ajamalla laitteelle ns. puolikas pyyhkäisymittaus, jolloin kumulatiivi- set jännitepulssit saattoivat vahvistaa asetettua resistanssitilaa verrattuna yhdellä SET- tai RESET-jännitepulssilla asetettuun tilaan. Pysyvyyssmittausten tulokset on esitetty raakadatan muodossa kaikille laitteille kuvissa 29a–29e.

Pysyvyyssmittausten kuvaajista 29a–29e voidaan nähdä tarkastellun kalsiumkon- sentraation ääripäiden pienissä laitteissa tapahtuvaa, suurista resistansseista johtu- vaa, mittalaitteen mittaustarkkuuden heikkenemistä. Kaikissa kuvaajissa ilmenee alussa erityisesti LRS-resistanssitilojen relaksaatiota, kun juuri sähkökentän vaiku- tuksen alaisena olleet mobiilit happi-ionit asettuvat hilassa energiaminimeihinsä. HRS-tilassakin havaitaan joissain näytteissä relaksaatiota, mutta koska tässä ta- pauksessa happi-ionit on valmiiksi ajettu korkean happiaffiniteetin Al-rajapintaan, relaksaatio ei ole yhtä dramaattista. Resistanssitilat säilyvät mittausten yli toisis- taan erotettavina 24 tapauksessa 25:stä. Aiemman analyysin perusteella määritetty Ca-konsentraation optimialue  $0,80 \leq x \leq 0,90$  vahvistuu entisestään pysyvyyssmit- tausten avulla. Tällä  $x$ -alueella LRS-tilojen relaksaatio on yleisesti vähäisintä ja kummassakin resistanssitilassa esiintyy vain vähäistä hajontaa mittausajan yli.

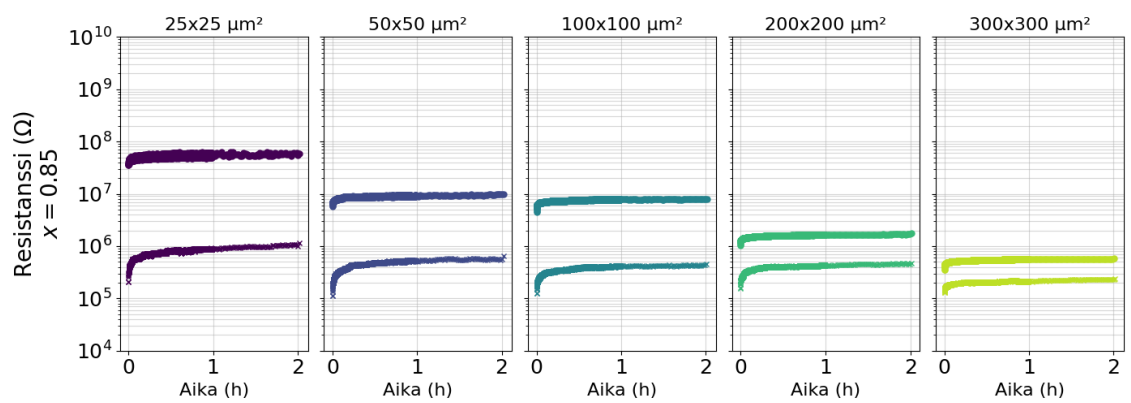
Pysyvyyssmittauksista saatu data voidaan esittää vielä formaatissa, jossa mem- ristorien RS-ominaisuuksien mittarit ovat raakadatakuvaajia paremmin vertailta-



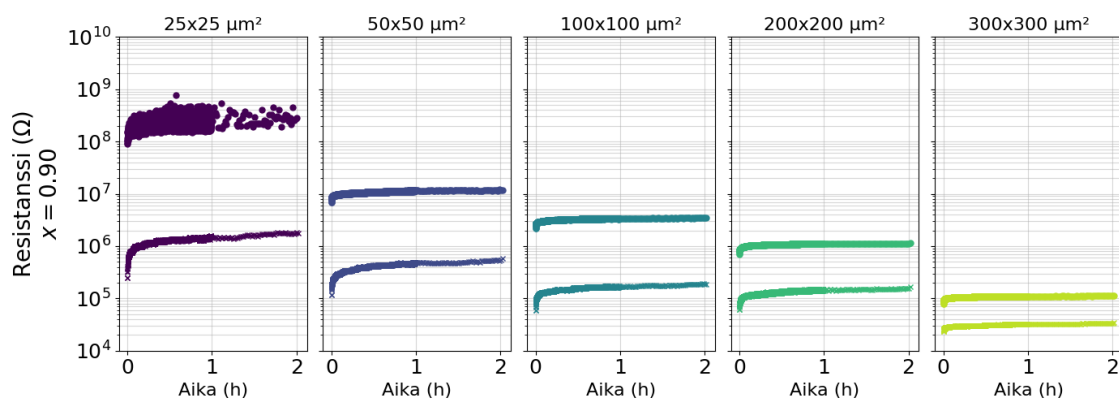
(a)



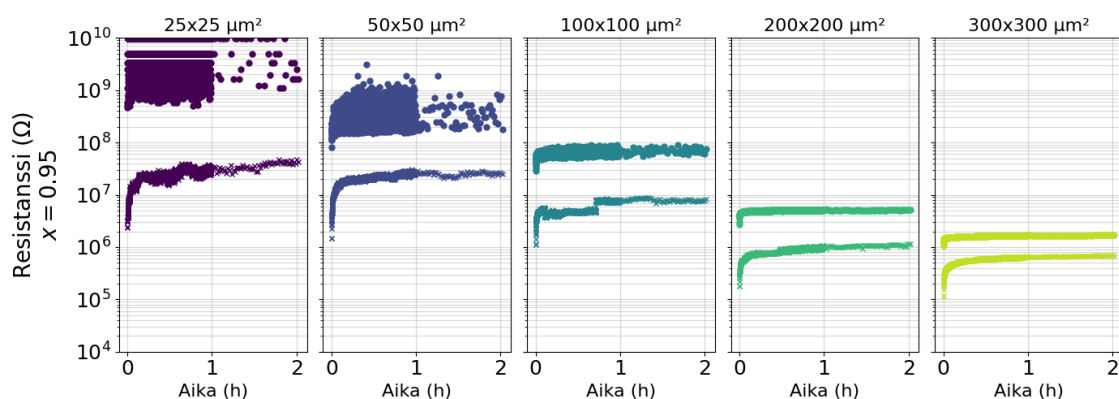
(b)



(c)



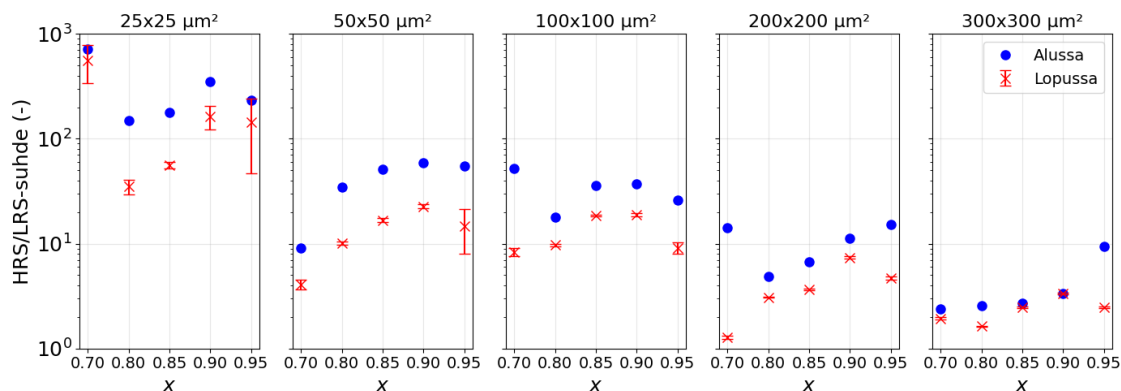
(d)



(e)

Kuva 29: Resistanssitilojen pysyvyys ajassa kahden tunnin mittauksissa jokaista Ca-konsentraatiota ja aktiivista pinta-alaa edustavalle laitteelle. Mittapisteitä on tallennettu tilan asetuksen jälkeen ( $V_{\text{set}} = -8 \text{ V}$  tai  $V_{\text{reset}} = 4 \text{ V}$ ) tunnin ajan sekunnin välein ja sitten tunnin ajan minuutin välein. Lukujännite  $V_{\text{read}} = -0,4 \text{ V}$ .

vissa. Kuvassa 30 on esitetty HRS/LRS-suhteet heti tilojen asettamisen jälkeen ja mittausten lopussa 2 h kohdalla. Resistanssitiloissa havaitaan vaihtelua, joka on joillakin laitteilla dramaattisempaa kuin toisilla. HRS/LRS-suhteet määritettiin mittauksen lopusta niin, että otettiin mittauksen viimeiset 30 HRS-resistanssipistettä ja laskettiin näiden keskiarvo. Sama tehtiin LRS-resistanssipisteille. Näiden keskiarvojen suhde merkittiin loppupään HRS/LRS-suhteeksi. Joillakin pienillä laitekoilla memristorien HRS-resistanssit olivat korkeampia kuin mittalaitteisto kykeni mittaa-



Kuva 30: HRS/LRS-suhteet kalsiumkonsentraation funktiona jokaiselle laitekoolle. Alussa otetut mittapisteet (siniset ympyrät) kertovat suhteen välittömästi resistanssitilojen asettamisen jälkeen ja lopussa otetut mittapisteet (punaiset rastit) kertovat keskiarvoisesta HRS/LRS-suhteesta virheineen mittauksen viimeisen puolen tunnin aikaikkunan yli.

maan. Mittausalueen ylittävät HRS-arvot korvattiin laskuissa arvoilla  $10^9 \Omega$ , mikä on lähellä ArC ONE -laitteiston mittaustarkkuuden rajaa. Lasketulle HRS/LRS-suhteelle laskettiin absoluuttiset virherajat yleisen virheen etenemislain mukaisesti

$$\Delta R = R \cdot \sqrt{\left(\frac{\sigma_{HRS}}{\mu_{HRS}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{LRS}}{\mu_{LRS}}\right)^2}, \quad (17)$$

jossa  $R$  on laskettu HRS/LRS-suhde ( $\mu_{HRS}/\mu_{LRS}$ ),  $\mu$  on resistanssiarvoille laskettu keskiarvo ja  $\sigma$  on saman dataotoksen keskihajonta.

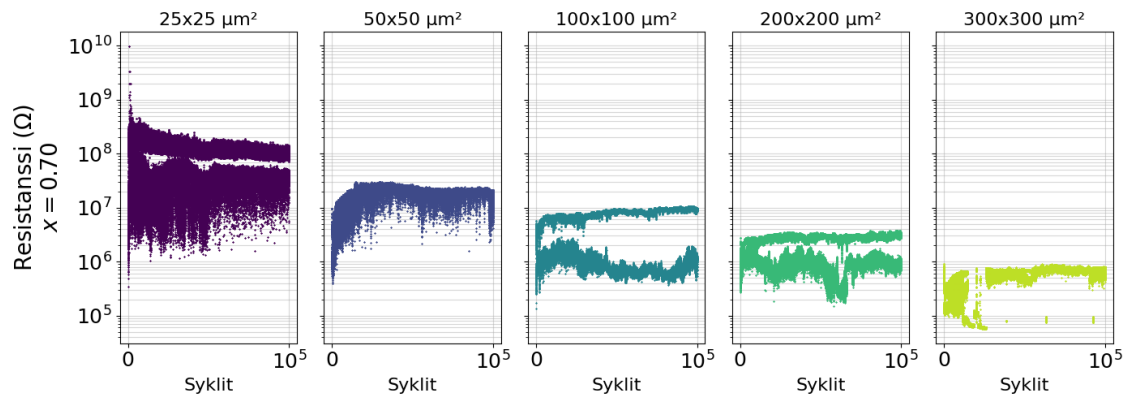
Kuvan 30 avulla voidaan hahmottaa HRS/LRS-suhteen trendien lisäksi tilojen relaksaation suuruuksia, sekä virherajoista hajontaa tai tilojen driftiä, eli trendiä, jossa tilat lähenevät toisiaan RS-ominaisuuksien heiketessä viimeisen puolen tunnin ajan. Jos tarkastellaan optimialuetta  $0,80 \leq x \leq 0,90$ , raakadatakuvaajista 29a–29e nähdään, että tilojen driftiä ei juurikaan tapahdu viimeisen puolen tunnin aikana, ja virherajat koostuvat lähes kokonaan resistanssitilamittausten välisestä hajonnasta. Lopun mittapisteiden trendiä seurattaessa  $x = 0,90$  antaa suurimmat HRS/LRS-suhteet lähes kaikilla pinta-aloilla. Tällä havaitaan myös vähän hajontaa

resistanssimittausten välillä. Pinta-alaskaalan yli näytteen  $x = 0,85$  tulokset ovat seuraavaksi parhaimmat, kun tarkastellaan kokonaisuutta HRS/LRS-suhteen ja stabiiliuden mittareilla. Vaikka tarkastellun konsentraatioalueen ääripäissä ( $x = 0,70$  ja  $x = 0,95$ ) saatettiin aiemmin havaita lupaavia tuloksia, niiden laitteet suoriutuvat verrattain huonosti pysyvyyssmittauksissa. Molemmilla näistä konsentraatioista nähdään voimakasta HRS/LRS-suhteen heikkenemistä ajassa useilla pinta-aloilla. Myös resistanssitilojen suurimmat hajonnat havaitaan näillä konsentraatioilla.

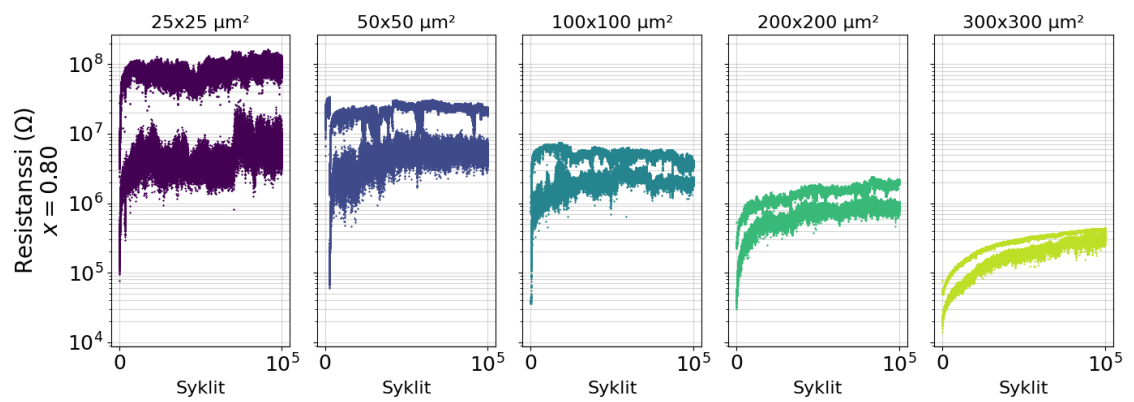
### 3.3.6 Kestävyys

Viimeiseksi tässä tutkielmassa analysoitiin memristorilaitteiden resistanssitilojen kestävyyttä, kun SET- ja RESET-operaatioista koostuvia syklejä ajetaan näytteelle  $10^5$  kappaletta. Mittauksissa ArC ONE:lla memristorille lähetettiin vuorotellen (20 ms pituisia)  $V_{\text{set}} = -8 \text{ V}$ , ja  $V_{\text{reset}} = 4 \text{ V}$  pulseja. Kestävyysmittausten tulokset on esitetty raakadatan muodossa kaikille edustaville laitteille kuvissa 31a–31e.

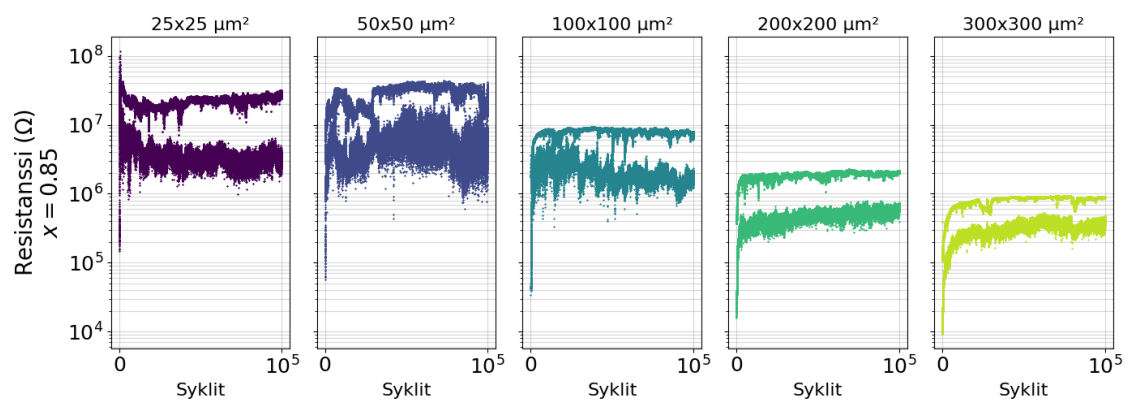
Kuten kuvien 31a–31e perusteella nähdään, konsentraatiolla  $x = 0,70$  kahdessa laitteessa viidestä RS-ominaisuudet katoavat täydellisesti. Konsentraatiolla  $x = 0,95$  taas HRS-tilassa todetaan poikkeuksellisen suurta variaatiota, joka voi osaltaan selittyä mittalaitteen mittaustarkkuuden heikkenemisellä. Suurimmissa laitteissa  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  ja  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$  LRS-tila relaksoituu nopeasti HRS-tilan tasolle ja graafien tarkempi tarkastelu paljastaa alun LRS-tilan muuttuvan resistanssissa HRS-tilaa korkeammaksi. Joka tapauksessa laitteet eivät sovellu memristorikäyttöön tilojen suuren hajonnan ja pienen HRS/LRS-suhteen takia, ja näiden tarkastelussa ei mennä tässä tutkielmassa pidemmälle. Kestävyysmittausten tulokset osoittavat jälleen optimaalisen Ca-konsentraatioalueen välille  $0,80 \leq x \leq 0,90$ , jossa jokaisen mitatun laitteen resistanssitilat kestävät  $10^5$  tilanvaihtosykliä.



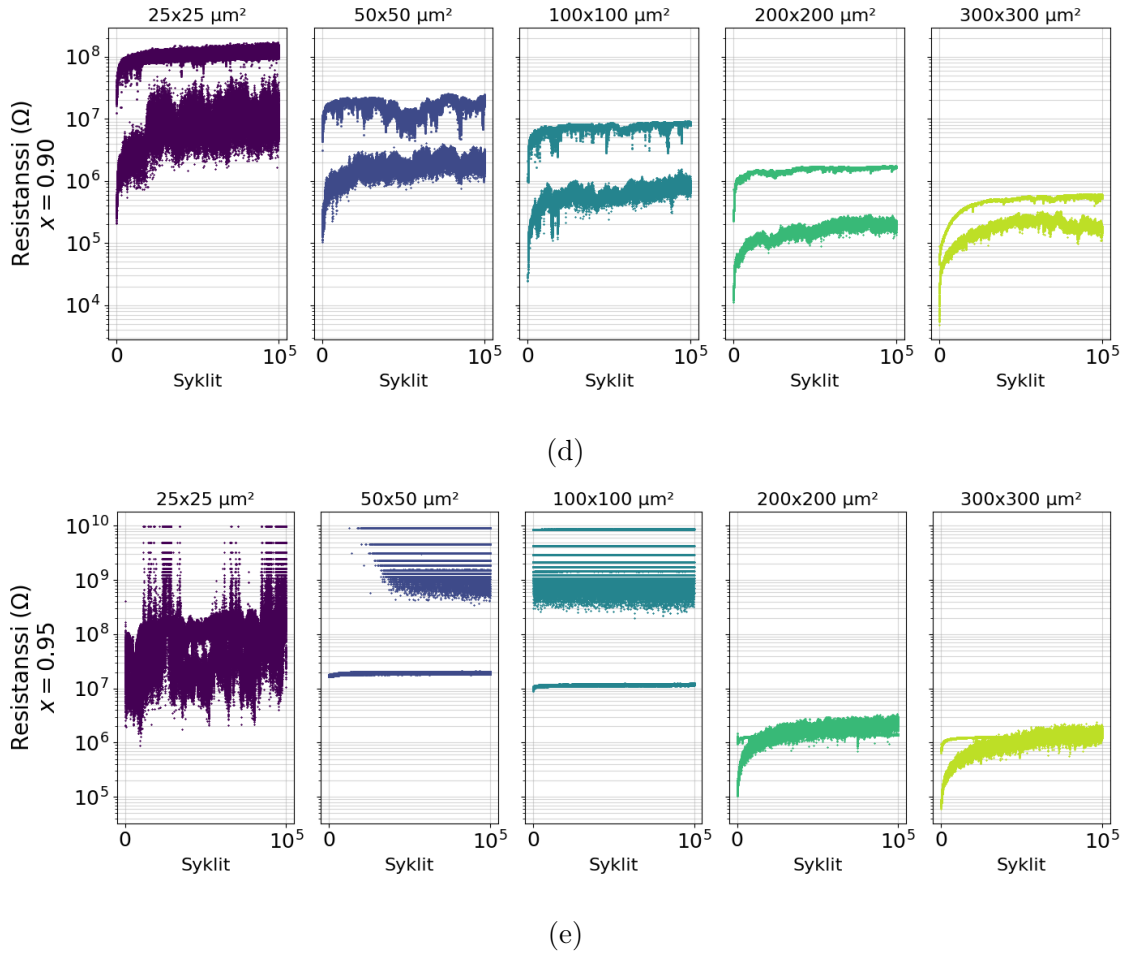
(a)



(b)

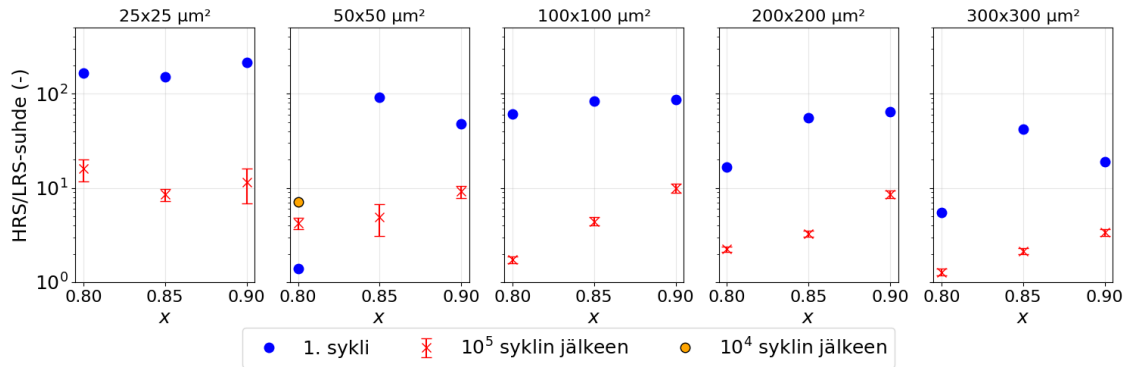


(c)



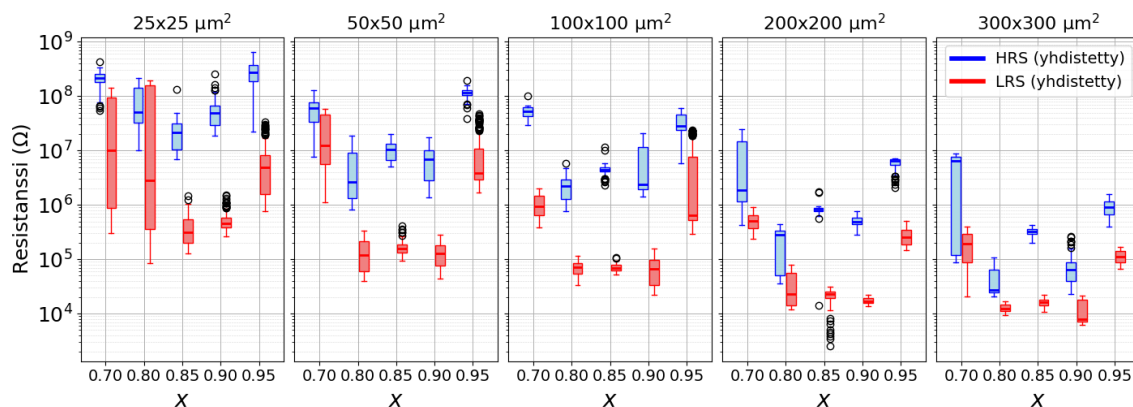
Kuva 31: Resistanssitilojen kestävyys  $10^5$  tilanvaihtosyklin yli jokaista Ca-konsentraatiota ja aktiivista pinta-alaa edustavalle laitteelle. Datapisteet on tallennettu tilan asetuksen jälkeen ( $V_{\text{set}} = -8\text{ V}$  tai  $V_{\text{reset}} = 4\text{ V}$ ) lähetetyn lukujännitepulssein  $V_{\text{read}} = -0,4\text{ V}$  yhteydessä.  $y$ -akseli on logaritminen ja  $x$ -akseli lineaarinen.

Optimaalisen Ca-konsentraation aluetta voidaan tarkastella lähemmin kuvassa 32. Tähän on merkitty HRS/LRS-suhteet jokaiselle laitekoolle Ca-konsentraation ( $0,80 \leq x \leq 0,90$ ) funktiona. Suhteet on laskettu 1. operaatiosyklin HRS- ja LRS-arvoille, sekä 100:n viimeisen HRS- ja LRS-resistanssiarvojen keskiarvoille. Näille on laskettu virherajat käyttäen samaa kaavaa (17), kuin pysyvyyssanalyysissä. Poikkeuksellisesti  $x = 0,80$  konsentraation laitteelle  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  ensimmäisen operaatiosyklin yli RS on erittäin heikkoa, ja aktivoituu vasta noin 5000 syklin jälkeen. Siksi laitteel-



Kuva 32: Kestävyyssmittauksien tulokset HRS/LRS-suhteille kalsiumkonsentraatioalueella  $0,80 \leq x \leq 0,90$  jokaiselle laitekoolle. Alussa otetut mittapisteet (siniset ympyrät) kertovat resistanssitilojen suhteen 1. syklin jälkeen ja lopussa otetut mittapisteet (punaiset rastit) kertovat keskiarvoisesta HRS/LRS-suhteesta virheineen mittauksen viimeisen 100:n syklin yli.  $x = 0,80$  konsentraation laitteelle  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  on merkitty ekstra datapiste  $10^4$  syklin kohdalle, jossa RS-ominaisuudet ovat aktivoituneet.

le on laskettu ja merkitty ylimääräinen datapiste  $10^4$  syklin kohdalle. Yleinen trendi  $10^5$  operaatiosyklin jälkeisille tuloksille on, että HRS/LRS-suhde paranee kohti konsentraatiota  $x = 0,90$ . Pienimmän laitteen ( $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ ) tapauksessa resistanssitilojen kestävydessä ei voida optimialueen Ca-konsentraatioiden välillä todeta suuria eroja. Yleisesti kestävyysominaisuuksien kannalta Al/GCMO-memristorit vaikuttavat suosivan pienempiä laitekokoja, jolloin suurimmat HRS/LRS-suhteet ( $\approx 10$ ) saavutetaan kaikilla konsentraatioilla  $0,80 \leq x \leq 0,90$ . Huomionarvoinen poikkeus nähdään konsentraatiolla  $x = 0,90$ , jolle laitekoko ei juurikaan vaikuta  $10^5$  syklin jälkeiseen, stabiloituneeseen HRS/LRS-suhteeseen (kun  $A < 300 \times 300 \mu\text{m}^2$ ). On kuitenkin muistettava, että kuten kaikilla konsentraatioilla, laitekoon muuttaminen vaikuttaa resistanssitiloille mitattujen resistanssiarvojen suuruuteen.



Kuva 33: Laatikkograafit kaikkien Ca-konsentraatioiden ja -laittekokojen kaikille laitteille mitattu  $R(V)$ -datasta tiivistettynä yhteen kuvaan. Data on otettu 100 jännitepyyhkäisyn yli ( $V_{\text{set}} = 8 \text{ V}$  ja  $V_{\text{reset}} = -4 \text{ V}$ ) lukujännitteellä  $V_{\text{read}} = 0,4 \text{ V}$ . Tarkastellaan datan leikkauskohtaa  $0,4 \text{ V}$ .

### 3.3.7 Laitteiden välinen varitaatio

Visualisoidaan vielä lopuksi kaikki työssä mitattu  $R(V)$ -data yhdessä kuvassa 33, myötäillen edustaville laitteille kuvassa 26 käytettyä esitystapaa. Viidessä kuvaajassa on esitetty Ca-konsentraation funktiona 100 jännitepyyhkäisyn yli kerätty  $R(V)$ -data jännitealueella  $V_{\text{set}} = 8 \text{ V}$  ja  $V_{\text{reset}} = -4 \text{ V}$ , sekä lukujännitteellä  $V_{\text{read}} = 0,4 \text{ V}$ . Poiketen aiemmasta edustavien laitteiden tarkastelusta, nyt kuvaajiin on sisällytetty kaikille nimellisesti identtisille laitteille mitattu data. Esimerkiksi tapauksessa, jossa kolmelle samanlaiselle laitteelle on tehty sähköiset mittaukset, laatikkokaavion HRS-laatikko on piirretty 300:n HRS-resistanssipisteen perusteella. Samoin on piirretty LRS-datan laatikko.

Kuten kuvasta 33 voidaan todeta, nimellisesti identtisten laitteiden välistä  $I(V)$ -ominaisuuksien variaatiota esiintyy lähes kaikilla Ca-konsentraatioilla ja laitekoilla. Laitteiden välistä variaatiota voi aiheuttaa esimerkiksi valmistusprosessille tyypilliset epätarkkuudet ja GCMO-kiderakenteen paikallinen epähomogeenisuus. PLD:llä valmistettujen ohutkalvojen- ja e-beamilla pinnoitettujen kontaktien paksuus tyypillisesti vaihtelee paikallisesti näytteen alalla. Lisäksi kemiallinen etsaus on yksi val-

mistusprosessin virhealttiimmista vaiheista. Esimerkiksi pienimmissä, 25  $\mu\text{m}$  leveissä GCMO-rakenteissa pienikin liikaetsaus voi aiheuttaa suhteessa suuria reunojen muodon poikkeamia laitteesta toiseen.

Pienimmilla laitteilla aiemmin todetun pyyhkäisyjen välisen hajonnan lisäksi voidaan datan perusteella havaita suurta hajontaa myös yksittäisten laitteiden välillä. Konsentraatiolla  $x = 0,90$  esimerkiksi  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  kokoiselle laitteelle yksi kolmesta mitatusta laitteesta antoi huomattavasti korkeamman HRS-resistanssin. Tämä näkyy HRS-kvartiilipylvään merkittävänä laajentumisena verrattuna kuvassa 26 havaittuun. Ca-konsentraatio  $x = 0,85$  osoittautuu vakaimmaksi laitteiden välisen variaation mittaria tarkasteltaessa.

## 4 Yhteenveto ja johtopäätökset

Tässä työssä tutkittiin  $\text{Gd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ -perovskiittimanganiitin (GCMO) ja aktiivisen alumiinielektrodin muodostaman kapasitiivisen memristorin ominaisuuksia korkean kalsiumkonsentraation  $x$  ( $0,70 \leq x \leq 0,95$ ) alueella. Kalsiumpitoisuuden lisäksi työssä tutkittiin memristorien ominaisuuksia niiden pinta-alan funktiona. Tässä työssä tarkasteltavia memristorilaitteiden aktiivisia pinta-aloja oli viittä eri kokoa  $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ ,  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ,  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ,  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$  ja  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ . Tutkielmassa käytiin läpi GCMO-ohutkalvoihin pohjautuvien memristorilaitteiden valmistuksessa käytettävät menetelmät vaihe vaiheelta. Tutkielmassa esiteltiin memristorien valmistuksessa ja näiden rakenteellisten, fyysisten, sähköisten ja memristiivisten ominaisuuksien mittauksessa käytettyjen laitteistojen fysikaaliset toimintaperiaatteet.

Työssä kerätyn mittausdatan pohjalta keskityttiin analysoimaan valmistettujen memristorilaitteiden soveltuvuutta tulevaisuuden käyttötarkoituksiin, kuten neuro-morfisiin sovelluksiin usean mittarin osalta. Näitä olivat memristorin kytkentäikkunan suuruus (HRS/LRS-suhde), resistanssitilojen suuruusluokat, kytkentään vaadit-

tavat operaatiojännitteet, tilojen stabiilius ajassa ja tilanvaihtosyklien lukumäärän funktiona, sekä nimellisesti identtisten memristorilaitteiden välinen variaatio. Mitareiden trendejä tarkasteltiin tutkielmassa Lähteenlahden määrittämän, resistiivisen kytkennän kannalta GCMO:lle optimaalisen kalsiumkonsentraatioalueen  $0,70 \leq x \leq 0,95$  yli. Tässä työssä optimaalinen alue tarkennettiin Ca-konsentraatioalueelle  $0,80 \leq x \leq 0,90$ , josta näytteellä  $x = 0,90$  esiintyy kestävimmit resistanssitilat, sekä paras kytkentäikkuna käytetyillä operaatiojännitteillä lähes koko tutkitulla pinta-ala-alueella. Pitoisuusalueen  $0,80 \leq x \leq 0,95$  näytteillä todettiin resistanssitilojen skaalautuvan aktiivisen pinta-alan käänteisluvun funktiona, mikä viittaa vahvasti rajapintatyyppiseen kytkentämekanismiin. Sitä vastoin konsentraation  $x = 0,70$  ohutkalvoilla havaittiin poikkeavaa, paikalliseen kytkentämekanismiin viittaavaa käyttäytymistä.

Al/GCMO-memristorien merkittävimpänä haasteena pysyy optimaalisen Ca-konsentraation valinnasta riippumatta kestävyysmittauksissa havaittu resistanssitilojen huomattava hajonta syklien välillä. Myös nimellisesti identtisten komponenttien välillä esiintyy edelleen suurta variaatiota, mikä korostaa tarvetta valmistusmenetelmien jatkokehitykselle laitteiden yhdenmukaisuuden parantamiseksi. Tulevaisuuden tutkimuskohteina on yhä pienempiin memristorikokoihin siirtyminen, mikä edellyttää uusia ratkaisuja hyvin suurten ( $> 10^9 \Omega$ ) resistanssiarvojen tarkkaan mittaamiseen. Lisäksi kytkentäikkunan kasvattamiseen voidaan etsiä ratkaisuja esimerkiksi monikerrosrakenteista (engl. multilayer structures), joiden vaikutusta myös rajapinnan yli tapahtuvan kytkennän stabiiliuteen tilanvaihtosyklien välillä voi olla perusteltua tutkia.

## Tekoälyn käyttö tutkielmassa

Tutkielman tekemisen yhteydessä käytettiin LLM-tekoälymalleja oikolukemaan kirjoitettua tekstiä, sekä avustamaan kuvaajien koodaamisessa Python-ohjelmointikielellä. Käytetyt tekoälymallit olivat Google Gemini 3.1 Pro ja Google Gemini 3 Flash.

## Viitteet

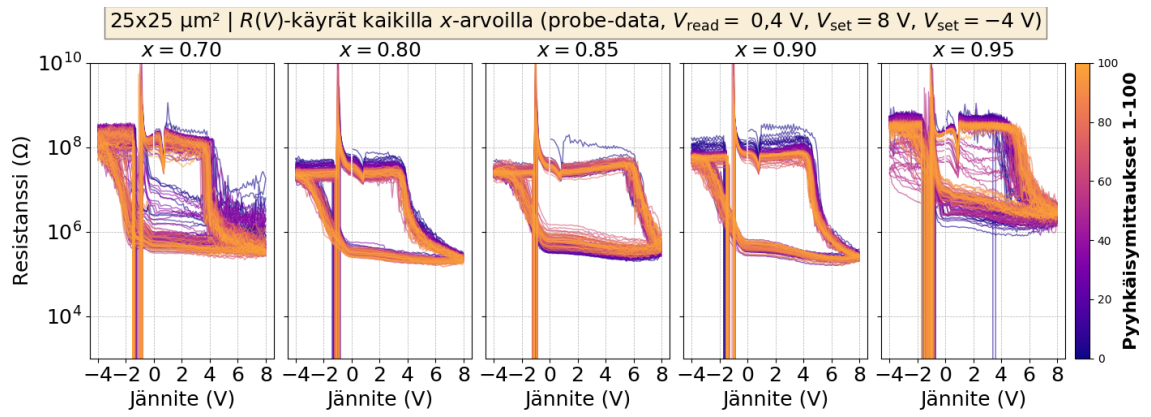
- [1] L. Chua, IEEE Transactions on Circuit Theory **18**, 507 (1971) [doi:doi.org/10.1109/tct.1971.1083337](https://doi.org/10.1109/tct.1971.1083337).
- [2] D. Strukov, G. Snider, D. Stewart ja S. Williams, Nature **453**, pp.80 (2008) [doi:doi.org/10.1038/nature06932](https://doi.org/10.1038/nature06932).
- [3] L. Chua ja S. M. Kang, Proceedings of the IEEE **64**, 209 (1976) [doi:doi.org/10.1109/PROC.1976.10092](https://doi.org/10.1109/PROC.1976.10092).
- [4] L. Chua, G. C. Sirakoulis ja A. Adamatzky, *Handbook of Memristor Networks*, 1st ed. (Springer Cham, 2019) [doi:doi.org/10.1007/978-3-319-76375-0](https://doi.org/10.1007/978-3-319-76375-0).
- [5] T. W. Hickmott, J. Appl. Phys. **33**, 2669 (1962) [doi:doi.org/10.3390/books978-3-03943-816-7](https://doi.org/10.3390/books978-3-03943-816-7).
- [6] J. S. Lee, S. Lee ja T. W. Noh, Applied Physics Reviews **2**, 031303 (2015) [doi:doi.org/10.1063/1.4929512](https://doi.org/10.1063/1.4929512).
- [7] N. Nithya ja K. Paramasivam, *2020 6th International Conference on Advanced Computing and Communication Systems (ICACCS)* (IEEE, 2020), pp. 171–176 [doi:doi.org/10.1109/ICACCS48705.2020.9074392](https://doi.org/10.1109/ICACCS48705.2020.9074392).
- [8] I.-G. Baek, M. Lee, S. Seo, M.-J. Lee, D. Seo, D. Suh, J.-B. Park, S. Park, H. S. Kim, I. Yoo, U.-I. Chung ja J. Moon, Tech. Dig. IEEE Int. Electron Devices Meet 587 (2005) [doi:doi.org/10.1109/IEDM.2004.1419228](https://doi.org/10.1109/IEDM.2004.1419228).
- [9] H.-S. P. Wong, H.-Y. Lee, S. Yu, Y.-S. Chen, Y. Wu, P.-S. Chen, B. Lee, F. T. Chen ja M.-J. Tsai, Proceedings of the IEEE **100**, 1951 (2012) [doi:doi.org/10.1109/JPROC.2012.2190369](https://doi.org/10.1109/JPROC.2012.2190369).
- [10] M. Prezioso, F. Merrih-Bayat, B. D. Hoskins, G. C. Adam, K. K. Likharev ja D. B. Strukov, Nature **521**, 61 (2015) [doi:doi.org/10.1038/nature14441](https://doi.org/10.1038/nature14441).
- [11] S. Seo, M. J. Lee, D. H. Seo, E. J. Jeoung, D.-S. Suh, Y. S. Joung, I. K. Yoo, I. R. Hwang, S. H. Kim, I. S. Byun, J.-S. Kim, J. S. Choi ja B. H. Park, Applied Physics Letters **85**, 5655 (2004) [doi:doi.org/10.1063/1.1831560](https://doi.org/10.1063/1.1831560).
- [12] H. Borkar, A. Thakre, S. S. Kushvaha, R. P. Aloysius ja A. Kumar, RSC Adv. **5**, 35046 (2015) [doi:doi.org/10.1039/C5RA03352G](https://doi.org/10.1039/C5RA03352G).
- [13] A. Prakash, D. Jana ja S. Maikap, Nanoscale Research Letters **8**, 418 (2013) [doi:doi.org/10.1186/1556-276x-8-418](https://doi.org/10.1186/1556-276x-8-418).
- [14] M. J. Lee, S.-H. Kim, S. Lee, C. Yoon, K.-A. Min, H. Choi, S. Hong, S. Lee, J.-G. Park, J.-P. Ahn ja B. H. Park, NPG Asia Materials **12**, 82 (2020) [doi:doi.org/10.1038/s41427-020-00272-x](https://doi.org/10.1038/s41427-020-00272-x).
- [15] J.-Y. Chen, C.-W. Huang, C.-H. Chiu, Y.-T. Huang ja W.-W. Wu, Advanced Materials **27**, 5028 (2015) [doi:doi.org/10.1002/adma.201502758](https://doi.org/10.1002/adma.201502758).

- [16] S. Chen, Z. Yang, H. Hartmann, A. Besmehn, Y. Yang ja I. Valov, *Nature Communications* **16**, 2348 (2025) doi:doi.org/10.1038/s41467-025-57543-w.
- [17] S.-E. Ahn, M.-J. Lee, B. S. Kang, D. Lee, C.-J. Kim, D.-S. Kim ja U.-I. Chung, *IEEE Transactions on Nanotechnology* **11**, 1122 (2012) doi:doi.org/10.1109/TNANO.2012.2214788.
- [18] A. Sawa, *Materials Today* **11**, 28 (2008) doi:doi.org/10.1016/s1369-7021(08)70119-6.
- [19] A. Bhalla, R. Guo ja R. Roy, *Material Research Innovations* **4**, 3 (2000) doi:doi.org/10.1007/s100190000062.
- [20] M. H. Miah, M. U. Khandaker, M. B. Rahman, M. Nur-E-Alam ja M. A. Islam, *RSC Adv.* **14**, 15876 (2024) doi:doi.org/10.1039/D4RA01640H.
- [21] J. M. D. Coey, M. Viret ja S. von Molnar, *Advances in Physics* **48**, 167 (1999) doi:doi.org/10.1002/chin.199939229.
- [22] A. Beiranvand, *Low bandwidth manganite (Gd, Ca)MnO<sub>3</sub> for future memristor devices* (Turun yliopisto, 2022), available at: <https://urn.fi/URN:ISBN:978-951-29-8865-5>.
- [23] V. Lähteenlahti, *Memristor devices based on low-bandwidth manganites* (University of Turku, 2022), available at: <https://urn.fi/URN:ISBN:978-951-29-9073-3>.
- [24] A. Schulman, A. Beiranvand, V. Lähteenlahti, H. Huhtinen ja P. Paturi, *The Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **498**, 166149:1 (2020) doi:doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166149.
- [25] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics, 8th ed.* (John Wiley & Sons, Inc, 2005) doi:doi.org/10.1126/science.155.3765.991.b.
- [26] K. P. Mohamed Jibri, J. Archana, M. Navaneethan ja S. Harish, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25**, 12914 (2023) doi:doi.org/10.1039/D2CP04949J.
- [27] N. Mott, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1**, 1 (1968) doi:doi.org/10.1016/0022-3093(68)90002-1.
- [28] A. M. Sheri, H. Hwang, M. Jeon ja B. Lee, *IEEE Transactions in Industrial Electronics* **61**, 2933 (2014) doi:doi.org/10.1109/tie.2013.2275966.
- [29] A. Antola, J. Laaksonen, H. Huhtinen, I. Angervo, S. Granroth, A. Schulman, P. Laukkanen ja P. Paturi, *ACS Appl. Electron. Mater.* **7**, 4242 (2025) doi:doi.org/10.1021/acsaelm.5c00403.
- [30] A. Beiranvand, E. Rivasto, H. Huhtinen ja P. Paturi, *ACS Omega* **6**, 34572 (2021) doi:doi.org/10.1021/acsomega.1c04904.

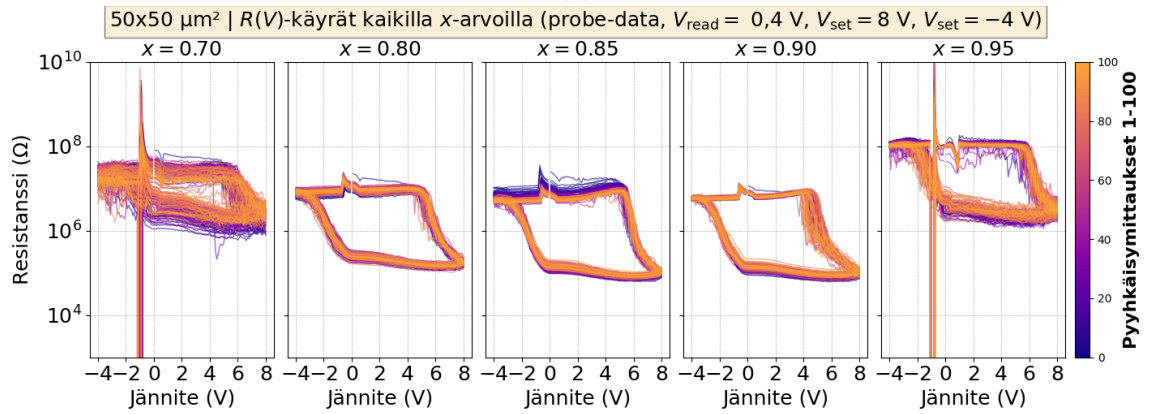
- [31] I. Angervo, A. Antola, A. Schulman, H. Huhtinen ja P. Paturi, *AIP Adv.* **14**, 045309 (2024) [doi:doi.org/10.1063/5.0185499](https://doi.org/10.1063/5.0185499).
- [32] A. Antola, I. Angervo, H. Huhtinen, M. Miettinen, A. Schulman ja P. Paturi, *Applied Physics Letters* **124**, 253502 (2024) [doi:doi.org/10.1063/5.0210544](https://doi.org/10.1063/5.0210544).
- [33] V. Lähteenlahti, A. Schulman, A. Beiranvand, H. Huhtinen ja P. Paturi, *ACS applied materials & interfaces* **13**, 18365 (2021) [doi:doi.org/10.1021/acsami.1c02963](https://doi.org/10.1021/acsami.1c02963).
- [34] B. Skromme, kirjassa *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, toimittanut K. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilschner, E. J. Kramer, S. Mahajan ja P. Veyssi re (Elsevier, 2003), pp. 1–12 [doi:doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01896-9](https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01896-9).
- [35] J. G. Simmons, *Phys. Rev.* **155**, 657 (1967) [doi:doi.org/10.1103/PhysRev.155.657](https://doi.org/10.1103/PhysRev.155.657).
- [36] S. Asanuma, H. Akoh, H. Yamada ja A. Sawa, *Phys. Rev. B* **80**, 235113 (2009) [doi:doi.org/10.1103/physrevb.80.235113](https://doi.org/10.1103/physrevb.80.235113).
- [37] S. G. Choi, H. S. Lee, H. Choi, S. W. Chung ja H. H. Park, *Thin Solid Films* **529**, 352 (2013) [doi:doi.org/10.1016/j.tsf.2012.07.069](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.07.069).
- [38] V. M. M. Paasonen, I. Angervo, A. Antola, H. Huhtinen ja P. Paturi, *Thin Solid Films* **798**, 140381 (2024) [doi:doi.org/10.1016/j.tsf.2024.140381](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2024.140381).
- [39] E. Commission, E. Directorate-General for Internal Market, Industry ja SMEs, *Study on the critical raw materials for the EU 2023 – Final report* (Publications Office of the European Union, 2023) [doi:doi.org/10.2873/725585](https://doi.org/10.2873/725585).
- [40] C. Guo ja S. Chandra, *Handbook of Laser Technology and Applications: Laser Applications: Material Processing and Spectroscopy*, 2nd ed. (CRC Press, 2021), Vol. 3 [doi:doi.org/10.1201/9781315310855](https://doi.org/10.1201/9781315310855).
- [41] I. Angervo, A. Antola, T. Vaimala, A. Malmi, A. Schulman, H. Huhtinen ja P. Paturi, *Journal of Physics D: Applied Physics* **57**, 415301 (2024) [doi:doi.org/10.1088/1361-6463/ad6271](https://doi.org/10.1088/1361-6463/ad6271).
- [42] P. Paturi, J. Tikkanen ja H. Huhtinen, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **432**, 164 (2017) [doi:doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.01.080](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.01.080).
- [43] A. Beiranvand, M. O. Liedke, C. Haalisto, V. Lähteenlahti, A. Schulman, S. Granroth, H. Palonen, M. Butterling, A. Wagner, H. Huhtinen ja P. Paturi, *Journal of Physics: Condensed Matter* **34**, 155804 (2022) [doi:doi.org/10.1088/1361-648x/ac4eac](https://doi.org/10.1088/1361-648x/ac4eac).
- [44] B. D. Cullity ja S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd ed. (Prentice Hall, 2001) [doi:doi.org/10.1063/1.3060306](https://doi.org/10.1063/1.3060306).

- [45] N. Fu, Y. Liu, X. Ma ja Z. Chen, *Journal of Microelectronic Manufacturing* **2**, 1 (2019) [doi:doi.org/10.33079/jomm.19020202](https://doi.org/10.33079/jomm.19020202).
- [46] C. A. Mack, *Fundamental Principles of Optical Lithography: The Science of Microfabrication* (John Wiley & Sons, Ltd, 2007), pp. 1–28 [doi:doi.org/10.1002/9780470723876.ch1](https://doi.org/10.1002/9780470723876.ch1).
- [47] K. S. S. Harsha, *Principles of Vapor Deposition of Thin Films* (Elsevier Science, 2006) [doi:doi.org/10.1016/B978-0-08-044699-8.X5000-1](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-044699-8.X5000-1).
- [48] S. Saunders ja J. Nicholls, kirjassa *Physical Metallurgy (Fourth Edition)*, fourth edition ed., toimittanut R. W. Cahn ja P. Haasen (North-Holland, 1996), pp. 1291–1361 [doi:doi.org/10.1016/B978-044489875-3/50019-3](https://doi.org/10.1016/B978-044489875-3/50019-3).
- [49] G. Bhatt, K. Patel, P. Suryavanshi ja C. Panchal, Optimization of Ultrasonic and Thermosonic Wire-Bonding Parameters on Au/Ni Plated PCB Substrate, 2015, available at: [https://www.researchgate.net/publication/287302642\\_Optimization\\_of\\_Ultrasonic\\_and\\_Thermosonic\\_Wire-Bonding\\_Parameters\\_on\\_AuNi\\_Plated\\_PCB\\_Substrate](https://www.researchgate.net/publication/287302642_Optimization_of_Ultrasonic_and_Thermosonic_Wire-Bonding_Parameters_on_AuNi_Plated_PCB_Substrate).
- [50] G. Harman, *Wire Bonding in Microelectronics, 3rd Edition* (The McGraw-Hill Companies, Inc., 2010) [doi:doi.org/10.1016/j.microrel.2010.06.003](https://doi.org/10.1016/j.microrel.2010.06.003).
- [51] A. Otsuki, *Non-Destructive Material Characterization Methods*, 1st edition ed. (Elsevier, 2023) [doi:doi.org/10.1016/C2020-0-04069-7](https://doi.org/10.1016/C2020-0-04069-7).
- [52] University of Siegen, Atomic Force Microscopy (AFM): Master Laboratory Manual, 2022, available at: [https://www.hep.physik.uni-siegen.de/teaching/masterlab/manuals/AFM\\_eng.pdf](https://www.hep.physik.uni-siegen.de/teaching/masterlab/manuals/AFM_eng.pdf).
- [53] M. El-Desawy, Characterization and Application of Aromatic Self-Assembled Monolayers, 2007, available at: <https://pub.uni-bielefeld.de/record/2302009>.
- [54] B. Sarkar, R. Nag ja S. Pal, *Physica B: Condensed Matter* **570**, 224 (2019) [doi:doi.org/10.1016/j.physb.2019.06.030](https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.06.030).

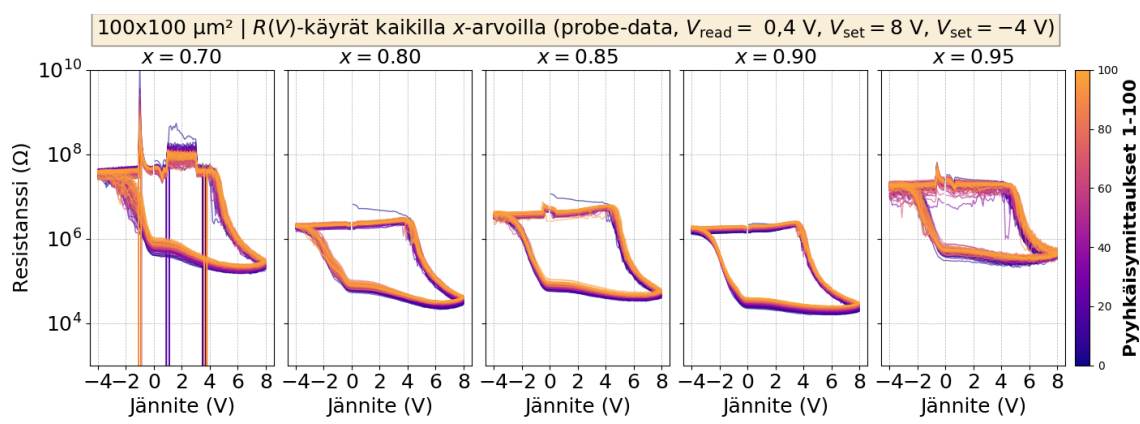
## A $R(V)$ -raakadatakuvaajat edustaville memristorilaitteille



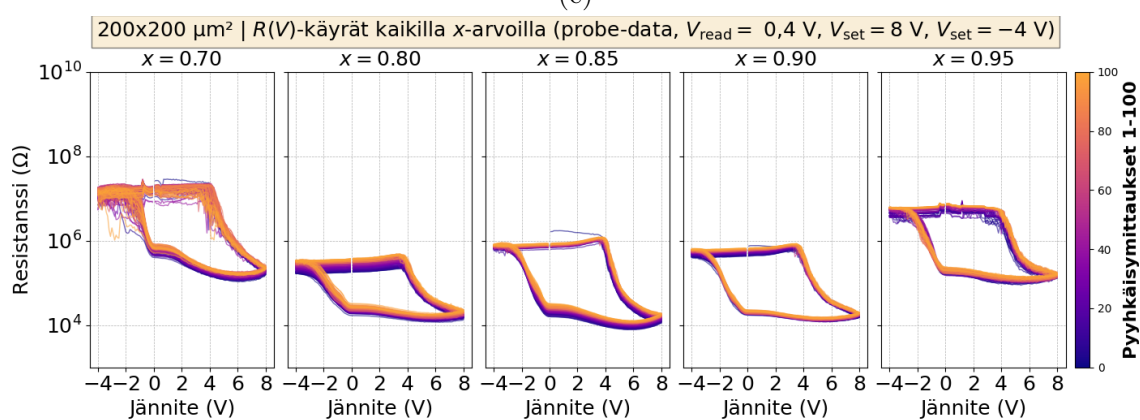
(a)



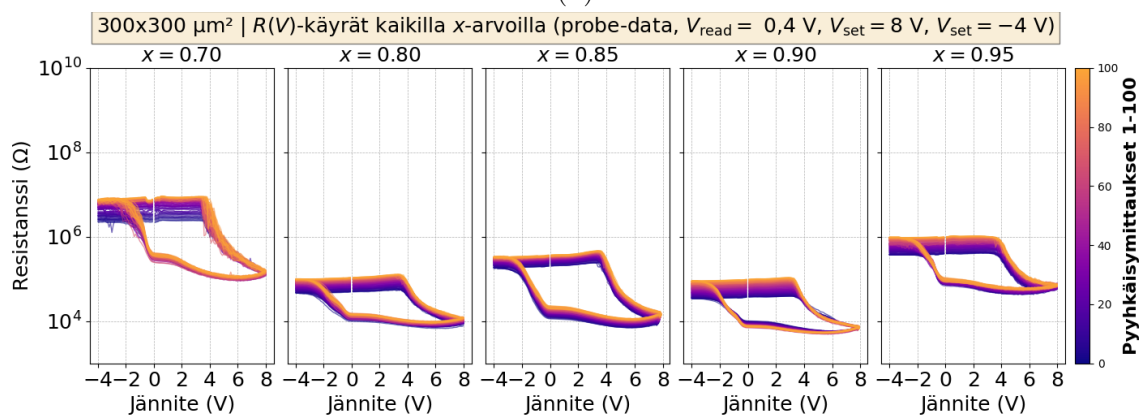
(b)



(c)



(d)



(e)

Kuva A1: 100:n pyyhkäisymittauksen  $R(V)$ -raakadatakäyrät lukujännitteellä  $V_{\text{read}} = -0,4 \text{ V}$