

Tartu Ülikool  
Loodus- ja täppisteaduste valdkond  
Tehnoloogia instituut

Joonas Merisalu

TAKISTUSLÜLITUSED  
TITAANALUMIINIUMOKSIID-KILEDES  
Magistritöö arvutitehnika erialal (30 EAP)

Juhendaja:  
Professor Jaan Aarik

Tartu 2018

# Takistuslülitused titaanalumiiniumoksiid kiledes

Magistritöö

Joonas Merisalu

## Lühikokkuvõte.

Käesolevas magistritöös uuriti takistuslülituste toimumist aatomkihtsadestatud titaanalumiiniumoksiid-kiledes. Uuritud struktuuride alumine elektrood oli  $\text{RuO}_2$  ja ülemine elektrood elektronkiiraurustamisega sadestatud Pt. Eesmärgiks oli välja selgitada, kas takistuslülitused toimuvad antud struktuurides ja kui toimuvad, siis milline on  $\text{TiO}_2$ -l põhinevasse dielektrikku lisatud  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sisaldavate kihtide mõju lülitumistele. Lisaks sellele töötati välja meetodika takistuslülituste tuvastamiseks ja elektriliseks karakteriseerimiseks.

Selgitati välja, et kõikides uuritud struktuurides toimuvad takistuslikud lülitused.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sisaldava kihi paksuse suurendamine suurendas lülitumiste efektiivsust ja nende kihtide erinev paigutus mõjutas oluliselt juhtivuse sõltuvust ümberlülitamiseks kasutatavast pingest, eriti lülitumisel suure takistusega režiimi. Lisaks kirjeldati käesolevas töös takistuslülituste iseärasusi ja sellest lähtuvalt pakuti välja, millised mehhanismid võisid takistuslülitumisi antud struktuurides põhjustada.

**Märksõnad:** arvutimälud, takistusmälu, dünaamiline muutmälu, elektrilised mälumaterjalid, sondijaam, arvutijuhitavad mõõtmised, elektrilised mõõtmised ja karakteriseerimine, takistuslülitus, kiletehnoloogia, täppismõõteseadmed, IEEE-488, LabView

CERC koodid: T120, T125, T171

## Resistive switching in Titanium-Aluminium thin films

Master's thesis

Joonas Merisalu

**Abstract.** The purpose of this work was to investigate resistive switching in titanium-aluminum-oxide thin films that were grown by atomic layer deposition on RuO<sub>2</sub> bottom electrodes and had Pt top electrodes. The main outcome of this work was to reveal how the differences in the design of the multilayer dielectric stack, which includes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing layers between TiO<sub>2</sub> layers, influences the resistive switching.

It was found out that all the structures studied in this work demonstrated resistive switching properties. Differences in the thickness and a number of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing layers in the stack had a marked effect on the resistive switching and in particular, character of switching to high-resistive mode. As an additional outcome of this master thesis, a methodical approach for investigation of resistive switching was developed.

**Keywords:** computer memories, DRAM, RRAM, resistive switching, probestation, computer guided measurements, electrical measurements and characterization, electrical memistors, thin film technology, precision measurements, IEEE-488, LabView

CERC codes: T120, T125, T171

## Sisukord

1	Sissejuhatus.....	1
2	Töö taust.....	1
2.1	Kasutusel olevad mälad .....	2
2.1.1	DRAM.....	3
2.1.2	SRAM.....	3
2.1.3	FLASH.....	4
2.2	Takistusmälu .....	2
2.3	Takistusmälude parameetrid .....	5
3	Takistuslülitus.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.1	Takistuslülituse mehhanismid.....	7
3.1.1	Elektrokeemiline metalliseerumine .....	7
3.1.2	Valentsi muutusel põhinev mälu-efekt .....	7
3.1.3	Termokeemiline-mehhanism .....	8
3.1.4	Mäluraku formeerimine .....	9
3.2	Takistusliku lülituse uurimine.....	13
3.2.1	Mahtuvuse sõltuvus takistuslülitusest.....	10
4	Kasutatud meetodid ja uurimisobjektid .....	10
4.1	Elektrilised mõõtmised.....	13
4.1.1	Sondijaam .....	14
4.1.2	Mõõteseadmete ja mõõtmismudelite kirjeldus .....	15
4.1.3	Elektriline karakteriseerimine .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
4.2	Uurimisobjektid.....	14
5	Töö tulemused ja arutelu.....	18

6	Kokkuvõte.....	27
	Summary.....	28
7	Kasutatud kirjandus .....	30

# 1 Sissejuhatus

Arvutid ja nutiseadmed töötlevad aina suuremates kogustes andmeid, et lihtsustada meie igapäevast elu. Näiteks isesõitvad autod toodavad, töötlevad ja saadavad arvutuskeskustesse meeletutes kogustes andmeid. Suured arvutuskeskused töötlevad igapäevaselt väga suurtes kogustes erinevaid andmeid: teevad mahukaid teadusarvutusi, töötlevad tekste, teevad hääle- ja pildituvastust ning palju muud. Masinõppe-süsteemid ja tehisneuraalvõrgud loovad seoseid ja aitavad avastada uusi teadmisi paljudes erinevates valdkondades alates meditsiinist ja lõpetades militaar-rakendustega. Kuna töödeldavate andmete maht suureneb, kasvab ka vajadus aina suuremate andmehulkade püsi- ja lühiajaliseks säilitamiseks. Lisaks sellele kasvab ka vajadus nende andmete kiiremaks, sealhulgas ka reaaliajaliseks töötluks. Seega on ka protsessorite arengus toimumas muutusi, mis kaugenevad klassikalisest Von Neumanni arhitektuurist. Näiteks on paljud suurettvõtted nagu Intel, IBM, Qualcomm loonud esimesed ajast inspireeritud neuromorfilisi protsessoreid, mille üks põhi printsiip on mälus või mälu lähedal arvutuste tegemine.

Moodne nanoelektronika ja arvutitehnoloogia seisab elektroonikakomponentide suuruste vähendamisel silmitsi füüsikaliste piirangutega. Saavutamaks üha suuremaid andmete pakkimise tihedusi, ülilühikesi lugemis- ja kirjutamisaegu, aga ka suuremat (püsi-) mälumahtu, on tarvis liikuda uute tehnoloogiatega suunas. Üheks peamiseks püsimaluseadiste kandidaadiks peetakse teadus- ja tööstusringkondades takistusmälu [1], mis vastab küllalt hästi nendele nõudmistele. Takistusmäluelementidele on leitud laialdaselt võimalikke rakendusi, peale mälude näiteks ka analoogloogika skeemides, neuromorfsetes rakendustes ja arvutustes [1].

Ka Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi kiletehnoloogia laboris, kus kirjeldatav magistratöö on tehtud, on üks olulisemaid uurimissuundi mäluseadiste, sealhulgas takistusmälude, valmistamiseks kasutatavate tehnoloogiatega arendamine ja selleks sobivate materjalide uurimine.

Suur osa käesolevast tööst on pühendatud takistuslülituste teoreetiliste põhimõtete kirjeldamisele. Kuigi takistusmälu on oma struktuurilt äärmiselt lihtne, ei ole selle toimimine sugugi nii lihtne ja üheselt määratletav. Seetõttu võib väita et, takistuslülituslike mälumaterjalide

uurimisel on oluline olla tuttav nendes lülitamise ajal toimuvate füüsikaliste ja keemiliste protsessidega.

Takistuslülituste juures mängivad suurt rolli struktuuri iseärasused, sealhulgas lülitusmaterjali valik, täiendavad vahekihid, lisandid, elektroodide materjal. Käesoleva töö raames uuriti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lisakihtide mõju  $\text{TiO}_2$ -l põhinevates struktuurides. Uuritavates objektides on varieeritud  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lisakihtide paksust, paiknevust ja arvu. Töö eesmärgiks oli tuvastada takistuslike lülituste toimumine, vahekihtide mõju sellele ning objektide elektriline karakteriseerimine.

## **2 Töö taust**

### **2.1 Kasutusel olevad mälud**

Tänapäeva arvutisüsteemides on peamiselt kasutusel DRAM (ik *Dynamic Random Access Memory*), SRAM (ik *Static Random Access Memory*) ja FLASH tüüpi mälud. Kõigi nende mälude edasiarendustega on viimase aastakümneni jooksul nähtud palju vaeva. Peamine eesmärk on vähendada nende mälude mõõtmeid, suurendada mälumahtusid ning salvestus- ja lugemiskiirusi, aga ühtlasi muuta mälusid ka töökindlamaks ning energiasäästlikumaks. Põhiline meetod nende eesmärkide saavutamisel on mäluelementide mõõtmete vähendamine, kuna väiksemaid mäluelemente saab ruumiühikusse rohkem paigutada ja nii suureneb ka mälude andmete mahutatavus. Väikeste mõõtmetega seadmed tarbivad üldjuhul ka vähem voolu. Pooljuhtseadiste tööstus olnud ülimalt edukas mälude üha paremaks muutmisel. Suuruste vähendamise trend ei saa enam väga pikka aega kesta, sest teatavast suurusest alates hakkavad füüsikaseadused piirama seniste mälude toimimist. Lihtsaim põhjus, miks väga väikeste mõõtmetega mäluelemendid ei saa toimida DRAM-tüüpi mäludes, on see, et selles kasutatavate mälukondensaatorite piisava mahtuvuse tagamiseks tuleb koos kondensaatori elektroodide pindala vähendamisega vähendada ka dielektrikukihi paksust. Kui dielektrikukihi paksus saab väiksemaks teatud kriitilisest piirist (sõltuvalt dielektrikust 1–10 nm), hakkab kiiresti suurenema elektronide tunnelleerumisest põhjustatud lekkevool ja väheneb aeg, mille jooksul kondensaator suudab oma laengut säilitada. Nanoelektronika komponentide suurust väljendatakse ühikuga F, ehk minimaalse elemendi mõõtmega integraalskeemides, mida kasutatava tehnoloogiaga (nt 14

nm) suudetakse usaldusväärse täpsusega toota. Erinevate mälude parameetreid lubab võrrelda  
**Error! Reference source not found..**

**Tabel 1. Arvutimälude võrdlus.**

	SRAM	RRAM	DRAM	FLASH
Arhitektuur	6T	1T1R / 1D1R	1T1C	1T
Suurus	140 F <sup>2</sup>	4 F <sup>2</sup>	6 F <sup>2</sup>	5 F <sup>2</sup>
Kirjutamise/ lugemise kiirus	0,3 ns / 0,3 ns	5 ns / 5 ns	10 ns / 10 ns	1 ms / 0,1 ms
Eluiga (töötüsükklites)	>3x10 <sup>16</sup>	>10 <sup>10</sup>	>3x10 <sup>16</sup>	>10 <sup>5</sup>
Rakendused	Vahemälu	Muutmälu / andmekandja	Muutmälu	Andmekandja

[2]

### 2.1.1 DRAM

DRAM on lihtsa arhitektuuriga 1T1C (üks transistor, üks kondensaator) enimkasutatav mälu. DRAM-i kasutatakse arvutite muutmäluna. Andmeid hoitakse DRAM-is kondensaatori laenguna binaarsüsteemis ehk laetud kondensaator vastab loogilisele ühele ja laenguta kondensaator loogilisele nullile. Kuna praktiliselt ükski kondensaator ei ole ideaalne, siis lekkevoolude tõttu laetud kondensaatori laeng väheneb kuni kondensaator on laenguta. Laengu säilitamiseks värskendatakse kondensaatori laengut iga 64 ms tagant [1]. Kui toiteallikas välja lülitada, hävinevad ka andmed ja seetõttu nimetatakse DRAM-i hävimäluks. DRAM mälukondensaatorite suuruste vähenedes väheneb ka kondensaatorite mahtuvus (min 20 fF) ja aina kriitilisemaks muutub lekkevoolu suurus. Lekkevool sõltub omakorda sellest, kui head dielektrikku elektrodide vahel kasutatakse. Seega on materjaliteadlased pidevalt otsinud järjest paremaid dielektrikke, kuid väga õhukeste dielektrikute korral pole tunneleefektist põhjustatud lekkevoole võimalik kuidagi vältida.



### 2.1.2 SRAM

Protsessorid on võimelised tegema operatsioone kiiremini, kui DRAM-id infot salvestama ja väljastama [3]. Seetõttu kasutatakse protsessorites vahemäluna (*cache*) SRAM-i. SRAM põhineb 6T (6 transistori) arhitektuuril. Mäluraku kõrge või madal (1 või 0) olek on määratud suletud ja avatud transistoride kombinatsiooniga. Seetõttu on ka SRAM hävimälu. Mälude võrdlustabelist (**Error! Reference source not found.**) on näha, et SRAM-rakk on tunduvalt suurem kui DRAM-rakk. Sellest tingitult ei kasutata SRAM-i üldjuhul muutmäluna, kuna praeguste DRAM-idele tüüpilise andmemahutavuse saavutamiseks muutuks SRAM ebapraktiliselt suureks.

### 2.1.3 FLASH

FLASH mälu ehk välkmälu on EEPROM (ik *Electrically Erasable Programmable Read Only Memory*) mälu edasiarendus, mille tulemusel on mälu elemendina kasutusele võetud kahe paisuga metall-oksiid-pooljuht väljatransistor (ik *Floating gate MOSFET*) [1, 2]. Üks pais, mida nimetatakse ujupaisuks, asub transistori dielektrikihtide vahel ja on täielikult isoleeritud. Mäluraku ujupaisul löksu jäänud elektronide laeng muudab transistori avanemiseks vajalikku pinget väärtust [1]. Eelmainitud pingeerinevuse põhjal saab öelda, missuguses olekus mälurakk on. Sisuliselt on võimalik elektronide arvu paisul varieerida ja seega saavutada mitmeid erinevaid mälu olekuid [4]. Välise elektrilise mõjutamiseta püsivad löksustunud elektronid ujupaisul ligi 10 aastat [1].

Tabelist 1 on näha, et välkmälu kirjutus- ja lugemisajad on võrreldes teiste elektriliste mäludega suhteliselt pikad. Saavutamaks kirjutusaega millisekundi piires, vajab välkmälurakk suhteliselt suurt pinget (12 V – 15 V) [1]. Väiksemate pingete korral võtab kirjutamine tunduvalt kauem aega.

Välkmälud on kasutusel andmekandjatena, nii mälupulkades, mälukaartides kui ka SSD püsिमäludes („kõvaketastes“).

## 2.2 Takistusmälu

Takistusmäluks ehk RRAM-iks (ik *Resistive Random Access Memory*) nimetatakse sellist püsिमälu, mille olekud avalduvad erinevate takistustega seisunditena. Sõltuvalt struktuuri

omadustest on paljudes takistusmäludes võimalik lülitada mälorakk mitmesse erineva takistusega olekusse moduleerides lülituspingeid, nende ajalist kestust ja/või voolupiirangut. Seetõttu on võimalik saavutada tihedamat andmete pakkimist realiseerides kõrgemat väärtuste süsteemi kui binaarsüsteem [4]. Just dünaamiline käitumine muudab takistusmälu palju huvipakkuvaks uurimisobjektiks. Mäloraku erinevate seisundite lugemise muudab lihtsaks küllaltki suur takistuste erinevus [1]. RRAM mälorakk on võileivalaadse kihilise struktuuriga pakett, mis lihtsaimal juhul koosneb kahest elektroodist, mille vahel on pooljuhi või dielektriku kiht. Kui mõlemad elektroodid on metallid, siis nimetatakse paketti metall-isolaator-metall (MIM) struktuuriks [4]. Kasutatakse aga ka metall-oksiid-pooljuht (ik *metal-oxide-semiconductor*, MOS) struktuure [1].

Takistuslülituse nähtust on täheldatud väga paljudes erinevates materjalides nagu metallide oksiidides, siirdemetallide oksiidides, perovskiitides, orgaanilistes ühendites, aga ka paljudes kombineeritud materjalides. Metallide oksiididel põhinevad takistusmälud on ühed enim uuritud, kuna neil on lihtne struktuur, madal tootmiskulu ja neid on lihtne integreerida CMOS tehnoloogiatega. Tantaaloksiidil ( $\text{TaO}_x$ ) põhinevate takistusmälude puhul on näidatud ülimalt head vastupidavust, mis ulatub  $>10^{12}$  lugemis- ja kirjutamistsüklini. Hafniumoksiidil ( $\text{HfO}_x$ ) põhinevad takistusmälurakud on näidanud väga head andmete säilivust:  $85\text{ }^\circ\text{C}$  juures kuni  $10^4$  s [4].

### 2.3 Takistusmälude parameetrid

Nagu nimetusest võib eeldada, on takistusmälu üks peamistest parameetritest takistus,  $R$ . Üldiselt on takistusmälul kaks põhiolekut, mille puhul mäloraku takistus on kas väike,  $R_{\text{ON}}$  või suur,  $R_{\text{OFF}}$ . Siiski olulisem on takistusmälude puhul just nende kahe parameetri suhe  $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ . Mida suurem see suhe on, seda parema takistusmäluga on reeglina tegu. Takistusmälusid on aga tihti võimalik lülitada mitmesse erineva takistusega olekusse. Sellest tulenevalt on võimalik saavutada väga suurt andmete pakkimistihedust ehk salvestada rohkem andmeid ruumiühiku kohta. Seetõttu on takistusmälu üks parameeter see, kui suur on erinevate takistustega seisundite arv, millesse mäluelementi võib lülitada. Lülitustest rääkides on paslik mainida, et nagu ka välkmälu puhul, on tähtis parameeter maksimaalne lülituste arv.

Järgmine oluline parameeter on lülituspinge. Vastavalt kahele põhilisele takistuslikule olekule tähistatakse väikese takistusega olekusse lülitamiseks vajalikku pinget  $V_{SET}$  ja suure takistusega olekusse lülitamiseks vajalikku pinget  $V_{RESET}$ .

Arvutimälude puhul on peaaegu alati väga olulised ajalised parameetrid. Nii on ka takistusmälude puhul olulised kirjutamis- ja lugemisaeg ning andmete säilivusaeg ilma toiteta.

Kaasaegsete ja tulevaste elektroonikaseadmete puhul on oluline, et seade tarbiks võimalikult vähe voolu. Väike voolutarve ühe mälu elemendi kohta on ülimalt oluline, kuna mälu elementide arv tänapäevastes mäludes ulatub miljarditesse. Nii on ka takistusmälu elemendi puhul oluline võimalikult väike voolutarve.

Teadus- ja tööstusringkonnad üle maailma üritavad välja töötada selliseid takistusmälude struktuure, mis lubaksid saada kõige paremaid kombinatsioone eelkirjeldatud parameetritest ja vastaksid infotehnoloogiaseadmete arenguvajadustele. Takistusmälu omaduste mõjutamiseks on palju meetodeid. Sõltuvalt struktuuris toimuvatest protsessidest on võimalik üht või teist nendest kas pärssida või võimendada. Selleks kasutatakse näiteks täiendavaid vahekihte või täiendatakse materjale lisanditega. Lisaks sellele mõjutab takistusmälu elemendi omadusi elektrodide valik. Tihtipeale aga ei taga eelkirjeldatud struktuuri muudatused soovitud tulemusi, kuna takistuslike lülituste kõik võimalikud mehhanismid pole lõpuni välja selgitatud. See asjaolu raskendab takistusmälude arendust.

### 3 Lülitusprotsessid takistusmäludes

Takistuslülituvate materjalide hulk on väga suur, kusjuures takistuslülitustega seonduvaid nähtusi on samuti mitmeid [4]. Takistuslülitumise füüsiline mehhanism pole lõplikult kindlaks tehtud, kuid on teada, et elektron lõksudest mõjutatud ruumalengud, Schottky barjääri muutused, hapniku vakantsid ning metallilised filamendid on nähtused, mis mõjutavad suurel määral takistulikku lülitumist [1].

Tulenevalt eeldatavatest lülitusmehhanismidest jaotatakse takistusmälud peamiselt kolmeks. Need kolm erinevat mäluraku tüüpi põhinevad vastavalt elektrokeemilisel metalliseerumisel, valentsi muutusel ja termokeemilistel reaktsioonidel. Kuna need mehhanismid ei selgita täielikult takistuslikku lülitumist, on uuringuid, mis kirjeldavad eelmainitud mehhanismidega küll seotud, kuid siiski erinevaid mehhanisme [1]. Seetõttu pole alati võimalik väita, et uuritava struktuuri lülitumise põhjustab konkreetselt üks või teine mehhanism. Suure tõenäosusega võib lülitumine struktuuris kui tervikus olla põhjustatud mitme mehhanismi koostööl.

Elektrokeemilisel metalliseerumisel ja valentsi muutusel põhinevad mälurakud on eristatavad nende lülitumise bipolaarse volt-amper karakteristiku järgi. Termokeemilisel reaktsioonil põhinevad mälurakud lülituvad ühel polaarsusel, millest tulenevalt nimetatakse neid unipolaarseteks [5]. Unipolaarse lülitumise korral sõltub takistusliku oleku muutus pinge suuruselt, samas bipolaarse lülitumise korral sõltub see pinge polaarsusest [1].

#### 3.1 Takistuslülituse mehhanismid

##### 3.1.1 Elektrokeemiline metalliseerumine

Elektrokeemilise metalliseerumise tüüpi mälurakkude peamiseks eeliseks on bipolaarne lülitumine ja suurim suhteline takistuste erinevus väikese ja suure takistusega seisundite vahel. Seda tüüpi mälurakke nimetatakse ingliskeelses kirjanduses tihti ka *CBRAM*-iks (lühend tuleneb ik väljendist *Conductive Bridge Random Access Memory*), aga ka katioon tüüpi lülituseks [1, 6].

Elektrokeemilise metalliseerumise korral on üks elektrood elektrokeemiliselt aktiivne (nt Ag, Cu, Ni) ja teine üldjuhul inertne (nt Pt, Au, Ir) [4]. Katsed on näidanud, et kui elektroodi ja

lülituspiirkonna vahel on täiendavad vahekihid (nt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) siis võib ka konkreetne vahekiht käituda elektroodina [4].

Elektrokeemilise metalliseerumise protsess on väga sarnane elektrolüüsi anoodreaktsiooniga, mis on levinud meetod metallide korrosiooni kaitseks, kattes kaitstavat pinda korrosioonikindlama metalliga [6]. Positiivse pinge all olevalt aktiivselt elektroodilt, ehk anoodilt eralduvad positiivse laenguga metalli katioonid ja liiguvad läbi dielektriku negatiivselt pingestatud katoodile. Katoodilt saavad metalli katioonid elektroni ja hakkavad sinna kuhjuma, moodustades filamenti, mis kasvab anoodi suunas. Filament kasvab, kuni moodustub kontakt anoodiga ja toimub lülitus väikese takistusega režiimi. Kui mäluemendi kontaktidele rakenduva pinge polaarsus muudetakse vastupidiseks, hakkavad filamenti moodustunud metalli katioonid liikuma tagasi aktiivsele elektroodile ja filament katkeb. Selle tulemusel lülitub mälorakk suure takistusega režiimi. Juhtiv filament katkeb üldjuhul aktiivse elektroodi lähedal [6]. Lülituste ajaline kestus sõltub liikuvate metalli katioonide difusioonikiirusest ja elektrivälja tugevusest. Voolu piiramise ja lülituste ajalise kestusega on võimalik määrata, kui suures osas filament katkeb ning sellest tulenevalt tekitada mitut erineva takistusega olekut, kui struktuuri omadused seda võimaldavad [4].

Elektrokeemiline metalliseerumine esineb kõige sagedamini suure suhtelise dielektrilise läbitavusega dielektrikutes nagu  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HfO}_2$  ja  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Teaduslike uuringute põhjal on täheldatud, et nendes ühendites on piisavalt suur katioonide liikuvus, mis tagab lülitusaegasid nanosekundite piires ja isegi alla selle [1].

### **3.1.2 Valentsi muutusel põhinev mälu efekt**

Kõige tavapärasemad defektid dielektrikest oksiidide kiledes on hapniku vakantsid. Siirdemetallide oksiidide elektrijuhtivus on tugevalt mõjutatud hapniku olemasolust ja jaotusest. Valentsi muutuse mehhanismi on ka nimetatud anioontüüpi lülitumiseks, kuna liikuvad osakesed, mis juhtiva filamenti moodustumist põhjustavad, on negatiivse laenguga hapnikuanioonid [7]. Siirdemetallide oksiidid, milles tekib hapniku puudujääk, omandavad n-tüüpi elektrijuhtivuse. Valentsi muutuse mehhanismi nimetus tuleneb sellest, et hapniku vakantsid mõjutavad siirdemetalli katiooni valentsolekuid. Kui siirdemetalli oksidi tekib hapniku vakants, siis siirdemetalli katioon loovutab elektroni laengu neutraliseerimiseks

juhtivusvööndisse [8]. Seega võimaldab hapniku anioonide liikumine vabade elektronide teket ja juhtivuse muutuseid. Takistuslülituse uuringud on näidanud hapniku vakantside liikumist ja filamendikujulist grupeerumist elektrivälja toimel [5]. On näidatud, et filamendi piirkond siirdemetalli oksiidis on väiksema eritakistusega kui piirkonnad, kus filamendid puuduvad [8]. Kui pärast filamendi moodustumist rakendada samale struktuurile vastupidine pinge, siis hapniku anioonid täidavad vakantsid, voolu juhtiv filament katkeb ja struktuur lülitub suurema takistusega olekusse.

Elektroodi materjal mängib takistuslülitumises olulist rolli. Seetõttu tuleb mainida, et ainult filamentide moodustumine ei taga takistuslikku lülitumist. Seda kahel põhjusel. Esiteks on elektroodi metalli ja filamendi väljumistöö erinev ning teiseks, elektroodil, mille suunas hapniku anioonid liiguvad moodustub oksiid [1]. Elektroodi materjali valikul on oluline arvestada vastava materjali aktiivsust ja väljumistööde erinevust lülituva kihi ja elektroodi vahel ning ka elektroodil moodustuva oksiidide juhtivusomadusi [4]. Kui elektrood on valitud nii, et väljumistööd on sarnased, siis on elektroodi ja lülituva kihi vahel oomiline kontakt, mis tähendab, et voolu sõltuvus rakendatud pingest on lineaarne. Sellisel juhul ei teki siirdel täiendavat pingelangu ja lülitumine toimub sisuliselt vaid filamendi moodustumisel ja katkemisel. Siiski, suurema tõenäosusega on elektroodi ja lülituva kihi väljumistööd erinevad ja seega moodustub nende vahel Schottky kontakt ehk pinge ja voolu sõltuvus sarnaneb kujult Schottky diodi volt-amperkarakteristikale [4]. Hapniku vakantside olemasolu ja kontsentratsioon siirdel muudab Schottky barjääri kõrgust ja laiust, mis võib mõjutada takistuslülituse väikese takistusega olekut ja ka lülitumiseks vajaminevat pinget, kuid see ei pruugi siiski alati nii olla [5]. Seetõttu peaks elektroodi metall ja lülituva kihi materjal olema valitud nii, et siirdel tekkiv Schottky barjäär oleks elektroodi ja voolu juhtiva kanali vahel võimalikult madal [4, 5].

### **3.1.3 Termokeemiline-mehhanism**

Siirdemetalli oksiidides, milles toimub unipolaarne lülitus, on valdav termokeemiline mehhanism. Tüüpilistel unipolaarselt lülituvatel mälorakkudel on sümmeetriline struktuur, mis tähendab seda, et nii pealne kui ka alumine elektrood on tehtud samast materjalist (nt Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt, Pt/HfO<sub>2</sub>/Pt) [4]. Termokeemiline-mehhanism põhineb samuti siirdemetalli katioonide

valentsoleku muutusel, nagu valentsi muutuse mehhanismgi. Erinevalt valentsi muutuse mehhanismist põhineb termokeemiline mehhanism temperatuuri mõjul. Siirdemetalli oksiididel on meta-stabiilsed faasid, mis tähendab, et struktuur, mis on sellises faasis, ei ole energeetiliselt kõige stabiilsemas olekus. Temperatuuri tõstes saavad materjali kristallvõre osakesed liikuda ja paigutada ümber nii, et struktuuri energeetiline olek muutub stabiilsemaks. Seejuures võivad toimuda redoksreaktsioonid, mille tulemusel muutub materjali faas ja mõnevõrra ka koostis. Sageli on näiteks heade dielektrikkilede valmistamisel tavapärane protseduur nende kilede kuumutamine hapniku keskkonnas (lõõmutamine), kuna temperatuuri toimel on hapniku anioonidel lihtsam kilesse difundeeruda. Lõõmutamise tulemusel paranevad kile dielektrilised omadused [9]. Kui unipolaarselt lülituvale struktuurile rakendatakse elektriväli, mis ei tekita veel piisavat temperatuuri struktuuri ühtlustumiseks, liiguvad hapniku anioonid anoodi (st positiivselt pingestatud elektroodi) suunas. Piirkondades, kus hapniku anioone jääb vähemaks ja tekivad hapniku vakantsid, toimub faasisiire ja moodustuvad metastabiilsed faasid. Neid metastabiilseid faase nimetatakse ka Magneli faasideks, millest osad võivad olla juhtivad [10]. Need kaks kirjeldatud protsessi seletavad vastavalt filamentide lahustumist ja tekkimist. Üldise arusaama järgi on temperatuurist põhjustatud filamentide lahustumine põhjustatud Joule'i soojenemisest. Kui mälorakk on lülitunud väikese takistusega olekusse, siis edasisel voolu suurendamisel hakkavad anoodile või selle piirpinnale liikunud hapniku anioonid temperatuuri tõusust tingituna difundeeruma piirkondadesse, kus hapnikku on vähem ja kuhu varem olid tekkinud hapniku vakantsid, kusjuures difusiooni kiirus sõltub nii temperatuurist kui ka hapniku kontsentratsiooni gradiendist [4]. Filamenti tagasi difundeeruvad hapniku anioonid kombineeruvad hapniku vakantsidega ja moodustunud filament katkeb. Tasub mainida, et enamasti on filamenti katkemise asukohaks peetud anoodipoolset osa, kuid lähtudes sellest, et nähtus on põhjustatud Joule'i soojenemisest peaks katkemine toimuma punktis, kus temperatuur on kõige kõrgem, nimelt filamenti keskel [4].

### **3.1.4 Mäloraku formeerimine**

Takistuslikult lülituvad mälud vajavad tavaliselt lülituma hakkamiseks eelnevat elektrilist töötlust, mis muudab mäloraku struktuuri. Formeerimisel viiakse mälorakk kas suure või väikese takistusega olekusse sõltuvalt konkreetse takistusmälu toimemehhanismidest ja algsest takistuslikust olekust [8]. Kilede moodustumise iseärasuste tõttu võib struktuuri algne takistus

varieeruda [8]. Kui konkreetne rakk on algselt väikese takistusega olekus, siis formeeritakse rakk suurema takistusega režiimi ja vastupidi. Formeerimise protsessi nimetus tuleneb sellest, et formeerumise tulemusel moodustub (ehk formeerub) või muudab kuju ja suurust esmane lülitav piirkond. Olukorras, kus struktuur on algselt suure takistusega olekus, hakkavad formeerimisel moodustuma korraga mitmed filamendid üle kogu struktuuri [6]. Formeerumise protsessis filamendid konkureerivad omavahel [6]. Filamentidele, mis moodustuvad kiiremini, avaldub ka tugevam elektrivälja, sest nende kaugus vastaselektroodist on väiksem [6]. Filamentide kasvamise kiirust mõjutab ka lülitava kihi mikrostruktuur ja defektid.

Juhul, kui struktuur on algselt väikese takistusega olekus, on struktuuris juba valmistamise käigus moodustunud juhtivad piirkonnad. Sellisel juhul formeerimisega voolu juhtivad kanalid katkestatakse. Tavaliselt piirkonnas, kus katkenud ala on kõige väiksem, hakkavad toimuma lülitused.

Formeerimine toimub tavaliselt kõrgematel pingetel ja/või suurematel vooludel kui edasised lülitused. Formeerimisel suurendatakse järk-järgult mälorakule rakendatud pinget või mälorakku läbivat voolu. Samal ajal mõõdetakse objektile langevat pinget või voolu vastavalt sellele, kas formeerimine toimub voolu või pinget ette andes. Kui formeerumiseks vajamineva voolu või pinget väärtus konkreetse struktuuri jaoks on teada, pole järk-järguline skaneerimine otseselt vajalik [6]. Formeerimisel juhtivasse olekusse tuleb voolu igal juhul piirata, sest juhtivasse olekusse lülitub mälorakk küllaltki järsult. Sellest tulenevalt kasvab voolutugevus hüppeliselt ja et liiga suur vool ei tekitaks struktuuris taastumatut läbilööki, peab voolu kasvamine olema piiratud. Voolu on soovitatav piirata ka edaspidistel mäloraku lülitustel juhtivasse olekusse. Voolu piiramine mäloraku lülitusel suure takistusega režiimi pole otseselt vajalik, kuna struktuur piirab seda ise. Praktikas piiratakse voolu siiski mõlemal juhul, et vältida liiga suure võimsusega voolu, mis võib objekti kahjustada [1]. Formeerimine toimub samadel takistuslülitismehhanismidel, mis on eespool kirjeldatud. Kuid ka formeerimise puhul ei ole alati teada, milline filamentide moodustumise või katkemise mehhanism on domineeriv.

Oluline on mainida, et formeerimisel kasutatav elektrivälja polaarsus (ja voolu suund), mis põhjustab algse takistusliku oleku muutuse, ei pruugi kokku langeda edaspidiste lülituspingete polaarsusega (voolu suunaga) ja lülitava oleku takistuse muutusega.



Formeerimise protsess pole siiski alati kõigi takistusmälude puhul vajalik. Mõnikord piisab esimeseks lülitamiseks samadest pingetest ja vooludest, mille juures toimub ka hilisem takistuselülitumine. Neid takistusmälusid nimetatakse formeerimisvabadeks. Formeerimisvabad takistusmälud lihtsustaksid takistusmälude kasutust. Seetõttu tegelevad väga paljud teadusuuringud just selliste mälude väljatöötamisega ja otsivad meetodeid, et muuta juba väljatöötatud, heade lülitumisomadustega takistusmälud formeerimisvabaks.

### **3.1.5 Takistuselülituste mõju DRAM-rakkude parameetritele**

Takistuselülitused esinevad sageli dielektrikes, millel on suur suhteline dielektriline läbitavus, k. Neid dielektrikke kasutatakse peamiselt samasuguse MIM struktuuriga DRAM-ide mälukondensaatorites. DRAM-ide mälukondensaatorite mõõtmed on transistoridele sarnaselt vähenenud, et saavutada aina tihedamat andmete pakkimist. Mõõtmete vähendamisega kaasneb aga mälukondensaatorite mahtuvuse vähenemine. Sõltuvalt DRAM-mälude struktuurist tulenevatest parasiitmahtuvustest ei tohi mälukondensaatori mahtuvus olla väiksem kui 20 fF, et tagada kondensaatori mahtuvuse mõõdetavus. Nagu teada, sõltub kondensaatori mahtuvus elektrodide pindalast,  $S$ , dielektriku paksusest,  $d$  ja suhtelisest dielektrilisest läbitavusest,  $k$ . Kuna mälukondensaatorite mõõtmeid, kaasa arvatud dielektrikute paksust üritatakse aina vähendada, siis sellega seoses tuleb alati arvestada võimalusega, et sellistest struktuurides võib toimuda lülitis väikese takistusega seisundisse, mis suurendab hüppeliselt lekivoolu ja muudab sellise DRAM-raku kasutuskõlbmatuks [11].

## 4 Kasutatud meetodid ja uurimisobjektid

### 4.1 Uurimisobjektid

Uurimisalused objektid on võileivalaadse kihilise metall-isolaator-metall- (MIM) struktuuriga, mis erinevad üksteisest dielektrikukihi struktuuri poolest. Kõik uuritavad struktuurid on sadestatud ränist (Si) alustele, mis on eelnevalt kaetud RuO<sub>2</sub>/TiN/SiO<sub>2</sub> kihtidega.

Dielektrik koosneb titaanoksiidi (TiO<sub>2</sub>) ja alumiiniumoksiidi, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisaldavatest kihtidest. Dielektrikukiled sadestati aatomkihtsadestamise (ik *ALD-Atomic Layer Deposition*) meetodil 350 °C juures RuO<sub>2</sub> elektroodile varieerides erineva koostisega kihtide arvu ja paigutust (Tabel 2). Aatomkihtsadestamine on tsükliline protsess, milles oksiidide sadestamisel suunatakse metalli lähteaine ja hapniku lähteaine kasvava kile pinnale vaheldumisi. Oksiidide segude sadestamisel sadestatakse omakorda erinevaid oksiide vaheldumisi. Käesolevas töös uuritud objektides vaheldusid aga puhta TiO<sub>2</sub> kihid kihtidega, mis koosnesid TiO<sub>2</sub> ja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> segudest. TiO<sub>2</sub> kihtide sadestamisel olid lähteaineteks titaankloriid (TiCl<sub>4</sub>) ja veeaur (H<sub>2</sub>O). Kilepaksuse juurdekasv ühes aatomkihtsadestamise tsüklis oli 0.05 nm [12]. Oksiidide segud olid aga sadestatud tavapärasest erineval viisil. Nimelt suunati igas aatomkihtsadestamise tsüklis objekti pinnale kõigepealt Ti lähteaine (TiCl<sub>4</sub>), seejärel alumiiniumi lähteaine (trimetüülalumiinium, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ja alles siis veeaur. Selline meetod võimaldas saada oksiidikiht, milles Al/(Al + Ti) aatomsuhe oli 0.6 [13]. Kile paksuse juurdekasv oli 0.15 nm tsüklis [13]. Kogu dielektriku aatomkihtsadestamist on Tabelis 2 kirjeldatud tsüklikeemiga, mis on esitatud kujul  $[n \cdot M_1 + m \cdot M_2 + \dots + z \cdot M_x]$ , kus n, m, z tähistavad aatomkihtsadestamise tsüklikeemite arvu ja M<sub>x</sub> metalli, mille oksiidikiht moodustus.

**Tabel 2. Uuritavate objektide dielektrikute aatomkihtsadestamise tsükliskeemid ja kihtide paksused.**

Objekti tähis	Tsükliskeem	Dielektriku paksus kihtide kaupa (nm)
C717	75Ti + 1TiAl + 75Ti	3,75   0,15   3,75
C718	75Ti + 2TiAl + 75Ti	3,75   0,3   3,75
C719	75Ti + 3TiAl + 75Ti	3,75   0,45   3,75
C720	75Ti + 4TiAl + 75Ti	3,75   0,6   3,75
C721	75Ti + 5TiAl + 75Ti	3,75   0,75   3,75
C722	75Ti + 6TiAl + 75Ti	3,75   0,9   3,75
C723	37Ti + 1TiAl + 75Ti + 1TiAl + 37Ti	1,85   0,15   3,75   0,15   1,85
C724	25Ti + 2 × (1TiAl + 50Ti) + 1TiAl + 25Ti	1,25   0,15   2,5   0,15   2,5   0,15   1,25
C725	19Ti + 3 × (1TiAl + 38Ti) + 1TiAl + 19Ti	0,95   0,15   1,9   0,15   1,9   0,15   1,9   0,15   0,95

Dielektrikstruktuuri peale on kantud plaatina (Pt) elektroodid. Elektroodid on valmistatud vaakumis elektronkiiraurustamise meetodil, kusjuures Pt sadestati objektile läbi maski. Maskis olid ringikujulised kolme erineva läbimõõduga avad, läbimõõdudega 50 nm, 250 nm ja 500 nm. Need avad määrasid ülemise elektroodi mõõtmed ja ühtlasi ka uuritava takistusmälu elemendi pindala.

## 4.2 Elektrilised mõõtmised

### 4.2.1 Sondijaam

Elektrilised mõõtmised viidi läbi Tartu Ülikooli füüsika instituudi kiletehnoloogia laboris, kasutades sondijaamas CascadeMicrotech EPS150TRIAX. Sondijaam on disainitud spetsiaalselt väga täpsete mõõtmiste jaoks. Objekt ühendatakse mõõteseadmetega nõelakujuliste sondide kaudu. Käesolevas töös kirjeldatud mõõtmistes kasutati sonde, mille teraviku otsaraadius oli 12

$\mu\text{m}$ . Sonde saab liigutada 1  $\mu\text{m}$  täpsusega X-Y-Z teljel. Alus, millele objektid sondijaamas paigutatakse, võimaldab mõõtmisi läbi viia toatemperatuuril ja sellest kõrgematel temperatuuridel (kuni 300 °C). Aluse temperatuuri on võimalik ette anda ja stabiliseerida täpsusega  $\pm 0,1$  °C. Sondijaam on varustatud optilise mikroskoobiga, millel on ka kaamera, mis projekteerib vaate välisele monitorile, lihtsustades sondide juhtimist soovitatavale kohale. Sondijaam on ümbritsetud metallist korpusega, mis varjestab mõõteahela välise elektromagnetväljade, sealhulgas valguse eest. Sondijaam on paigutatud raskele graniitalusele, mis toetub õhkamortisaatoritele, kaitstes sondijaama vibratsiooni eest. Sondid on elektriliselt ühendatud mõõteseadmetega läbi triaksiaalkaablite [14]. Kõik mõõtmised viidi läbi suletud korpuses ja ilma objekti valgustamata.

#### 4.2.2 Mõõteparaadi kirjeldus

Elektriliste mõõtmiste läbiviimiseks kasutati toiteallikas ja mõõteparaati (ik *SMU-Source-Measure-Unit*) Keithley 2636A-d, mis on mõeldud laboratoorseks või tööstuslikuks kasutuseks ja on ka arvutijuhitav.

Mõõteparaat Keithley 2636A suudab mõõta voolu, pinget, takistust ja võimsust. Käesolevas töös kasutati pinget ja voolu mõõtmise ja etteandmise funktsionaalsusi. Keithley 2636A allikas võimaldab rakendada uuritavale objektile alalispinge või alalisvoolu. Seadme pinges allikas võimaldab rakendada pingeid vahemikus 1  $\mu\text{V}$  – 200 V ja vooluallikas voolusid vahemikus 20 fA - 1,515 A. Samaaegselt on võimalik mõõta pinget vahemikus 1  $\mu\text{V}$  – 204 V või voolu vahemikus 1 fA – 1,53 A. Mõõtmisi lihtsustab seadme järjestikmõõtmiste režiim ehk võimalus samm-sammult rakendada objektile pinget või voolu ette programmeeritud vahemikus ja ajalise sammuga, tehes samal ajal mõõtmisi. Lisaks on võimalik järjestikmõõtmiste režiimis rakendada allikat impulssrežiimis minimaalse impulsi kestvusega 100  $\mu\text{s}$ .

Mõõteparaati juhitakse arvutiga üle RS-488 (*GPIB*) protokolliga. Mõõteparaadi juhtimiseks kasutatakse käesoleva töö autori bakalaureuse töö raames LabView-s kirjutatud juhtprogrammi [2]. Andmete töötlus viidi läbi MS Excelis.

### 4.2.3 Elektrilise karakteriseerimise meetodika

Takistusmäludes kasutatavaid materjale karakteriseeritakse nii traditsiooniliste materjaliuuringute meetoditega kui ka spetsiaalselt takistuslülituste uuringuteks välja töötatud elektriliste mõõtmiste meetoditega. Selliseid uurimismeetodeid nagu röntgendifraktsioon, röntgenpeegeldus, röntgenfluorestsentspektroskoopia, fotoelektronspektroskoopia, elektronmikroskoopia jne kasutatakse materjalikihtide struktuuri, paksuse ja koostise kindlakstegemiseks. Arvutitehnika seisukohast on aga oluline uurida takistusmälude toimimist ja seda võimaldab kõige lihtsamal kujul objektide elektriline karakteriseerimine. Käesoleva töö eesmärgiks oligi takistuslülituste elektriline karakteriseerimine Tabelis 2 kirjeldatud struktuurides.

Takistuslülituste uurimine uutes materjalides elektriliste meetoditega on tavaliselt aeganõudev protsess, kuna reeglina pole algselt teada, kas lülitused üldse toimuvad ja kui toimuvad, siis millistel tingimustel. Karakteriseerimise protsessi oluline osa on volt-amperkarakteristikate, aga ka mahtuvuse ja sageduse sõltuvuse mõõtmised. Volt-amperkarakteristikate mõõtmiseks on vaja kontrollitavat pingesallikat ja ampermeetrit või kontrollitavat voolugeneraatorit ja voltmeetrit. Esimeses kombinatsioonis muudetakse objektile rakendatud pinget ja mõõdetakse objektis kulgevaid voolusid. Teises kombinatsioonis genereeritakse objektist läbi voolutugevus, mida muudetakse ettemääratud vahemikus ja mõõdetakse pingelangu objektil. Korreksete tulemuste saamiseks peavad kõik eksperimendi seadmed olema väga täpsed. Mainitud mõõtmisi võimaldas läbi viia mõõteaparaat Keithley 2636A, mis toimis voltmeetri ja ampermeetrina ning samaaegselt ka kontrollitava voolu ja pinget allikana (ik lühend *SMU – Source-Measure Unit*).

Takistusmäluelemendi karakteriseerimine algas objekti algsete elektriliste omaduste mõõtmisest. Selleks mõõdeti volt-amperkarakteristik pinget etteandmise režiimis. Algsete elektriliste omaduste mõõtmiseks kasutati madalaid pingeid, vältimaks esialgu takistuslike lülituste toimumist. Takistusliku lülituse esilekutsumiseks jätkati volt-amperkarakteristiku mõõtmist järkjärgult kõrgemate pingetega, kuni karakteristiku kujus ilmnemise takistuslülitusele iseloomulikud kõrvalekalded mõõdetud voolu väärtustes. Oluline oli pinget rakendamisel piirata voolu piisavalt väikestele väärtustele, et ei tekiks pöördumatut läbilööki. Kui karakteristikus oli tuvastatud takistuslülituslik käitumine, uuriti, kas lülitus toimub ikka mõlemas suunas ja kas see on bi- või unipolaarne. Seejuures uuriti sedagi, kas struktuur jäi püsivalt suurema või väiksema takistusega

olekusse. Nimelt võis objekt mõnikord lülituda teise olekusse, kuid seejärel spontaanselt pöörduda esialgsesse olekusse tagasi ja tekitada niiviisi signaali muutusi, mida võis mõnikord ekslikult pidada ka mõõtemüraks.

Pärast lülituse tüübi ja suuna määramist leiti vahemikud, milles pinge manipuleerimine tagas korratava lülitumise ühest takistuslikust olekust teise ja vastupidi. Pingevahemike aga ka voolupiirangu väärtuste suurendamine pidi seejuures toimuma võimalikult väikeste sammude kaupa, kuna oli oluline avastada takistuslikud lülitumised võimalikult madalatel pingetel ja vooludel.

Uurides takistusliku lülitumise toimumist kasutati alguses sümmeetrilisi pingete vahemikke positiivsel ja negatiivsel polaarsusel. Kui lülitumisele iseäralikke äkilisi muutuseid ei ilmnenud, siis muudeti kas pingete suuruseid või ajalist sammu ühel ja teisel pinge polaarsusel asümmeetriliselt. Seda seetõttu, et üks või teine protsess, mis põhjustab takistuslikke lülitusi erinevatesse olekutesse, võib vajada suuremat pinget või rohkem aega. Kui volt-amperekarakteristikus ilmnes ühel või teisel polaarsusel kasvõi väikegi muutus, suurendati selles polaarsuses kas pinget või siis tsükli ajalist kestust, et selgitada välja võimalus suurendada muutuse amplituudi. Muutuse võimendamisel kasutati ka voolu etteandmise režiimi, mis tagas, et toimuva lülitusprotsessi käigus ei suurenenud vool tasemeni, mis võiks objekti kahjustada. Samas, kasutades sobivat voolupiirangut pinge etteandmise režiimis, võis tagada samasuguse tulemuse.

Ühe muutuse esilekutsumise võimendamine oli sisuliselt formeerimine ja selle muutuse suund näitas, millisesse olekusse (väikese või suure takistusega) formeerimine toimus. Kui lülitus ühes suunas põhjustas piisavalt suure voolu kasvu või kahanemise (tavaliselt vähemalt ühe suurusjärgu ulatuses), jätkati mõõtmistega eelnevalt kirjeldatule sarnasel viisil, otsides pinge väärtuseid, mis taastaksid osaliselt või täielikult lülitusele eelneva olukorra. Kui selliseid tingimusi ei leitud, oli eelnevalt tekitatud muutus taastumatu ja võis väita, et korratavaid takistuslikke lülitusi antud objektis ei toimu. Vastasel korral aga olid leitud esialgsed tingimused takistuslülitusteks ja edasi uuriti juba nende lülituste korratavust. Seejuures varieeriti eelnevatest mõõtmistulemustest lähtudes järkjärgult lülitumistingimusi, kuni saavutati maksimaalsed ja minimaalsed võimalikud takistused suure ja väikese takistusega olekutes.

## 5 Töö tulemused ja arutelu

Mõõtmistulemused näitasid takistuslikke lülitumisi kõigis uuritud objektides. Seejuures olid kõik toimunud lülitused bipolaarset tüüpi. Mõõdetud objektidel varieerusid lülituspinged ja lülitumise efektiivsust kirjeldavad  $R_{OFF}/R_{ON}$  suhted. Kõigil objektidel peale ühe toimus lülitumine päripäeva, st positiivsel pingepolaarsusel toimus lülitumine väikese takistusega olekust suure takistusega olekusse ja negatiivsel pingepolaarsusel suure takistusega olekust väikese takistusega olekusse. Mõõteobjekti C725 puhul toimus lülitumisi nii päri- kui ka vastupäeva, kuid domineerima jäi lõpuks teistele mõõteobjektidele vastupidine lülitumissuund. Bipolaarset tüüpi lülitumise domineerimine lubab oletada, et juhtivad piirkonnad moodustuvad elektrokeemilise metalliseerumise ja/või valentsi muutuse mehhanismi toimel.

Järgnevas arutelus esitatud mõõtmistulemused on mõõdetud 500 nm läbimõõduga elektroodiga elementidel. Kirjeldamise ja analüüsi lihtsustamiseks on mõõteobjektid vastavalt struktuurile jaotatud kaheks. Esimeses osas analüüsitakse objekte C717-C722, milles  $Al_2O_3$  sisaldav kiht paiknes dielektrikukihi keskel ja varieeritud oli  $Al_2O_3$  sisaldava kihi paksust. Teises osas analüüsitakse objekte C723-C725, kus 2–4  $Al_2O_3$  sisaldavat kihti paiknesid vaheldumisi  $TiO_2$  kihtidega ning varieerus  $Al_2O_3$  sisaldavate kihtide arv kui ka neid ümbritsevate  $TiO_2$  kihtide paksus nii, et dielektriku kogupaksus seejuures oluliselt ei muutunud (Tabel 2). Enamike objektide puhul oli lülitumiste esilekutsumiseks vajalik formeerimine.

### 5.1 Objektid C717-C722

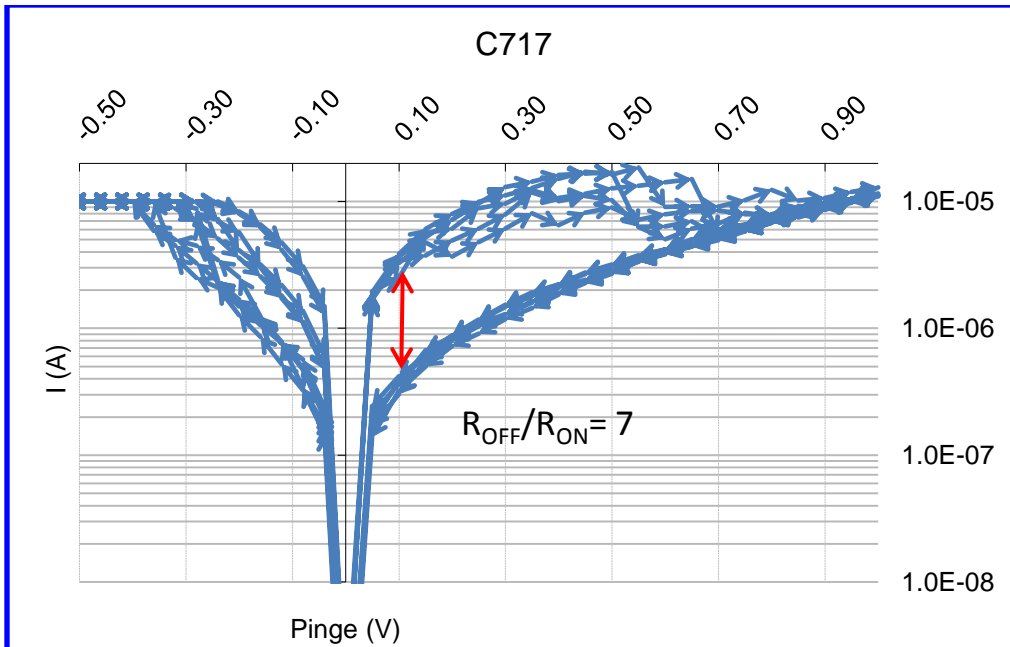
Objektide C717-C722 puhul (Joonised 1-6) toimusid lülitused vaid päripäeva.  $Al_2O_3$  sisalduva kihi paksuse kasvuga suurenesid peamiselt suure takistusega olekusse lülitumise pinged (erand C720). Objektidel C717 ja C718 (Joonis 1 ja 2) toimus lülitumine suure takistusega olekusse 0,8 V juures. Objektidel C719, C721 ja C722 (Joonised 3-6) oli suure takistusega olekusse lülitumise pinge ( $V_{RESET}$ ) ligi 1V. Lülituspinged juhtivasse olekusse ( $V_{SET}$ ) varieerusid vahemikus –0,4 ... –0,6 V. Sellest on näha, et lülitumispinged on asümmeetrilised.

Käesolevas töös ei olnud eesmärgiks uurida otseselt takistuslike lülituste ajalisi parameetreid, kuna olemasolevad mõõteseadmed ei sobinud töötamiseks mäluseadistele omastel suurtel kiirustel. Siiski hinnati lülituseks kuluvaid aegu ligikaudselt. Kuna mõõtmistel rakendati pinget

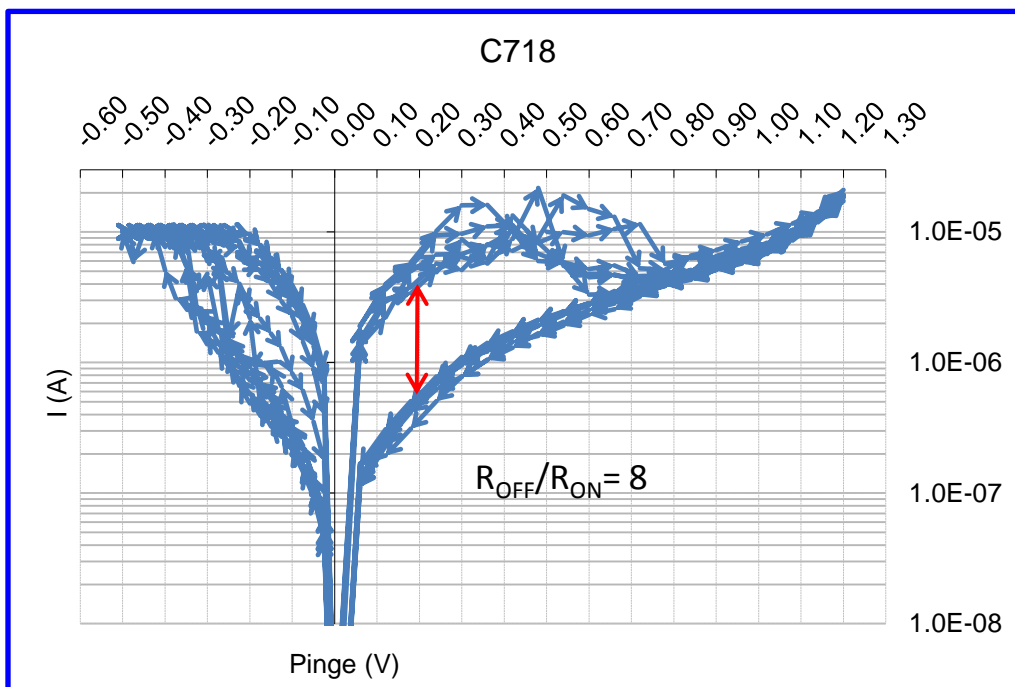
mõlemal polaarsusel sama suures vahemikus, võib lülituse kestuse kaudseks hindamiseks kasutada pingete etteandmise ajalisi sammu. Kui pinge etteandmine vastava sammuga oli piisav lülituseks ühte olekusse, võis selle ajasammu mõju võrrelda vastava ajasammu mõjuga, lülitamisel teise olekusse. Seejuures täheldati õhema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sisaldava kihiga objektides toimus lülitumine suure takistusega olekusse kiiremini kui väikese takistusega olekusse. Objektidel C717-C720 oli suure takistusega olekusse lülitamiseks vaja kasutada umbes 3 korda pikemat ajasammu. Samas objektide C721 ja C722 puhul oli see ajasammude suhe 1:1.

Lülitusest tingitud suure ja väikese takistuse suhe ( $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ ) oli kõige suurem objektidel C721 ja C722. Lülituspingel  $V_{\text{SET}}$  jäid lülituseks vajalikud voolud üldjuhul vahemikku 8-50  $\mu\text{A}$ . Objektidel C720 jäi see vool alla 8  $\mu\text{A}$ , objektidel C719 ja C722 vahemikku 40-50  $\mu\text{A}$ , kusjuures teiste objektide puhul toimus lülitumine väikese takistusega olekusse vooludel 10  $\mu\text{A}$ . Oluline tähelepanek on, et lülituseks kasutatav suurem vool ei taga suuremat  $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$  suhet. Samas suure takistusega olekus jäävad lugemisvoolud lugemispingel 0,1 V üldjuhul vahemikku 0,1–1  $\mu\text{A}$ . Objektidel C720 on aga suure takistusega olekus lugemisvool lugemispingel 0,1 V isegi alla 40 nA. Nendest objektidest on kõige optimaalsemate parameetritega C720, mille parameetrid olid erinevad teiste objektide omadest. C720 puhul oli võrdlemisi väikestel lülituspingetel ( $V_{\text{RESET}} = 0,75 \text{ V}$ ,  $V_{\text{SET}} = 0,5 \text{ V}$ )  $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$  suhe 25, mis on suurim väärtus nii väikestel pingetel lülitunud objektide seas. Samuti olid C720 puhul lülitus- ja lugemisvoolud ühed väiksemad. Kõige väiksematel pingetel lülitus aga objekt C724. Selle objekti puhul on tähelepanuväärne, et erinevatel  $V_{\text{RESET}}$  väärtustel oli võimalik saavutada erinevate  $R_{\text{OFF}}$  väärtustega olekuid.

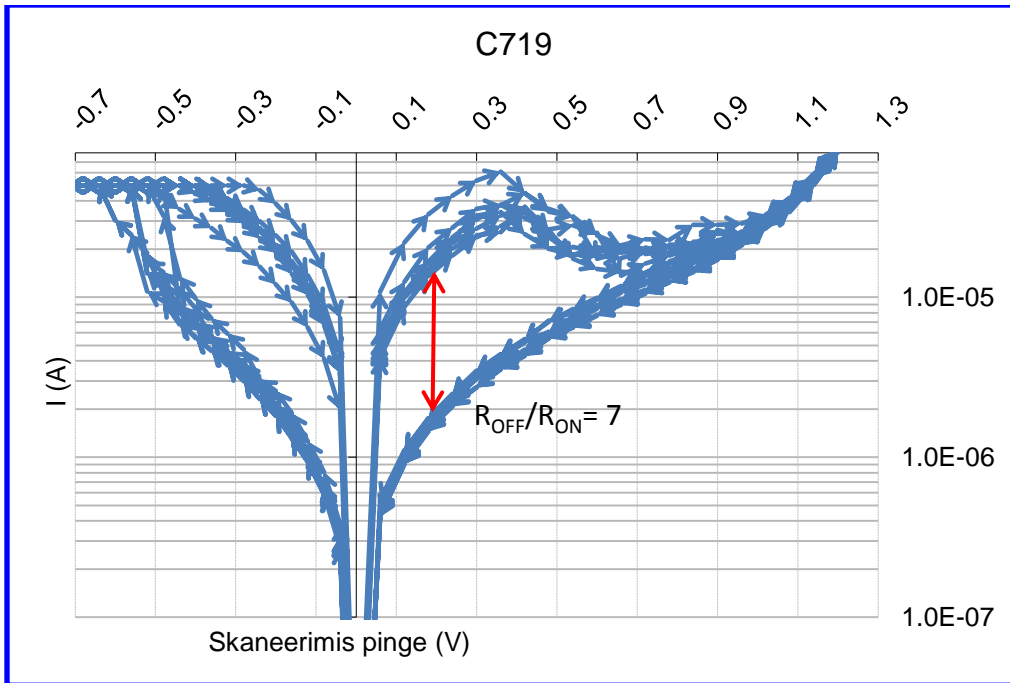




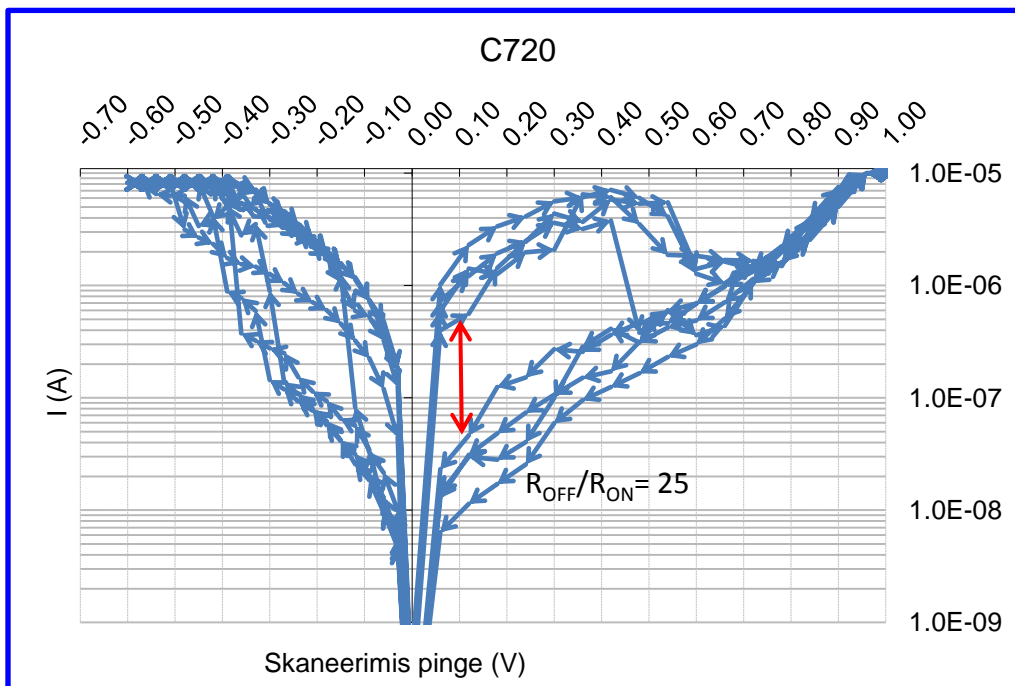
**Joonis 1. Takistuslülitused objektil C717.**



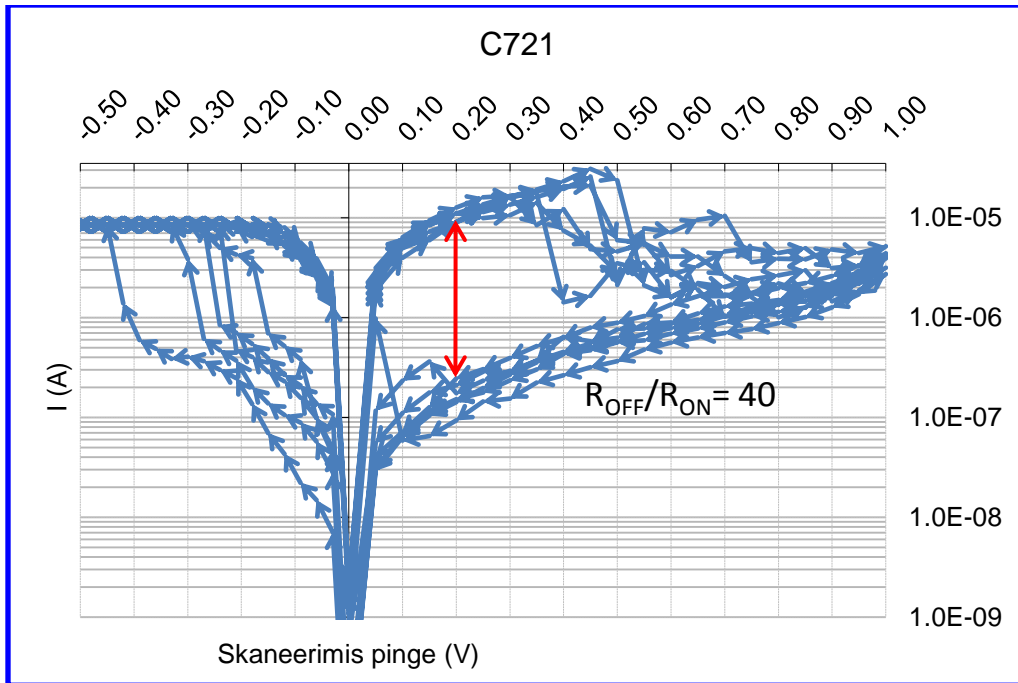
**Joonis 2. Takistuslülitused objektil C718.**



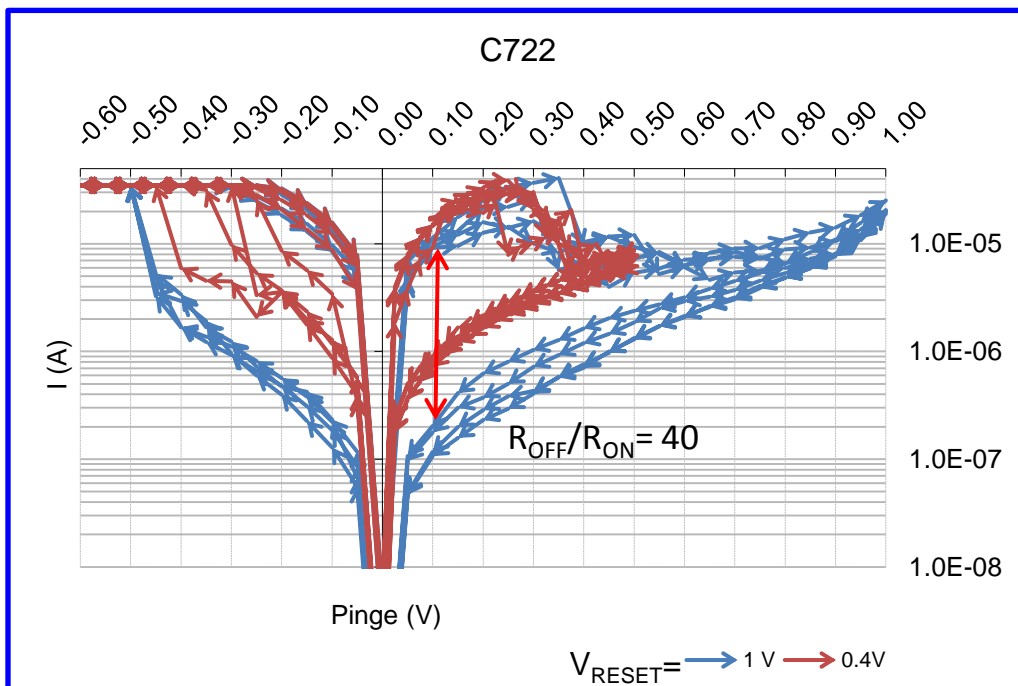
**Joonis 3. Takistuslülitused objektil C719.**



**Joonis 4. Takistuslülitused objektil C720.**



**Joonis 5. Takistuslülitused objektil C721.**

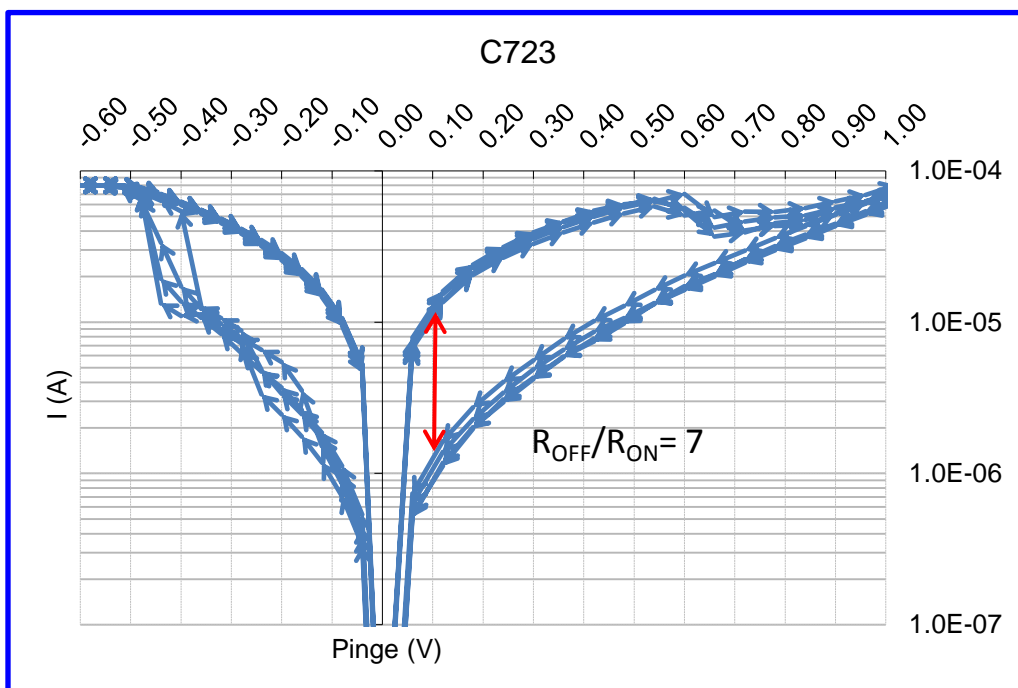


**Joonis 6. Takistuslülitused objektil C722.**

Võrreldes objektide C717-C722 (Joonis 1-6) lülitumist väikese juhtivusega (st suure takistusega) režiimi sõltuvalt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sisaldava kihi paksusest võib märgata, et selle kihi paksuse kasvades toimub juhtivuse vähenemine aina järsemalt. Juhtivuse vähenemisel on peaaegu kõigil objektide, eriti aga objektide C721 ja C722 korral märgata, et juhtivuse vähenemise protsess toimub kahes osas. Näiteks objektil C722 tulevad need kaks astmelist langust volt-amperekarakteristikas hästi esile. Esimene langus toimub järsemalt kui teine. Lähtudes sellest, et väikese takistusega olek on põhjustatud juhtivatest filamentidest, võib oletada, et esimene järsk juhtivuse langus tekib siis, kui kahte elektroodi omavahel ühendanud filament katkeb elektroodiga kokkupuutepunktis. Teine väiksem juhtivuse järsk vähenemine tuleb paksemate  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sisaldavate kihtide puhul selgemalt esile.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on paremate dielektriliste omadustega, kui  $\text{TiO}_2$  ja selle kihid on antud struktuuri lisatud dielektriliste omaduste parandamiseks. Eeldusel, et lülituv filament moodustab juhtiva kanali kahe elektroodi vahel, peab filament läbima  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sisaldava lisakihi. Nende kahe asjaolu põhjal võiks arvata, et juhtivuse teine järsem vähenemine toimub siis, kui filament lahustub lisakihi piirkonnas ja lisakiht hakkab täitma oma algset eesmärki.

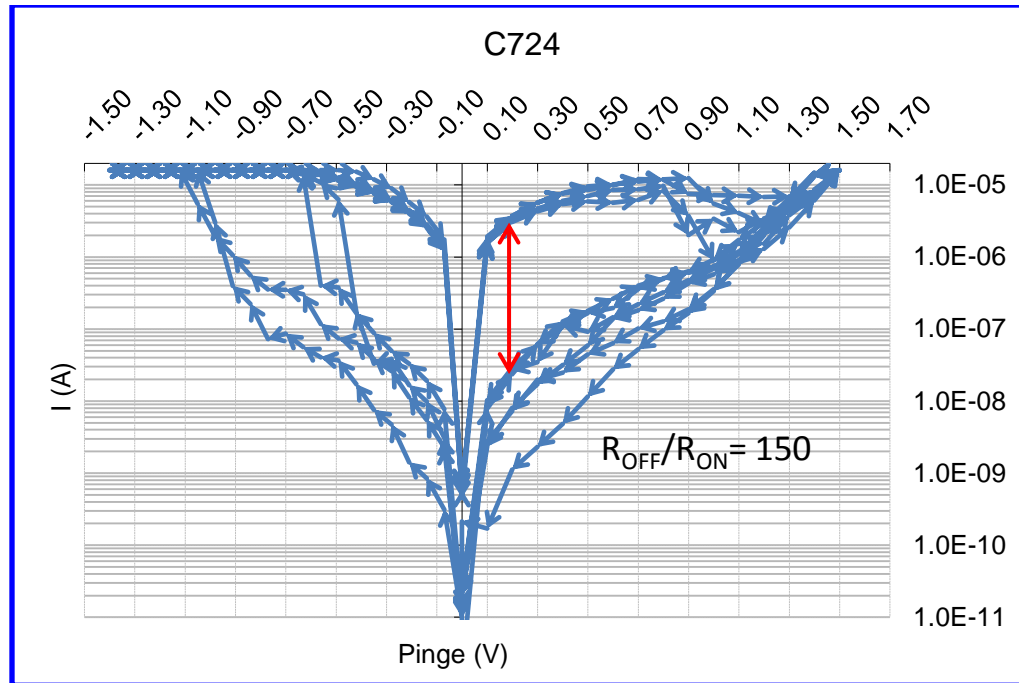
## 5.2 Objektid C723-C725

Objekti C723 (Joonis 7) puhul oli lülitumise amplituud võrdlemisi väike ja lülitumiseks oli tarvis küllaltki suuri voolusid, ligi  $80 \mu\text{A}$ . Sellegipoolest näitab volt-amperkarakteristika, et lülitumine suure ja väikse takistusega olekusse toimub hea korratavusega. Võrreldes objekti C723 objektiga C718, millel on sama  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sisaldava kihi kasvatustsüklite arv, kuid neid kihte on 2 asemel 1, on märgata sarnasust lülitumisel suure takistusega olekusse. Esiteks on suhe  $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$  sama suur ja teiseks toimub lülitumine mõlema objekti puhul suhteliselt laugelt.



**Joonis 7. Takistuslülitused objektil C723.**

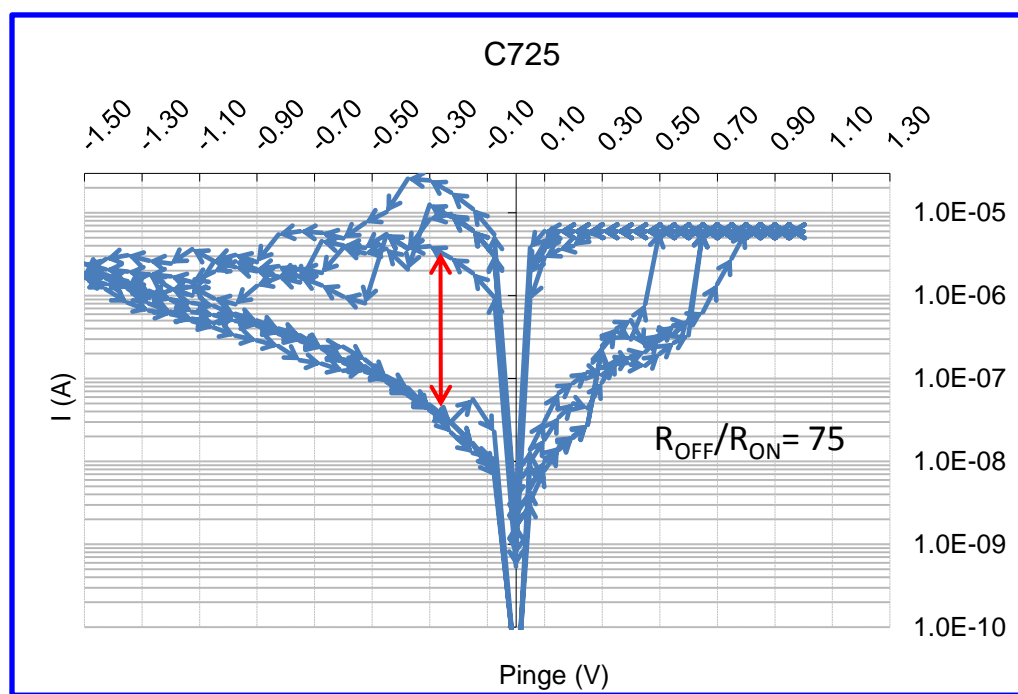
Kõigist mõõdetud objektidest, näitasid kõige suuremaid  $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$  suhteid objektid C724 ja C725 (Joonis 8 ja 9). Objekt C724 lülitus kõige suurema korratava  $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$  suhtega. Lülitumiseks vajalik maksimaalne vool oli ligikaudu  $10 \mu\text{A}$ . Volt-amperkarakteristikast on näha, et lülitumiseks vajalikud pinged on sümmeetrilisemad kui teiste objektide puhul. Lisaks sellele on näha, et  $R_{\text{OFF}}$  ja  $V_{\text{SET}}$  väärtused varieeruvad küllaltki palju.



**Joonis 8. Takistuslülitused objektil C724.**

Objekt C725 oli teistega võrreldes eriline (Joonis 9). Enamik elemente objektil olid küllaltki väikse takistusega olekus ja algsel karakteriseerimisel (pingevahemikus -0,5-0,5 V) olid raku läbivad voolud ligi paar milliamprit. Selliste väikese takistusega elementide puhul oli tarvis proovida raku formeerida suurema takistusega olekusse. Eelnevalt uuritud objektide puhul, millel leidis ka nõnda väikese takistusega elemente, ei olnud formeerimine suurema takistusega olekusse enamasti võimalik ja kui ka oli võimalik, siis toimus see tavaliselt pinge positiivsel polaarsusel. Objekti C725 muutis eriliseks asjaolu, et formeerumine suurema takistusega olekusse toimus pinge negatiivsel polaarsusel. Formeerimise tulemusel suurenes uuritava elemendi takistus. Vool, mis enne formeerimist oli 0,5 V pinge puhul paar milliamprit, langesid formeerimise tulemusel mõnekümne nanoampri tasemele. Selle nähtuse arvatav seletus on, et algselt olid elemendi dielektrikus suurt juhtivust põhjustavad kanalid. Formeerimisel võrdlemisi suure voolu toimel need kanalid katkevad. Objekti C725 puhul oli vajalik edasiste lülituste toimumiseks ka teine formeerimine. Teise formeerimise selle objekti puhul muutis ebatavaliseks asjaolu, et elementi oli võimalik formeerida juhtivamasse olekusse pinge mõlemal polaarsusel. Formeerimisel negatiivsel pinge polaarsusel toimus edasine lülitumine päripäeva nagu kõigi teiste objektide korral. Lülitused ei olnud aga väga stabiilsed. Tihti ei toimunud lülitus suure

takistusega olekusse ja mõnikord läks element hoopis väiksema takistusega olekusse. Kui aga formeerida element väiksema takistusega olekusse pinge positiivsel polaarsusel, oli edasine lülitumine hea korratavusega. Selline olukord võib tähendada seda, et struktuuris moodustuvad erinevad juhtivad filamendid. Filament, mille kasvamine ja katkemine ehk lülitumine toimub kiiremini, hakkab domineerima. Olukorras, kus element formeeritakse negatiivse pinge polaarsusel, põhjustab negatiivne pinge ühe filamendi kasvamist ja teise filamendi kahanemist. Kuna formeerimine toimub suurematel vooludel kui edasine lülitumine, siis põhjustab see kahaneva filamendi kiirema lagunemise. Tänu sellele toimub lülitumine päripäeva alguses edukalt kuni formeeritud filamendi katkestamiseks kasutatav positiivne pinge võimaldab konkureerival filamendil vähehaaval kasvada, kuni lülituma hakkamiseni.



**Joonis 9. Takistuslülitused objektil C725.**

Sarnaselt objektidele C717–C722 on ka objektidel C723–C725 lülitumisel suure takistusega režiimi märgata astmelist juhtivuse vähenemist. Seejuures tuleb see eriti esile objekti C725 puhul, kus muuhulgas oli ka kõige suurem  $Al_2O_3$  sisaldavate kihtide arv. See asjaolu sobib kokku ka eelnevalt kirjeldatud oletatava põhjendusega, et astmelised lülitumised suure takistusega olekusse on seotud  $Al_2O_3$  sisaldavate kihtidega dielektrikus.

## 6 Kokkuvõte

Käesoleva töö raames uuriti takistuslülitusi aatomkihtsadestatud titaanalumiiniumoksiidist dielektrikukiledes. Töö käigus sai välja töötatud meetodika takistuslülituste toimumise väljaselgitamiseks ja elektriliseks karakteriseerimiseks. Peamise eesmärgina sai välja selgitatud, kas antud struktuurides takistuslikud lülitused toimuvad ja kui toimuvad, siis millistel tingimustel. Lisaks sellele, määrati takistusliku lülituse tüüp uuritud objektides, pakuti välja võimalikud filamendi moodustumise mehhanismid ja analüüsiti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sisaldavate kihtide mõju takistuslülitustele.

Kõikides uuritud objektides toimusid takistuslikud lülitused, mis olid bipolaarset tüüpi. Objektides, kus üks  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sisaldav kiht paiknes dielektriku keskel ja varieeritud oli  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sisaldava kihi paksust, võib öelda, et mida paksem oli vahekiht, seda järsema sammuga vähenes üldjuhul juhtivus lülitumisel suure takistusega režiimi. Objektides, kus varieeriti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sisaldavate kihtide arvu, võis lülitumisel suure takistusega režiimi märgata mitut astmelist juhtivuse vähenemist, kuni objekt saavutas suurima takistusega oleku.

Mõõtmiste käigus tuli välja, et lülitused suure ja väikse takistusega olekusse ei ole alati ajaliselt sümmeetrilised, sõltuvalt objekti struktuurist. Õhema  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sisaldava kihiga struktuuridel toimub lülitumine suurema takistusega olekusse kiiremini kui väikese takistusega olekusse.

Käesolevas töös uuritud objektide seas leidis heade takistuslülituslike omadustega struktuure, mida oli võimalik korduvalt lülitada madalatel pingetel (pingete vahemikus  $-1-1$  V). Suurim lülitustest tingitud maksimaalse ja minimaalse takistuse suhe ( $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ ) uuritud objektides oli 150. Minimaalsed lülitumiseks tarvilikud voolud jäid veidi alla  $10 \mu\text{A}$ . Võttes arvesse, et mäluelementide arv tänapäevaste arvutite mäludes on miljardite suurusjärgus, poleks käesolevas töös uuritud mälurakkude kasutamine sama suurte mälumahtudega arvutimäludena veel praktiline. Kui aga leida viis, kuidas vähendada lülitumiseks vajalikke voolusid mõni suurusjärg ja leida sobiv lisakihtide vahekord, saavutamaks rohkem erinevaid takistuslikke olekuid, oleks neid struktuure võimalik kasutada ka praktilistes rakendustes. Lisaks sellele tuleks edaspidi uurida täpsemalt lülitumiste ajalisi kestvusi ning võimalust vähendada voolutarvet elementide mõõtmete vähendamisega.



## Summary

As an outcome of this master thesis, resistive switching phenomena was studied in titanium-aluminum-oxide dielectric thin films, which were grown by atomic layer deposition. The studied structures had common ruthenium oxide bottom electrode and circular platinum top electrodes, each of those defining one resistive switching cell. A methodical approach for identifying and electrical characterization of the resistive switching was developed. The main goal of the studies was to identify, if these metal-insulator-metal (MIM) structures show resistive switching properties. When the resistive switching phenomena were identified, then the following attempt was to classify the aspects of resistive switching that takes place. The dielectrics of the resistive switching cells studied were designed as multilayer stacks containing layers of  $\text{TiO}_2$  separated by thin titanium-aluminum-oxide layers. Cells with different thicknesses and different numbers of the titanium-aluminum-oxide layers were investigated. The effect of the titanium-aluminum-oxide layers on the resistive switching performance was the main focus of the research carried out.

The I–V measurements were carried out by using SMU unit Keithley 2636A. The measurements showed bipolar resistive switching in all studied structures. The first group of structures with a single titanium-aluminum-oxide layer in the middle of the dielectric showed significant effect of the titanium-aluminum-oxide layer thickness on the switching process. While switching to high-resistive state (HRS) the decrease of conductance became steeper if the middle layer was thicker. It was also revealed that the conductance of the cells showed step-by-step decrease in the switching process, when the titanium-aluminum-oxide layer of sufficient thickness was used in the middle of the dielectric.

The second group of structures that was studied had 1–4 titanium-aluminum-oxide layers in the dielectric. The I-V measurements demonstrated that the greater the number of layers in the structure, the more switching steps the conductance showed during switching into HRS.

Although some of the studied structures showed considerably good resistive switching, the currents needed for switching (minimum of  $10 \mu\text{A}$  per cell) are too high for practical application considering the fact that modern computer memories need billions of memory cells.

However, if appropriate modifications for these structures could be found to reduce the currents and provide multilevel memory capability, then these structures could find practical applications.

## 7 Kasutatud kirjandus

- [1] R. Waser ja M. Wuttig, *Memristive Phenomena - From Fundamental Physics to Neuromorphic Computing*, (Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH, 2016).
- [2] J. Merisalu, „Sondijaama juhtimise tarkvara elektriliste mälude uurimiseks,“ 2016.
- [3] S. Mueller, *Upgrading and repairing PCs*, 22nd ed, (Pearson, 2015).
- [4] C. Ye, J. Wu, G. He, J. Zhang, T. Deng, P. He ja H. Wang, „Physical Mechanism and Performance Factors of Metal Oxide Based Resistive Switching Memory: A Review;E,“ *Journal of Material Science & Technology*, 32, 1-11, (2015).
- [5] J. S. Lee, S. Lee ja T. W. Noh, „Resistive switching phenomena: A review of statistical physics approaches,“ *Applied Physics Reviews*, 2, 031303, 1-57, (2015).
- [6] D. S. Jeong, R. Thomas, R. S. Katiyar, J. F. Scott, H. Kohlstedt, A. Petraru ja C. S. Hwang, „Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status,“ *Reports on progress in physics*, 75, 1-30, (2012).
- [7] T.-C. Chang, K.-C. Chang, T.-M. Tsai, T.-J. Chu ja S. M. Sze, „Resistance random access memory,“ *Materials Today*, 19, 5, 254-263, (2016).
- [8] I. Kärkkänen, *Resistive switching in ZrO<sub>2</sub> based metal-oxide-metal structures*, (Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, 2014), 11-17.
- [9] K. Fröhlich, B. Hudec, J. Aarik, A. Tarre, D. Machajdik, A. Kaasikov, K. Hušekova ja Š. Gaši, „Post-deposition processing and oxygen content of TiO<sub>2</sub>-based capacitors,“ *Microelectronic Engineering*, 1525-1528, (2011).
- [10] S. K. Kim, K. M. Kim, D. S. Jeong, W. Jeon, K. J. Yoon ja C. S. Hwang, „Titanium dioxide thin films for next-generation memory devices,“ *Cambridge Journals*, 28, 3, 313-324, (2012).
- [11] K. Fröhlich, „TiO<sub>2</sub>-based structures for nanoscale memory applications,“ Elsevier, Bratislava,“ *Material Science in Semiconductor Processing*, 16, 1186-1195, (2013).

- [12] J. Aarik, B. Hudec, K. Hušekova, R. Rammula, A. Kaasikov, T. Arroval, T. Uustare ja K. Fröhlich, „Atomic layer deposition of high-permittivity TiO<sub>2</sub> dielectrics with low leakage current on RuO<sub>2</sub> in TiCl<sub>4</sub>-based processes,“ *Semiconductor science and technology*, 27, 1-5, (2012).
- [13] T. Arroval, L. Aarik, R. Rammula ja J. Aarik, „Growth of TiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films by atomic layer deposition using successive supply of metal precursor,“ *Thin Solid Films*, 591, 276-284, (2015).
- [14] „EPS150TRIAX a dedicated 150 mm manual probing solution for low-noise measurements,“ [Võrgumaterjal]. Available:  
"https://www.cmicro.com/files/EPS150TRIAX\_PF.pdf. [Kasutatud 18 mai 2018].

# **Lihtlitsents**

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Joonas Merisalu,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose “Takistuslülitused titaanalumiiniumoksiid-kiledes”, mille juhendaja on Jaan Aarik,
  - 1.1 reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
  - 1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaal omandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 19.05.2018