



Università degli Studi di Palermo

Facoltà di Ingegneria

Corso di Laurea in Ingegneria Elettronica

Tesi di Laurea

REALIZZAZIONE E PROGETTAZIONE DI MEMRISTOR

Laureando:

Vincenzo Costanza

Relatori:

Dott. Ing. Roberto Macaluso

Prof. Giuseppe Lullo

ANNO ACCADEMICO 2012/2013

Sommario

Nel 1971 Leon Chua predisse l'esistenza di un quarto componente passivo, il memristor, il quale mette in relazione il flusso magnetico con la quantità di carica. Da allora notevoli passi in avanti sono stati effettuati in questo campo e il mondo scientifico è in gran fermento per via delle notevoli potenziali applicazioni di tali dispositivi con memoria.

Oggetto di questo lavoro di tesi è la progettazione, la fabbricazione e la caratterizzazione di memristor realizzati con diversi materiali: in particolare sono stati impiegati gli ossidi di Zinco, di Vanadio e di Titanio e sono state variate le dimensioni dell'area attiva da $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ a $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ per indagare al meglio le proprietà e il meccanismo che spiega il comportamento di tali dispositivi.

Il lavoro di tesi si sviluppa in quattro capitoli: nel primo verrà fornito il background teorico che sta alla base del funzionamento di questo dispositivo insieme all'analisi dei primi dispositivi realizzati con tale caratteristica. Nel secondo capitolo, verrà affrontato il processing e la fabbricazione del dispositivo: saranno ripercorse tutte le tecniche utilizzate per l'effettiva realizzazione e le problematiche legate ad essa. Nel terzo capitolo saranno analizzati i risultati delle misure sui vari campioni in chiave comparativa sia dal punto di vista del materiale in esame, sia dal punto di vista della differenza tra le aree attive e verrà fornita una spiegazione del meccanismo fisico che sta alla base del comportamento degli ossidi in analisi. Infine nell'ultimo capitolo verranno dati alcuni possibili suggerimenti per ulteriori sviluppi di tale ricerca.

Indice

Sommario	II
1 Introduzione ai memristor	
1.1 Teoria della simmetria di Chua	4
1.2 Il primo memristor	6
2 Progetto e realizzazione del memristor	
2.1 Accrescimento degli ossidi	13
2.2 Processo Fotolitografico	15
2.3 Evaporazione dei contatti	17
3 Caratterizzazione dei dispositivi fabbricati	
3.1 Misure su memristor basati su VO ₂	21
3.2 Misure su memristor basati su ZnO	27
3.3 Misure su memristor basati su TiO ₂	30
4 Conclusioni	35
5 Bibliografia	36

Capitolo 1

Introduzione ai memristor

In questo primo capitolo verranno fornite delle informazioni teoriche sul funzionamento dei memristor, analizzando il percorso che ha portato alla teorizzazione di tali dispositivi. Verrà inoltre discussa la prima struttura realizzata, e l'ipotesi che è stata fatta sulla fisica che sta alla base del loro funzionamento.

1.1 Teoria della simmetria di Chua

In un circuito elettrico passivo le principali variabili sono la carica elettrica q , la corrente i , il potenziale elettrico v e il flusso magnetico φ .

Le combinazioni di queste quattro variabili forniscono delle relazioni fondamentali per l'analisi di ogni circuito elettrico; le prime due derivano direttamente dalle leggi di Maxwell e sono:

$$q(t) = \int_{-\infty}^t i(\tau) d\tau \quad (1.1)$$

$$\varphi(t) = \int_{-\infty}^t v(\tau) d\tau \quad (1.2)$$

mentre le altre sono date dalla definizione dei componenti passivi:

$$dv = R di \quad (1.3)$$

$$d\varphi = L di \quad (1.4)$$

$$dq = C dv \quad (1.5)$$

Come già detto, queste combinazioni (Fig. 1.1) legano insieme le variabili principali di un circuito elettrico; si nota immediatamente però, che non esiste alcuna relazione che metta insieme il flusso magnetico φ e la carica q .

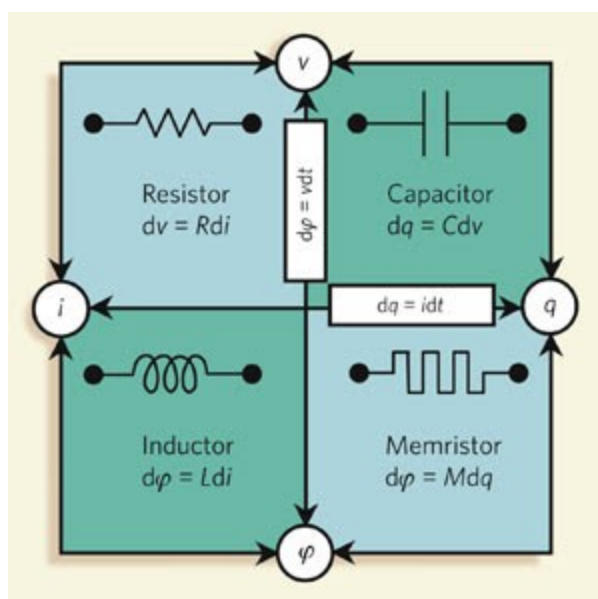


Figura 1.1: Possibili combinazioni tra le principali grandezze elettriche.

Questa asimmetria portò Leon Chua, nel 1971, alla formulazione per via assiomatica di un quarto componente passivo^[1] a cui diede il nome di memristore. La relazione che egli teorizzò tra flusso φ e carica q fu del tipo:

$$d\varphi = M dq \quad (1.5)$$

Poichè il rapporto tra Coulomb e Weber rappresenta una resistenza, al parametro M venne dato il nome di memristenza, misurata in ohm. Per un elemento lineare, in cui il parametro M risulta costante, la memristenza si comporta come una resistenza, ma se essa è funzione della carica, la situazione risulta più affascinante.

La conseguente relazione esistente tra la corrente e la tensione ai capi di questo dispositivo passivo doveva essere del tipo:

$$v(t) = M(q(t))i(t) \quad (1.6)$$

Si noti come il parametro M in un qualsiasi istante t_0 dipende dall'integrale, da $-\infty$ a $t = t_0$, della carica. Il memristor si comporta dunque come un resistore, sebbene il valore della sua resistenza dipenda dalla storia passata del sistema; da qui il nome attribuitogli da Chua, memristor, che sta per "memory resistor".

Nella Fig. 1.2 è presentato un grafico tensione - corrente di tale componente: esso rappresenta un vero e proprio ciclo di isteresi in quanto, dato un valore di tensione, è possibile ottenere due diversi valori di corrente, dipendentemente dalla precedente tensione applicata ai capi del dispositivo.

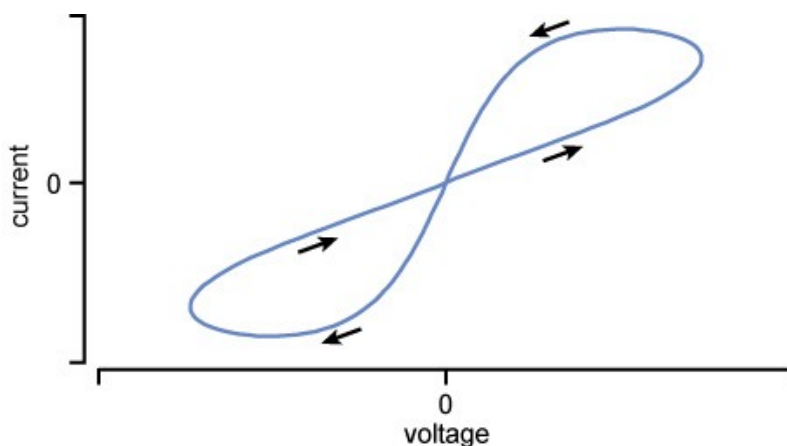


Figura 1.2: Ciclo di isteresi caratterizzante di un memristor

A supporto di questa teoria, tuttavia, non era stata trovata alcuna prova sperimentale nel comportamento di alcun dispositivo fino ad allora realizzato. Era stato possibile soltanto ottenere un comportamento simile utilizzando diversi componenti attivi; l'ipotesi di Chua fu dunque ben presto abbandonata.

1.2 Il primo memristor

Nel 2008 un gruppo di ricerca della compagnia HP (*Hewlet Packard*) pubblicò un articolo, affermando di aver evidenziato in una particolare struttura l'effetto memristorico^[2]. Essa era costituita da due elettrodi di Platino che racchiudevano, al loro interno un film di TiO_2 , realizzando, dunque, un dispositivo del tipo metallo/semiconduttore/metallo che, ad oggi, costituisce la tipica struttura di un memristor. Venne prodotto realizzando, in prima istanza, una nano striscia di Platino larga 50 nm; su di questa venne cresciuto il film di ossido, per uno spessore di 50 nm e, successivamente, realizzato un ulteriore elettrodo di Platino, creando così una struttura del tipo *crossbar* (Fig. 1.3) la cui area attiva era di $50 \times 50 \text{ nm}^2$. Gli elettrodi di Platino sono stati depositati attraverso evaporazione con fascio elettronico, mentre il film di ossido è stato cresciuto per sputtering, da un target di TiO_2 con 3 mtorr di Argon e ad una temperatura di $250 \text{ }^\circ\text{C}$.

I risultati furono sorprendenti: dopo un primo ciclo di formazione irreversibile, le misure evidenziarono la presenza di un ciclo di isteresi, ma soprattutto la possibilità da parte del dispositivo di passare da uno stato ON ad uno OFF semplicemente invertendo la tensione, con un rapporto R_{OFF}/R_{ON} di circa 10^3 (Fig. 1.4a).

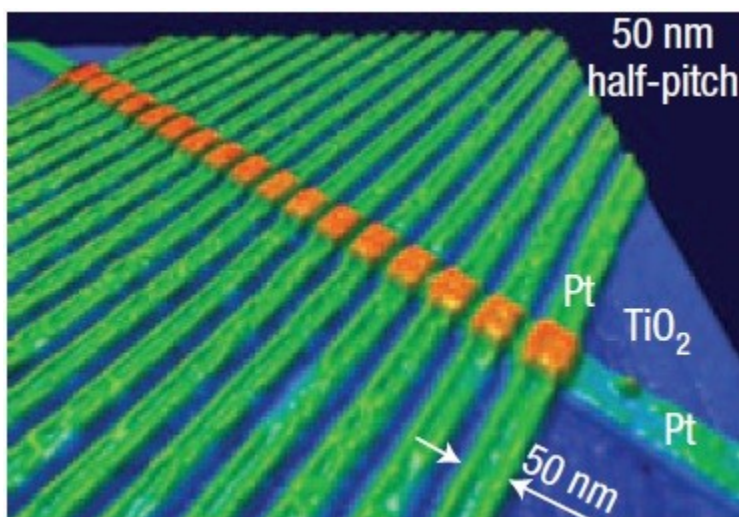


Figura 1.3: Struttura crossbar costituita da Pt/TiO₂/Pt. (Immagine AFM)

Per cercare di spiegare tale effetto e indagarne le proprietà venne sviluppata una struttura simile, introducendo tra l'elettrodo di Platino superiore e il film di ossido, uno strato di Titanio metallico. Inoltre il film di ossido venne cresciuto effettuando un annealing in N₂, in modo tale da introdurre delle vacanze di ossigeno nella zona superiore a contatto con l'elettrodo di Titanio (Fig. 1.4b).

Il meccanismo che spiega tale effetto è da ricercare, dunque, nella non perfetta stechiometria di una parte dell'ossido che venne intenzionalmente accresciuto in modo tale da presentare al suo interno delle vacanze di ossigeno, rendendolo quindi intrinsecamente drogato di tipo n. L'annealing infatti prevede il riscaldamento dell'ossido; ad una certa temperatura, l'energia termica fornita risulta maggiore dell'energia reticolare dei legami presenti fra le molecole dell'ossido, e permette una ridisposizione del reticolo cristallino superficiale in modo tale da raggiungere una nuova configurazione di energia minima. Se tale annealing viene effettuato in presenza di vuoto, l'ossido perde una forte percentuale di atomi di ossigeno (diventa sempre più sottostechiometrico), sino a divenire metallico (Ti), mentre in presenza di N₂ si determina una contropressione che impedisce ad una certa percentuale di atomi di ossigeno di lasciare il reticolo. L'annealing in atmosfera controllata favorisce quindi un cospicuo aumento delle vacanze di ossigeno, senza deteriorare completamente l'ossido.

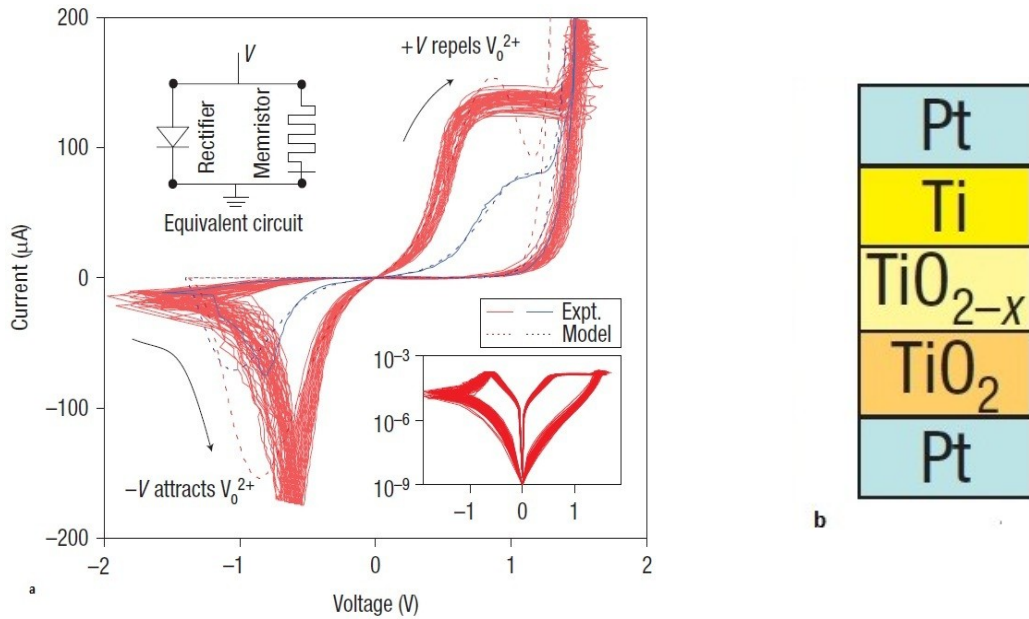


Figura 1.4: (a) Isteresi ottenuta dal gruppo di ricerca HP sulla struttura crossbar sopracitata; (b) struttura crossbar per la realizzazione di un memristore. Oltre alla presenza dei due elettrodi di Platino si noti lo strato di Titanio e l'"ingegnerizzazione" delle vacanze di ossigeno nella struttura dell'ossido.

Il ruolo fondamentale si svolge all'interfaccia tra ossido e contatto: il contatto superiore è tra il Ti e la parte di ossido non stechiometrico (TiO_{2-x}); il contatto risulta di tipo ohmico, a causa della presenza del drogaggio e della bassa affinità elettronica del Titanio (Fig. 1.5b); occorre sottolineare come questa caratteristica rimane tale, indipendentemente dalla tensione applicata. L'elettrodo inferiore di Platino è invece a contatto con la zona di ossido stechiometrico (TiO_2); questa volta il contatto è rettificante per via della notevole differenza tra lavoro di estrazione dell'ossido e affinità elettronica del metallo (Fig. 1.5a). La caratteristica rettificante del primo ciclo, chiamato di forming, mette in evidenza come il contatto non-ohmico prevalga sul trasporto elettronico, in quanto le vacanze di ossigeno si trovano tutte nelle vicinanze dell'elettrodo superiore. Il ciclo di forming è molto importante, in quanto crea le condizioni necessarie per la riorganizzazione della struttura atomica dell'ossido e la conseguente diffusione ionica.

Applicando all'elettrodo superiore una tensione positiva, dopo aver portato quello inferiore a massa, le vacanze di ossigeno, respinte dal campo elettrico applicato, iniziano a migrare, attraverso il più favorevole "cammino di diffusione", penetrando la barriera di potenziale e portando il dispositivo in uno stato di conduzione (Fig. 1.6).

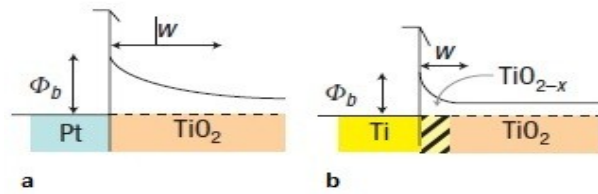


Fig. 1.5: (a) Diagramma a bande della giunzione Pt/TiO₂. (b) Diagramma a bande della giunzione Ti/TiO_{2-x}/TiO₂.

Per riportare il dispositivo nello stato OFF basta invertire le tensioni di polarizzazione, portando l'elettrodo superiore ad un potenziale negativo; le vacanze di ossigeno questa volta sono attratte dal campo elettrico e quindi viene ripristinata la barriera elettronica.

La peculiarità del meccanismo di accensione e spegnimento del dispositivo sta nel fatto che quando viene applicata una tensione negativa all'elettrodo superiore e le vacanze migrano, lo strato di ossido stechiometrico viene arricchito di vacanze mutando la natura rettificante del contatto inferiore, rendendolo di tipo ohmico. Inoltre nel momento in cui la tensione applicata viene tolta, le vacanze non rioccupano le posizioni da cui erano partite, ma rimangono come "congelate", permettendo dunque di ricordare l'ultimo valore di tensione che era stata applicato alla struttura, rendendolo di fatto un dispositivo con memoria.

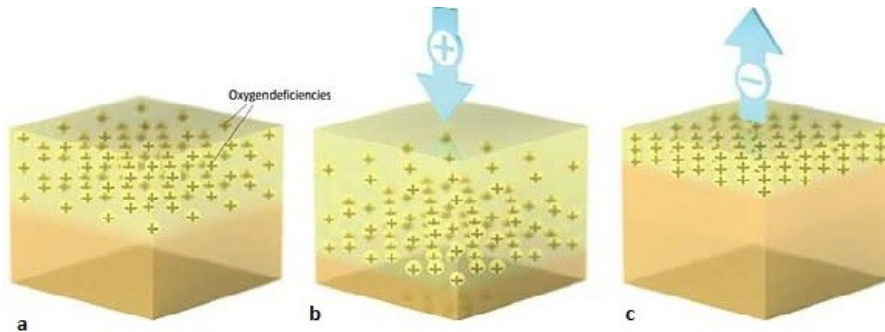


Figura 1.6: migrazione delle vacanze di ossigeno che spiega l'isteresi. (a) Inizialmente le vacanze di ossigeno si trovano confinate in una parte dell'ossido; (b) applicando una tensione positiva sull'elettrodo superiore queste vengono respinte, per effetto del campo elettrico, portando il dispositivo in uno stato ON; (c) una tensione negativa attrae le vacanze verso l'elettrodo superiore e porta il dispositivo in uno stato di non conduzione.

Per analizzare meglio il fenomeno si supponga che lo strato di ossido abbia uno spessore D , e che alle due estremità siano presenti i due contatti metallici^[3]. E' possibile schematizzare il comportamento elettrico assimilandolo a quello di due resistori variabili, R_{ON} e R_{OFF} , connessi in serie. La zona con maggiore concentrazione di droganti, cioè lacune di ossigeno, è quella con minore resistenza, R_{ON} ,

mentre l'altra è quella con resistenza maggiore, R_{OFF} (Fig. 1.7). Applicando una tensione, si sposta la soglia fra le due zone; l'informazione sulla posizione della suddetta soglia è rappresentata da una variabile di stato $w(t)$, che si muove nell'intervallo $[0;D]$, e che sostanzialmente rappresenta la distribuzione del materiale drogante all'interno dell'ossido.

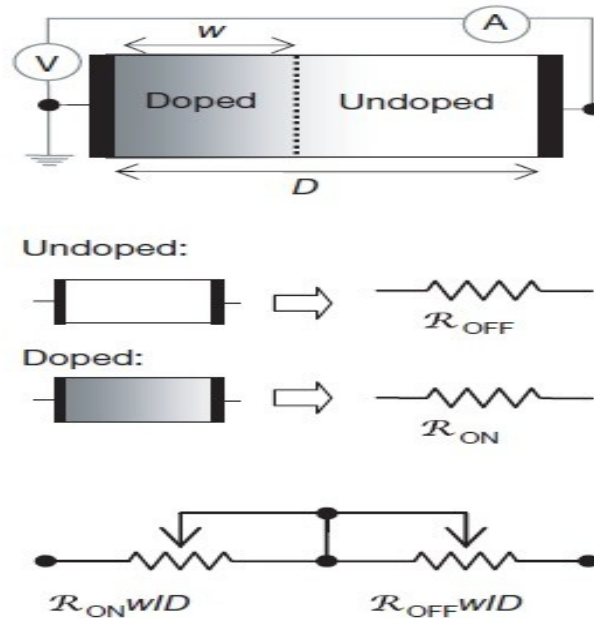


Figura 1.7: Rappresentazione del limite tra zona drogata e non drogata

Nel caso più semplice, rappresentato da un mezzo lineare, si ottengono le seguenti relazioni:

$$v(t) = \left(R_{on} \frac{w}{D} + R_{off} \frac{(1-w)}{D} \right) i(t) \quad (1.7)$$

$$w(t) = \mu \frac{R_{on}}{D} q(t) \quad (1.8)$$

dove μ rappresenta la mobilità ionica. La memristenza in questo caso risulta:

$$M(q) = R_{off} \left(1 - \mu \frac{R_{on}}{D^2} q(t) \right) \quad (1.9)$$

Il termine D^2 fa sì che l'effetto memristorico risulti molto più evidente quando si trattano spessori nanometrici rispetto a quando si trattano spessori micrometrici, rendendo difficoltoso evidenziarne l'effetto, senza possedere un adeguato livello tecnologico. E' questo uno dei motivi per il quale, al tempo di Chua, non si è potuta riscontrare nessuna sperimentale del fenomeno.

Si noti, tuttavia, come il dispositivo con memoria progettato nei laboratori HP sia profondamente diverso dal memristor teorizzato da Chua; quest'ultimo infatti prevedeva un legame tra la carica elettrica q e il flusso magnetico φ , mentre nel dispositivo HP il funzionamento è basato semplicemente sullo spostamento di cariche provocato dal campo elettrico applicato. Per tale ragione il comportamento di tali strutture non viene indicato come "*memristance*" ma come "*bipolar resistive switching*".

Ad ogni modo questo primo dispositivo incentivò moltissimo la ricerca e tantissimi altri studi vennero prodotti, e lo sono tuttora, sull'ossido di Titanio ma anche su molti altri ossidi difettosi, come l'ossido di Zinco (ZnO)^[4-7], di Vanadio (VO₂)^[8-10], di Tantalio (TaO_x)^[11], di Afnio (HfO₂)^[12] e molti altri.

Il comportamento peculiare di tali strutture costituite da metallo/ossido/metallo ha aperto la strada a svariate applicazioni:

- **Memorie:** il limite fisico di miniaturizzazione dei transistor si avvicina ormai inesorabile; le case produttrici stanno tentando di migliorare le tecnologie di produzione, ma è certo che fra dieci anni non sarà più possibile rispettare la legge di Moore. La nuova generazione di memorie non volatili potrebbe sfruttare per l'appunto la proprietà di memoria qui osservata (Fig. 1.8), facendo nascere le ReRAM (Resistance Random Access Memory) memoria ad alta densità, alta velocità e basso consumo^[12-15]; eliminazione dei tempi di caricamento dei sistemi operativi e computer ad accensione istantanea, ma soprattutto l'eliminazione di problematiche quali la cancellazione di dati dalla memoria causati dall'interruzione dell'alimentazione.
- **Sinapsi:** per poter riprodurre alcune capacità cerebrali di un gatto, a velocità 100 volte inferiore, la IBM sviluppò un super computer, "*BlueGene/P*" basato su più di 100 mila CPU e con una capacità di memoria di diverse centinaia di TB.

Fino ad oggi qualsiasi tentativo di riprodurre l'attività cerebrale di essere viventi, si è basato su una riproduzione dei tipici segnali sinaptici organizzati in modo tale da seguire la struttura di una macchina di Von Neuman. La maggiore problematica risiede nel fatto che il funzionamento degli organismi viventi è profondamente diverso dalla macchina sopracitata, in quanto l'alto numero di connessioni fra neuroni, fa sì che un elevatissimo numero di operazioni

possa essere svolto in parallelo in un'organismo vivente. Il funzionamento dei memristor è molto simile a quello di una sinapsi^[16] (Fig. 1.9), e dunque, in futuro, sarà possibile realizzare delle vere e proprie reti neurali, basate su tali dispositivi.

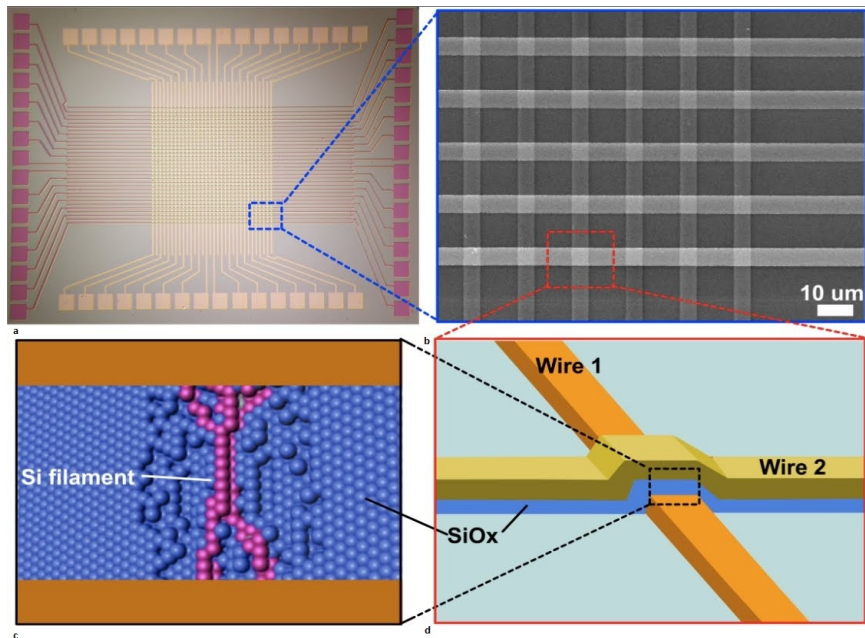


Figura 1.8: ReRAM basata su un memristor costituito da Ossido di Silicio. **(a)** Struttura matriciale basata su crossbar; **(b)** dettaglio di una singola cella; **(c)** particolare del dispositivo, costituito da metallo/ossido/metallo; **(d)** meccanismo di creazione di un filamento conduttivo all'interno dello strato di ossido.

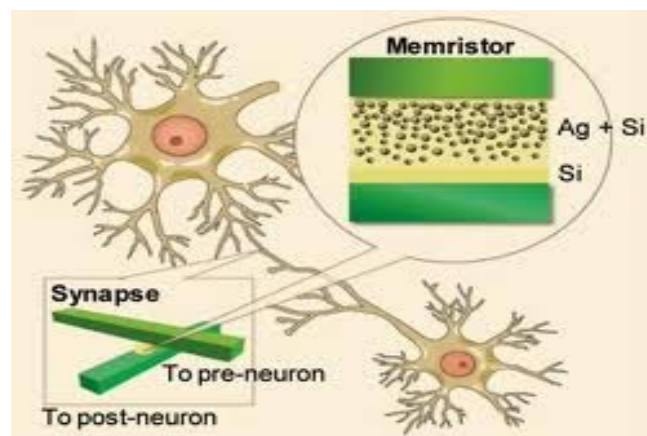


Figura 1.9: modellizzazione sinaptica attraverso un memristor.

Capitolo 2

Progetto e realizzazione del memristor

In questo capitolo verrà affrontato il progetto e la realizzazione della struttura del memristor. Per prima cosa, uno studio accurato è stato condotto su differenti ossidi per stabilire quale avrebbe potuto fornire i migliori risultati. Particolare attenzione è stata data alle diverse tecniche di accrescimento, in quanto, tali condizioni avrebbero potuto influenzare in modo determinante l'effetto memristivo.

Una volta cresciuti gli ossidi, è stato tracciato sui campioni il pattern progettato, attraverso scrittura diretta con laser su fotoresist e successivi *developing* e *lift-off*.

Per la scelta del contatto superiore sono state condotte numerose ricerche e diverse prove, sia per l'aderenza del metallo sullo strato di ossido sottostante sia per il lavoro di estrazione (*work function*).

2.1 Accrescimento degli ossidi

Come già accennato nel capitolo precedente, notevole importanza riveste l'ossido nel funzionamento del memristor: la presenza o meno di imperfezioni al suo interno infatti, determina il meccanismo fisico che prende atto nel momento in cui un campo elettrico viene applicato ai suoi capi.

Sono stati analizzati l'ossido di Zinco (ZnO), l'ossido di Vanadio (VO₂) e l'ossido di Titanio (TiO₂); essi sono stati cresciuti in maniera differente: mentre i primi due sono stati cresciuti attraverso la tecnica *Pulsed Laser Deposition* (PLD), il TiO₂ è stato realizzato tramite *sputtering* di Ti metallico seguito da un processo di ossidazione in soluzione elettrochimica (anodizzazione). Quest'ultimo processo è stato effettuato nel Laboratorio Elettrochimica e Scienza dei Materiali del Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale, Aerospaziale e dei Materiali (DICAM) dell'Università di Palermo.

I contatti metallici sono stati depositati per evaporazione termica. Essa sfrutta l'effetto Joule: un crogiuolo metallico, solitamente in tungsteno o materiali ceramici particolarmente resistenti al calore, viene attraversato da una corrente che lo riscalda per effetto Joule. Arrivati ad una certa temperatura, tipica per ogni materiale da evaporare, inizia la rottura dei legami chimici e la fase diventa gassosa. In questo modo è possibile controllare la deposizione sul substrato in maniera abbastanza precisa.

Come già detto precedentemente, gli ossidi sono stati cresciuti per PLD su substrati di vetro/FTO (*Fluorine Tin Oxide*). Tale tecnica sfrutta un fascio laser che viene focalizzato su di un target, per brevissimi intervalli di tempo (tipicamente alcuni nanosecondi); l'energia fornita ad ogni impulso

permette l'ablazione del materiale. In realtà considerata l'erosione della superficie del target si rischierebbe, ad un certo punto di ottenere, dopo un determinato numero di cicli, una deposizione non più uniforme sul campione; per evitare tale inconveniente il punto su cui viene focalizzato il fascio viene fatto muovere, spostando il substrato^[17].

L'assorbimento dell'energia del fascio laser da parte del materiale appena evaporato determina la formazione di plasma con una tipica forma a piuma, il cui colore dipende strettamente dall'energy gap del materiale da depositare. Le specie atomiche e molecolari risultanti dal processo di fotoablazione viaggiano verso il substrato e una volta giunte sulla sua superficie si riaggregano nella forma stechiometrica di partenza. La principale caratteristica della PLD è che riesce a ricreare perfettamente la stechiometria del target e dunque tale tecnica risulta largamente utilizzata per la deposizione di leghe di alta qualità (Fig. 2.1).

L'ossido di Zinco (ZnO) e l'ossido di Vanadio (VO₂) sono stato cresciuti rispettivamente a 386 °C e a 430 °C, in presenza di Ossigeno, ad una pressione di 10⁻² mbar. Il sistema PLD sfrutta un laser Nd : YAG con impulsi di 6 ns con un' energia di 80 mJ/impulso; il fascio laser risulta avere un angolo di incidenza pari a 25° rispetto la superficie del target, mantenendo la densità energetica a un livello di 1,2 J/cm². Il target di ossido di Zinco, puro al 99,999%, è stato realizzato per sinterizzazione mentre l'ossido di Vanadio è stato realizzato per compressione, a partire da polvere di Vanadio pura al 99,999% e ad una pressione di 20 MPa, entrambi su substrati costituiti da vetro/FTO.

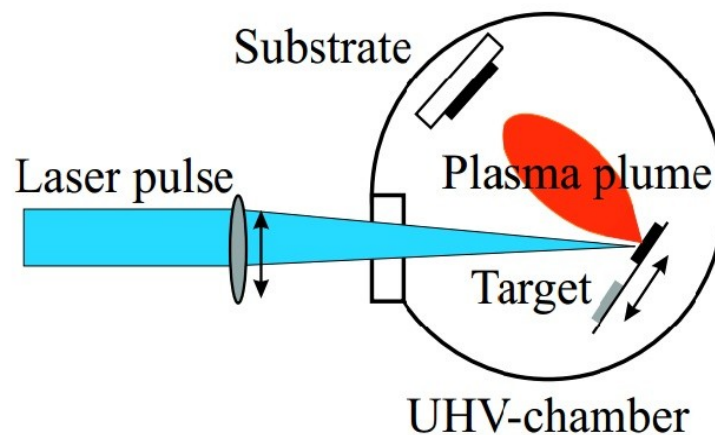


Fig. 2.1: schema semplificato di un sistema PLD; un fascio laser viene focalizzato su di un target posto ortogonale al substrato dove verrà accresciuto il materiale da depositare.

2.2 Processo Fotolitografico

Come mostrato nel capitolo precedente l'effetto memristorico è tanto più evidente quanto più si riducono le dimensioni dell'area attiva. La struttura che risulta la più efficiente per poter indagare in un materiale tale caratteristica, è quella costituita da un unico elettrodo inferiore, sopra al quale viene cresciuto lo strato di ossido, e successivamente gli elettrodi superiori. Tali elettrodi sono stati pensati per ottenere un'area attiva che andasse da $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ a $300 \times 300 \mu\text{m}^2$, così come mostrato in Fig. 2.2, in modo da ottenere dei *pad* di grandezza variabile.

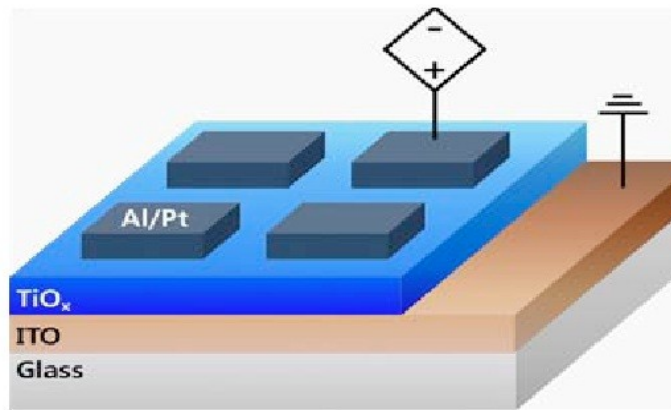


Fig 2.2: Struttura a pad costituita da ITO, ossido di Titanio e contatti superiori di Al/Pt, su substrato di vetro.

Si è pensato di ottenere tali geometrie sui campioni di ossido, attraverso processo fotolitografico: originariamente era prevista la creazione di una vera e propria maschera, all'interno della quale erano previste, oltre alle già citate pad, le crossbar, menzionate nel capitolo precedente. Si è tuttavia deciso di procedere attraverso scrittura diretta sui campioni sia per le dimensioni applicative che per la rapidità di tale metodo. In particolare è stato sviluppato il layout riportato in Fig. 2.3^[18]. Esso prevede la realizzazione di 99 pad: le prime tre righe sono costituite da pad di dimensione $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, dalla quarta riga alla sesta è possibile trovare le pad da $150 \times 150 \mu\text{m}^2$, mentre dalla settima alla nona ci sono le pad da $200 \times 200 \mu\text{m}^2$. Infine le ultime due righe sono costituite rispettivamente da pad di dimensioni $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ e $300 \times 300 \mu\text{m}^2$. Il layout è stato preparato utilizzando *Electric*, un programma Open Source, utilizzato per la progettazione di maschere fotolitografiche^[18].

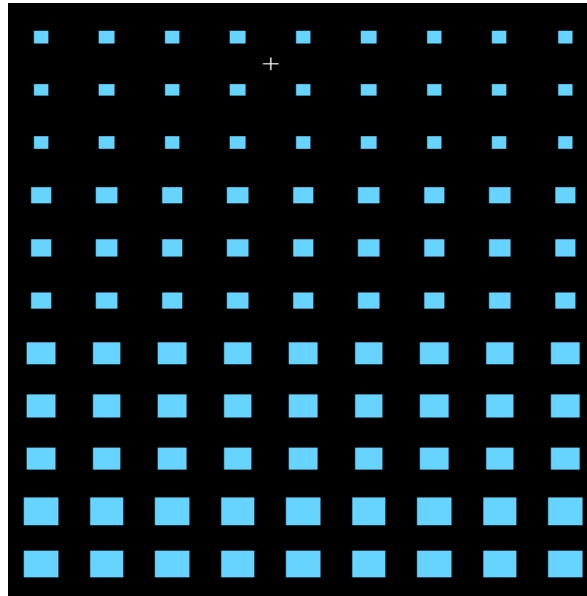


Fig. 2.3: layout della maschera fotolitografica che prevede pad con area che va da $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ a $300 \times 300 \mu\text{m}^2$.

I principali passi di un processo fotolitografico sono:

- preparazione del campione
- *coating*
- *prebake*
- *esposizione*
- *postbake*
- *sviluppo*

Il primo passo consiste nella pulizia del campione in modo molto accurato, infatti qualsiasi particella di polvere, elemento organico o residuo di trattamenti precedenti, potrebbe compromettere il pattern da realizzare in quanto produrrebbe “un'ombra” nel momento in cui il laser viene utilizzato per la fase di esposizione. Nel nostro caso è stato effettuato un processo di pulizia standard che consiste in un bagno ultrasonico in acetone per 15 minuti, seguito da risciacquo in isopropanolo e *drying* con aria compressa.

Il secondo passo consiste nello *spin coating* che permette di rivestire la superficie del campione con uno strato uniforme di fotoresist: lo *spin coater* mette in rotazione il campione, e il fotoresist, grazie alla sua viscosità si espande uniformemente sulla superficie. E' di vitale importanza che lo strato sia uniforme poichè, in caso contrario, alcune parti del fotoresist potrebbero essere non del tutto impressionate o sovrapposte durante il processo di scrittura.

Inizialmente i campioni di ossido di Titanio erano stati cresciuti per via elettrochimica a partire da dei fogli di Titanio, ma l'alta porosità del substrato di partenza non ha consentito di ottenere una superficie omogenea di resist e dunque si è preferito utilizzare i campioni cresciuti per sputtering a partire da un substrato di vetro. In questo modo è stato possibile effettuare lo *spin coating* su tutti i campioni utilizzando il fotoresist Shipley Microposit S-1805, con cui si ottiene uno spessore di 1 μm a 4000 rpm (round per minute), portando lo *spin coater* a 3000 rpm (round per minute) per 60 secondi; in questo modo si è ottenuto uno spessore quasi del tutto uniforme su tutta la superficie di circa 1 μm , come misurato per interferometria ottica.

La fase del *prebaking* segue quella dello *spin coating*: i solventi contenuti all'interno del resist vengono fatti evaporare scaldando il campione in un *hotplate*; nel caso qui riportato, i campioni sono stati fatti riscaldare per 5 min a 90 °C.

L'esposizione è stata effettuata mediante un diodo laser blu al nitruro di Gallio (GaN) con lunghezza d'onda di 405 nm e potenza massima di circa 60 mW; in questo modo è stato possibile riprodurre direttamente i pattern sui campioni. Per il ZnO e il VO₂ è stata impostata una potenza del laser di 3,7 mW mentre per il campione di TiO₂ è stata impostata una potenza di 3,2 mW in quanto la superficie era altamente riflettente a causa dello strato di Ti sottostante.

Successivamente si è proceduto con lo sviluppo, che serve per eliminare il fotoresist esposto precedentemente al laser; tale obiettivo è stato raggiunto utilizzando una soluzione Sviluppo Shipley Microposit MF319 (metal free, non diluito) a base di tetramethylammonium hydroxide (TMAH) per 75 secondi. Infine è stato effettuato un *postbake* per 15 minuti a 90 °C per far evaporare gli ultimi solventi presenti nel fotoresist.

2.3 Evaporazione dei contatti

Una volta terminato il processo fotolitografico si è passati all'evaporazione dei contatti metallici; la scelta è ricaduta sull'alluminio più per via della sua buona adesione agli ossidi qui trattati, che per le sue proprietà chimico – fisiche (Fig. 2.4).

Aluminium	Boiling Point	Electron Affinity	Work Function	Conductivity
	2518 °C	0,43 eV	4,28 eV	3,67*10 ⁷ S/m

Fig 2.4: proprietà elettriche e fisiche dell'Alluminio

Per depositare i contatti di alluminio, si è adottata la tecnica dell'evaporazione termica; come già detto tale tipo di evaporazione prevede di far scorrere un'elevata corrente all'interno di un crogiolo di tungsteno o di materiale ceramico molto resistente alle alte temperature, e all'interno di questo porre il materiale da evaporare in modo da ottenere l'evaporazione per effetto Joule. Tuttavia l'alluminio presenta un'alta reattività nei confronti di tali materiali: non appena quest'ultimo fonde forma una lega con il crogiolo stesso, impedendo quindi una deposizione di Al puro. Per evitare tali inconvenienti si deve ridurre al minimo la superficie di contatto tra materiale da evaporare e crogiuolo; tale problema è stato risolto ricorrendo all'utilizzo di una spirale di tungsteno: vengono realizzati dei piccoli anelli di alluminio, che sono posti all'interno di ogni spirale. Nel momento in cui il materiale inizia a fondere si formano delle piccole sfere di materiale fuso, che rimangono aderite alle spirali per via dell'alta capillarità delle spire. Una volta formate tali sfere di materiale fuso è stato possibile aumentare ancora la temperatura della spirale e permettere l'evaporazione del metallo sul campione, il tutto con una pressione iniziale di $2,0 \cdot 10^{-6}$ mbar (Fig. 2.5). Attraverso interferometria ottica è stato possibile misurare lo spessore dei contatti metallici superiori pari a circa 150 nm.

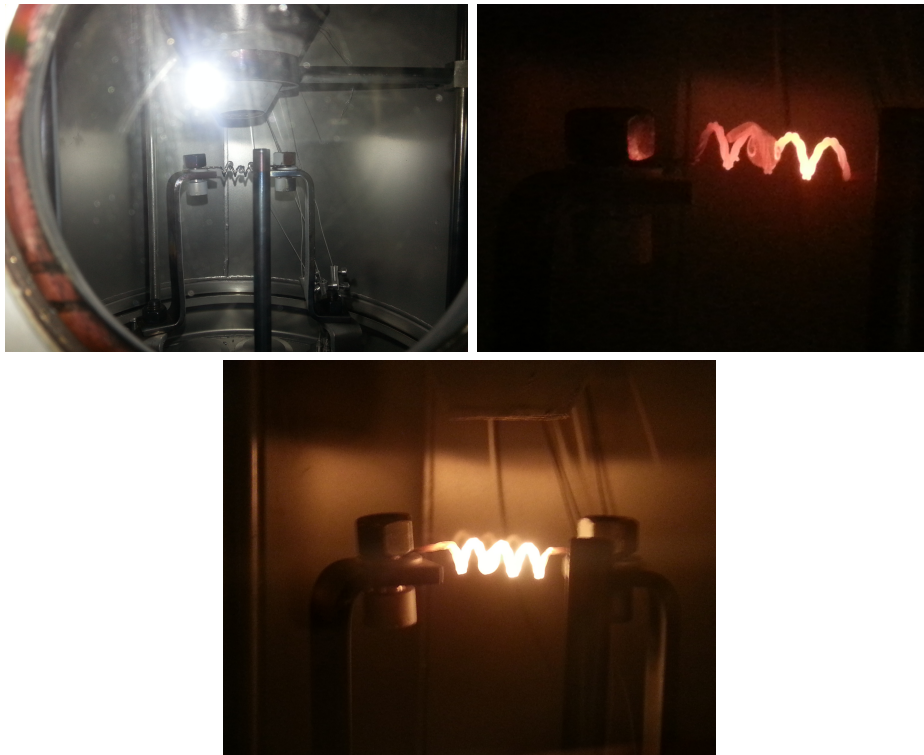


Fig 2.5: (a) set-up evaporazione dell'Alluminio; (b) fusione dell'Alluminio e formazione delle sferette; (c) fase di evaporazione.

Una volta conclusa l'evaporazione dei contatti si è proceduto con il lift-off (Figg. 2.6 e 2.7): la fotolitografia è stata infatti realizzata in modo da eliminare il fotoresist dalle zone in cui si voleva depositare il contatto metallico. Per ottenere tale risultato sono stati tenuti in acetone tutti i campioni per 30 minuti in modo tale da rimuovere l'Alluminio dalle zone non interessate.

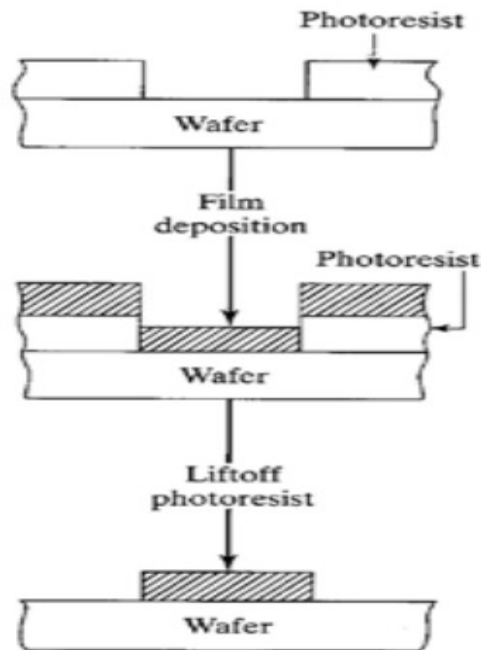


Fig 2.6: processo del lift – off; deposizione del resist, fotolitografia, deposizione del film metallico e rimozione delle regioni precedentemente ricoperte dal fotoresist tramite immersione in acetone.



Fig 2.7: Processo del lift – off: campione di ossido di Zinco (ZnO) in acetone.

I campioni, al termine del processo, presentavano tutti il pattern previsto dal layout progettato, con uno *yield* maggiore dell'80%. I campioni al termine del trattamento sono raffigurati nelle Figg. 2.8 e 2.9.

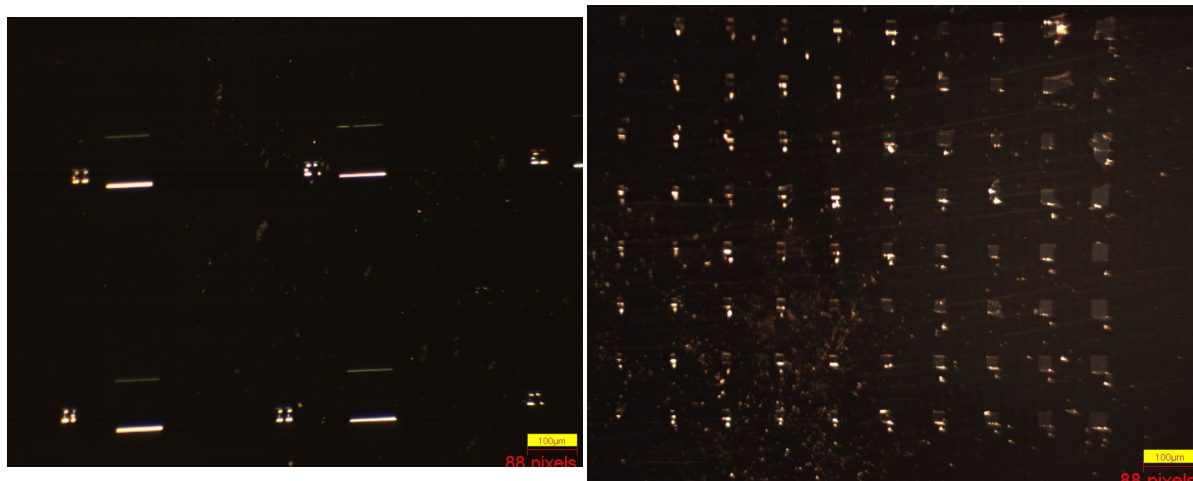


Fig 2.8: campioni di ossido di Titanio al termine del lift – off.

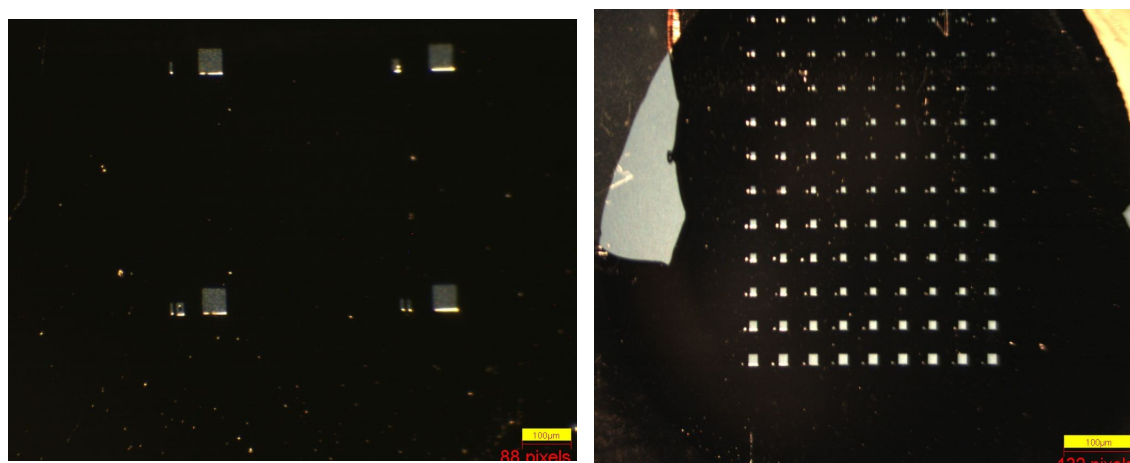


Fig 2.9: campioni di ossido di Vanadio al termine del lift – off.

Capitolo 3

Caratterizzazione dei dispositivi fabbricati

In questo capitolo verranno presentate le misure effettuate sui diversi campioni realizzati: diverse pad sono state sottoposte ad una rampa di tensione, per la maggior parte in un range [+4; -4] V, ma anche a tensioni minori. Sono state analizzate le correnti massime raggiunte e il rapporto tra resistenza nello stato ON, chiamata per l'appunto R_{ON} , e resistenza nello stato OFF, R_{OFF} .

2.1 Misure su memristor basati su VO_2

Come già detto sono state realizzate sugli ossidi numerose *pad* di diverse dimensioni per indagare l'andamento memristorico in funzione dell'area attiva: le strutture analizzate vanno da pad di $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ a pad di $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$. Per effettuare le misure si è utilizzata una probe station e un generatore di rampe di tensione appositamente realizzato^[18]. Il primo memristor analizzato è stato quello fabbricato su ossido di Vanadio: Glass/FTO/ VO_2 /Al. Una punta della probe station (quella relativa alla massa) è stata posta sull'unico elettrodo inferiore di FTO, mentre l'altra punta (ad un potenziale variabile sia positivamente che negativamente) è stata posta sulla pad di Al presa in considerazione.

Le prime misure sono state effettuate sulle pad di $300\ \mu\text{m}$ di lato: sono stati effettuati 5 cicli consecutivi nell'intervallo di tensioni [+4;-4] V. Il primo ciclo è mostrato in Fig. 3.1.

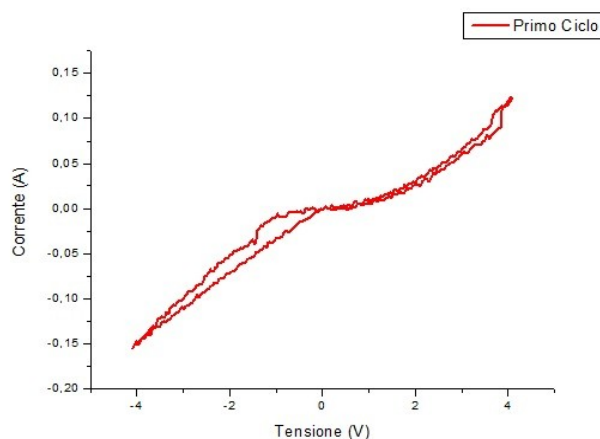


Fig 3.1: ciclo di formazione per un campione costituito da Glass/FTO/ VO_2 /Al di area $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$.

Quando viene inizialmente applicata una tensione positiva, la struttura metallo/ossido/metallo si comporta come una giunzione metallo – semiconduttore rettificante.

Questo comportamento permane anche quando la tensione viene invertita fino ad arrivare ad una tensione applicata ai capi del dispositivo di -4 V; a questo punto, nel momento in cui si torna ad aumentare la tensione, il dispositivo presenta una caratteristica ohmica.

Tale comportamento permane anche in tutti gli altri cicli (Fig. 3.2): quando la tensione viene aumentata da -4 V, il dispositivo presenta una caratteristica ohmica, rappresentata nel grafico da una retta passante per l'origine. In prossimità di circa 2,5 V la caratteristica presenta un tratto a resistenza negativa: aumentando la tensione si nota come diminuisca la corrente. Giunti a 4 V, nel momento in cui inizia a diminuire la tensione la caratteristica assume una connotazione rettificante, in accordo con i risultati riportati in letteratura [8-10].

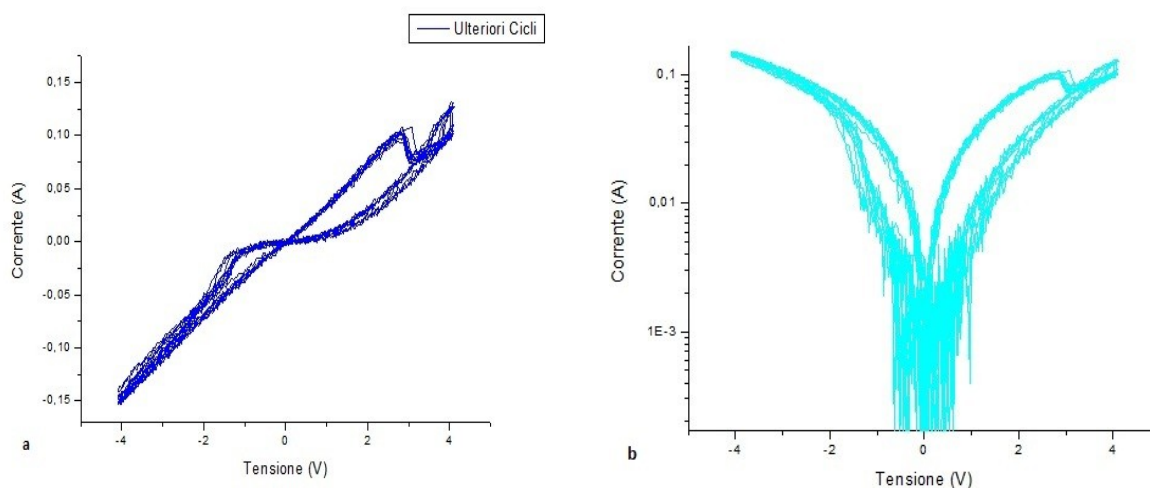


Fig 3.2: (a) successivi cinque cicli di isteresi su campione costituito da Glass/FTO/VO₂/Al: pad di 300 μm x 300 μm; (b) equivalente grafico con scala delle correnti logaritmica.

Si noti come la massima corrente raggiunta sia pari a circa 150 mA in prossimità della tensione massima negativa applicata al dispositivo. Si noti inoltre la notevole ripetibilità del meccanismo, in quanto tutte le curve risultano sovrapposte.

Cambiando le dimensioni della pad il comportamento rimane invariato: questo comportamento è leggermente in disaccordo con i risultati riportati in letteratura e necessita di ulteriori indagini. Nelle Figg. 3.3, 3.4 e 3.5 sono rappresentate le caratteristiche di memristor la cui area attiva è di rispettivamente 150 μm x 150 μm , 200 μm x 200 μm e 250 μm x 250 μm.

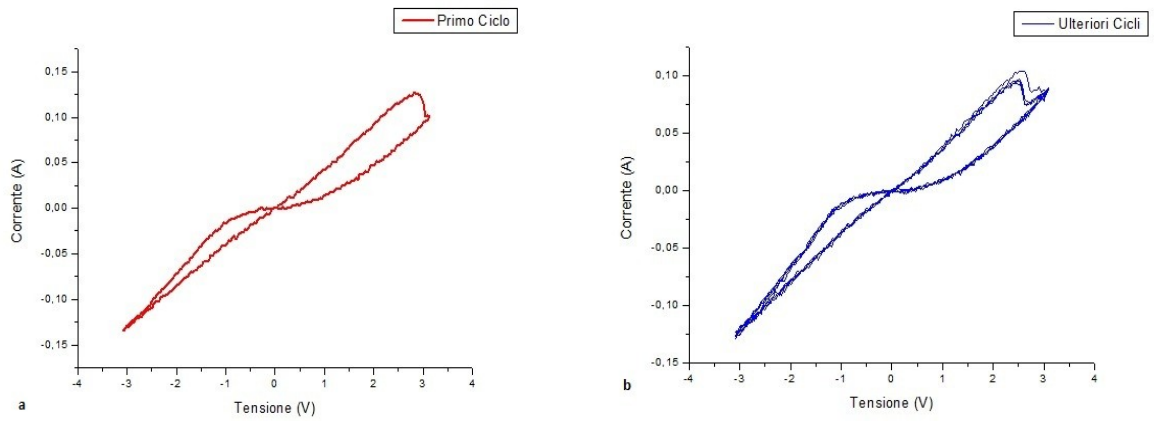


Fig 3.3: (a) ciclo di *forming* per un memristor di $150\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m}$ costituito da Glass/FTO/ VO_2 /Al; (b) ulteriori cinque cicli di isteresi considerando una spazzolata di tensione tra $[+3;-3]$ V.

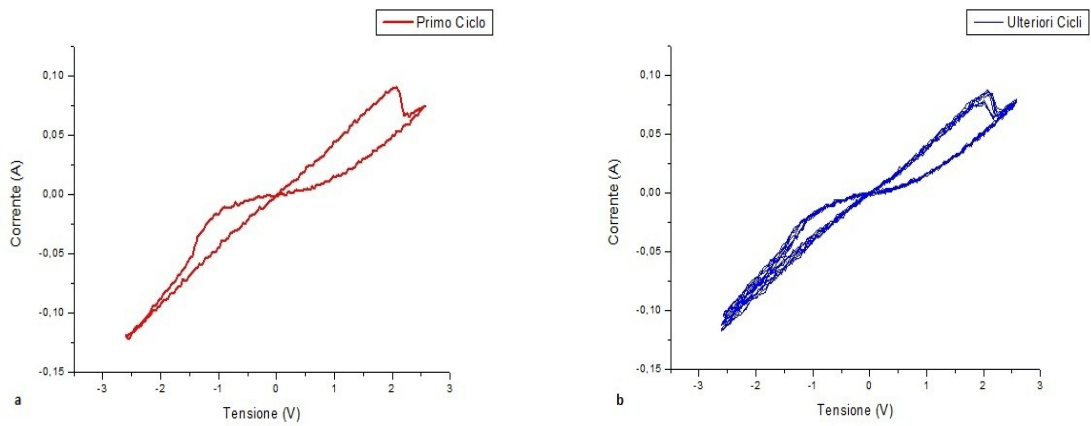


Fig 3.4: (a) ciclo di *forming* per un memristor di $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ costituito da Glass/FTO/ VO_2 /Al; (b) ulteriori cinque cicli di isteresi considerando una spazzolata di tensione tra $[+2,5;-2,5]$ V.

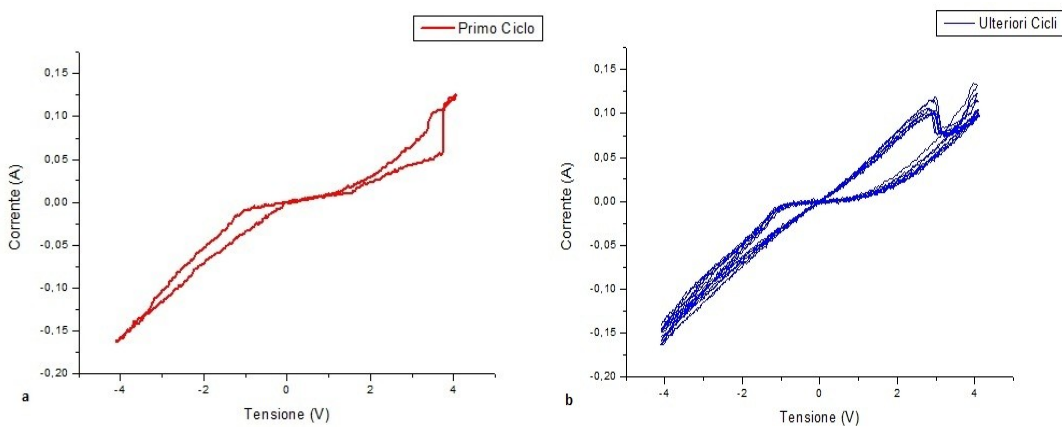


Fig. 3.5: (a) ciclo di *forming* per un memristor di $250\ \mu\text{m} \times 250\ \mu\text{m}$ costituito da Glass/FTO/ VO_2 /Al; (b) ulteriori cinque cicli di isteresi considerando una spazzolata di tensione tra $[+4;-4]$ V.

Si nota da questi esempi come l'effetto memristorico, evidenziato dalla presenza del ciclo di isteresi risulti quasi indipendente dall'area attiva del dispositivo, come si nota dalla Fig. 3.6.

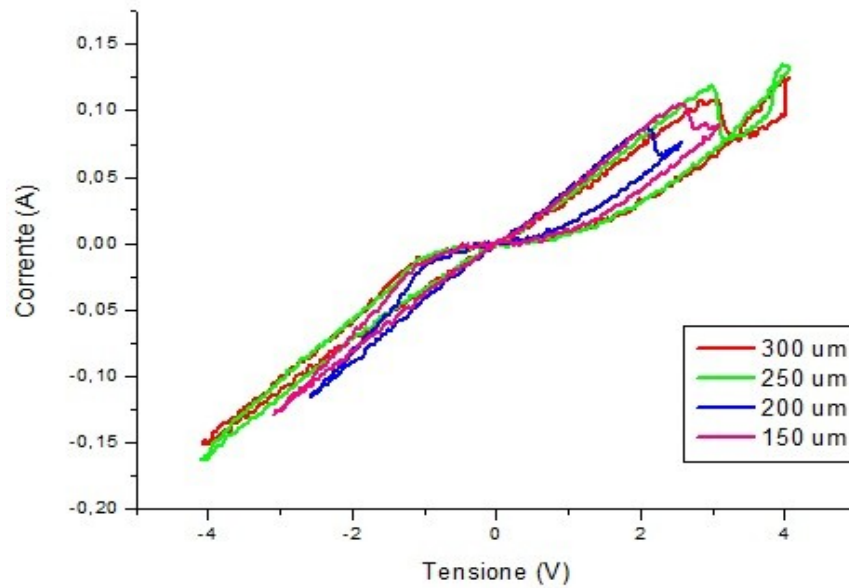


Fig. 3.6: variazione dei cicli di isteresi al variare dell'area attiva, per pad di area attiva di $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ (curva rossa), $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ (curva verde), $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ (curva blu), $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ (curva viola) per campione costituiti da Glass/FTO/ VO_2 /Al.

Considerando le Figg. 3.3 e 3.4 si nota come in questo caso le spazzolate in tensione siano state realizzate la prima all'interno dell'intervallo $[+3;-3]$ V, mentre la seconda nell'intervallo $[+2,5;-2,5]$ V: infatti, soprattutto per le pad di dimensione minore, si è riscontrato un notevole problema di dissipazione termica. Considerando le elevate correnti che attraversano il contatto metallico superiore, come già accennato circa 150 mA, in numerose occasioni si è notato come il comportamento del dispositivo risultasse completamente isolante; questa caratteristica è probabilmente da addurre all'evaporazione o allo scollamento del contatto stesso nella zona interessata dalla punta della probe station. In Fig. 3.7a è raffigurato tale comportamento del dispositivo. In altre occasioni è stato l'ossido a venire perforato, probabilmente a causa dell'elevato campo elettrico a cui è stato sottoposto. In questo caso la caratteristica risultava quasi perfettamente ohmica (Fig. 3.7b).

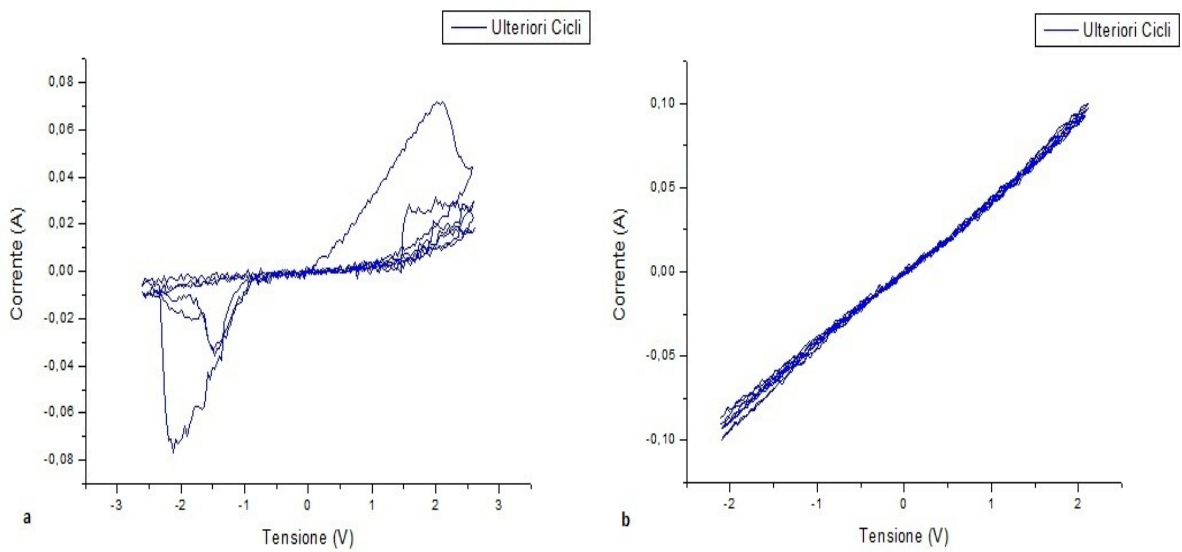


Fig. 3.7: (a) improvviso passaggio del dispositivo in uno stato di non conduzione; (b) caratteristica ohmica del dispositivo, probabilmente causata dalla perforazione dello strato di ossido.

E' possibile infine notare come il rapporto tra R_{ON} e R_{OFF} risulti di notevole rilevanza: si tratta di circa 3 ordini di grandezza tra lo stato di conduzione e quello di interdizione (Fig. 3.8). Occorre evidenziare inoltre come la resistenza in stato OFF di un dispositivo con area minore risulti maggiore della resistenza in stato OFF di un dispositivo con area maggiore, ciò è in linea con quanto riportato in letteratura^{[7][16]}.

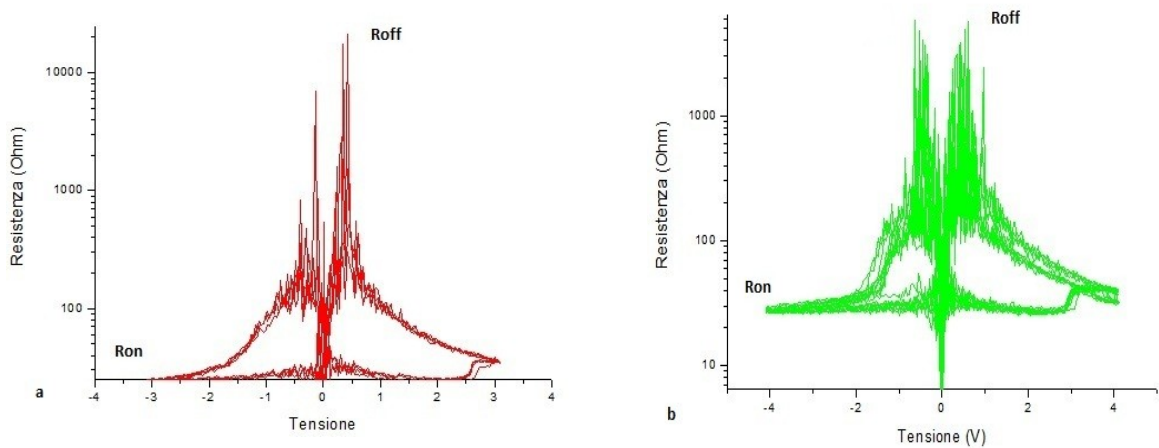


Fig. 3.8: andamento del valore della resistenza in funzione della tensione; si noti come il rapporto tra R_{ON} ed R_{OFF} sia di 3 ordini di grandezza rispettivamente per pad di (a) 150 μm di lato; (b) 300 μm .

Una delle possibili spiegazioni dell'effetto memristivo è quella della realizzazione di un filamento conduttivo all'interno dello strato di ossido^[19], che porta il dispositivo da uno stato di conduzione ad uno di interdizione, tuttavia in questo caso non si ha un passaggio netto da uno stato ON ad uno OFF, mentre nel caso di presenza del filamento si dovrebbe assistere ad una netta variazione di corrente.

Tale comportamento può essere ben spiegato, invece, attraverso la migrazione delle vacanze di Ossigeno: l'ossido di Vanadio è un ossido che presenta intrinsecamente un gran numero di vacanze di ossigeno che risultano distribuite lungo tutto lo spessore del film. Vista la natura del film dunque, è possibile supporre come il dispositivo sia di per sé conduttivo; applicando una tensione ai capi di quest'ultimo le vacanze dunque migrano determinando la caratteristica ohmica o rettificante dei contatti.

Infine, per chiarire il funzionamento del dispositivo nel tratto in cui la resistenza risulta negativa è possibile ricorrere a due modelli ^{[3][14][20]}:

- il primo spiega il fenomeno attraverso l'effetto tunnel: visto lo spessore di 10 nm dello strato di ossido, è possibile che alcuni elettroni superino la barriera di potenziale semplicemente “bucandola”. In effetti il tratto ascendente della caratteristica di tutti i dispositivi, risulta molto simile alla caratteristica di un diodo tunnel. La tensione a cui si verifica il fenomeno dipende dallo spessore e dal tipo di ossido.
- Il secondo modello è direttamente riconducibile all'effetto memristorico; si considerino le formule 1.7 e 1.8 del cap. 1:

$$v(t) = \left(R_{on} \frac{w}{D} + R_{off} \frac{(1-w)}{D} \right) i(t)$$

$$w(t) = \mu \frac{R_{on}}{D} q(t)$$

si nota come nella relazione tensione – corrente sia inglobata la mobilità delle vacanze di ossigeno, che agiscono da droganti. La mobilità a sua volta dipende dalla tensione applicata; se la relazione mobilità – tensione risulta non lineare, allora all'aumentare di quest'ultima si osserverà ad un certo punto una diminuzione della corrente che scorre all'interno del dispositivo.

2.2 Misure su memristor basati su ZnO

Stesse procedure e stesso set up sono stati utilizzati per effettuare le misure sui campioni di ossido di Zinco. In questo caso, si è osservato un ottimo comportamento memristivo con pad di $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, mentre le pad di dimensioni più elevate ($200 \times 200 \mu\text{m}^2$) mostrano un effetto lievemente più contenuto.

In Fig. 3.9a è mostrato il ciclo di formazione di un memristor avente struttura Al/ZnO/FTO/Glass e dimensioni di $100 \times 100 \mu\text{m}^2$.

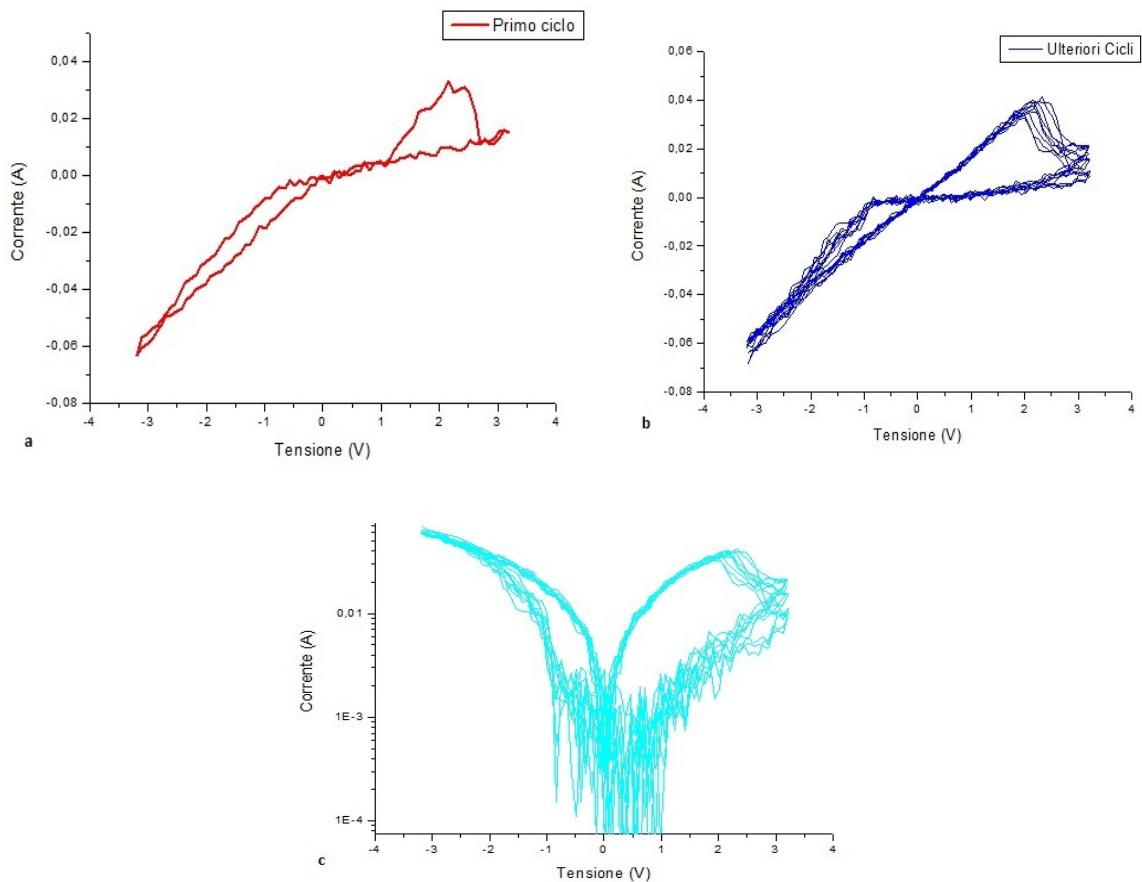


Fig. 3.9: (a) ciclo di *forming* per un memristor di $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ costituito da Glass/FTO/ZnO/Al; (b) ulteriori nove cicli di isteresi considerando una spazzolata di tensione tra $[+4;-4]$ V; (c) grafico equivalente al grafico (b) in scala logaritmica.

Anche in questo caso è possibile osservare il ciclo di formazione in rosso: similmente all'ossido di Vanadio, l'ossido di Zinco presenta un elevato grado di conducibilità, dunque sembra più plausibile pensare ad un modello di migrazione delle vacanze di ossigeno rispetto al filamento conduttivo, che

porta improvvisamente il dispositivo in conduzione. Si noti come anche per questo particolare ossido si ottiene una buona ripetibilità (Fig 3.9b) in quanto le curve risultino completamente sovrapposte.

Per verificare se il dispositivo effettivamente si comporta in modo bipolare, sono state invertite le posizioni delle punte della probe station; si nota come la caratteristica varia, indicando come il dispositivo sia, di fatto, unipolare (Fig. 3.10).

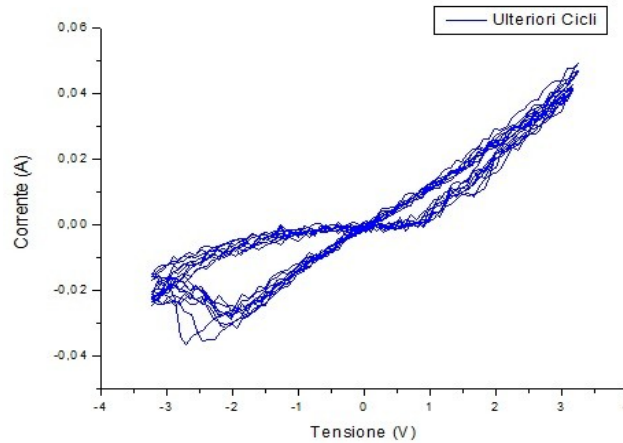


Fig 3.10: caratteristica per un campione costituito da Glass/FTO/ZnO/Al di area $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ dopo aver invertito le punte della probe station.

Per ottenere il processo di *forming*, si è provato a diminuire la tensione applicata anziché aumentarla, applicando anche in questo caso un range di tensioni da $-4\ \text{V}$ a $+4\ \text{V}$, e i risultati sono stati praticamente simili, come mostrato nelle figure 3.11a e 3.11b.

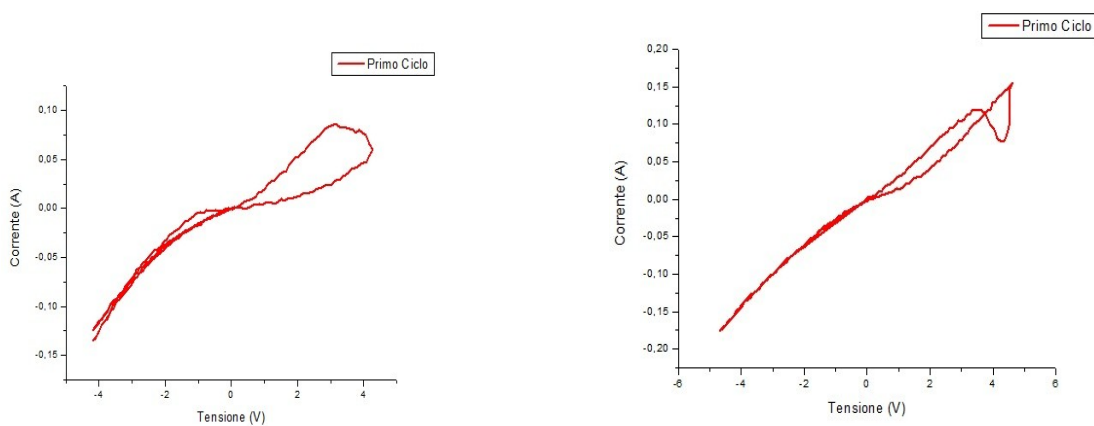


Fig 3.11: (a) ciclo di formazione per un campione costituito da Glass/FTO/ZnO/Al di area $250\ \mu\text{m} \times 250\ \mu\text{m}$; (b) ciclo di formazione per un campione costituito da Glass/FTO/ZnO/Al di area $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$.

Anche in questo caso alcune pad sono state danneggiate dall'alta corrente che attraversava il dispositivo; in altre invece si è ottenuto il perforamento dell'ossido producendo caratteristiche ohmiche, come si nota in Fig. 3.12.

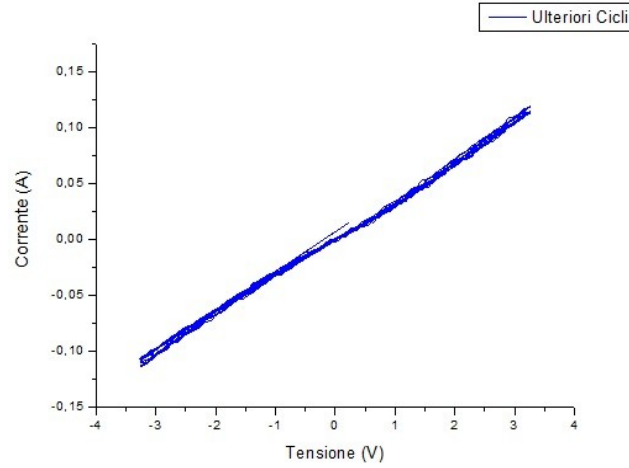


Fig 3.12: caratteristica ohmica di un campione costituito da Glass/FTO/ZnO/Al di 100 μm .

Anche in questo caso si nota come la differenza tra R_{ON} e R_{OFF} differisce di circa 3 ordini di grandezza (Fig. 3.13).

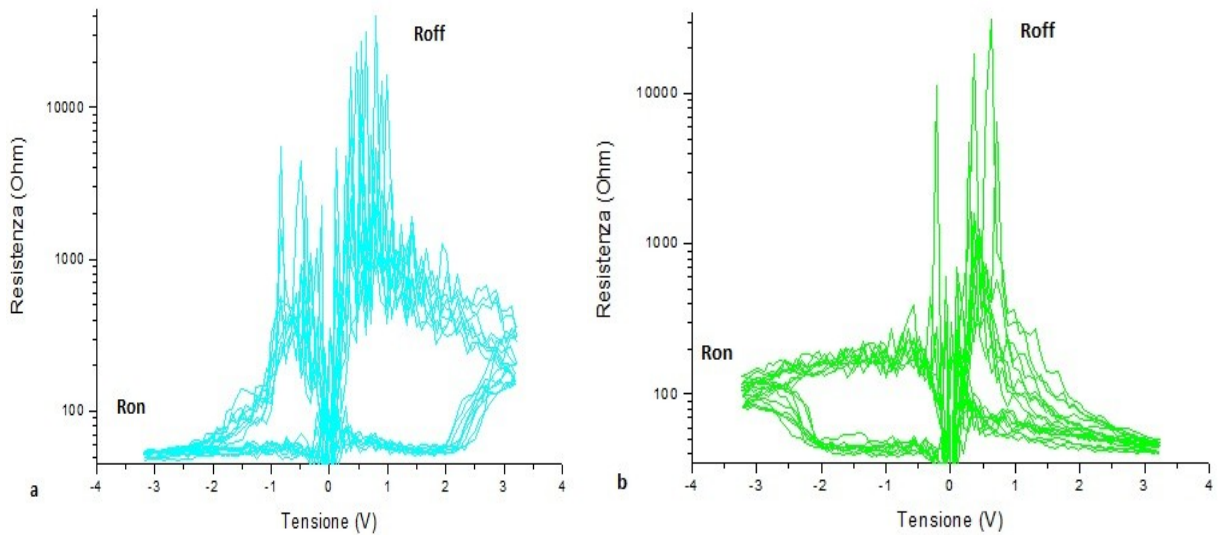


Fig 3.13: andamento del valore della resistenza offerta da un memristor del tipo Al/ZnO/FTO/Glass di (a) 100 x 100 μm^2 e (b) 200 x 200 μm^2 in funzione della tensione applicata; si noti come il rapporto tra R_{ON} ed R_{OFF} sia di 3 ordini di grandezza.

Anche in questo caso la resistenza R_{OFF} della pad con area più piccola, risulta maggiore della resistenza R_{OFF} della pad con area maggiore, in accordo con le previsioni teoriche riportate in letteratura^{[7][21]}.

Infine in Fig. 3.14 sono riportati diversi cicli di isteresi per pad con area attiva differente. In questo caso al variare dell'area si nota come il ciclo di isteresi sia più evidente per la pad di $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ che per le altre pad, tale risultato è in accordo con le previsioni teoriche^{[3][21]}.

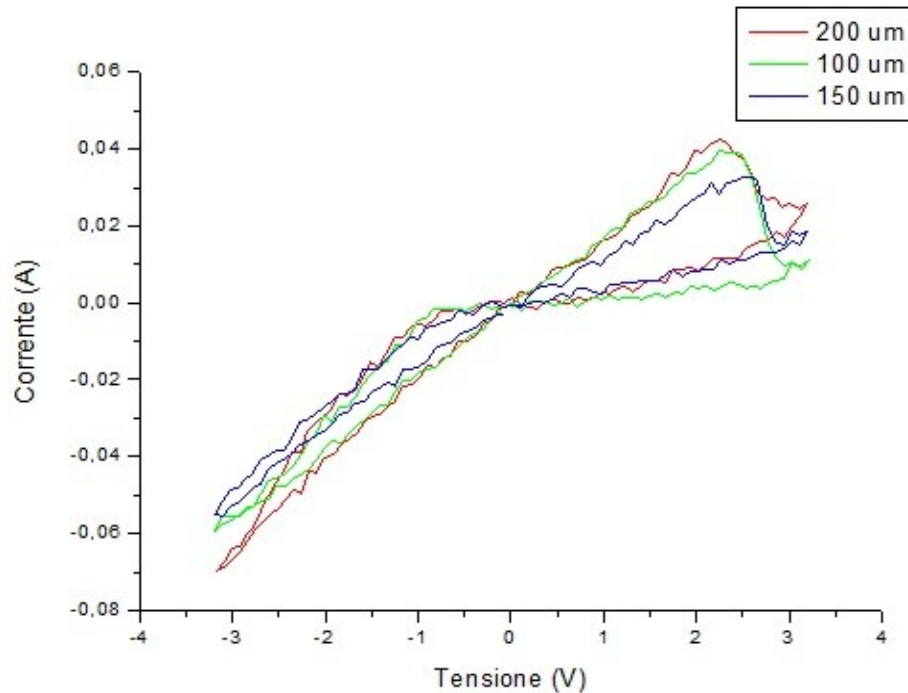


Fig. 3.14: variazione dei cicli di isteresi al variare dell'aria attiva, per pad di area attiva di $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ (curva blu), $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ (curva verde), $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ (curva rossa) per campioni costituiti da Glass/FTO/ZnO/Al.

2.3 Misure su memristor basati su TiO_2

L'ultimo ossido testato è stato l'ossido di Titanio (TiO_2): in questo caso non si sono ottenuti grandi risultati, probabilmente perchè il substrato costituito da una lega di Titanio – Silicio influenza in modo negativo l'effetto memristorico. In questo caso, a differenza degli altri due ossidi, si nota come nel ciclo di *forming*, inizialmente il dispositivo risulta interdetto; ad un certo punto questo entra in conduzione, e la corrente cresce fino a 80 mA. Quando la tensione inizia a diminuire la caratteristica diventa ohmica come si nota in figura 3.15a. Gli altri cicli non sembrano riportare una significativa differenza quando si applicavano tensioni diverse (Fig. 3.15b).

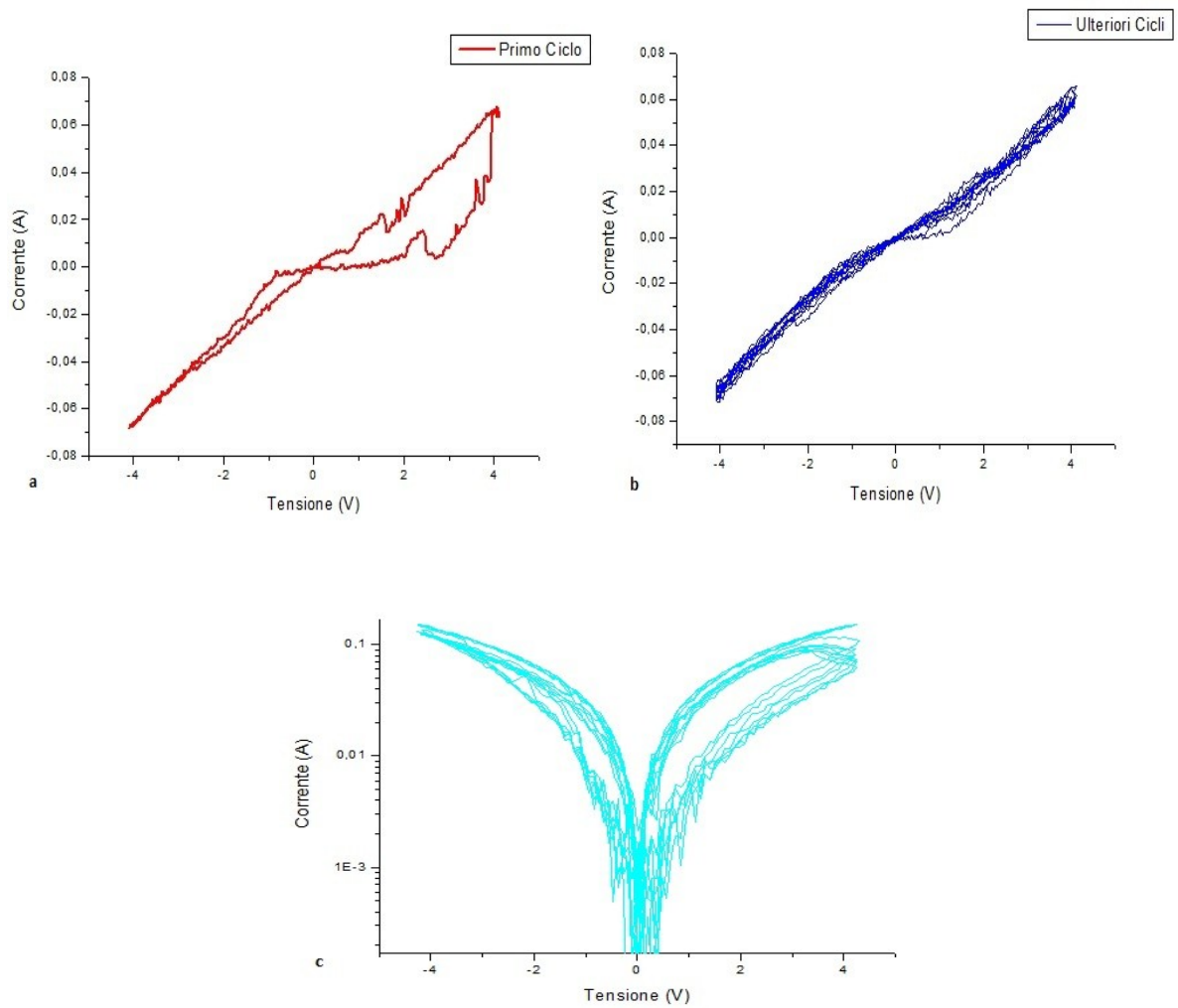


Fig. 3.15: (a) ciclo di *forming* per un memristor di $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ realizzato costituito da Ti-Si/TiO₂/Al; (b) ulteriori cinque cicli di isteresi considerando una spazzolata di tensione tra [+4;-4] V; (c) grafico equivalente al grafico (b) in scala logaritmica.

Nelle figure 3.16 e 3.17 sono rappresentate le caratteristiche di dispositivi con pad con grandezza di $150 \times 150\ \mu\text{m}^2$ e $250 \times 250\ \mu\text{m}^2$; si noti come in tutte le curve il dispositivo rimane in uno stato OFF prima di portarsi in uno stato di conduzione.

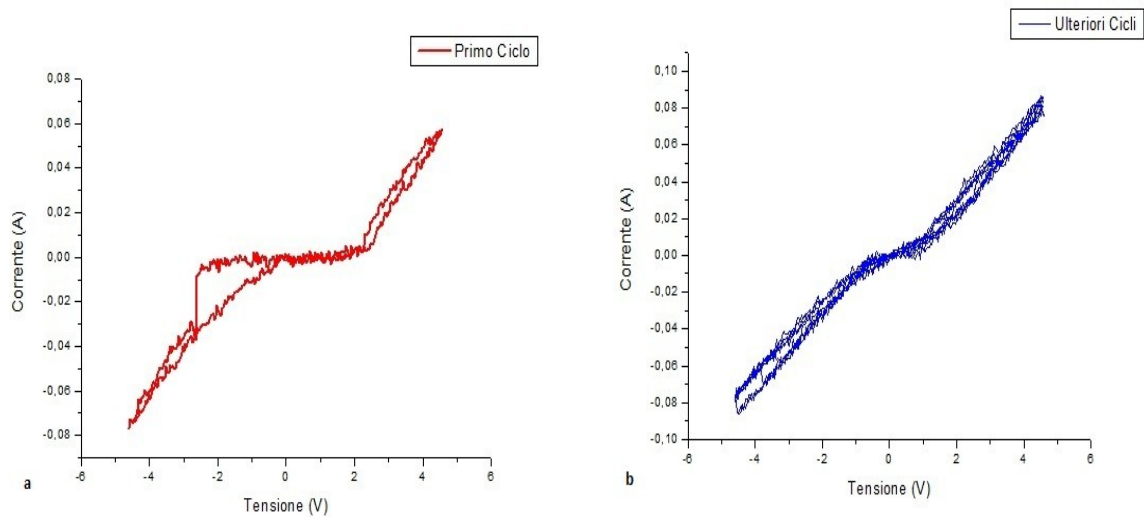


Fig 3.16: (a) ciclo di formazione per un campione di ossido di Titanio di area $150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$; (b) ulteriori cinque cicli di isteresi considerando una spazzolata di tensione tra $[+4;-4]$ V.

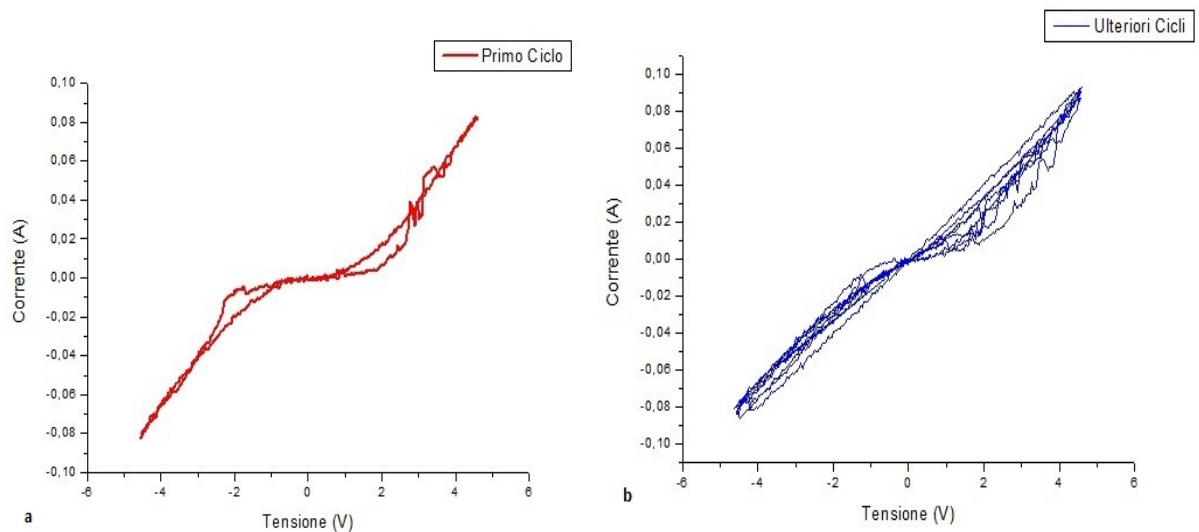


Fig 3.17: (a) ciclo di formazione per un campione di ossido di Titanio di area $250 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$; (b) ulteriori cinque cicli di isteresi considerando una spazzolata di tensione tra $[+4;-4]$ V.

In questo caso sia il modello che riconduce l'effetto memristorico al *drift* delle vacanze di ossigeno sia quello che predice la formazione di un filamento conduttivo, potrebbero ben spiegare il comportamento del dispositivo.

Nel primo caso infatti, le vacanze risultano localizzate nei pressi di un contatto mantenendo il

dispositivo in interdizione. Applicando una certa tensione, le vacanze migrano in virtù del campo elettrico fino a quando il dispositivo non entra improvvisamente in conduzione; in questo caso tuttavia la natura del contatto inferiore, come già detto, potrebbe determinare il funzionamento del dispositivo: la presenza del Silicio nella lega che costituisce il contatto inferiore ha un effetto drogante, modificando dunque la work function complessiva dell'elettrodo. In questo caso la migrazione delle vacanze di ossigeno potrebbe non bastare per modificare la natura del contatto da ohmica a rettificante.

Nel secondo caso, invece, il campo elettrico applicato provoca una aggregazione tra i difetti presenti nell'ossido, costituiti ancora una volta dalle vacanze di ossigeno; l'energia fornita dal campo elettrico, dunque, permette a queste ultime di formare un filamento conduttivo che si "accresce" tra i due elettrodi come mostrato in Fig. 3.18.

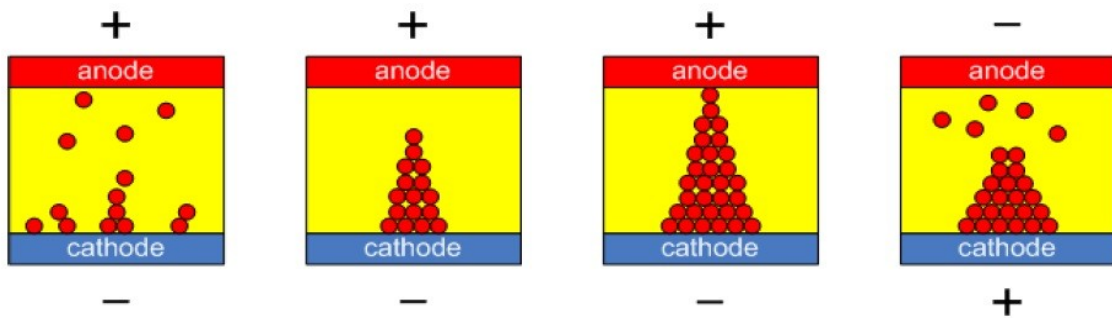


Fig 3.18: processo di formazione del filamento conduttivo all'interno della struttura Ti-Si/TiO₂/Al: il campo elettrico applicato permette l'aggregazione dei difetti reticolari all'interno dell'ossido e la conseguente formazione di un filamento conduttivo; applicando un campo elettrico inverso tale filamento viene distrutto e il dispositivo ritorna in stato di interdizione.

Applicando una tensione opposta il filamento viene distrutto per effetto Joule, e il dispositivo ritorna in stato di interdizione. In realtà si potrebbero formare diversi filamenti, in questo modo si osserverebbe ad un aumento della corrente all'interno del dispositivo; in questo caso si può modellizzare il dispositivo come una serie di resistenze poste in parallelo in modo tale che la resistenza equivalente risulti minore ^[19].

La formazione/distruzione di questi filamenti conduttivi determina il comportamento bipolare del dispositivo.

Infine nella Fig. 3.19 è mostrato l'andamento della resistenza offerta dal memristor di TiO₂ di dimensioni 100 x 100 μm² in funzione della tensione applicata. A differenza degli altri due ossidi, il rapporto tra R_{ON} ed R_{OFF} risulta minore, ma è molto più marcata la differenza tra stato attivo e stato di interdizione.

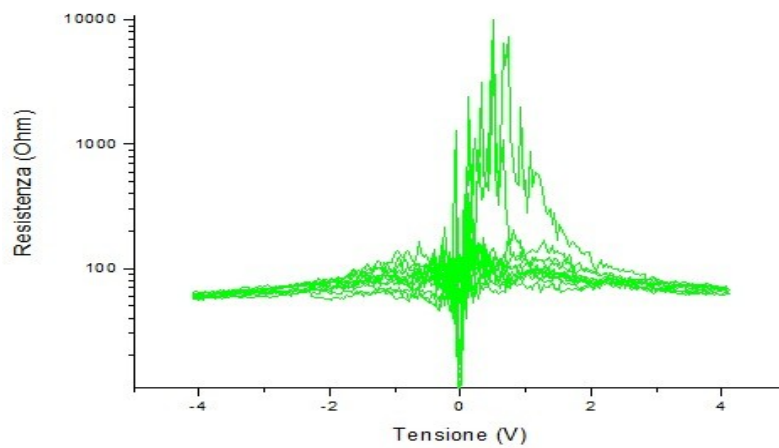


Fig. 3.19: andamento del valore della resistenza in funzione della tensione; si noti come il rapporto tra R_{ON} ed R_{OFF} sia di 2 ordini di grandezza.

Infine sono riportati alcuni cicli di isteresi per pad con area attiva differente in Fig. 3.20; anche in questo caso non si notano grandi differenze tra i vari cicli di isteresi.

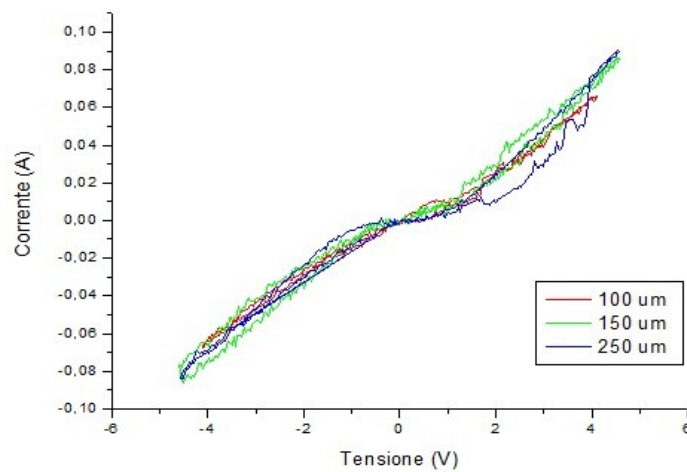


Fig. 3.20: variazione dei cicli di isteresi al variare dell'aria attiva, per pad di area attiva di $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ (curva blu), $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ (curva verde), $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ (curva rossa) per campione costituiti da Ti-Si/TiO₂/Al.

Capitolo 4

Conclusioni

Dalle misure effettuate si nota come l'effetto memristorico sia ben visibile anche a dimensioni molto maggiori rispetto a quelle riportate in letteratura (area attiva di $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$). In questo lavoro di tesi sono stati testati diversi ossidi: ossido di Vanadio, ossido di Zinco e ossido di Titanio; i primi due sono risultati molto simili, sia come caratteristiche sia come rapporto $R_{\text{ON}}/R_{\text{OFF}}$, sia come grado di ripetibilità delle misure.

Per quanto riguarda l'ossido di Titanio, invece, non si sono riscontrati cicli di isteresi molto marcati ed inoltre il rapporto $R_{\text{ON}}/R_{\text{OFF}}$ risultava minore rispetto a quello osservato nei precedenti ossidi, tuttavia il passaggio da stato di conduzione a stato di interdizione risulta molto più marcato. Per questo motivo è consigliabile effettuare ulteriori misure su dispositivi basati su ossido di Titanio, modificando la natura del contatto inferiore e la percentuale di Si utilizzata per il drogaggio del film di Ti.

Inoltre, per indagare ulteriormente il ruolo che i contatti rivestono all'interno del comportamento memristorico sarebbe opportuna la realizzazione di dispositivi con dei tipi diversi di contatti in modo tale da studiare in modo approfondito come la work function del metallo influenzi il meccanismo memristorico.

Infine si suggeriscono ulteriori misure, non già con tensioni continue ma alternate (sinusoidi o onde quadre), in modo tale da stabilire se degli impulsi sono in grado di settare e resettare lo stato del dispositivo. Si consiglia, inoltre, di stressare i dispositivi in modo tale da analizzare per quanto tempo sono in grado di mantenere l'informazione immagazzinata e il massimo numero di cicli che ogni dispositivo può sopportare.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Leon O. Chua; “*Memristor – The missing element*”, IEEE Transaction, n. 5, vol. 18, pp. 507 – 519 (1971).
- [2] J. Joshua Yang, Matthew D. Pickett, Xuema Li, Douglas A. A. Ohlberg, Duncan R. Stewart and R. Stanley Williams; “*Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices*”, Nature Nanotechnology, vol. 3, pp. 429 – 433 (2008).
- [3] Dmitri B. Strukov, Gregory S. Snider, Duncan R. Stewart and R. Stanley Williams; “*The missing memristor found*”, Nature, vol. 453, pp. 80 – 83, 1154 (2008).
- [4] Julia Qiu, Andy Shih, Wendi Zhou, Zetian Mi and Ishiang Shih; “*Effects of metal contacts and dopants on the performance of ZnO – base memristive devices*”, Journal of Applied Physics, vol. 110, pp. 014513/1 – 014513/5 (2011).
- [5] I – Chuan Yao, Dai – Ying Lee, Tseung – Yuen Tseng and Pang Lin; “*Fabrication and resistive switching characteristics of high compact Ga – Doped ZnO nanorod thin film devices*”, Nanotechnology, vol. 23, pp. 14521/1 – 14521/8 (2012).
- [6] Santosh Murali, Jaana S. Rajachidambaram, Seung – Yeol Han, Chih – Hung Chang, Gregory S. Herman and John F. Conley Jr.; “*Resistive switching in zinc – tin – oxide*”, Solide – State Eletronics (2012).
- [7] Jian Zhang, Hui Yang, Qi - Iong Zhang, Shurong Dong and J.K. Luo; “*Bipolar resistive switching characteristics of low temperature grown ZnO thin films by plasma – enhanced atomic layer deposition*”, Applied Physics Letters, vol. 102, pp. 012113/1 – 012113/4 (2013).
- [8] T. Driscoll, H.-T. Kim, B.-G. Chae, M. Di Ventra, D. N. Basov; “*Phase-transition driven memristive system*”, Applied Physics Letters, vol. 95, pp. 043503/1 - 043503/3 (2009).
- [9] V. V. Putrolainen, P. P. Boriskov, A. A. Velichko, A. L. Pergament, N. A. Kuldin; “*Memory electrical switching in hydrated amorphous vanadium dioxide*”, Technical Physics, vol. 5, pp. 247 - 250 (2012).

- [10] Fann – Wei Yanga, Kai – Huang Chenb, Chien – Min Chenga, Feng – Yi Sua; “*Bipolar resistive switching properties in transparent vanadium oxide resistive random access memory*”, *Ceramics International*, vol. 39, supplement 1, pp. S729 – S732 (2013).
- [11] J. Joshua Yang, M. - X. Zhang, John Paul Strachan, Feng Miao, Matthew D. Pickett, Ronald D. Kelley, G. Medeiros – Ribeiro and R. Stanley Williams; “*High switching endurance in TaO_x memristive devices*”, *Applied Physics Letters*, vol. **97**, 232102/1 – 232102/3 (2010).
- [12] Seunghyup Lee, Wan- Gee Kim, Shi – Woo Rhee and Kijung Young; “*Resistance switching behaviors of Hafnium Oxide films grown by MOCVD for Nonvolatile Memory Applications*”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. **155**, pp. H92 – H94 (2008).
- [13] Myoung-Jae Lee,* Youngsoo Park, Dong-Seok Suh, Eun-Hong Lee, Sunae Seo, Dong-Chirl Kim, Ranju Jung, Bo-Soo Kang, Seung-Eon Ahn, Chang Bum Lee, David H. Seo, Young-Kwan Cha, In-Kyeong Yoo, Jin-Soo Kim and Bae Ho Park; “*Two Series Oxide Resistors Applicable to High Speed and High Density Nonvolatile Memory*”, *Advanced Materials*, vol. **19**, pp. 3919 – 3923 (2007).
- [14] Wei Lu, Kuk – Hwan Kim, Ting Chang and Siddharth Gaba; “*Two – Terminal resistive switches (Memristors) for Memory and Logic applications*”, *IEEE January 2011*, pp. 217 – 223 (2011).
- [15] Seungjae Jung, Jaemin Kong, Sunghoon Song, Kwanghee Lee, Takhee Lee, Hyunsang Hwang and Sanghun Jeon; “*Resistive switching characteristics of solution – processed transparent TiO_x for Nonvolatile Memory application*”; *Journal of The Electrochemical Society*, vol. **157**, pp. H1042 – H1046 (2010).
- [16] Sung Hyun Jo, Ting Chang, Idongesit Ebong, Bhavitavya B. Bhadviya, Pinaki Mazumder and Wei Lu; “*Nanoscale Memristor Device as Synapse in Neuromorphic Systems*”, *Nano Letters*, vol. **10**, pp. 1297 – 1301 (2010).
- [17] C. Cali, R. Macaluso, M. Mosca; “*In situ Monitoring of Pulsed Laser Indium-Tin-Oxide Film Deposition by Optical Emission Spectroscopy*”; *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. **56**, pp. 743-751 (2001).

- [18] A. D'Angelo, “*Realizzazione di un sistema di caratterizzazione per memristor*”, Tesi di Laurea in Ingegneria Elettronica, Facoltà di Ingegneria, Università di Palermo, A.A 2012-1013.
- [19] Sung Hyun Jo, Kuk-Hwan Kim, Wei Lu; “*Programmable Resistance Switching in Nanoscale Two-Terminal Devices*”, Nano Letters, vol. **9** n° 1, pp. 496 – 500 (2009).
- [20] Dmitri B. Strukov, R. StanleyWilliams; “*Exponential ionic drift: fast switching and low volatility of thin-film memristors*”, Applied Physics Letters, vol. **94**, pp. 515 – 519 (2009).
- [21] T. Prodromakis, K. Michelakis, C. Toumazou, “*Switching mechanisms in microscale memristors*”, Electronics Letters, vol. **46** n°1 (2010).