



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO

SCUOLA POLITECNICA

Dipartimento di Energia, Ingegneria dell'Informazione e Modelli Matematici

Corso di Laurea in Ingegneria Elettronica

MEMRISTOR IN OSSIDO DI ZINCO

Tesi di laurea di:

Alessio Genovese

Relatori:

Dott. Ing. Roberto Macaluso

Prof. Ing. Giuseppe Lullo

Anno Accademico 2012 - 2013

TRIENNALE



Alla mia famiglia.

Abstract

Lo studio condotto in questa tesi riguarda la fabbricazione e la caratterizzazione di memristor in ossido di zinco.

I memristor, resistori non lineari con memoria, sono dispositivi molto promettenti nel campo delle memorie non volatili. Essi fanno parte della classe di memorie resistive chiamate ReRAM (*Resistive switching Random Access Memory*) e a causa della loro elevata velocità e della predisposizione ad essere scalati ed integrati con la tecnologia CMOS, sono attualmente intensamente studiati dalla comunità scientifica. In particolare, queste nuove memorie non necessitano di *refresh* per il mantenimento dell'informazione che, quindi, può essere conservata per molto tempo.

La scelta dell'ossido di zinco per la realizzazione dei memristor è stata fatta sia per le sue promettenti prestazioni in applicazioni di *resistive switching*, sia per il suo basso costo.

In questa tesi si sono realizzati memristor con contatti di materiale diverso in modo tale da definire quale struttura offra performance migliori per applicazioni di memoria non volatile. In particolare si sono utilizzati elettrodi di FTO (*Fluorine doped Tin Oxide*), Al, Ti/Pt, e Pt/Ti/Au.

Lo studio effettuato ha consentito di confrontare i dispositivi in base a diversi parametri: spessore dell'ossido di zinco, dimensione dell'area attiva del dispositivo, pressione di ossigeno durante la deposizione dell'ossido. In particolare memristor di spessore maggiore hanno mostrato caratteristiche migliori per applicazioni di *resistive switching*.

Infine un'analisi tramite AFM (*Atomic Force Microscope*) è stata svolta per comprendere il comportamento dei memristor del tipo Pt/ZnO/Pt.

Indice

Introduzione	1
1 Il processo di fabbricazione dei memristor	4
1.1 Scelta del materiale e della struttura	4
1.2 Fabbricazione dei dispositivi	6
1.2.1 Memristor del tipo FTO/ZnO/Al	6
1.2.2 Memristor del tipo Pt/ZnO/Pt	9
2 Il sistema di acquisizione dati	17
2.1 Il passaggio da MDAS 1.0 a MDAS 2.0	17
2.2 Memristor Data Acquisition System 2.0	19
2.3 Le modifiche al software	23
2.4 Il setup di misura	26
3 Caratterizzazione dei dispositivi	29
3.1 I campioni G ed L	30
3.1.1 Campione G	30
3.1.2 Campione L	33
3.2 I campioni A, B, C e D	35
3.2.1 Campione A	35
3.2.2 Campione B	36
3.2.3 Campione C	37
3.2.4 Campione D	38
4 Conclusioni	44
Bibliografia	45

Elenco delle figure

1.1	Struttura base del primo memristor.	4
1.2	Architettura a crossbar simile a quella realizzata per i primi memristor	5
1.3	Struttura dei memristor realizzati.	5
1.4	Architettura dei memristor realizzati per i campioni G ed L.	6
1.5	Schema semplificato di un sistema PLD.	7
1.6	Geometria degli elettrodi per i campioni G ed L. [31]	7
1.7	Illustrazione della tecnica del lift-off utilizzata.	9
1.8	Struttura realizzata per i campioni A, B, C e D.	10
1.9	Schema del sistema di deposizione e-gun utilizzato per la realizzazione dei contatti	11
1.10	Deposizione di ZnO tramite PLD.	12
1.11	Campione C e relativa <i>shadow mask</i> dopo la deposizione di ZnO.	13
1.12	Geometria dei contatti realizzati per i campioni A, B, C e D.	13
1.13	Geometria dei contatti realizzati per la misura delle resistenze di contatto.	14
1.14	Campione C durante il lift-off.	15
1.15	Foto scattate con il microscopio stereoscopico dei campioni A, B, C e D.	15
1.16	Campione A, foto fatte al microscopio ottico presso il <i>Laboratorio di Biofotonica</i>	16
1.17	Lettere identificative nei vari campioni.	16
1.18	Foto al microscopio ottico del campione C.	16
2.1	Schema esemplificativo dello stadio di uscita del sistema di acquisizione.	18
2.2	Schema esemplificativo dello stadio di uscita modificato.	19
2.3	Schema elettrico della board 1.	19
2.4	Schema elettrico della board 2.	20
2.5	Schema per controllo e saldatura dell'AD5290.	21
2.6	Schema elettrico della scheda contenente il circuito operativo TC913A.	22
2.7	Front panel del subVI <i>Menù</i>	24
2.8	Front panel del subVI <i>Operazioni preliminari</i>	24
2.9	Front panel del subVI <i>Operazioni preliminari</i>	25
2.10	Front panel del subVI <i>programma per potenziometro AD5290</i>	25
2.11	Diagramma a blocchi del subVI <i>programma per AD5290</i> in caso di incremento.	26
2.12	Diagramma a blocchi del subVI <i>Acquisizione</i>	26
2.13	Setup di misura.	27

2.14	Caratterizzazione di una resistenza.	27
2.15	Dettagli del sistema di acquisizione.	28
2.16	Setup di misura, dettaglio del campione contenente i memristor pronti per la caratterizzazione.	28
3.1	Campione G, struttura FTO/ZnO/Al, memristor di $100 \mu m \times 100 \mu m$	30
3.2	Campione G, struttura FTO/ZnO/Al, memristor di $150 \mu m \times 150 \mu m$	31
3.3	Campione G, struttura FTO/ZnO/Al, memristor di $200 \mu m \times 200 \mu m$	31
3.4	Campione G, struttura FTO/ZnO/Al, memristor di $250 \mu m \times 250 \mu m$	31
3.5	Campione G, struttura FTO/ZnO/Al, memristor di $300 \mu m \times 300 \mu m$	32
3.6	Campione G, struttura FTO/ZnO/Al, riepilogativo.	32
3.7	Campione L, struttura FTO/ZnO/Al, memristor di $150 \mu m \times 150 \mu m$	33
3.8	Campione L, struttura FTO/ZnO/Al, memristor di $200 \mu m \times 200 \mu m$	33
3.9	Campione L, struttura FTO/ZnO/Al, memristor di $250 \mu m \times 250 \mu m$	34
3.10	Campione L, struttura FTO/ZnO/Al, memristor di $300 \mu m \times 300 \mu m$	34
3.11	Campione L, struttura FTO/ZnO/Al, riepilogativo.	35
3.12	Campione A, struttura Glass/Ti/Pt/ZnO/Pt/Ti/Au, ripetibilità di 10 cicli . . .	36
3.13	Campione A, struttura Glass/Ti/Pt/ZnO/Pt/Ti/Au, misura delle resistenze di contatto.	36
3.14	Campione B, struttura Glass/Ti/Pt/ZnO/Pt/Ti/Au, ripetibilità di 10 cicli . . .	37
3.15	Campione B, struttura Glass/Ti/Pt/ZnO/Pt/Ti/Au, dispositivo di $500 \mu m \times 500 \mu m$	37
3.20	Campione B, struttura Glass/Ti/Pt/ZnO/Pt/Ti/Au, pad da $500 \mu m \times 500 \mu m$.	40
3.21	Analisi con AFM sul contatto inferiore di platino del campione B, superficie analizzata $1 \mu m \times 1 \mu m$	40
3.22	Analisi con AFM dell'ossido di zinco su un superficie analizzata di $1 \mu m \times 1 \mu m$ sul campione B.	40
3.23	Analisi con AFM dei puntini neri sul contatto inferiore di platino del campione B su una superficie di $2 \mu m \times 2 \mu m$	41
3.24	Analisi con AFM sull'ossido di zinco in una superficie di $2 \mu m \times 2 \mu m$ del campione B	42
3.25	Analisi con AFM sull'ossido di zinco del campione B in una superficie di $2 \mu m \times 2 \mu m$	42
3.26	Fotografie al microscopio ottico del campione L, avente struttura FTO/ZnO/Al .	43

Elenco delle tabelle

1.1	Yield del campione L.	9
1.2	Parametri delle deposizione per i campioni A, B, C e D.	12
1.3	<i>Yield</i> dei campioni campioni A, B, C e D.	15
2.1	Collegamenti DAQ - AD5290.	21
3.1	Tabella riassuntiva dei campioni analizzati	29

Introduzione

Il resistore, il condensatore e l'induttore sono gli elementi circuitali passivi a due terminali che vengono studiati in tutti i corsi di fisica ed elettromagnetismo. Essi vengono utilizzati nelle equazioni di Maxwell, mettendo in relazione le quattro grandezze usate nello studio della teoria dei circuiti, cioè carica elettrica q , corrente elettrica i , potenziale elettrico v e flusso magnetico φ .

Nel 1971 il prof. Leon Chua [1] teorizzò un quarto componente, mettendo in relazione il flusso magnetico φ e la carica elettrica q , dandogli il nome di *memristor*, nato come contrazione dei termini inglesi "memory resistor". In particolare Chua predisse l'esistenza di un elemento circuitale il quale funziona come un resistore che fornisce una resistenza elettrica dipendente dalla sua storia passata e che quindi si comporta come una memoria.

Da quell'anno ne passarono quasi 40, fin quando, nel 2008, un gruppo di ricercatori della HP Labs pubblicando un articolo sulla rivista scientifica *Nature* [2], annunciò la scoperta del componente teorizzato da Chua. Questo portò grande interesse e curiosità in scienziati e ricercatori di tutto il mondo, soprattutto in chi stava facendo ricerca in nanoelettronica. Il primo memristor realizzato era costituito da due elettrodi di Platino che racchiudevano al loro interno un sottile film di Ossido di Titanio, TiO_2 , creando una struttura di tipo metallo / semiconduttore / metallo, configurazione standard per tutti i successivi memristor. In particolare essi realizzarono una struttura a *crossbar*. Successivamente i ricercatori hanno sostituito il TiO_2 con altri ossidi difettosi [3, 4], producendo una grande quantità di articoli riguardanti il comportamento memristorico di strutture con ossidi conduttori quali ossido di Zinco, (ZnO) [5, 6], ossido di Vanadio, (VO_2) [7, 8], ossido di Tantalio, (TaO_x) [9], ossido di Afnio, (HfO_2) [10] e diversi altri.

Il motivo di tanto interesse da parte di tutto il mondo scientifico sta nelle numerose applicazioni che un componente di questo tipo può realizzare. Tra le più interessanti troviamo la possibilità di estendere le funzionalità delle reti neurali e la possibilità di ampliare le capacità della computazione analogica e digitale. Riguardo il campo biologico, la ricerca sta spingendo per creare supercomputer in grado di riprodurre, almeno in parte, alcune funzioni cerebrali umane; questo non può non essere fatto senza uno studio approfondito delle sinapsi, il cui comportamento può essere simulato con una rete formata da memristor [11]. Guardando invece il campo elettronico-computazionale, un esempio fra tutti è la realizzazione di memorie non volatili basate su memristor; con questi dispositivi è possibile superare l'ormai vicino limite fisico dovuto alla

miniaturizzazione dei componenti ed altri problemi ad esso collegati, in modo tale da estendere la legge di Moore. Per entrare un po' più nel dettaglio le nuove memorie, ancora in fase di sviluppo, saranno ad alta densità, alta velocità e basso consumo, infatti con i memristor è possibile memorizzare la carica che li attraversa e tenerla in memoria per un tempo abbastanza lungo [12]; per fare un breve confronto con le attuali DRAM (*Dynamic Random Access Memory*), che hanno bisogno di continui *refresh* per mantenere l'informazione, i memristor hanno bisogno di energia solamente per modificare la loro resistenza, dunque se non occorre cambiare il contenuto dell'informazione si possono lasciare inalterati per molto tempo.

La memristenza è molto interessante per una grande varietà di applicazioni di *switching* analogico e digitale, specialmente perché un memristor non perde il suo stato quando viene tolta l'alimentazione, realizzando di fatto una memoria non volatile. Essendo i memristor degli elementi passivi, cioè non introducono energia nel circuito, essi hanno bisogno di essere integrati in circuiti con elementi circuitali attivi come i transistor per espletare le proprie funzionalità [13]. Un esempio di memorie non volatili è quello delle ReRAM (*Resistive Random Access Memory*) usate per applicazioni di memoria non volatile, in cui il dispositivo mostra un netto passaggio tra i due stati, uno ad alta resistenza (HRS, *High Resistance State*) rappresentante lo stato OFF ed uno a bassa resistenza (LRS, *Low Resistance State*) rappresentante lo stato ON [10]. In [4] si fa riferimento alla ReRAM come dispositivi che posso essere considerati come uno dei più promettenti candidati per memorie non volatili di prossima generazione per la loro alta velocità di *switching*, basso consumo di energia, lettura del dato non distruttiva e notevole scalabilità. Altre applicazioni dei memristor come componenti di memorie non volatili si trovano in [14–17], ed in [18, 19] il semiconduttore utilizzato è proprio l'ossido di zinco.

Tra i vari materiali utilizzabili, l'ossido di zinco ha attratto molta attenzione nell'ambito di ricerca per applicazioni di *resistive switching*, in quanto presenta diversi vantaggi: abbondanza in natura, eccellente stabilità strutturale e chimica, ampia banda proibita (3.4 eV @ 300K) ed inoltre ha un processo di integrazione e scalabilità su scala nanometrica compatibile con i dispositivi CMOS [20]. Infatti, come mostrato in diversi articoli, come in [5, 6, 18, 19], il memristor che possiede performance migliori in termini di rapporto tra le resistenze offerte dagli stati ON e OFF e grado di controllabilità, è quello costituito da uno strato di semiconduttore di ZnO. Un'ulteriore conferma è data in [21], dove è stato fatto un confronto tra memristor realizzati con ZnO e con VO₂, dal quale si è riscontrato che quelli basati su Ossido di Zinco presentano prestazioni migliori in termini di rapporto tra HRS e LRS.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato, dunque, la fabbricazione e caratterizzazione di memristor basati su ZnO, cresciuti tramite *Pulsed Laser Deposition* (PLD), con spessori diversi di ossido. In particolare si è indagato l'effetto memristorico dei dispositivi al variare della loro area attiva, e si è individuato lo spessore che presentasse i risultati migliori. Tale risultato è stato quindi sfruttato per realizzare altri memristor aventi spessore pari a quello precedentemente individuato ma condizioni di crescita diverse.

In particolare è stato fatto uno studio al variare della pressione di ossigeno utilizzata e dell'area attiva dei dispositivi.

La tesi è strutturata nel modo seguente. Nel Capitolo 1 viene descritto il processo di fabbricazione dei dispositivi. Nel Capitolo 2 viene descritto il sistema di acquisizione dati. Nel Capitolo 3 è trattata la caratterizzazione dei dispositivi realizzati e l'analisi dei dati con riferimento alle diverse condizioni di crescita dei film di ZnO e alle diverse dimensioni dei dispositivi fabbricati. Infine il Capitolo 4 è dedicato alle conclusioni con un resoconto dei risultati più importanti e dei possibili sviluppi futuri della ricerca.

Capitolo 1

Il processo di fabbricazione dei memristor

In questo capitolo, dopo aver fornito una panoramica sulle tecniche di fabbricazione dei memristor, verranno presentate le tecniche ed i processi tecnologici utilizzati per la fabbricazione dei memristor studiati in questo lavoro.

1.1 Scelta del materiale e della struttura

Il comportamento memristivo è fortemente dipendente dalla qualità dei contatti così come dalla geometria del dispositivo; in particolare la qualità dei contatti è di massima importanza per ottenere una risposta riproducibile del dispositivo.

Il primo memristor realizzato, portato alla luce da un gruppo di ricercatori della HP Labs [2] capitanati da Stanley Williams, fu realizzato a seguito di ricerche sui sensori di ossigeno; questi mostravano fenomeni di tipo memristorico, per cui sfruttando la struttura di quei sensori nacque la prima struttura dei memristor. Poco dopo fu pubblicato un articolo [17] in cui furono specificati i dettagli della struttura e dei materiali; il dispositivo in questione era costituito da una giunzione di ossido di titanio, TiO_2 , tra due elettrodi di platino, come mostrato in figura 1.1.

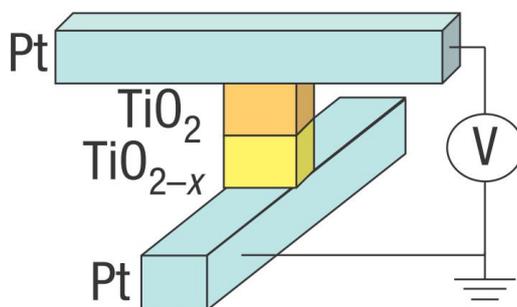


Figura 1.1: Struttura base del primo memristor.

Questo dispositivo costituiva l'elemento base di una struttura più complessa, chiamata *crossbar*.

Nella figura 1.2 è mostrata una immagine di una simile struttura rilevata tramite un microscopio ad effetto tunnel, STM (*Scanning Tunneling Microscope*). Come riporta la letteratura in materia [22, 23], la tecnica migliore per la fabbricazione dei dispositivi è quella di usare una litografia ottica standard seguita dall'evaporazione dei contatti e successivo *lift-off*, processo che si mostra ideale soprattutto per le strutture a crossbar succitate.



Figura 1.2: Architettura a crossbar simile a quella realizzata per i primi memristor, rilevata tramite STM [24]. Ogni dispositivo è composto da un film largo 50 nm di TiO_2 tra due elettrodi di Pt spessi 50 nm.

La struttura adottata in questa tesi ha un unico elettrodo inferiore (*bottom contact*) sopra il quale viene cresciuto lo strato di ossido e successivamente gli elettrodi superiori (*top contact*). La struttura così creata, mostrata schematicamente nella figura 1.3, risulta più semplice da realizzare e rende più agevole la caratterizzazione dei memristor.



Figura 1.3: Struttura dei memristor realizzati.

Esistono tuttavia strutture più complesse, formate da più strati di metalli per i contatti (le ragioni di una tale scelta sono per minimizzare le resistenze di contatto e per far aderire meglio un materiale con l'altro) e diverse composizioni di ossidi (per cercare di rendere sempre più netti i due stati di funzionamento del dispositivo).

Nei primi due campioni realizzati per questa ricerca (di seguito chiamati per comodità G ed L), i contatti sono stati realizzati in alluminio soprattutto per via della sua buona aderenza con l'ossido

di zinco. Per gli altri quattro campioni realizzati (anche questi rinominati per comodità con A, B, C e D), invece, sono stati preferiti i contatti di platino in quanto quest'ultimo si è mostrato tra i migliori materiali per applicazioni di tipo memristivo. Nel corso degli anni diversi studi sono stati fatti per indagare sulla proprietà di altri materiali per realizzare gli elettrodi dei memristor; in letteratura si trovano numerosi esempi di elettrodi di memristor, non necessariamente su ZnO, in Ge₂Se₃ [25], in platino e grafene [26], in oro [27], in argento (*top electrode*) e rame (*bottom electrode*) [28] e in tungsteno [29].

1.2 Fabbricazione dei dispositivi

1.2.1 Memristor del tipo FTO/ZnO/Al

La struttura dei campioni G ed L è quella presentata in figura 1.3 e riproposta qui per comodità nella figura 1.4, dove sono specificati i materiali che costituiscono gli elettrodi.

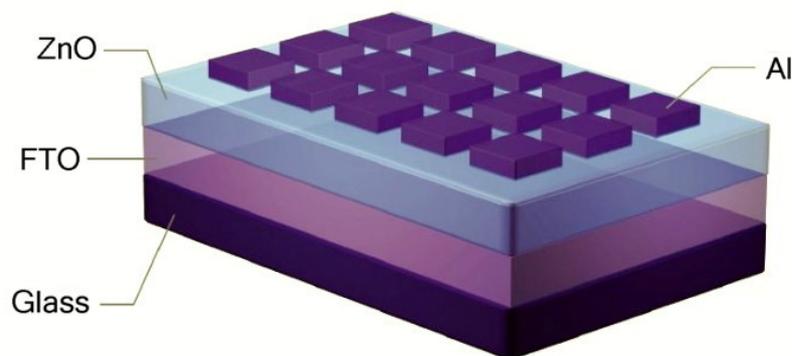


Figura 1.4: Architettura dei memristor realizzati per i campioni G ed L.

Si è partiti da un substrato formato da Glass/FTO su cui è stato accresciuto l'ossido di zinco con la tecnica PLD [30]. Questa è un'ottima tecnica per depositare film di ossido, in particolare film di ossido conduttivo trasparente (TCO); in questo caso è stata usata la terza armonica, 355 nm, del laser a Nd:YAG per depositare l'ossido di zinco. La figura 1.5 mostra schematicamente il sistema di deposizione impiegato per effettuare il processo.

Per entrare un po' più nel dettaglio, qui la tecnica PLD sfrutta un fascio laser che viene focalizzato per 6 ns alla frequenza di 4 Hz sul target di ZnO puro al 99,999% di 2" di diametro e 0.25" di spessore, fornendo un'energia per ogni singolo impulso, pari a 80 mJ, tale da permettere l'ablazione dell'ossido. L'ablazione è il processo di rimozione di materiale dalla superficie del target mediante processi di vaporizzazione ed erosione. Il fascio laser era focalizzato con un angolo di incidenza pari a 25° rispetto al target di ZnO; il fuoco non era sempre nello stesso punto del target: quest'ultimo infatti si trovava in un sistema di traslazione x-y per evitare un consumo puntuale dell'ossido ed assicurare così una deposizione uniforme sul substrato. La densità di energia è stata mantenuta a 1,2 J/cm² e la frequenza degli impulsi è stata, come già detto, di 4 Hz.

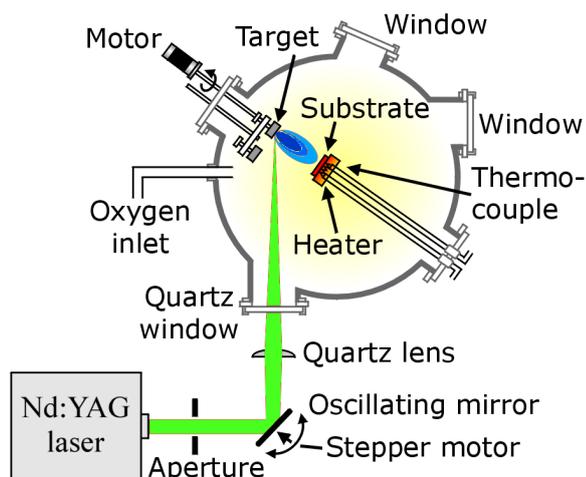


Figura 1.5: Schema semplificato di un sistema PLD.

Nel campione G l'ossido di zinco è stato cresciuto alla temperatura di $393^{\circ}C$ in presenza di ossigeno alla pressione di 10^{-2} mbar , mentre nel campione L la temperatura è stata di $385^{\circ}C$ ma alla stessa pressione di ossigeno. La differenza tra i due campioni sta nello spessore di ZnO depositato sul substrato, maggiore nel secondo caso in quanto il numero di impulsi che ha colpito il target è stato superiore.

Dopo aver depositato su questi campioni lo strato di ossido di zinco, il passo successivo è stato quello di creare i contatti superiori per ottenere una struttura come quella mostrata in precedenza nella figura 1.4. La geometria degli elettrodi superiori è stata elaborata con il software *Electric* secondo quanto riportato nella figura 1.6. L'area attiva di questi dispositivi va da $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ a $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ (vedi figura 1.6).

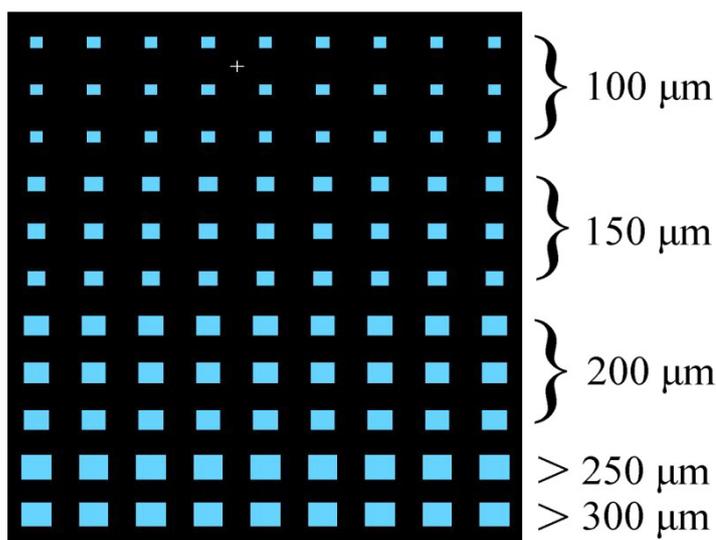


Figura 1.6: Geometria degli elettrodi per i campioni G ed L. [31]

Il processo che ha portato alla realizzazione di questi elettrodi è quello della scrittura diretta con il laser, che consiste nella seguente serie di passi.

Spin coating: Il campione, dopo essere stato posizionato nello *spin coater*, viene ricoperto da uno strato di fotoresist, in particolare si è utilizzato lo *Shipley Microposit S-1805*; lo spin coater mette in rotazione il campione a 3000 rpm per 60 secondi allo scopo di ottenere uno strato uniforme di 1 μm di fotoresist. L'uniformità ed omogeneità è necessaria affinché tutto il fotoresist sia impressionato ed esposto allo stesso modo durante il processo di scrittura.

Pre-bake: Segue, a questo punto, una prima fase di "cottura", infatti il campione viene posizionato sopra un *hot plate* alla temperatura di $90^\circ C$ per 5 minuti. Questo serve a far evaporare i solventi contenuti nel fotoresist.

Esposizione: L'esposizione è stata effettuata presso il *Laboratorio di Biofotonica* del dipartimento DEIM dell'Università degli Studi di Palermo; essa consiste in una "scrittura" mediante un diodo laser al Nitruro di Gallio, GaN, avente lunghezza d'onda pari a 405 nm e potenza massima di 60 mW circa, nel nostro caso è stata impostata a 3,2 mW. La scrittura è stata effettuata seguendo il pattern stabilito dalla geometria illustrata nella figura 1.6. Il fascio laser colpisce quelle zone di fotoresist che nel passo successivo verranno eliminate, lasciando sotto lo strato di ossido di zinco; queste zone così scoperte sono quelle che ospiteranno gli elettrodi superiori.

Sviluppo: A questo punto il campione è stato immerso per 75 secondi nella soluzione di sviluppo *Shipley Microposit MF319* (metal free, non diluito), soluzione a base di *tetramethylammonium*, TMAH; come già anticipato, questo serve per eliminare il fotoresist precedentemente esposto al laser.

Post-bake: L'ultimo passo consiste in una seconda "cottura" alla stessa temperatura del pre-bake ma per 15 minuti, sempre allo scopo di far evaporare i solventi presenti nel fotoresist e nella soluzione di sviluppo.

La deposizione dei contatti di alluminio, che segue il processo fotolitografico, è stata eseguita sfruttando la tecnica dell'evaporazione termica; questa pratica viene realizzata all'interno di una campana chiusa a temperatura e pressione controllata. In una spira di tungsteno, attraversata da una forte corrente elettrica, sono stati posizionati degli anelli di alluminio; questi per via dell'alta temperatura si trasformavano in sfere di alluminio fuso e successivamente evaporavano depositandosi sul campione. In questo modo si sono ottenuti degli elettrodi di alluminio aventi spessore di circa 150 nm.

A questo punto si è proceduto all'eliminazione del metallo dalle zone non desiderate, attraverso immersione in acetone (*lift-off*). La figura 1.7 mostra schematicamente questa fase del processo produttivo, in particolare nella figura 1.7a si vede il campione prima della litografia, mentre nella 1.7b è come si presenta dopo tale processo; come detto prima, l'esposizione è stata fatta in quelle zone dove si desidera avere il contatto metallico. Successivamente si procede con l'evaporazione del metallo, in questo caso alluminio, ottenendo una struttura schematizzata nella

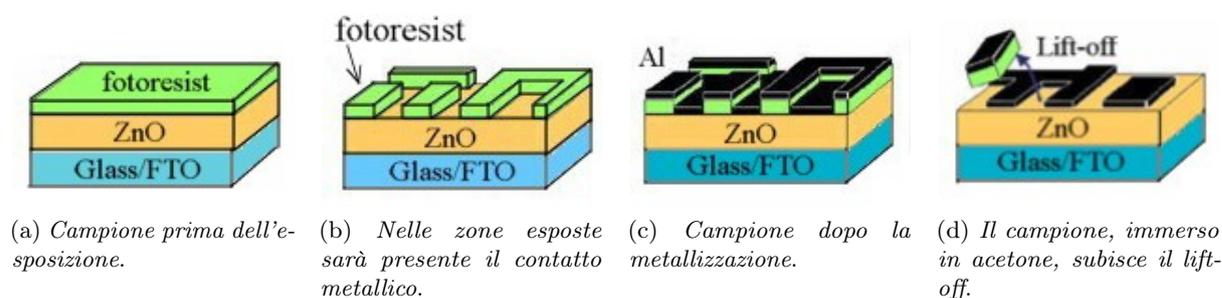


Figura 1.7: Illustrazione della tecnica del lift-off utilizzata.

figura 1.7c.

Infine, figura 1.7d, immergendo il campione in acetone per 30 minuti si rimuove l'alluminio dalle zone non desiderate, lasciando il metallo dove si vogliono avere gli elettrodi superiori.

Questo appena presentato è l'ultimo passo subito dal campione; a quel punto esso si presentava con la struttura a suo tempo esposta, (cfr. fig. 1.4). Lo yield per i due campioni è stato rispettivamente del 95% e poco più del 50%. In particolare nel campione L lo yield relativo alla dimensione dei contatti è schematizzato nella tabella 1.1.

Dimensione pad	Yield
$100 \mu m \times 100 \mu m$	0%
$150 \mu m \times 150 \mu m$	37%
$200 \mu m \times 200 \mu m$	85%
$250 \mu m \times 250 \mu m$	90%
$300 \mu m \times 300 \mu m$	100%

Tabella 1.1: Yield del campione L.

Per gli elettrodi più piccoli si è ottenuto uno yield così basso probabilmente per un elevato tempo di lift-off.

Nel capitolo 3 ai paragrafi 3.1.1 e 3.1.2 si trovano i risultati sperimentali della caratterizzazione dei dispositivi realizzati in questi campioni.

1.2.2 Memristor del tipo Pt/ZnO/Pt

I campioni identificati con le lettere da A a D, hanno subito pressoché gli stessi processi precedentemente descritti per i campioni G ed L nel paragrafo 1.2.1; la loro struttura è schematizzata nella figura 1.8.

Come detto nel paragrafo 1.1, in questo caso sopra il vetro, utilizzato come substrato e supporto meccanico, è stato depositato un sottile strato di titanio, Ti, di circa 5 nm e uno strato di platino, Pt, di 80 nm , costituente il *bottom contact*. Il film di titanio è stato indispensabile per garantire l'adesione del platino, altrimenti non possibile, al substrato di vetro. In questo caso, il processo

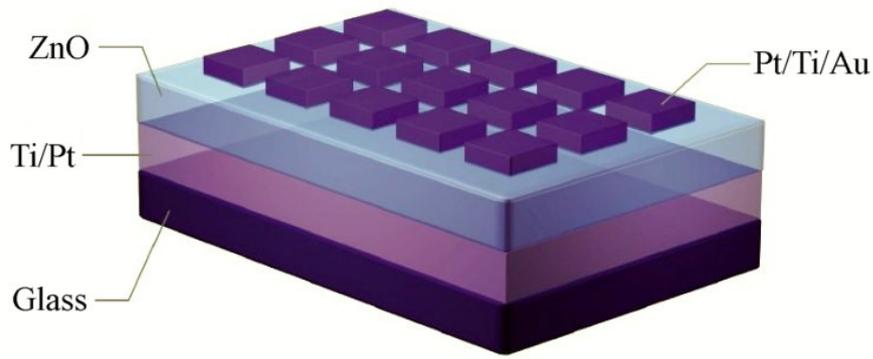


Figura 1.8: Struttura realizzata per i campioni A, B, C e D.

di deposizione dei contatti è stato effettuato presso l'INAF (*Istituto Nazionale di AstroFisica*) attraverso fascio elettronico. Non è stato possibile usare la evaporazione termica in quanto la temperatura di fusione del platino è di circa $1770^{\circ}C$, contro i $660^{\circ}C$ dell'alluminio, e il sistema utilizzato nel laboratorio di film sottili (*TFL, Thin Films Laboratory*) non riesce a produrre temperature così elevate. Le temperature riportate sono valide a pressione atmosferica, alla pressione che invece si raggiunge dentro la campana di metallizzazione questi valori sono più bassi, per esempio nel caso del platino si abbassa a circa $1000^{\circ}C$.

La tecnica utilizzata per la deposizione del bottom contact e del top contact è la deposizione fisica da fase vapore effettuata tramite cannone elettronico (si veda la figura 1.9). Un filamento di tungsteno viene percorso da un'elevata corrente e riscaldando si genera un fascio elettronico, il quale viene accelerato da una tensione dell'ordine dei kV e successivamente deviato da un campo magnetico; la deviazione è resa necessaria onde evitare che il filamento subisca l'evaporazione del materiale. I fascio di elettroni investe così il materiale da depositare, che si riscalda e successivamente evapora. Questo materiale, nel nostro caso prima platino, poi titanio ed infine oro, viene posto dentro un crogiolo a sua volta contenuto in un dissipatore di calore di acciaio raffreddato ad acqua. In particolare la campana utilizzata presenta un crogiolo con tre postazioni separate, dunque dopo la deposizione di un metallo si è spostato banalmente il crogiolo affinché il fascio colpisse l'altro materiale da depositare.

L'intero sistema rappresentato è contenuto entro un sistema composto da due campane, in cui in una è sempre presente il vuoto, mentre nella seconda il vuoto viene realizzato dopo il caricamento dei substrati da metallizzare; questa configurazione permette di ottenere il livello desiderato di vuoto in minor tempo. Nonostante questo la metallizzazione dei top contact ha richiesto un vuoto abbastanza spinto, 10^{-6} mbar , tanto che il tempo richiesto affinché si raggiungesse tale valore è stato di circa 24 ore. Lo spessore ottenuto per i top contact è stato di 30 nm per il platino, 50 nm per il titanio e 20 nm per l'oro, per ottenere in totale uno spessore di 100 nm per gli elettrodi superiori.

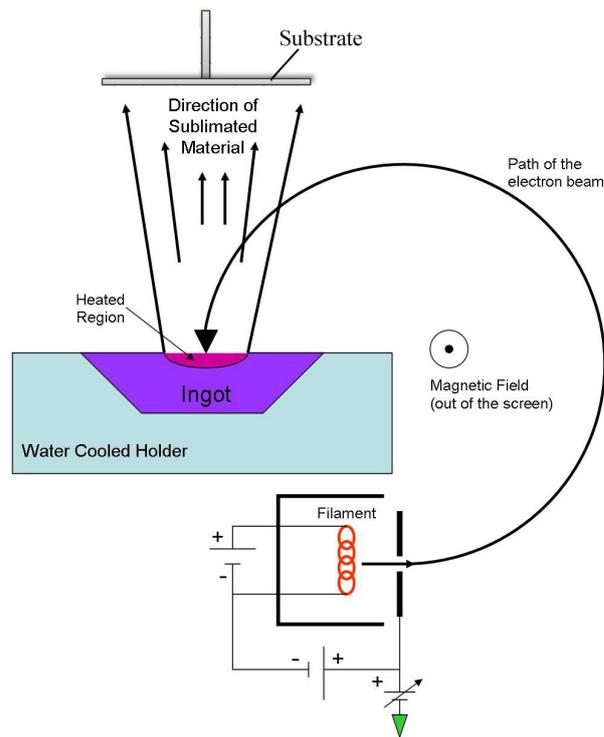


Figura 1.9: Schema di principio del sistema di deposizione e-gun utilizzato per la realizzazione dei contatti.

Tra i vantaggi che questa tecnica di metallizzazione offre, quello per noi più evidente è che il substrato non è sottoposto ad elevate temperature; ciò è possibile grazie alla distanza esistente tra crogiolo e substrato stesso, infatti la temperatura necessaria a far fondere e successivamente evaporare il metallo viene raggiunta solo localmente nel punto di incidenza con il fascio elettronico. Le particelle di vapore così formate viaggiano secondo una traiettoria retta fino al substrato se non subiscono collisioni con le eventuali particelle di gas residuo; il movimento dell'alloggiamento del substrato permette una deposizione uniforme del metallo. Inoltre per mantenere il sistema sotto controllo ed evitare innalzamenti indesiderati della temperatura, la metallizzazione del platino è stata effettuata in 2 step, mentre quelle di titanio ed oro in un unico step per ogni materiale.

La deposizione di ossido di zinco è stata effettuata come descritto nel paragrafo 1.2.1 di questo capitolo; nella tabella 1.2 sono riassunti i parametri della deposizione quando sono risultati diversi da quelli impostati per la deposizione dei due campioni precedenti, per cui si rimanda al paragrafo precedente per ulteriori informazioni. Quando è stato depositato lo ZnO sui campioni C e D è stata inserita nell'holder una striscia di silicio come *shadow mask*, precedentemente trattata con un lavaggio ad ultrasuoni in un bagno di acetone (ca. 10 min.) ed asciugata con aria compressa. Nella figura 1.10 sono mostrati gli istanti durante i quali il laser colpisce il target: dalla 1.10a alla 1.10c si ha un aumento della pressione di ossigeno che si traduce in una piuma più larga e di colore blu più intenso.

Campione	Ciclo di pulizia	Pressione di O_2 [mbar]	Temperatura del substrato [$^{\circ}C$]
A	Lavaggio con isopropanolo e drying con aria	vuoto ($P_{\text{vacuum}} = 7,7 \cdot 10^{-6}$)	403,9
B	Immersione in acetone (5 min.), risciacquo con isopropanolo e drying con aria	10^{-3}	401,7
C	Immersione in acetone (10 min.), risciacquo con isopropanolo e drying con aria	10^{-2}	400,5
D	Immersione in acetone (10 min.), risciacquo con isopropanolo e drying con aria	10^{-1}	400,0

Tabella 1.2: Parametri delle deposizioni per i campioni A, B, C e D.

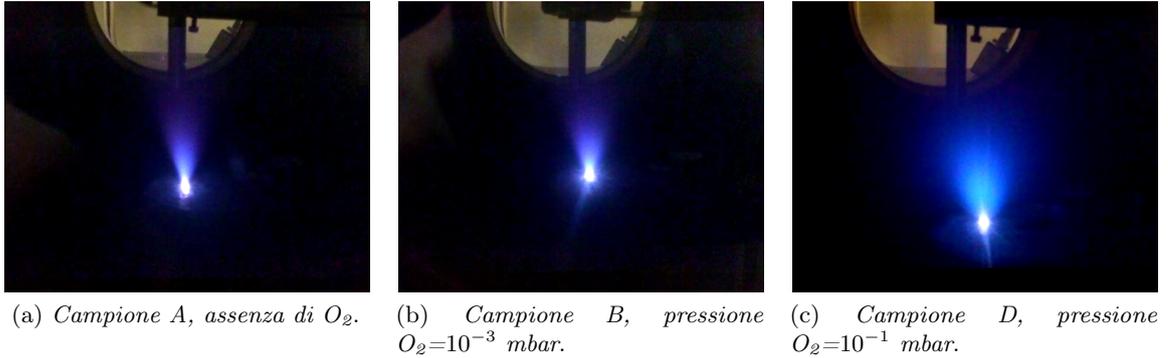


Figura 1.10: Deposizione di ZnO tramite PLD.

Nella figura 1.11 si può vedere come si mostra il campione C e la sua *shadow mask* dopo la fase di deposizione di ZnO. Lo strato di ossido di zinco depositato è stato stimato a circa 10 nm; questa stima nasce facendo una proporzione con le misure di spessore di film di ZnO fatte in [32] e considerando lineare la velocità di deposizione.

Per questi quattro campioni la geometria degli elettrodi messa a punto è stata diversa rispetto a quella dei primi due campioni trattati, infatti sono state inserite alcune pad di dimensione maggiore, fino a $1000 \mu m \times 1000 \mu m$, ed altre di dimensione inferiore pari a $50 \mu m \times 50 \mu m$; le prime hanno lo scopo di trovare un limite superiore all'area attiva del dispositivo affinché sia ancora riscontrabile l'effetto memristorico, quelle più piccole per avvicinarci alle dimensioni degli elettrodi che si ritrovano in letteratura.



Figura 1.11: Campione C e relativa *shadow mask* dopo la deposizione di ZnO.

La figura 1.12 mostra il pattern di questi ultimi quattro campioni. Il rettangolino sotto le lettere serve per discriminare i quattro campioni altrimenti non distinguibili.

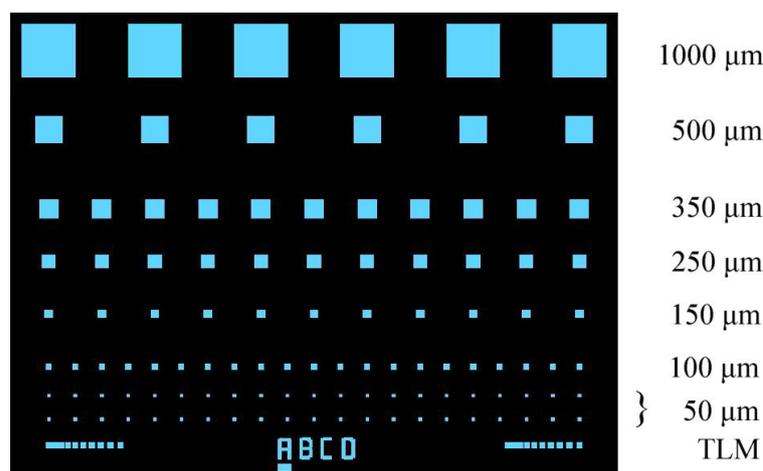


Figura 1.12: Geometria dei contatti realizzati per i campioni A, B, C e D.

Sempre nella figura 1.12 è possibile notare, sotto le pad più piccole, altre di dimensione $100 \mu m \times 100 \mu m$ a distanza via via crescente partendo da $10 \mu m$ fino a $90 \mu m$, per un totale di 10 pad per ogni lato; questi contatti servono per misurare le resistenze di contatto.

Come riportato in [33], la misura delle resistenze di contatto si può ottenere sfruttando la tecnica TLM, *Transmission Line Method*, principalmente usata per conoscere la qualità dei contatti ohmici; nel caso in questione la determinazione delle resistenze di contatto si ottiene creando una struttura schematizzata in figura 1.13. Applicando una tensione nota tra pad adiacenti (1 e 2, 2 e 3, e così via) si misura la corrente che ivi scorre, il loro rapporto dà la somma di tre resistenze:

$$R = R_{\text{pad}} + R_{\text{semi}} + R_{\text{pad}}.$$

Eseguendo la misura per le 9 coppie di pad adiacenti è possibile costruire una retta nel piano *distanza tra pad* - R ; successivamente si fa il *fitting* lineare di tale retta: il punto che passa per *distanza tra pad* = 0 intercetta il valore $(2 \cdot R_{\text{pad}})$, da cui otteniamo il valore della resistenza di contatto R_{pad} cercato.

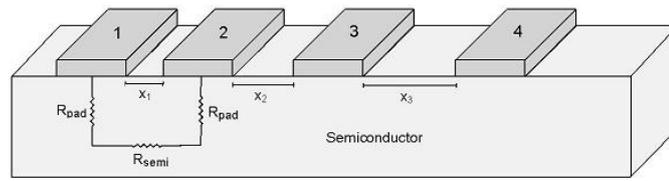


Figura 1.13: Geometria dei contatti realizzati per la misura delle resistenze di contatto.

La conoscenza della resistenza di contatto è importante in quanto può essere causa di malfunzionamento o basse performance dei dispositivi elettronici, inoltre, se elevata, può portare ad avere il surriscaldamento del dispositivo se questo è attraversato da una notevole corrente. Per fare un esempio si consideri che nei processi a 90 nm i collegamenti tra differenti layer nel silicio hanno un'area di 10^{-8} cm^2 , supponendo una resistenza di contatto pari a $10^{-5}\text{ }\Omega\text{cm}^2$, si ottiene una resistenza pari a $1\text{ k}\Omega$ che risulta essere molto grande in questo caso; una buona resistenza di contatto è dell'ordine di $10^{-7}\text{ }\Omega\text{cm}^2$. Nel nostro caso la conoscenza di queste resistenze è utile in quanto può essere d'aiuto per comprendere al meglio il ruolo degli elettrodi per eventualmente modificarne lo spessore o addirittura cambiare il materiale stesso. Nel capitolo 3 saranno mostrati i risultati ottenuti per i campioni A, B, C e D.

Riguardo il processo fotolitografico per i campioni qui trattati si sono seguiti quasi gli stessi passi mostrati nel paragrafo 1.2.1 di questo capitolo; per brevità verranno qui esposti i passi sotto forma di un elenco e si rimanda al relativo paragrafo per ulteriori dettagli.

- Spin coating per 60 secondi a 3000 rpm
- Pre-bake per 5 minuti a 90° C
- Trattamento con cloro-benzene per 7 minuti
- Drying con aria compressa
- Post-bake per 3 minuti a 90° C
- Esposizione
- Sviluppo per 5 minuti con MF319
- Risciacquo in acqua bidistillata e drying

La sostanziale differenza rispetto al processo eseguito per i campioni G ed L sta nel trattamento con il cloro-benzene, il quale serve per aumentare l'*undercut* nel fotoresist positivo e quindi a facilitare il processo di lift-off. Secondo uno studio riportato in [32], in cui sono stati testati diversi tempi di immersione in cloro-benzene, il trattamento per 7 minuti prima dell'esposizione è risultato essere il migliore affinché si ottenesse un buon risultato, in termini di definizione degli elettrodi, dopo l'esposizione e successivo lift-off. La figura 1.14 mostra il campione C dopo un paio di minuti essere stato immerso in acetone per il lift-off.

Lo yield ottenuto nei quattro campioni è riassunto nella tabella 1.3.

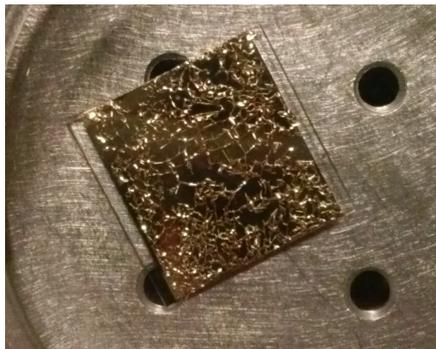


Figura 1.14: Campione C durante il lift-off.

Campione	Yield
A	100%
B	100%
C	100%
D	100%

Tabella 1.3: *Yield* dei campioni campioni A, B, C e D.

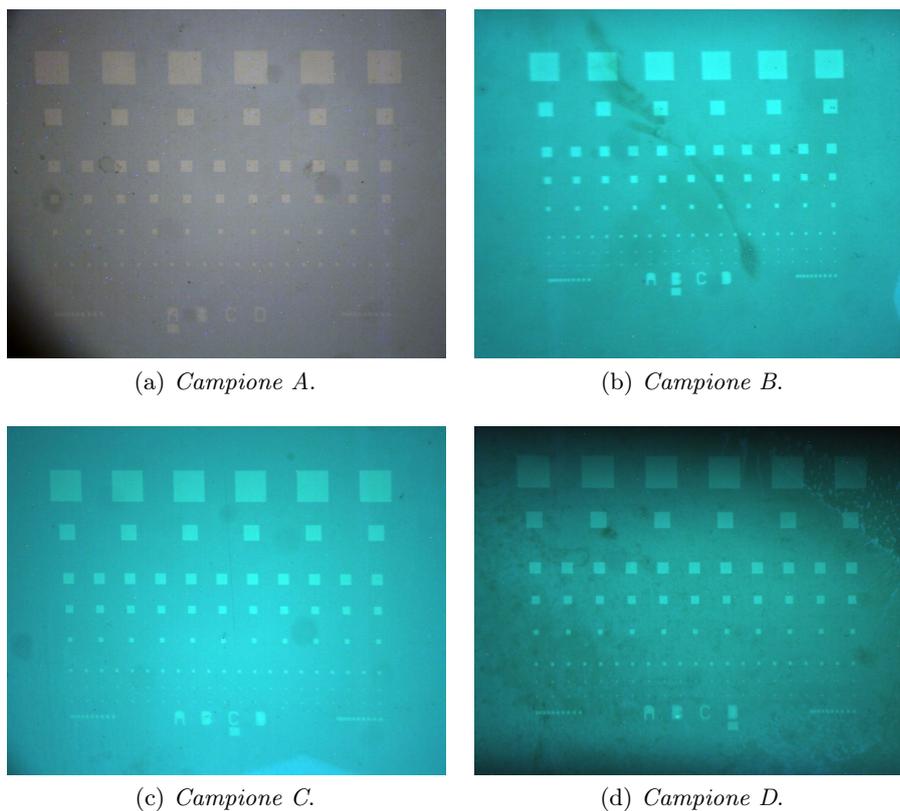


Figura 1.15: Foto scattate con il microscopio stereoscopico dei campioni A, B, C e D.

Il trattamento con il cloro-benzene ha dunque nettamente migliorato la qualità dei contatti e in definitiva lo yield. Nella figura 1.15 si possono vedere le foto dei quattro campioni.

Le figure che seguono rappresentano delle foto delle pad fatte con il microscopio ottico presso il Laboratorio di Biofotonica. Nel capitolo 3 nei paragrafi da 3.2.1 a 3.2.4 si trovano i risultati sperimentali della caratterizzazione dei dispositivi realizzati in questi quattro campioni.

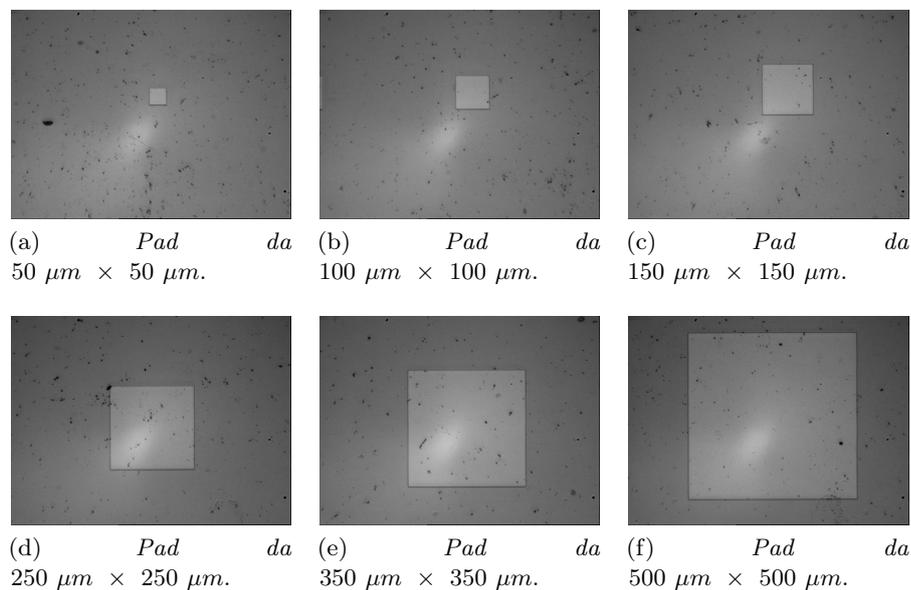


Figura 1.16: Campione A, foto fatte al microscopio ottico presso il *Laboratorio di Biofotonica*.

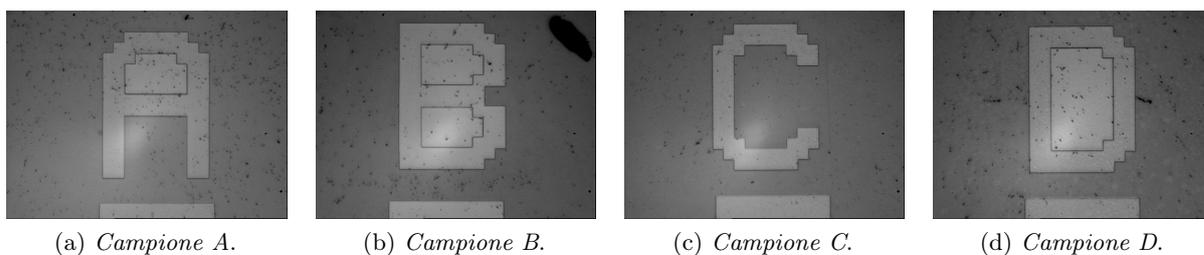


Figura 1.17: Lettere identificative nei vari campioni.

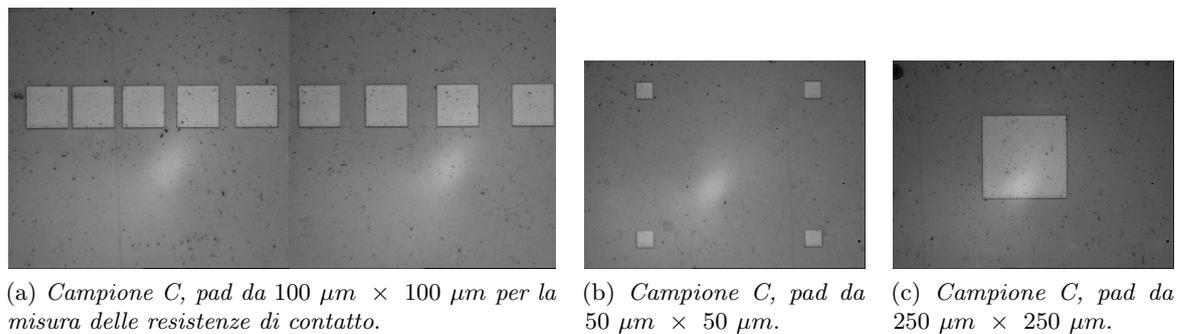


Figura 1.18: Foto al microscopio ottico del campione C.

Capitolo 2

Il sistema di acquisizione dati

In accordo con quanto detto dal Prof. L. Chua, un test sperimentale per determinare se un dispositivo possa essere categorizzato come memristor è quello di determinare le curve di Lissajous nel piano tensione - corrente, attraverso diversi cicli di isteresi con tensioni o correnti bipolari e periodiche. Questa tecnica è usata dalla maggior parte dei centri di ricerca che studiano i memristor, come si evince dalla letteratura scientifica in materia [5, 9, 17, 18]. Nel nostro caso abbiamo fornito al memristor una rampa di tensione che partiva da zero Volt per arrivare ad un valore scelto man mano, senza mai superare in modulo 5 Volt.

2.1 Il passaggio da MDAS 1.0 a MDAS 2.0

Il setup di misura prevede l'utilizzo del sistema di acquisizione dati denominato MDAS (*Memristor Data Acquisition System*) [34] realizzato appositamente per la caratterizzazione di memristor [31]. Insieme a questo è presente la scheda di acquisizione dati DAQ USB-6009 della *National Instrument*, un PC per controllarla ed una *probe station*.

La figura 2.1 mostra in linea di principio il funzionamento dell'MDAS: esso fornisce la tensione V_1 che si ripartisce tra il DUT (*Device Under Test*) (nel nostro caso il memristor) ed una R_{shunt} , e calcola la corrente che scorre nel DUT facendo la misura della tensione V_2 . Il motivo di tale operazione sta nel fatto che, essendo il valore di $R_{shunt}=1\ \Omega$, la corrente che attraversa il memristor è numericamente uguale alla tensione ai capi di R_{shunt} .

Il sistema di misura, già esistente, è stato modificato per venire incontro all'esigenza di misurare resistenze sempre più elevate. Il problema riscontrato nella prima versione del sistema era il seguente: la misura di tensioni, ovvero correnti, piccole in ampiezza, dell'ordine dei mV, non veniva eseguita correttamente. La ragione era semplice, la scheda di acquisizione dati DAQ USB-6009 ha un'accuratezza dei canali di ingresso analogici che va da circa 1,5 mV a 15 mV (in dipendenza del range di tensioni in ingresso), valori certamente più grandi di quelli messi in gioco durante le caratterizzazioni dei dispositivi. Si ricorda che la DAQ è configurata per acquisire valori di tensione riferiti a GND. Facendo in modo di lavorare con tensioni al più grandi 1,5 mV sorgeva un'ulteriore problematica: la resistenza massima che doveva offrire il DUT affinché

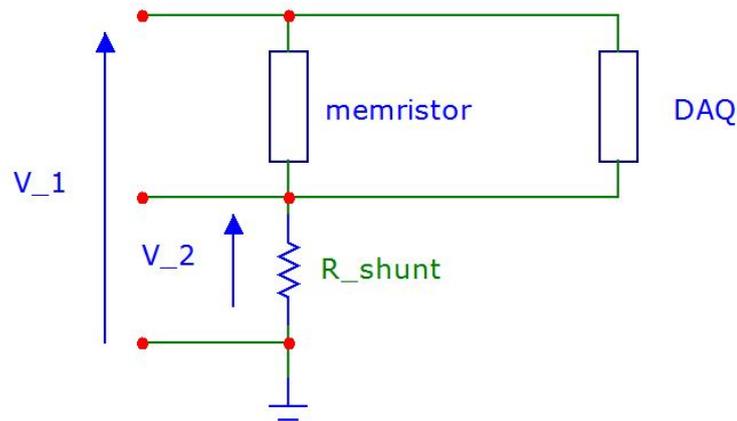


Figura 2.1: Schema esemplificativo dello stadio di uscita del sistema di acquisizione.

non si incorresse in tensioni minori di quelle rilevabili della DAQ era bassa rispetto a quella che teoricamente poteva fornire il memristor. In particolare, assumendo come V_{\max} la massima tensione applicata al memristor, si aveva:

$$R_{\max} = \frac{V_{1,\max}}{I_{\min}} = \frac{4}{1.5 \cdot 10^{-3}} \approx 2.67k\Omega$$

Questo valore è da considerare piccolo rispetto alla resistenza che può fornire il memristor nello stato HRS.

La soluzione migliore è stata quella di inserire un blocco amplificatore nella linea inferiore tra il DUT e la DAQ, e successivamente dividere il valore ottenuto via software in modo tale da ottenere il valore di partenza. Inoltre è stato inserito un ulteriore blocco amplificatore, funzionante come buffer non invertente, nella linea superiore tra il DUT e la DAQ per ovviare la relativamente bassa resistenza di ingresso del canale analogico della DAQ, pari a 144 k Ω . La figura 2.2 mostra schematicamente le modifiche apportate, dove A_2 rappresenta lo stadio amplificatore ed A_1 rappresenta il buffer non invertente. Lo schema completo verrà presentato più avanti. L'amplificatore operazionale scelto per svolgere i suddetti compiti è il TC913A della *Microchip*; la scelta è ricaduta su questo circuito integrato per diversi motivi: innanzitutto è un amplificatore operazionale con auto compensazione dell'offset; basso consumo; tensione massima di uscita compatibile con le specifiche richieste; elevata resistenza di ingresso; inoltre contiene al suo interno due amplificatori operazionali, per cui consente di risparmiare spazio.

La prima versione dell'MDAS prevedeva un amplificatore operazionale, MC33076P1 della *ON Semiconductor*, in configurazione di buffer non invertente, da interfaccia tra il potenziometro digitale AD5290 e il memristor; in seguito alle modifiche apportate, questo si è verificato essere inadeguato ed è stato sostituito con l'opamp di potenza OPA548T-1G3 della *Texas Instrument*.

Nell'ottica di rendere più agevole l'utilizzo del sistema di acquisizione è stato implementato nel MDAS un LED verde che ne indicasse lo stato di accensione del sistema, in modo tale da evitare ripetuti controlli della levetta posta nel pannello posteriore.

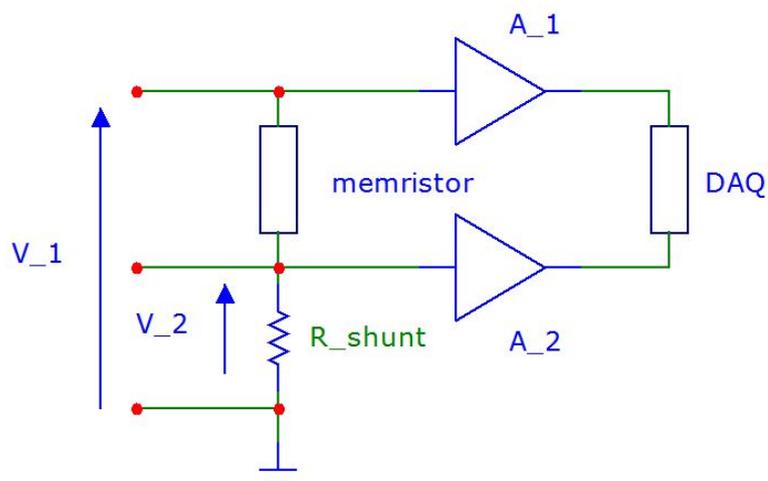


Figura 2.2: Schema esemplificativo dello stadio di uscita modificato.

2.2 Memristor Data Acquisition System 2.0

In questa sezione si presenteranno gli schemi elettrici delle schede che compongono il MDAS, con la necessaria spiegazione per comprendere al meglio il suo funzionamento. La figura 2.3 mostra lo schema elettrico della scheda che realizza l'alimentatore duale; questo è lo stesso di quello dell'MDAS 1.0. Esso prevede un trasformatore a presa centrale 220V - 15V, un ponte

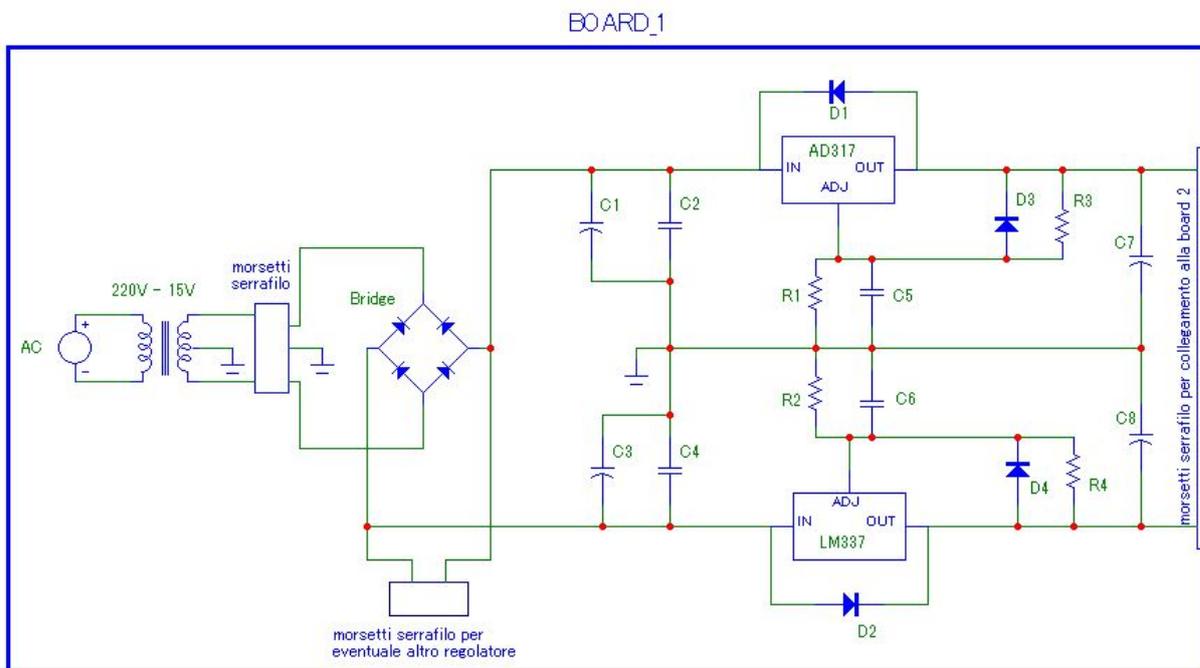


Figura 2.3: Schema elettrico della board 1.

raddrizzatore e due limitatori di tensione opportunamente dimensionati in modo tale da fornire in uscita una tensione duale di $\pm 11.5V$. Per ulteriori dettagli si rimanda a [34].

La figura 2.4 mostra lo schema elettrico della scheda che contiene il potenziometro digitale AD5290 della *Analog Devices* e l'amplificatore operazionale OPA548T avente package di tipo TO-220 (T - 1).

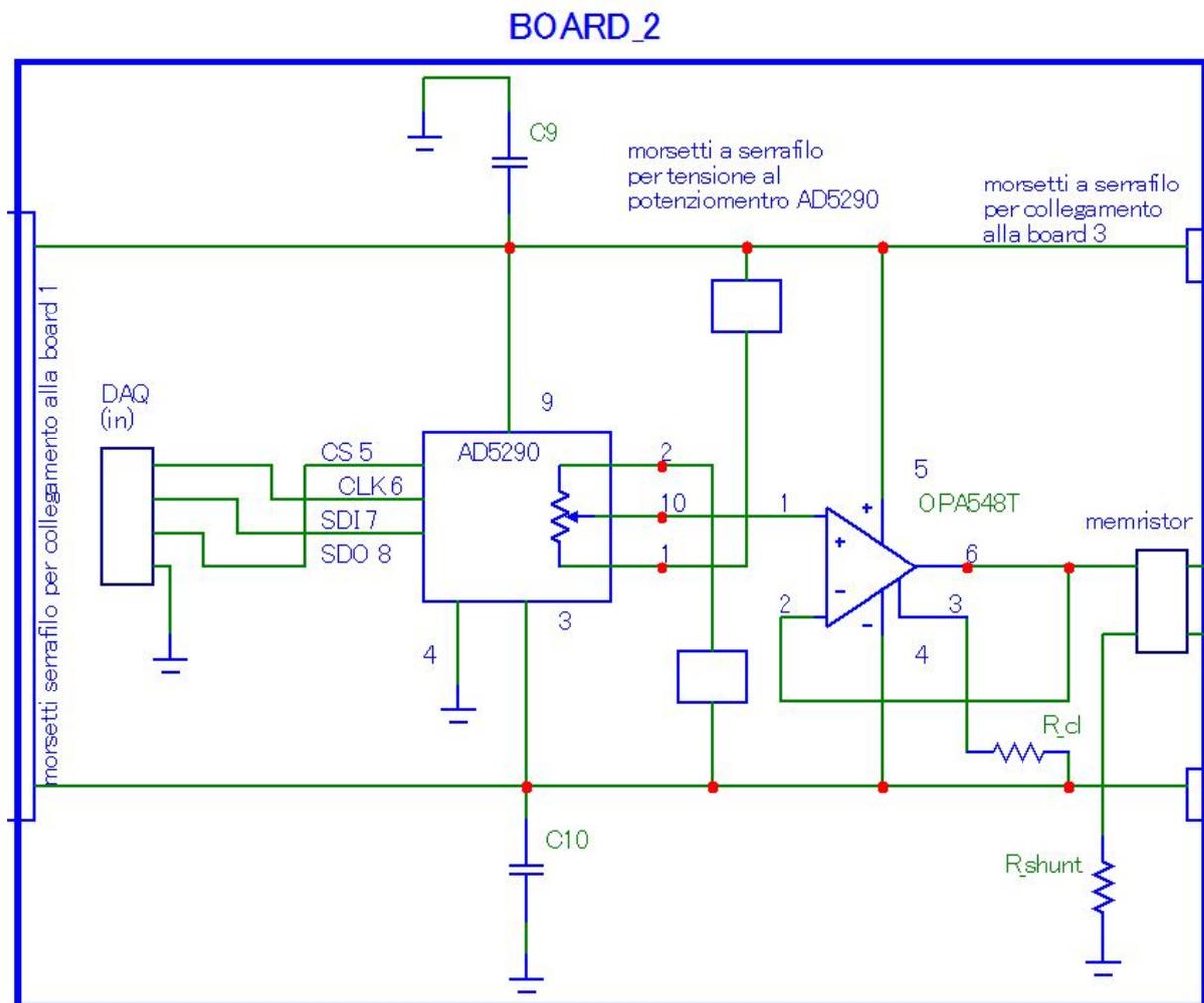


Figura 2.4: Schema elettrico della board 2.

La resistenza R_{cl} nella figura 2.4 è quella che serve a limitare la corrente in uscita dell'amplificatore stesso. L'espressione per determinarla, indicata nel datasheet del componente, è:

$$R_{cl} = \frac{15 \cdot 10^3 \cdot 4.75}{I_{LIM}} - 13.75 \cdot 10^3 \text{ } [\Omega]$$

Considerando ragionevole per i nostri scopi una limitazione in corrente pari a $I_{LIM} = 250 \text{ mA}$, risulta allora $R_{cl} \approx 270 \text{ k}\Omega$. Per questo amplificatore operazionale, essendo collegato in modo tale da funzionare da buffer non invertente, è stato ritenuto opportuno misurare l'offset di tensione in uscita, che si è attestato a -0.4 mV .

Come mostrato nella figura 2.4, un terminale del memristor è collegato all'uscita dell'amplificatore operazionale OPA548T, mentre l'altro è collegato alla R_{shunt} : essi rappresentano rispettivamente

le uscite dell'MDAS indicate con il simbolo di massa e il simbolo "+", mostrati nella figura 2.15b del paragrafo 2.3.

Per agevolare un eventuale controllo del sistema è utile mostrare la piedinatura dell'AD5290 inserita nel supporto dove viene saldata, figura 2.5, e i collegamenti tra gli ingressi della DAQ e il potenziometro digitale, tabella 2.1.

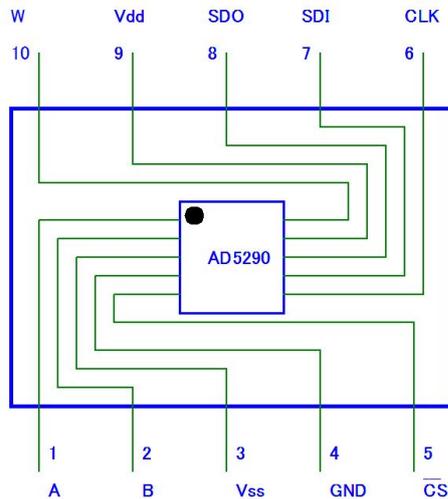


Figura 2.5: Schema per controllo e saldatura dell'AD5290.

DAQ	Colore filo	Pin cavo seriale	AD5290	No. pin AD5290
PO2	bianco	1	CLK	6
PO1	verde	2	SDI	7
PO0	marrone	3	\overline{CS}	5
GND	rosa	4	GND	4

Tabella 2.1: Collegamenti DAQ - AD5290.

Per l'inserimento dei due blocchi amplificatori schematizzati nella figura 2.2 è stata necessaria la realizzazione di una terza board, ricavata in una basetta millefori, montata dentro l'MDAS sopra le due schede già descritte. La figura 2.6 mostra lo schema elettrico della terza board, come si vede sono presenti due circuiti limitatori di tensione (come quelli presenti dopo il ponte raddrizzatore nella prima board) in quanto la tensione di alimentazione dell'operazionale in questione può essere al più $\pm 9 V$, mentre quella realmente presente risulta essere maggiore.

I valori dei componenti indicati nella figura 2.6 sono i seguenti:

- $R_5=1.8 \text{ k}\Omega$, $R_7=330\Omega$, $C_{11}=0.1 \mu\text{F}$, $C_{13}=1 \mu\text{F}$;
- $R_6=1.5 \text{ k}\Omega$, $R_8=330\Omega$, $C_{12}=1 \mu\text{F}$, $C_{14}=1 \mu\text{F}$;
- $D_5 = D_6 = D_7 = D_8 = 1\text{N}4002$.

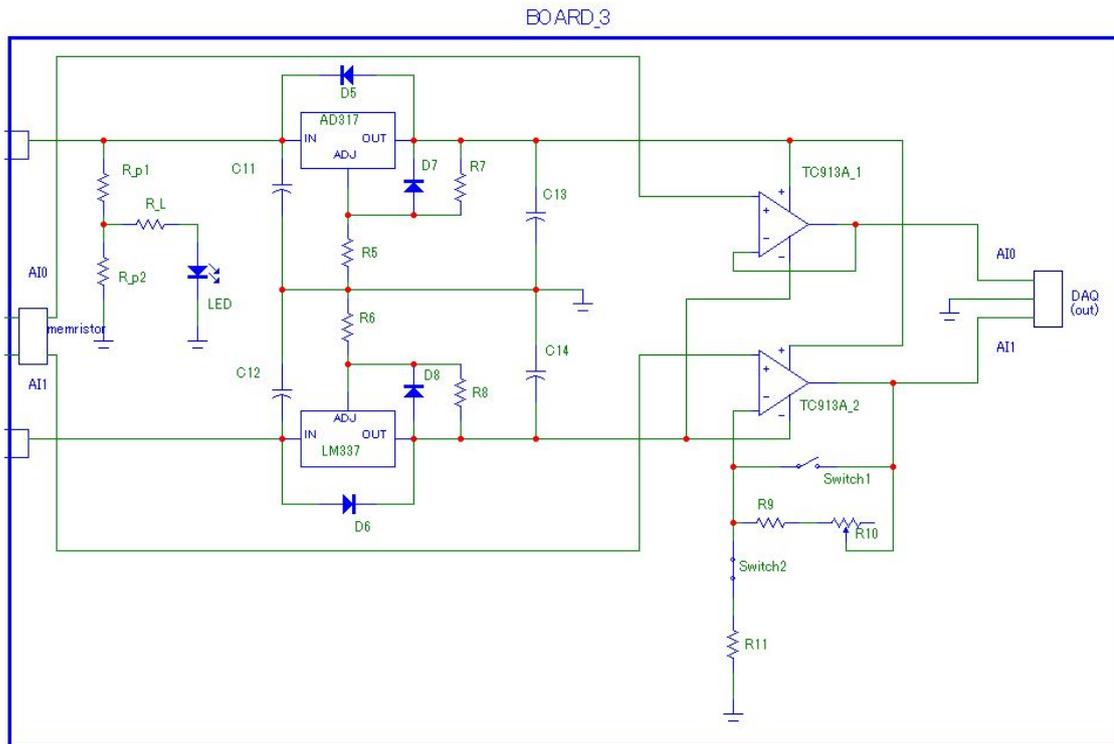


Figura 2.6: Schema elettrico della scheda contenente il circuito operazionale TC913A.

Mentre riguardo il circuito che serve ad accendere il LED verde si ha:

- $R_{p1}=R_L=220 \Omega$, $R_{p2}=120 \Omega$

Come accennato in precedenza, questo amplificatore operazionale è stato ritenuto il più adatto ai nostri scopi per via delle sue caratteristiche:

- auto-compensazione dell'offset di tensione senza condensatori;
- massima tensione di offset di uscita pari a $15\mu V$;
- bassa deriva termica della tensione di offset: $0.15 \mu V/^\circ C$;
- basso consumo.

Come mostrato nella figura 2.6, l'amplificatore operazionale è in grado di fornire un'amplificazione variabile; il range dei valori di amplificazione fornito da questo amplificatore operazionale è stato deciso facendo alcune considerazioni: secondo quanto riportato in letteratura e da ciò che è stato ottenuto con i memristor in laboratorio, ci si aspetta che la resistenza offerta dal memristor nello stato di ON sia $R_{LRS} \approx 30 \Omega$. Supponendo di fornire al dispositivo e ad R_{shunt} una tensione di ampiezza compresa tra 3 e 5 Volt, la tensione che verrà misurata ai capi di R_{shunt} sarà contenuta tra i seguenti due valori:

- $V_{max} = \frac{1}{1+30} \cdot 5 \approx 161mV$
- $V_{min} = \frac{1}{1+30} \cdot 3 \approx 97mV$

Considerando la massima tensione che può fornire in uscita l'amplificatore operazionale TC913A e la massima tensione che si può dare ad un ingresso della DAQ, si pone un limite superiore di 7 Volt, ragion per cui l'amplificazione dovrà essere contenuta nel range tra $\frac{7}{161 \cdot 10^{-3}} \approx 44$ e $\frac{7}{97 \cdot 10^{-3}} \approx 72$. Si è ritenuto opportuno fissare l'amplificazione a 50, ed eventualmente modificarla successivamente.

Imponendo un limite alla corrente che scorre su R_{11} pari a $100 \mu\text{A}$ e considerando $V_{\text{max}} = 161 \text{ mV}$, la resistenza che dobbiamo inserire vale $R'_{11} = \frac{V_{\text{max}}}{I_{\text{max}}} = \frac{161 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 10^{-6}} = 1.61 \text{ k}\Omega$, per cui scegliamo il valore commerciale di resistenza di $1.8 \text{ k}\Omega$.

La somma di R_9 ed R_{10} deve essere compresa tra $(1.8 \cdot 10^3 \cdot 44) \approx 80 \text{ k}\Omega$ e $(1.8 \cdot 10^3 \cdot 72) \approx 130 \text{ k}\Omega$; per tale motivo sono stati scelti i seguenti valori:

- $R_9 = 68 \text{ k}\Omega$ (0.25 W);
- $R_{10} = 100 \text{ k}\Omega$ (trimmer a vite multigiro);
- $R_{11} = 1.8 \text{ k}\Omega$ (0.25 W).

Si noti, sempre nella figura 2.6, che sono presenti due switch: essi nella realtà rappresentano un solo switch di tipo DPST (*Double Pole Single Throw*), in cui un interruttore è normalmente aperto mentre l'altro è normalmente chiuso. Il vantaggio di questa configurazione è duplice in quanto è possibile o meno attuare l'amplificazione: se viene effettuata l'amplificazione si hanno i vantaggi descritti sopra, altrimenti si rende l'amplificazione unitaria trasformando l'operazionale in un buffer non invertente, qualora non sia necessario amplificare il segnale, ed inoltre si ha la possibilità di misurare l'offset di tensione presente in uscita. Quest'ultimo fatto è assai importante, in quanto internamente al software che gestisce la DAQ è previsto una casella dove inserire il valore misurato di V_{OS} ed ottenere misure ancor più accurate.

2.3 Le modifiche al software

Le modifiche effettuate all'hardware hanno reso necessario un aggiustamento coerente del software. Rispetto alla sua prima versione [34], sono state apportate modifiche alle seguenti subVI: *Operazioni preliminari*, *programma per potenziometro AD5290*, *Acquisizione*, *Parametri globali*. Il primo subVI da aprire è *Menù* e la schermata che verrà visualizzata è rappresentata nella figura 2.7. A questo punto si clicca su *OPERAZIONI PRELIMINARI* e comparirà una finestra che chiede dove salvare il file che verrà creato grazie alla misurazione e chiede di attribuirgli un nome, conviene aggiungere al file l'estensione *.txt* in modo tale da rendere più semplice la sua apertura e l'esportazione del contenuto (la figura 2.14a del paragrafo 2.4 mostra un esempio di tale file); successivamente apparirà la finestra mostrata in figura 2.8; in questa si inseriscono i valori richiesti: numero di cicli da effettuare; tensione massima e minima da raggiungere; resistenza di reazione, che va posta uguale al valore di R_{shunt} cioè 1; numero di campioni, che rappresenta su quanti valori viene calcolata la media per ogni coordinata tensione - corrente; ed infine amplificazione, che serve a ricordare quanto guadagna l'amplificatore operazionale TC913A_2.

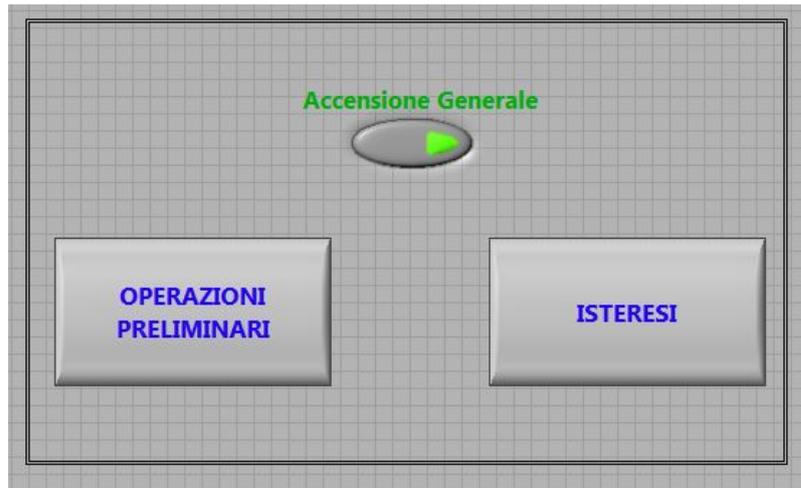


Figura 2.7: Front panel del subVI *Menu*.



Figura 2.8: Front panel del subVI *Operazioni preliminari*.

Il diagramma a blocchi di *Operazioni preliminari* è mostrato nella figura 2.9. I valori immessi verranno salvati come parametri globali.

Chiudendo la finestra delle operazioni preliminari è possibile cliccare su *ISTERESI* per far partire i cicli di isteresi precedentemente impostati secondo i valori immessi. La finestra che si aprirà sarà quella di *programma per potenziometro*, mostrata nella figura 2.10. La casella *value to convert* contiene il numero in decimale che viene trasformato in binario dalla DAQ e fornito in modo seriale al pin SDI dell'AD5290; quest'ultimo converte la cifra digitale in un valore di tensione presente al pin 10, W, secondo la seguente espressione, presa nel datasheet del componente:

$$V_W(D) = \frac{D}{256} \cdot V_A + \frac{256 - D}{256} \cdot V_B$$

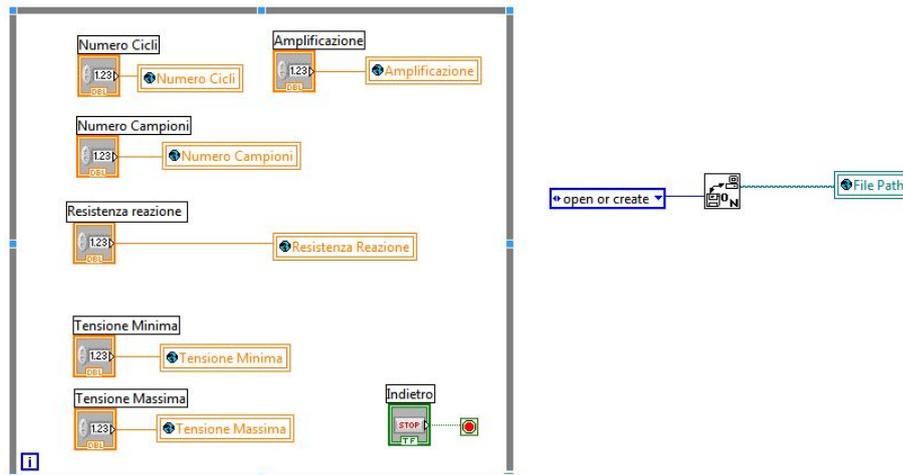


Figura 2.9: Front panel del subVI *Operazioni preliminari*.

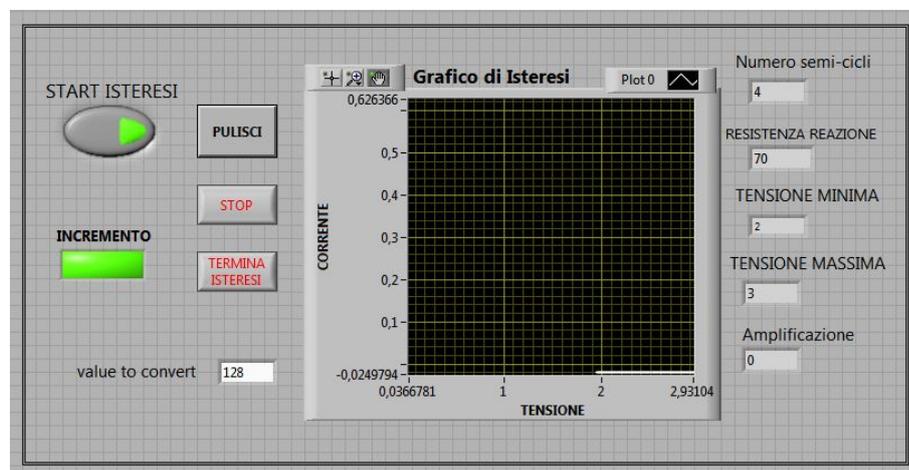


Figura 2.10: Front panel del subVI *programma per potenziometro AD5290*.

dove D è *value to convert*, mentre V_A e V_B sono rispettivamente le tensioni presenti applicate tra i pin 1 e 2 del potenziometro digitale.

Nella figura 2.11 viene mostrato il diagramma a blocchi della subVI *programma per potenziometro AD5290* nel caso di incremento della tensione fornita al memristor. In questa ultima immagine è presente un blocco identificato da *ACQ*, questo rappresenta la subVI *Acquisizione*, il cui schema a blocchi è riportato in figura 2.12. Questo diagramma merita un'attenta descrizione. Il dato prelevato nella linea inferiore tra DUT e DAQ, vedi figura 2.2, viene diviso per il valore del guadagno attuato dall'amplificatore ivi presente (per i motivi detti precedentemente) e successivamente viene sottratta la tensione di offset che presentava quando funzionante da buffer; il valore così ottenuto viene mediato rispetto al *numero campioni* impostato e poi diviso per il valore di *Resistenza reazione*, per ottenere la corrente che attraversa il DUT. La tensione ai capi del DUT viene invece determinata come valore mediato della differenza di due tensioni, una è quella della linea superiore e l'altra è quella della linea inferiore tra DUT e DAQ; ciò è possibile

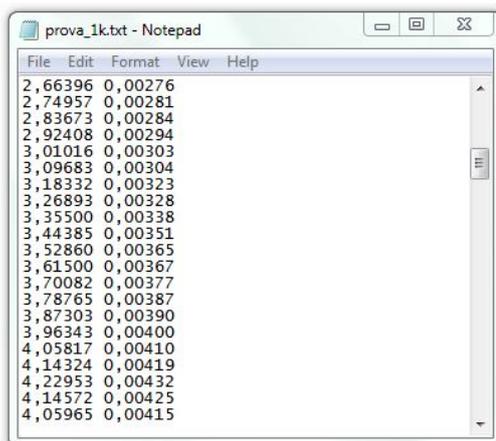
- Probe Station con punte da $12\ \mu\text{m}$, *Electroglas*.

La figura 2.16 mostra una foto del setup di misura completo.

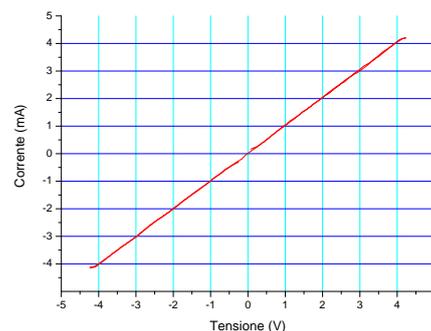


Figura 2.13: Setup di misura.

Prima di effettuare la caratterizzazione dei memristor è stato effettuato un test per validare il funzionamento del sistema di acquisizione dati; si è proceduto nel seguente modo: il DUT in questo caso era un resistore di resistenza nota, seguendo la procedura analizzata nel paragrafo 2.3, e plottando i dati ottenuti si doveva osservare una retta passante per l'origine, la cui pendenza risultasse essere proprio il valore della resistenza adoperata. In figura 2.14a si mostra un esempio del file di output, mentre in figura 2.14b si trova il grafico che si ottiene.



(a) Esempio di file di output per una resistenza da $1\ \text{k}\Omega$.



(b) Grafico tensione-corrente ottenuto considerando una resistenza commerciale da $1\ \text{k}\Omega$ come DUT.

Figura 2.14: Caratterizzazione di una resistenza.

Questo grafico, così come quelli mostrati successivamente in questo lavoro di tesi, è stato ottenuto con il software *Origin 6.1*.

Il grafico ottenuto rispetta le aspettative se per un qualunque valore di tensione a cui il resistore è sottoposto, la corrispondente corrente obbedisce alla legge di Ohm, $V = R \cdot I$.

Nella figura 2.15a è mostrato un dettaglio del PC e dell'MDAS durante un ciclo di caratterizzazione di un memristor, mentre nella figura 2.15b si vede il front panel del *Memristor Data Acquisition System* con i dettagli per identificarne le funzioni.



(a) Setup di misura, dettaglio PC e MDAS (box nero).



(b) Front Panel dell'MDAS.

Figura 2.15: Dettagli del sistema di acquisizione.

Nella figura ?? è mostrato un campione contenente i memristor, visibili come dei puntini chiari, posizionato nella probe station pronto per la caratterizzazione. In questo caso i memristor sono disposti entro una matrice 11x9.

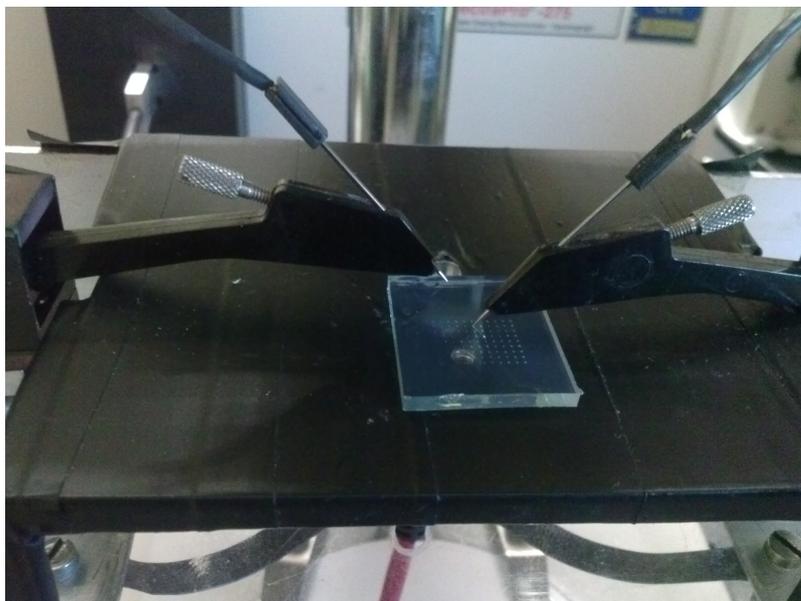


Figura 2.16: Setup di misura, dettaglio del campione contenente i memristor pronti per la caratterizzazione.

Capitolo 3

Caratterizzazione dei dispositivi

Verranno presentati in questo capitolo i risultati sperimentali. In particolare sono stati fatti i seguenti studi: effetto memristorico e valori delle resistenze R_{HRS} e R_{LRS} per ognuno dei sei campioni realizzati al variare della dimensione dell'area attiva del dispositivo; confronto complessivo tra i campione G ed L in quanto differenti unicamente nello spessore di ZnO presente; confronto tra i campioni A, B, C e D in termini di area attiva e diversa pressione di ossigeno. La tabella 3.1 riassume le caratteristiche dei sei campioni analizzati, mentre per ulteriori dettagli si rimanda al capitolo 1.

Campione	Identificatore	<i>Bottom Contact</i>	<i>Top Contact</i>	Temperatura del substrato [$^{\circ}C$]	Pressione di O_2 [$mbar$]
28062013	G	FTO	Al	393,0	10^{-2}
01072013	L	FTO	Al	385,0	10^{-2}
21012014-A	A	Ti/Pt	Pt/Ti/Au	403,9	vuoto ($7,7 \cdot 10^{-6}$)
21012014-B	B	Ti/Pt	Pt/Ti/Au	401,7	10^{-3}
24012014-A	C	Ti/Pt	Pt/Ti/Au	400,5	10^{-2}
24012014-B	D	Ti/Pt	Pt/Ti/Au	400,0	10^{-1}

Tabella 3.1: Riepilogo dei campioni analizzati. Il *Campione* individuato dall'*Identificatore* presenta uno strato di ZnO, cresciuto alla *Temperatura* e alla *Pressione di O_2* indicate, tra il *Bottom Contact* e il *Top Contact*.

Tutti i memristor presenti nei campioni sono stati caratterizzati collegando il top contact e il bottom contact rispettivamente al terminale GND e al terminale ”+” del MDAS 2.0. La caratterizzazione è stata fatta per dimensione crescente dell'area attiva del dispositivo, partendo da quelli di $100 \mu m \times 100 \mu m$ fino a quelli di $300 \mu m \times 300 \mu m$ per i primi due campioni, mentre per i restanti quattro le dimensioni variavano da $50 \mu m \times 50 \mu m$ fino a $1000 \mu m \times 1000 \mu m$, secondo le geometrie viste in precedenza nei paragrafi 1.2.1 e 1.2.2. I risultati mostrati sono stati ottenuti sottoponendo i dispositivi a rampe di tensione variabili entro i $\pm 3 V$; altri dettagli sulla procedura e sulle modalità per la caratterizzazione sono stati trattati nel capitolo 2.

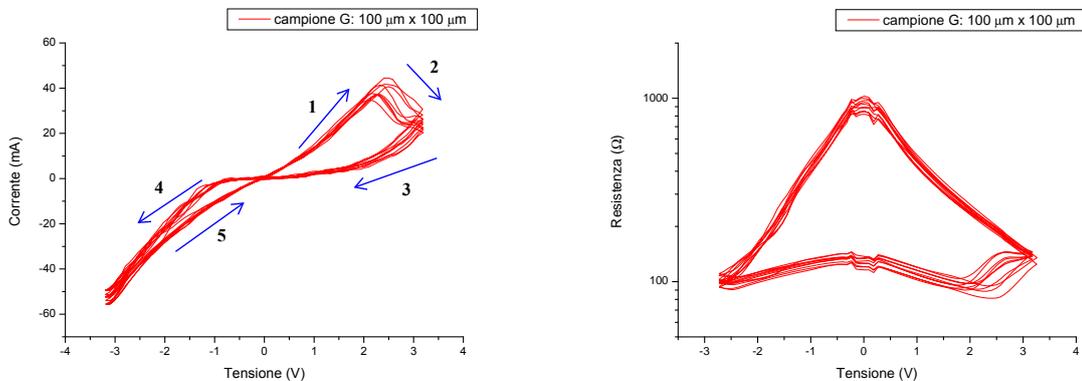
I valori di R_{HRS} e R_{LRS} sono stati letti per $V = 1V$.

3.1 I campioni G ed L

I memristor presenti in questi campioni hanno la struttura Glass/FTO/ZnO/Al, la differenza sta nel fatto che il campione L presenta un strato di ossido di zinco maggiore.

3.1.1 Campione G

La figura 3.1a mostra diversi cicli di isteresi tipici di un memristor: inizialmente (1) l'aumento della tensione provoca un aumento lineare della corrente; successivamente (2) il dispositivo commuta dallo stato ON allo stato OFF, in questo caso a circa 2,5V; diminuendo la tensione (3) diminuisce anche la corrente fino zero; scendendo a valori negativi della tensione (4) si nota un effetto memristorico di minore entità ed il passaggio allo stato ON; infine riportando la tensione a zero (5) si chiude il ciclo di isteresi che si ripeterà allo stesso modo.



(a) Successione di 9 cicli con rampa da ± 3 V.

(b) Resistenza ottenuta in 10 cicli.

Figura 3.1: Campione G, struttura FTO/ZnO/Al, memristor di $100 \mu m \times 100 \mu m$.

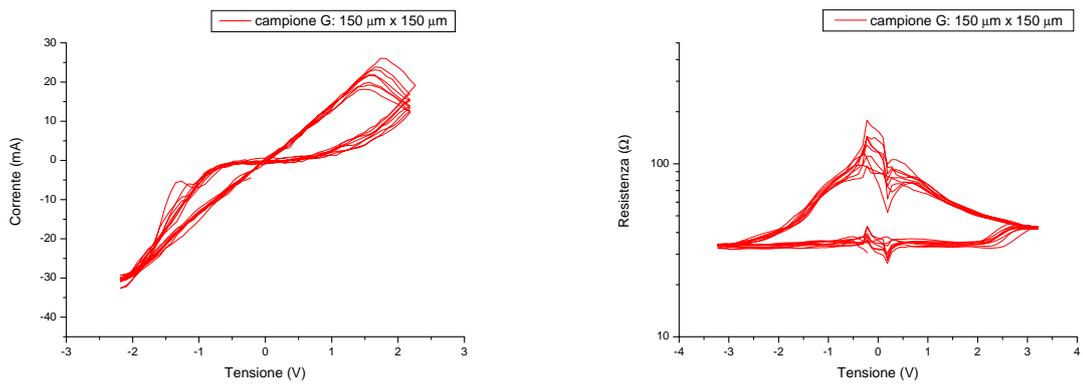
Nella figura 3.1b è mostrato l'andamento della resistenza offerta dal memristor durante 10 cicli di isteresi.

Per i memristor di dimensione $150 \mu m \times 150 \mu m$ si sono ottenuti risultati analoghi, come mostrato in figura 3.2.

Analizzando i dispositivi con area attiva pari a $200 \mu m \times 200 \mu m$, il rapporto tra le resistenze R_{HRS} ed R_{LRS} è stato il migliore rispetto agli altri dispositivi di questo campione; questo risultato è apprezzabile in quanto una memoria formata da dispositivi come questo è caratterizzata da due stati di funzionamento ben distinguibili. Per i memristor di questa dimensione sono stati fatti fino a 50 cicli consecutivi. I risultati si possono vedere in figura 3.3.

Nella figura 3.4 sono mostrati i cicli ottenuti nella caratterizzazione del dispositivo avente area attiva pari a $250 \mu m \times 250 \mu m$ ed i relativi valori di resistenza.

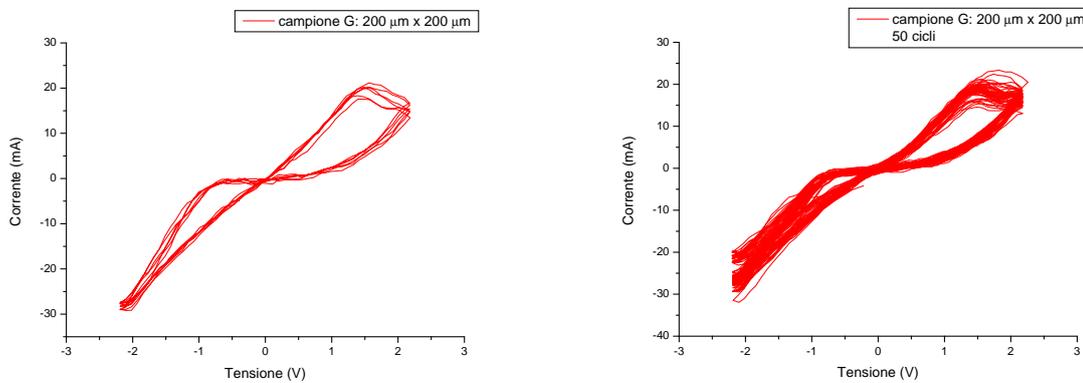
Infine, sul memristor più grande realizzato su questo campione il rapporto tra le resistenze nello HRS ed LRS ha avuto un valore basso: questo è rilevante in quanto un dispositivo di queste



(a) Successione di 8 cicli con rampa da ± 2 V.

(b) Resistenza ottenuta in 9 cicli.

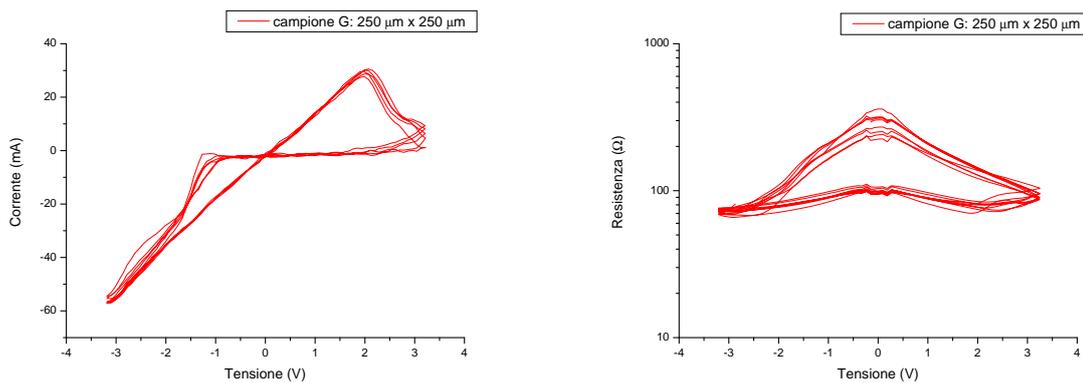
Figura 3.2: Campione G, struttura FTO/ZnO/Al, memristor di $150 \mu m \times 150 \mu m$.



(a) Successione di 6 cicli con rampa da ± 2 V.

(b) Successione ottenuta in 50 cicli.

Figura 3.3: Campione G, struttura FTO/ZnO/Al, memristor di $200 \mu m \times 200 \mu m$.



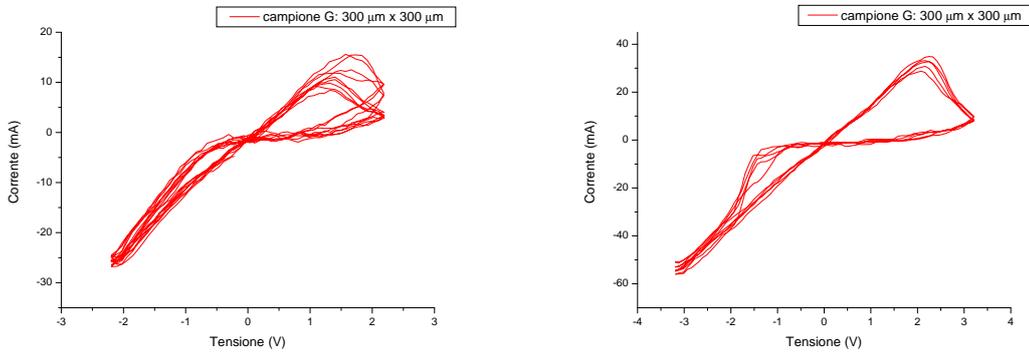
(a) Successione di 5 cicli con rampa da ± 3 V.

(b) Valori di resistenze ottenute in 9 cicli.

Figura 3.4: Campione G, struttura FTO/ZnO/Al, memristor di $250 \mu m \times 250 \mu m$.

dimensioni, costruito con la tecnica di fabbricazione precedentemente mostrata, non è certo adatto per applicazioni di memoria, dove è invece richiesto un alto valore del rapporto $\frac{R_{HRS}}{R_{LRS}}$.

La figura 3.5 mostra due grafici $V - I$ del memristor in questione per diversi valori della tensione applicata ai suoi capi.

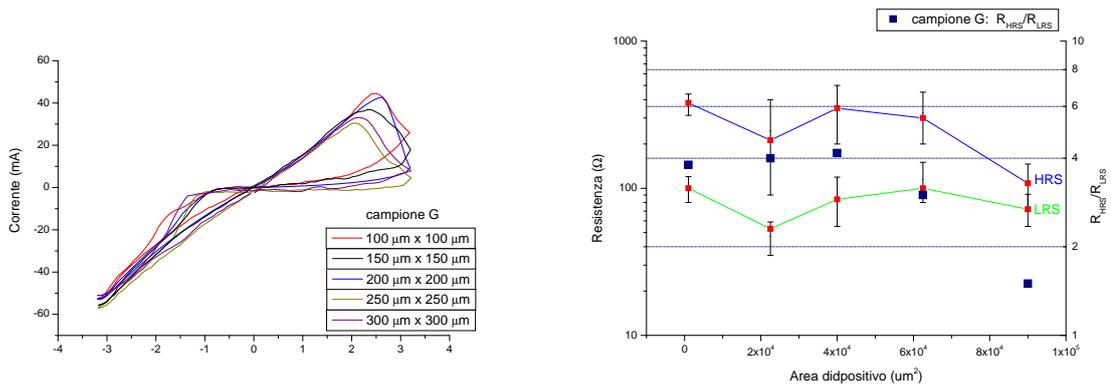


(a) Successione di 9 cicli con rampa da ± 2 V. (b) Successione di 5 cicli con rampa da ± 3 V.

Figura 3.5: Campione G, struttura FTO/ZnO/Al, memristor di $300 \mu m \times 300 \mu m$.

In generale si è notato che per rampe di tensione più ampie le correnti che scorrono nel memristor sono più elevate, e la corrente che si ha per tensioni negative è maggiore in modulo rispetto a quella ottenuta per tensioni positive. Facendo un confronto tra le resistenze, nello stato ON il valore tipico non supera 100Ω , con un minimo per i dispositivi di area attiva di $150 \mu m \times 150 \mu m$ con 40Ω , mentre nello stato OFF il valore medio è superiore a 250Ω con due eccezioni registrate per i memristor di dimensione $150 \mu m \times 150 \mu m$ e $300 \mu m \times 300 \mu m$.

Nella figura 3.6a è possibile vedere un confronto di un ciclo tipico per i memristor al variare della dimensione dell'area attiva, mentre nella 3.6b si vede l'andamento delle resistenze negli stati ON ed OFF e il loro rapporto in termini di $\frac{R_{HRS}}{R_{LRS}}$.



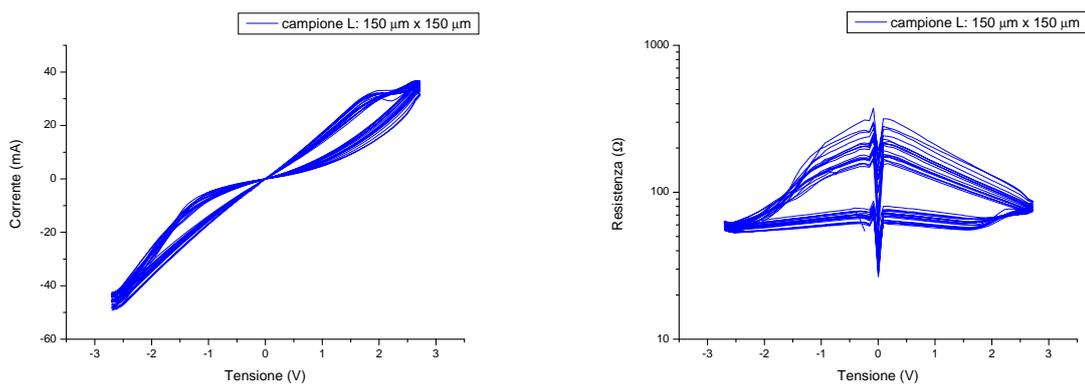
(a) Ciclo di isteresi al variare della dimensione del dispositivo. (b) Variazione della resistenza (punti in rosso, asse a sinistra) e del rapporto $\frac{R_{HRS}}{R_{LRS}}$ (punti in blu, asse a destra) con l'area del dispositivo, valori letti per $V = 1$ V.

Figura 3.6: Campione G, struttura FTO/ZnO/Al, riepilogativo.

3.1.2 Campione L

In questo campione, come riportato nel paragrafo 1.2.1, non si sono potute fare caratterizzazioni per i dispositivi di dimensione $100 \mu m \times 100 \mu m$ in quanto fisicamente non presenti, per cui si è passati direttamente ai dispositivi aventi area attiva $150 \mu m \times 150 \mu m$ i quali hanno avuto uno *yield* del 37%. Si ricorda che rispetto al campione precedentemente analizzato, questo presenta uno strato di ossido di zinco più spesso.

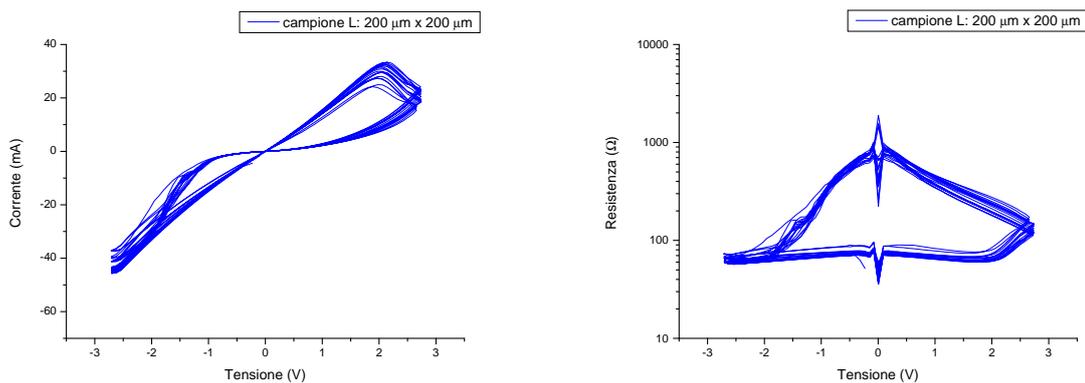
Con riferimento ai dispositivi di dimensione $150 \mu m \times 150 \mu m$ la figura 3.7 mostra una serie di cicli di caratterizzazione e relativo grafico delle resistenze.



(a) Caratterizzazione del memristor con oltre 10 cicli. (b) Andamento della resistenza al variare della tensione.

Figura 3.7: Campione L, struttura FTO/ZnO/Al, memristor di $150 \mu m \times 150 \mu m$.

Risultati migliori si sono ottenuti con i dispositivi più grandi, $200 \mu m \times 200 \mu m$; la figura 3.8 mostra diversi cicli caratterizzanti per i memristor della suddetta dimensione e il relativo grafico per determinare i valori delle resistenze.



(a) Caratterizzazione del memristor con 20 cicli. (b) Grafico della resistenza al variare della tensione.

Figura 3.8: Campione L, struttura FTO/ZnO/Al, memristor di $200 \mu m \times 200 \mu m$.

Per i memristor aventi area attiva pari a $250 \mu m \times 250 \mu m$ si sono avute correnti minori, a parità di tensione applicata; questo ha portato a valori di resistenze più grandi. Il rapporto tra

stato OFF e stato ON è risultato migliore. La figura 3.9a mostra oltre 10 cicli di caratterizzazione, con una buona ripetibilità soprattutto per tensioni di polarizzazione positive; invece nella figura 3.9b si vede come varia il valore della resistenza durante una caratterizzazione lunga 20 cicli.

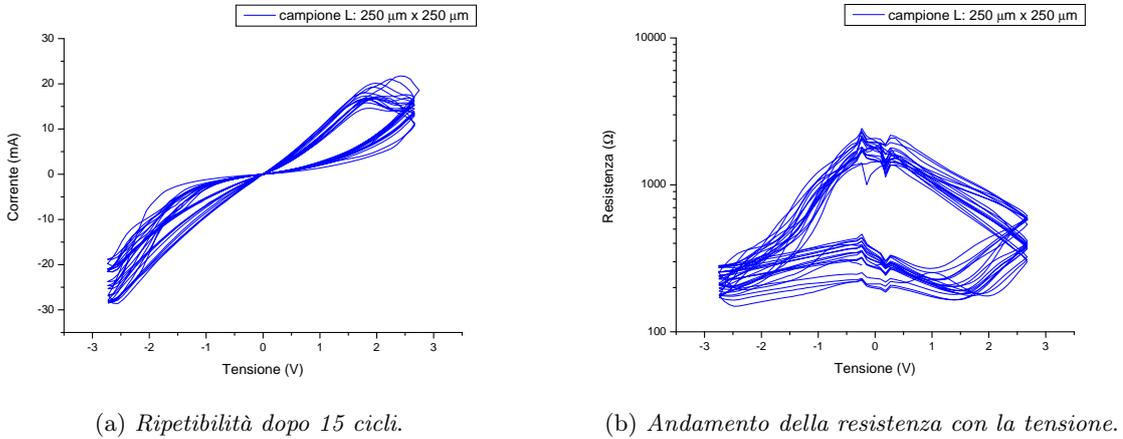


Figura 3.9: Campione L, struttura FTO/ZnO/Al, memristor di $250 \mu m \times 250 \mu m$.

Anche per questo campione i dispositivi più grandi avevano area attiva pari a $300 \mu m \times 300 \mu m$ però hanno mostrato le migliori performance rispetto ai precedenti, infatti è stato ottenuto un buon rapporto $\frac{R_{HRS}}{R_{LRS}}$. Nelle figure 3.10a e 3.10b sono mostrati, per lo stesso dispositivo, oltre 10 cicli con una buona ripetibilità sia riguardo il grafico $V - I$ che il grafico $V - R$.

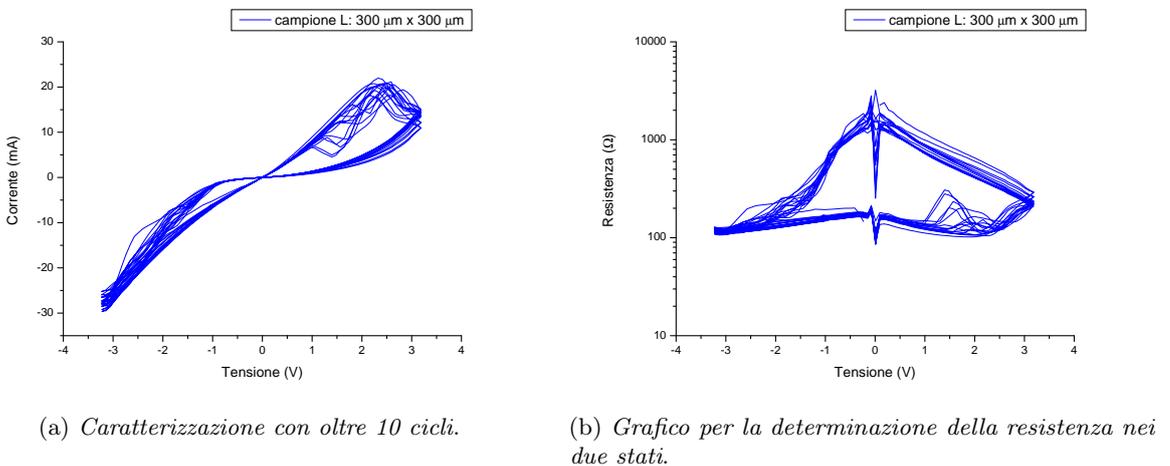
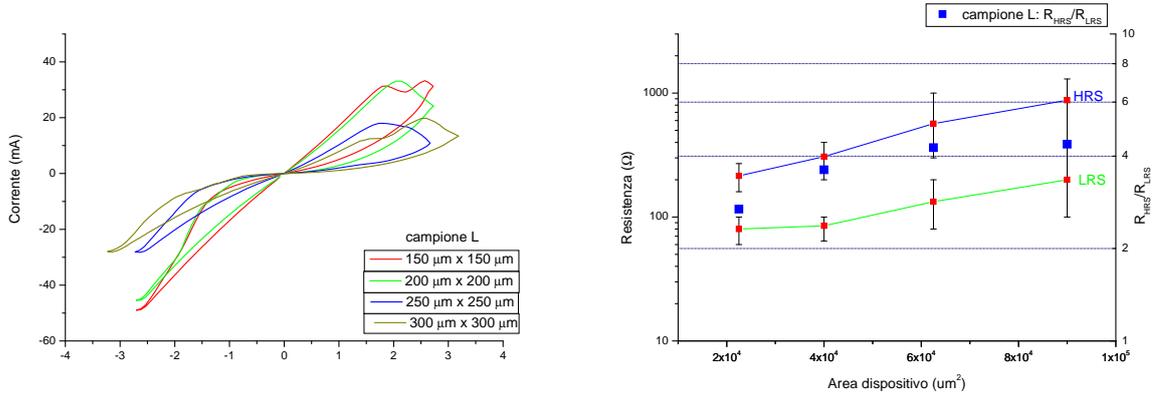


Figura 3.10: Campione L, struttura FTO/ZnO/Al, memristor di $300 \mu m \times 300 \mu m$.

Come nel campione analizzato in precedenza, anche qui la corrente che scorre nei dispositivi aumenta con l'aumentare della tensione a cui sono sottoposti. Confrontando un generico ciclo che caratterizza il memristor al variare della dimensione della sua area attiva (si veda la figura 3.11a) si nota che l'effetto memristorico è più evidente per i dispositivi più piccoli; per contro i memristor di dimensione maggiore hanno valori delle resistenze più grandi e, fatto più

importante, il rapporto delle stesse nei due stati di funzionamento, riesce a superare la decina.



(a) Confronto di un ciclo di isteresi al variare delle dimensioni del dispositivo.

(b) Andamento delle resistenze (punti in rosso, asse a sinistra) e del rapporto $\frac{R_{HRS}}{R_{LRS}}$ (punti in blu, asse a destra), valori letti per $V = 1V$.

Figura 3.11: Campione L, struttura FTO/ZnO/Al, riepilogativo.

In ultima analisi, tra i campioni G ed L quello che è risultato migliore per applicazioni di memoria è stato il secondo, cioè quello che presenta uno strato di ZnO maggiore. Questo risultato è stato decisivo in quanto è stato preso in considerazione per la realizzazione dei campioni identificati con le lettere A, B, C e D, che appunto presentano uno strato di ossido di zinco più vicino al secondo campione.

3.2 I campioni A, B, C e D

I memristor realizzati in questi quattro campioni hanno la struttura Glass/Ti/Pt/ZnO/Pt/Ti/Au e si differenziano l'uno dall'altro per la pressione di ossigeno a cui è stato cresciuto l'ossido di zinco; la tabella 3.1 a pagina 29 riassume questi parametri.

3.2.1 Campione A

Nel campione A l'ossido di zinco è stato cresciuto con pochissimo ossigeno, la pressione raggiunta nella campana è stata di $P_{\text{vacuum}} = 7,7 \cdot 10^{-6}$ mbar. Allo scopo di rendere lo strato di ZnO di uguale spessore negli ultimi quattro campioni, ed essendo la velocità di deposizione decrescente all'aumentare della pressione di ossigeno, il numero di impulsi del fascio laser è stato aumentato di volta in volta.

Nel campione A ci si aspetta quindi che l'assenza di ossigeno ha fatto depositare sulla struttura Glass / Ti / Pt un film di zinco quasi metallico o perlomeno con pochissime deficienze di ossigeno, rendendo pressoché nullo l'effetto memristorico. Si riporta in figura 3.12 la caratteristica $V - I$ per un memristor di dimensione $1000 \mu m \times 1000 \mu m$; il dispositivo si comporta come un resistore offrendo una resistenza di circa 15Ω .

Al variare della dimensione dell'area attiva del dispositivo non si sono rilevate differenze della caratteristica, la resistenza offerta era sempre compresa tra 10 e 20Ω .

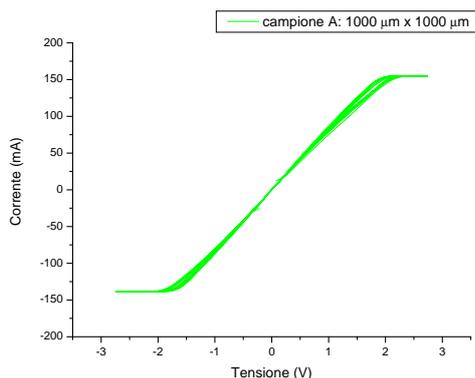


Figura 3.12: Campione A, struttura Glass/Ti/Pt/ZnO/Pt/Ti/Au, ripetibilità di 10 cicli nel memristor di dimensione $1000 \mu m \times 1000 \mu m$.

Il valore di resistenza ottenuto si può considerare come somma della resistenza di contatto dell'elettrodo superiore, di quella offerta dallo strato di ZnO (che risulta essere in questo caso metallico) e di quella dell'elettrodo inferiore.

La misura della resistenza di contatto, di cui si parla nel capitolo 1, ha portato alla determinazione di $R_{\text{pad}} = 5,17 \Omega$. Questo valore è stato ottenuto dal grafico mostrato in figura 3.13, e potrebbe essere affetto dalla presenza dell'elettrodo di platino inferiore. Risultati analoghi sono ottenibili per gli altri campioni.

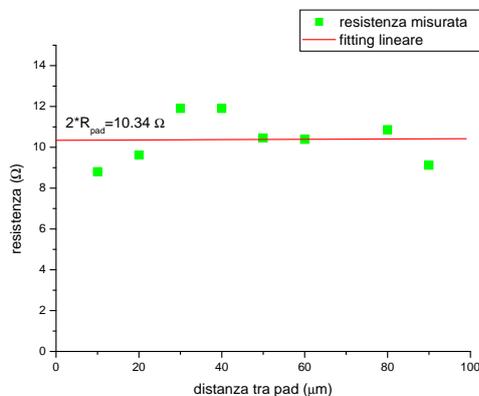
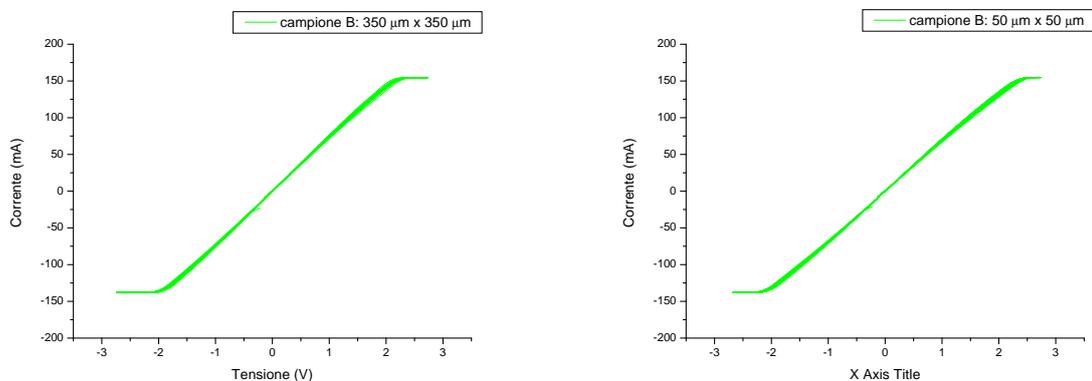


Figura 3.13: Campione A, struttura Glass/Ti/Pt/ZnO/Pt/Ti/Au, misura delle resistenze di contatto.

3.2.2 Campione B

Lo strato di ZnO presente in questo campione è stato cresciuto in presenza di ossigeno, alla pressione di 10^{-3} mbar. Rispetto al campione precedente il numero di impulsi di laser che ha colpito il target di ossido di zinco è stato maggiore rispetto a prima, per i motivi precedentemente esposti. Anche in questo caso lo strato depositato è quasi metallico, la prova è data dalle caratterizzazioni V - I che si sono ottenute. Le figure 3.14a e 3.14b mostrano quanto detto per

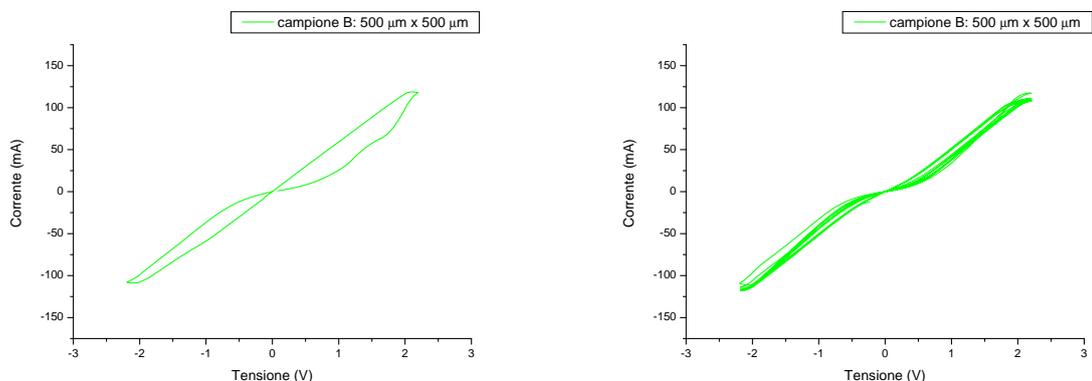
due diverse dimensioni del memristor. La resistenza offerta dal dispositivo anche in questo caso è risultata bassa, compresa tra 10 e 20 Ω .



(a) Memristor di dimensione $350 \mu m \times 350 \mu m$. (b) Memristor di dimensione $50 \mu m \times 50 \mu m$.

Figura 3.14: Campione B, struttura Glass/Ti/Pt/ZnO/Pt/Ti/Au, ripetibilità di 10 cicli successivi di caratterizzazione.

In un solo caso si è ottenuto un effetto associabile a quello memristorico, in corrispondenza del dispositivo posizionato nella zona centrale del substrato, dove il film di ZnO è più spesso. La figura 3.15a mostra il ciclo di forming, mentre nella figura 3.15b sono mostrati i successivi cicli.



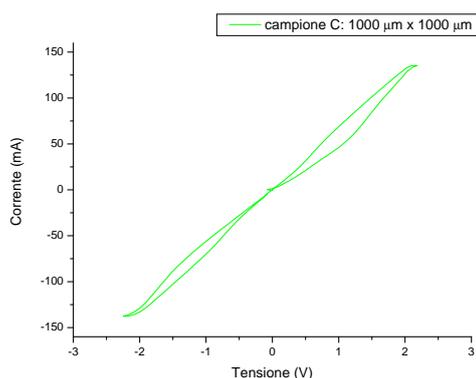
(a) Ciclo di forming. (b) Ripetibilità ottenuta in 7 cicli consecutivi.

Figura 3.15: Campione B, struttura Glass/Ti/Pt/ZnO/Pt/Ti/Au, presenza di effetto memristorico per un dispositivo di dimensione $500 \mu m \times 500 \mu m$.

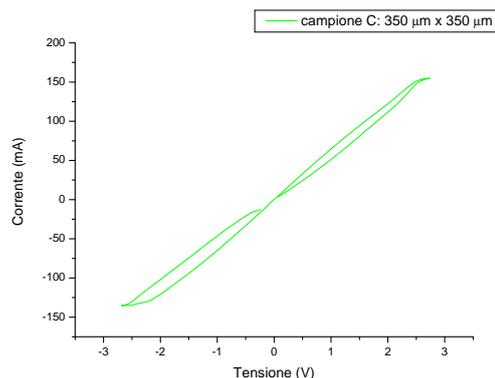
3.2.3 Campione C

Nel campione C la deposizione di ZnO tramite PLD è stata effettuata in presenza di ossigeno alla pressione di 10^{-2} mbar, allo stesso modo dei campioni G ed L. Per i memristor presenti in questo campione l'effetto memristorico più evidente è stato ottenuto per i memristor di dimensione $1000 \mu m \times 1000 \mu m$ e $350 \mu m \times 350 \mu m$, si veda la figura 3.16.

Nonostante questo, anche per i memristor presenti in questo campione si è ottenuta una caratteristica lineare, come mostrato nelle figure 3.17.

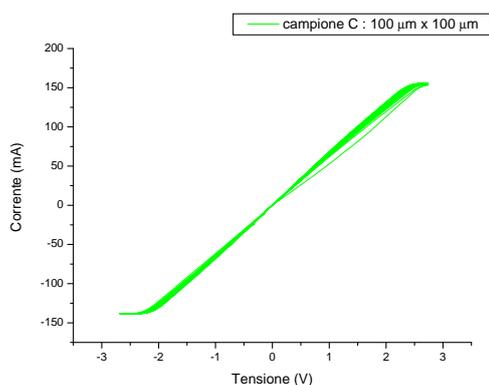


(a) Memristor da $1000 \mu m \times 1000 \mu m$.

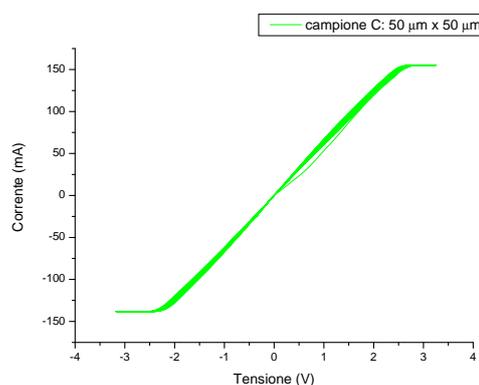


(b) Memristor da $350 \mu m \times 350 \mu m$.

Figura 3.16: Campione C, struttura Glass/Ti/Pt/ZnO/Pt/Ti/Au, presenza di isteresi per memristor di dimensione diversa.



(a) Memristor da $100 \mu m \times 100 \mu m$.



(b) Memristor da $50 \mu m \times 50 \mu m$.

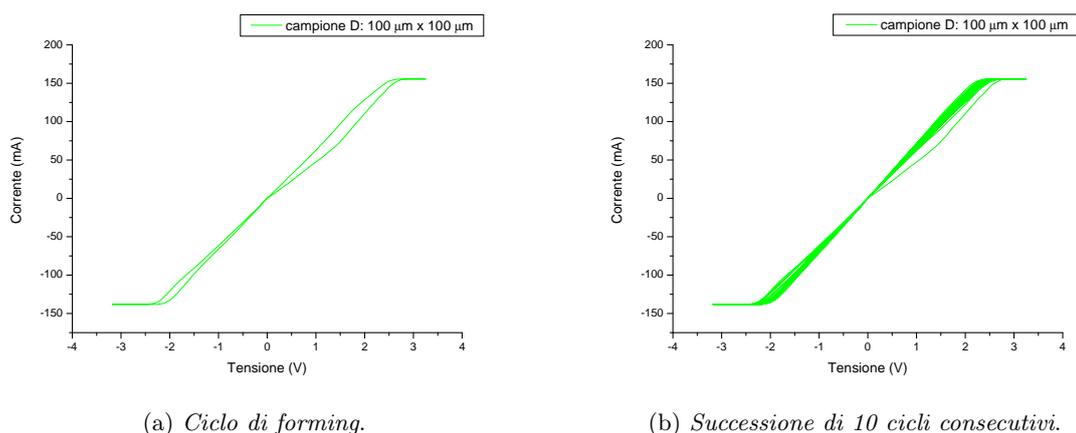
Figura 3.17: Campione C, struttura Glass/Ti/Pt/ZnO/Pt/Ti/Au, caratteristica lineare.

3.2.4 Campione D

In questo ultimo campione la pressione di O_2 è stata la più alta rispetto alle altre, pari a 10^{-1} mbar. Il numero di impulsi che ha colpito il target di ZnO è stato maggiore rispetto ai tre precedenti campioni, in quanto a tale pressione la velocità di deposizione è minore.

Anche in questo caso la caratteristica ottenuta non si è discostata da quelle ottenute per i tre precedenti campioni. Si riportano per completezza le caratterizzazioni ottenute per memristor aventi area attiva $100 \mu m \times 100 \mu m$ e $50 \mu m \times 50 \mu m$, rispettivamente nelle figure 3.18 e 3.19.

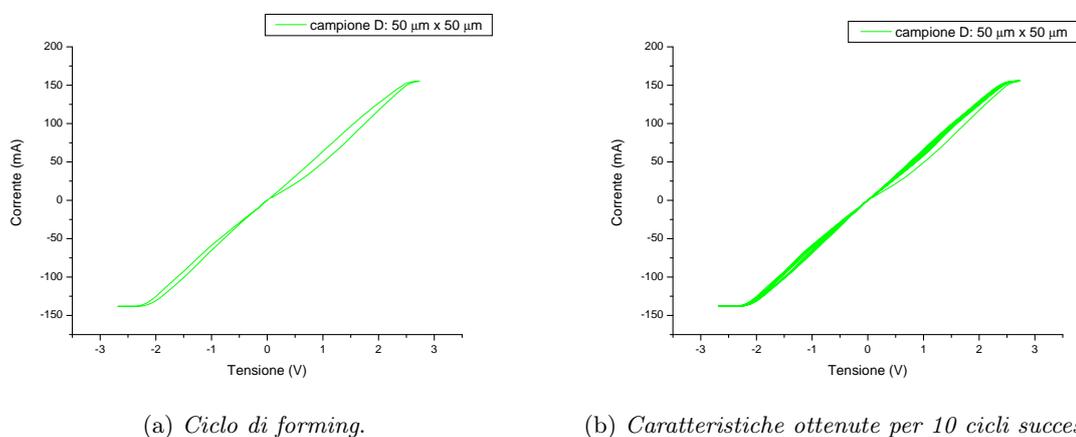
Gli ultimi quattro campioni riportati presentano nella stragrande maggioranza dei casi un comportamento quasi lineare, che si discosta radicalmente da quello di un memristor. Dai grafici riportati si vede come la corrente raggiunge solitamente il valore $150 mA$ per tensioni di circa $2,5 V$; questa corrente rappresenta il valore massimo che può fornire il sistema MDAS 2.0.



(a) *Ciclo di forming.*

(b) *Successione di 10 cicli consecutivi.*

Figura 3.18: Campione D, struttura Glass/Ti/Pt/ZnO/Pt/Ti/Au, memristor di dimensione $100 \mu m \times 100 \mu m$.



(a) *Ciclo di forming.*

(b) *Caratteristiche ottenute per 10 cicli successivi.*

Figura 3.19: Campione D, struttura Glass/Ti/Pt/ZnO/Pt/Ti/Au, memristor di dimensione $50 \mu m \times 50 \mu m$.

Da una prima indagine condotta sul campione B al microscopio ottico (si veda la figura 3.20) si noti come la superficie del campione sia ricoperta da puntini. Analoga situazione si è avuta per gli altri tre campioni aventi struttura Pt/ZnO/Pt.

Per vedere con più precisione la dimensione e la forma di tali *spot* si è passati ad un'analisi più accurata; infatti il campione B è stato sottoposto ad un'indagine morfologica attraverso un *Atomic Force Microscope* (AFM), presso il *Laboratory of Advanced Materials Physics* (LAMP) del Dipartimento di Fisica dell'Università degli Studi di Palermo.

Nella figura 3.21a è mostrata la scansione in due dimensioni del platino costituente l'elettrodo inferiore in un'area di $1 \mu m \times 1 \mu m$, mentre nella figura 3.21b è rappresentata la stessa immagine in tre dimensioni. La rugosità del platino è stata di circa 3 nm, in linea con la rugosità di molti film depositati attraverso cannone elettronico.

Nella figure 3.22a e 3.22b sono presentate rispettivamente le foto 2D e 3D dell'ossido di zinco depositato sopra l'elettrodo di platino. Si noti come in questo caso la granularità risulti essere maggiore (grani più grandi).

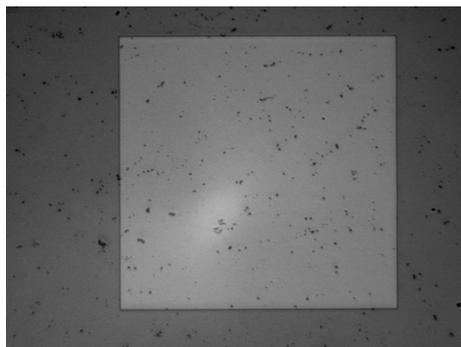
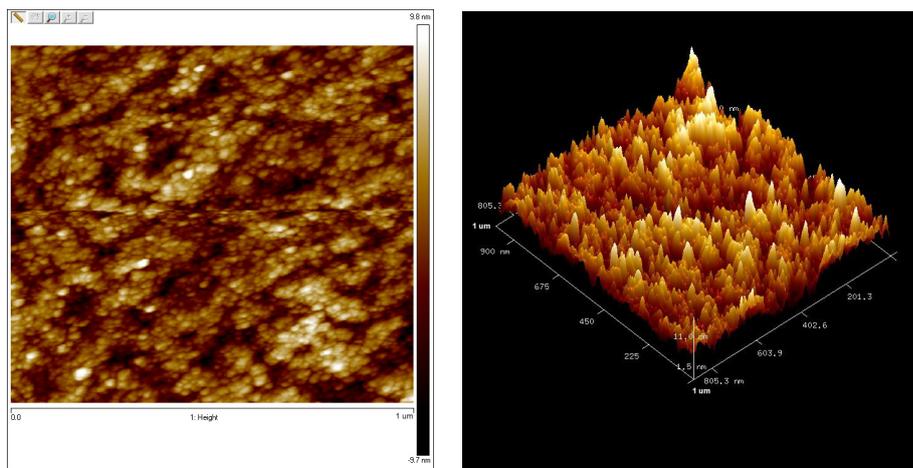


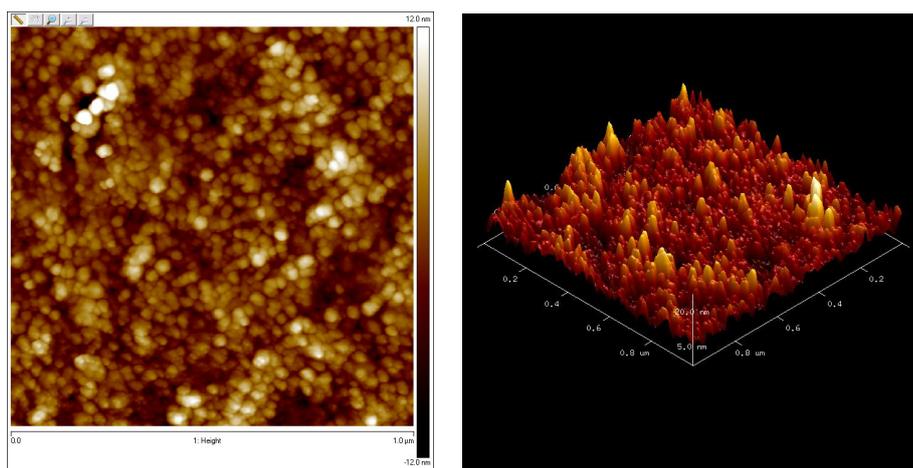
Figura 3.20: Campione B, struttura Glass/Ti/Pt/ZnO/Pt/Ti/Au, pad da $500 \mu m \times 500 \mu m$.



(a) Visualizzazione 2D.

(b) Visualizzazione 3D, rugosità di circa 3 nm, valore rms (root mean square).

Figura 3.21: Analisi con AFM sul contatto inferiore di platino del campione B, superficie analizzata $1 \mu m \times 1 \mu m$.



(a) Visualizzazione 2D.

(b) Visualizzazione 3D, granulosità minore di 10 nm.

Figura 3.22: Analisi con AFM dell'ossido di zinco su un superficie analizzata di $1 \mu m \times 1 \mu m$ sul campione B.

Un'analisi più approfondita sui punti presenti sulla superficie del bottom contact ha evidenziato la presenza di scaglie di materiale (probabilmente platino) aventi un'altezza di oltre 200 nm (si veda la figura 3.23). Questi pezzetti di materiale sono dovuti probabilmente a scaglie di platino non evaporato che sono arrivate sul substrato durante il processo di deposizione con cannone elettronico.

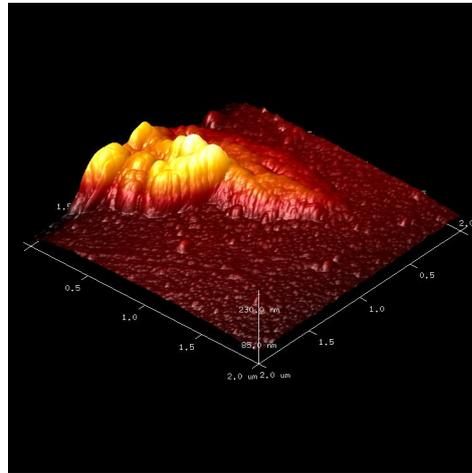


Figura 3.23: Visualizzazione 3D rilevata tramite AFM dei puntini neri presenti al microscopio ottico sul contatto inferiore di platino della figura 3.20 del campione B su una superficie di $2 \mu m \times 2 \mu m$, picchi oltre i 200 nm.

Sono stati inoltre analizzati altri puntini neri presenti sullo strato di ossido di zinco, evidentemente simili ai precedenti, e visibili in quanto il film di ZnO è trasparente nel visibile. Le figure 3.24a e 3.24b mostrano altri pezzettini di platino che sovrastano l'ossido di zinco. Affinché sia possibile la crescita di ZnO è necessario che la superficie su cui avverrà la crescita abbia una certa rugosità; questo spiega la presenza del film nella zona a valle, si veda la figura 3.24b. Sempre nella stessa figura si può vedere come nella zona compresa tra le due scagliette sia cresciuto il film di ZnO; ciò significa che in quella zona il metallo si presentava con una rugosità tale da permettere la crescita dell'ossido. Diversamente, nella zona liscia, quindi con una rugosità media molto più bassa, non è avvenuta la crescita del film di ZnO.

Alla luce di quanto emerso da queste analisi si comprende il motivo per il quale i dispositivi presenti nei campioni A, B, C e D non presentavano effetto memristorico. La presenza di scagliette di metallo di spessore non indifferente tra il bottom contact ed il top contact, e non ricoperte dal film di ossido di zinco, ha determinato il cortocircuito tra i due elettrodi. Per questo motivo le caratteristiche precedentemente presentate erano lineari, ed i memristor offrivano una resistenza costante di circa 15Ω . Infatti basta un solo punto di contatto per cortocircuitare i due elettrodi e dunque rendere ohmico il comportamento del dispositivo.

Infine è stato analizzato un puntino nero più marcato per vedere se aveva le stesse caratteristiche di quelli precedentemente analizzati. L'analisi tramite AFM ha dimostrato la stessa natura di quelli precedenti e la dimensione del puntino nero è giustificata dalla dimensione del metallo presente; nelle figure 3.25a e 3.25b è rappresentato rispettivamente in 2D e in 3D, un puntino nero grande che presenta un'altezza di oltre $1 \mu m$.

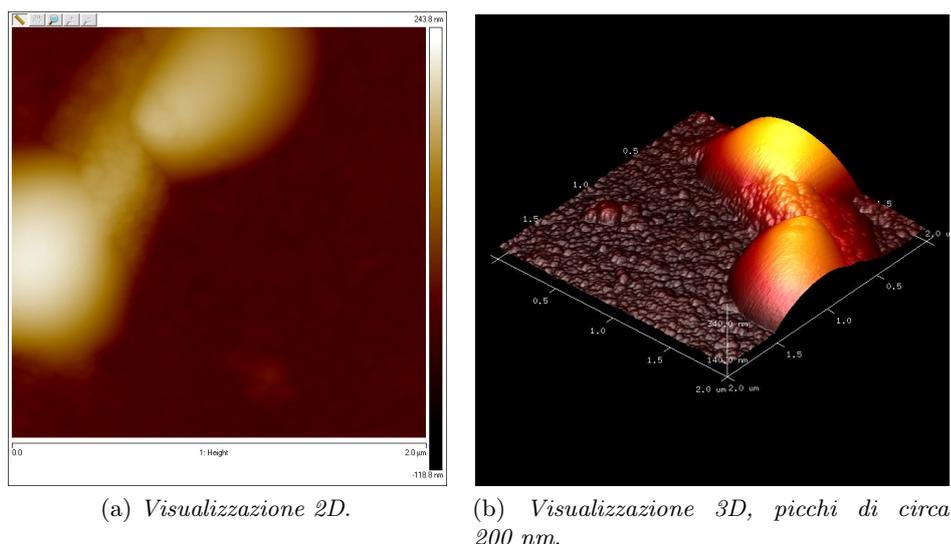


Figura 3.24: Analisi con AFM di un punto presente sull'ossido di zinco in una superficie di $2 \mu m \times 2 \mu m$ del campione B.

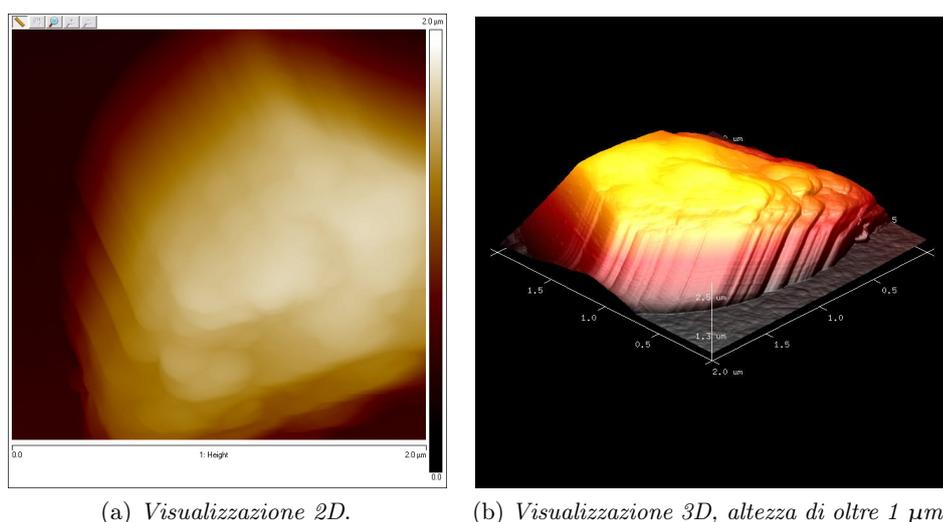
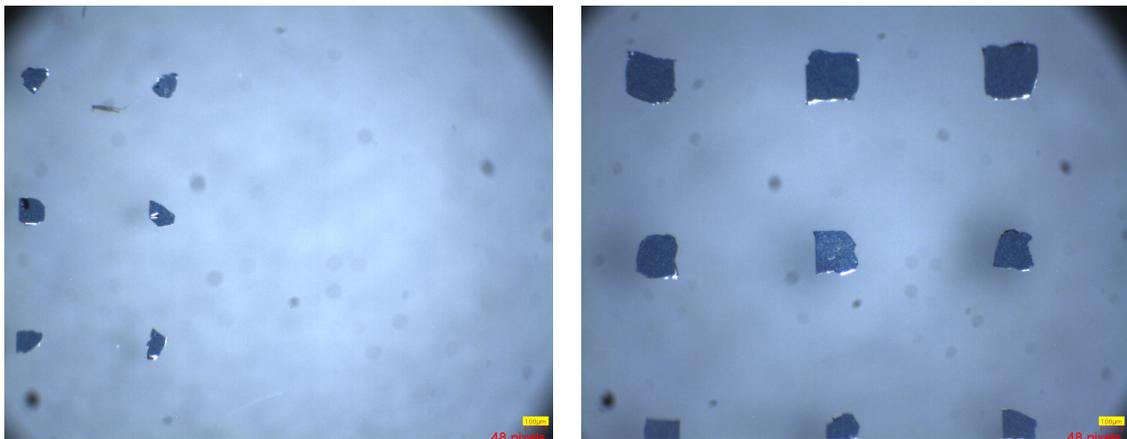


Figura 3.25: Analisi con AFM di un puntino grande presente sulla superficie dell'ossido di zinco del campione B in una superficie di $2 \mu m \times 2 \mu m$. Si noti come l'altezza della "scaglietta" sia di oltre $1 \mu m$.

Per rendere completo lo studio si è ritenuto necessario presentare delle foto al microscopio ottico di un campione con struttura diversa da quella appena analizzata e con comportamento memristivo; per questo motivo si è scelto il campione L, avente struttura FTO/ZnO/Al. Nella figura 3.26a è possibile vedere a sinistra alcune pad da $200 \mu m \times 200 \mu m$, mentre nella zona a destra, dove non ci sono le pad è presente lo strato di FTO, trasparente nel visibile, che costituisce il bottom contact del campione L. Quelli che sembrano dei puntini neri, sono in realtà delle macchie presenti nella lente della fotocamera. Quindi si può dire che lo strato di FTO non presenta i problemi riscontrati nel campione B.

Nella figura 3.26b è invece mostrata una foto, sempre scattata con il microscopio ottico, di una zona del campione L che comprende lo strato di ossido di zinco e delle pad di dimensione $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$ ed inferiori. Anche qui non ci sono dei puntini neri; le macchie più scure sono quelle presenti nella lente della fotocamera, come nel caso precedente, infatti guardando le due foto queste macchie si trovano nella stessa posizione, per cui non appartengono al campione.



(a) A sinistra pad da $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$, a destra è presente lo strato di FTO trasparente nel visibile. (b) Pad di dimensione $300\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$ ed inferiori sul film di ZnO.

Figura 3.26: Fotografie al microscopio ottico del campione L, avente struttura FTO/ZnO/Al. Le macchie più scure sono quelle presenti nella lente della fotocamera. In definitiva non sono presenti gli *spot* riscontrati nel campione B.

In questo campione, così come nel campione G, i due contatti sono separati dal film di ZnO e quindi la struttura metallo / semiconduttore / metallo prevista per il memristor è effettivamente realizzata; per tale motivo i dispositivi presenti nei campioni G ed L hanno presentato l'effetto memristorico atteso.

Capitolo 4

Conclusioni

I memristor fabbricati in questo lavoro si possono dividere in due categorie, la prima avente struttura Glass/FTO/ZnO/Al, mentre la seconda con struttura Glass/Ti/Pt/ZnO/Pt/Ti/Au; il primo tipo di struttura conta due campioni con un film di ossido di zinco di diverso spessore, nel secondo tipo l'ossido di zinco è stato cresciuto a diverse pressioni di ossigeno.

Le caratterizzazioni effettuate per i memristor del primo tipo con spessore minore hanno mostrato prestazioni migliori per i dispositivi con area attiva più piccola, viceversa dei memristor con spessore di ZnO maggiore hanno dato performance migliori quelli con area attiva più grande. In particolare i memristor che hanno ottenuto performance migliori in termini di rapporto $\frac{R_{OFF}}{R_{ON}}$ sono quelli con un film di ossido di zinco più spesso.

Riguardo la seconda classe di memristor realizzati, i memristor non seguono un comportamento memristivo, ma lineare. L'analisi fatta tramite AFM è stata decisiva per identificare la topografia del bottom contact di platino e del film di ossido di zinco e comprendere il comportamento dei dispositivi. In particolare la presenza di platino non completamente fuso e non coperto dall'ossido di zinco, ha causato un cortocircuito tra l'elettrodo inferiore e superiore con conseguente comportamento ohmico del dispositivo.

Si suggerisce pertanto, per successivi memristor da fabbricare, di mantenere la struttura Glass/Ti/Pt/ZnO/Pt/Ti/Au, in quanto riesce a gestire correnti certamente fino a 150 mA senza danneggiarsi ed è inoltre meccanicamente più resistente, e di effettuare le metallizzazioni dei contatti con materiali di elevata purezza e procedere per step progressivi, onde evitare deposizioni di lapilli di materiale non completamente fuso.

Un'altra scelta potrebbe essere quella di "fondere" le due strutture per crearne una del tipo Glass/FTO/ZnO/Pt/Ti/Au combinando le caratteristiche ottenute e migliorando complessivamente le performance dei dispositivi.

Bibliografia

- [1] Leon Chua. «Memristor - The Missing Circuit Element». In: *IEEE Transaction* vol. 18.no. 5 (1971), pp. 507–519.
- [2] Stanley Williams et al. «The missing memristor found». In: *Nature* vol. 453 (2008).
- [3] Lu Zhang et al. «A compact modelling of TiO₂-TiO_{2-x} memristor». In: *Applied Physics Letters* Lett. 102.no. 153503 (2013).
- [4] Seungjae Jung et al. «Resistive Switching Characteristics of Solution-Processed Transparent TiO_x for Nonvolatile Memory Application». In: *Journal of The Electrochemical Society* Vol. 157.H2056 - H2056 (2010).
- [5] Julia Qiu et al. «Effects of metal contact and dopants on the performance of ZnO-based memristive devices». In: *Journal of Applied Physics* vol. 110.no. 014513 (2011).
- [6] Santosh Murali et al. «Resistive switching in zinc-tin-oxide». In: *Solid-State Electronics* (2012).
- [7] T. Driscoll et al. «Phase-transition driven memristive system». In: *Applied Physics Letters* Vol. 95.no. 4, 043503 (2009), pp. -. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3187531>. URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/95/4/10.1063/1.3187531>.
- [8] Horacio Coy et al. «Optoelectronic and all-optical multiple memory states in vanadium dioxide». In: *Journal of Applied Physics* Vol. 108.no. 11, 113115 (2010), pp. -. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3518508>. URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/108/11/10.1063/1.3518508>.
- [9] Joshua Yang et al. «High switching endurance in TaO_x memristive devices». In: *Applied Physics Letters* Lett. 97.no. 232102 (2010).
- [10] Seunghyup Lee et al. «Resistance switching behaviors of Hafnium Oxide films grown by MOCVD for Nonvolatile Memory Applications». In: *Journal of The Electrochemical Society* Vol. 155.H92-H96 (2008).
- [11] Wen-Yuan Chang et al. «Unipolar resistive switching characteristics of ZnO thin films for nonvolatile memory applications». In: *Applied Physics Letters* Vol. 033220.no. 92 (2008).
- [12] Xu Hui et al. «On Development and Expectation of Memristor». In: *International Conference on Intelligent System Design and Engineering Application* (2010).

- [13] Julien Borghetti et al. «A hybrid nanomemristor/transistor logic circuit capable of self-programming». In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* Vol. 106.no. 6 (2009), pp. 1699–1703. DOI: 10.1073/pnas.0806642106. eprint: <http://www.pnas.org/content/106/6/1699.full.pdf+html>. URL: <http://www.pnas.org/content/106/6/1699.abstract>.
- [14] M.-J. Lee et al. «Two Series Oxide Resistors Applicable to High Speed and High Density Nonvolatile Memory». In: *Advanced Materials* Vol. 19.no. 22 (2007), pp. 3919–3923. ISSN: 1521-4095. DOI: 10.1002/adma.200700251. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200700251>.
- [15] Kuyyadi P. Biju et al. «Improved Resistive Switching Properties of Solution Processed TiO₂ Thin Films». In: *Electrochemical and Solid-State Letters* Vol. 13.no. 12 (2010), H443–H446. DOI: 10.1149/1.3494433. eprint: <http://esl.ecsdl.org/content/13/12/H443.full.pdf+html>. URL: <http://esl.ecsdl.org/content/13/12/H443.abstract>.
- [16] Wei Lu et al. «Two-terminal resistive switches (memristors) for memory and logic applications». In: *Design Automation Conference (ASP-DAC), 2011 16th Asia and South Pacific*. 2011, pp. 217–223. DOI: 10.1109/ASPAC.2011.5722187.
- [17] J. Jousha Yang et al. «Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices». In: *Nature Nanotechnology* Vol. 3 (2008), pp. 429–433.
- [18] Jian Zhang et al. «Bipolar resistive switching characteristics of low temperature grown ZnO thin films by plasma-enhanced atomic layer deposition». In: *Applied Physics Letters* Vol. 102.no. 1 (2013). DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4774400>. URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/102/1/10.1063/1.4774400>.
- [19] I-Chuan Yao et al. «Fabrication and resistive switching characteristics of high compact Ga-doped ZnO nanorod thin film devices». In: *Nanotechnology* Vol. 23.no. 14 (2012), p. 145201. URL: <http://stacks.iop.org/0957-4484/23/i=14/a=145201>.
- [20] Y. Seo et al. «A CMOS-Process-Compatible ZnO-Based Charge Trap Flash Memory». In: *IEEE Electronics Devices Letters* Vol. 2.no. 34 (2013), pp. 238–240.
- [21] R. Macaluso et al. «Resistive switching behavior in ZnO and VO₂ memristors grown by pulsed laser deposition». In: *Electronics Letters* (in press) (2014).
- [22] K. Michelakis, T. Prodromakis e C. Toumazou. «Cost-effective fabrication of nanoscale electrode memristor with reproducible electrical response». In: *Micro e Nano Letters* Vol. 5.no. 2 (2010), pp. 91–94.
- [23] Q. Xia et al. «Fabrication of nanoscale Memristor arrays with one nanoimprint lithography step». In: *Nano Letters* Vol. 3.no. 6 (2006), pp. 354–354.
- [24] Jessica Dennis. «The Memristor - Introduction to NanoElectronics». In: *Rowan University* (2009).
- [25] A.S. Oblea et al. «Silver chalcogenide based memristor devices». In: (2010), pp. 1–3. ISSN: 1098-7576. DOI: 10.1109/IJCNN.2010.5596775.

- [26] Woon Ik Park et al. «Self-Assembly-Induced Formation of High-Density Silicon Oxide Memristor Nanostructures on Graphene and Metal Electrodes». In: *Nano Letters* Vol. 12.no. 3 (2012), pp. 1235–1240. DOI: [10.1021/nl203597d](https://doi.org/10.1021/nl203597d). eprint: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/nl203597d>. URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl203597d>.
- [27] E. Gale et al. «The effect of changing electrode metal on solution-processed flexible titanium dioxide memristors». In: *ArXiv e-prints* (2011). arXiv: 1106.6293 [cond-mat.mtrl-sci].
- [28] N. Duraisamy et al. «Fabrication of TiO₂ thin film memristor device using electrohydrodynamic inkjet printing». In: *Thin Solid Films* Vol. 520.no. 15 (2012), pp. 5070 – 5074. ISSN: 0040-6090. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2012.03.003>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609012002441>.
- [29] R.E. Pino et al. «Compact method for modeling and simulation of memristor devices: Ion conductor chalcogenide-based memristor devices». In: (2010), pp. 1–4. DOI: [10.1109/NANOARCH.2010.5510936](https://doi.org/10.1109/NANOARCH.2010.5510936).
- [30] M. Mosca et al. «Optical, structural, and morphological characterisation of epitaxial ZnO films grown by pulsed-laser deposition». In: *Thin Solid Films* Vol. 539 (2013), pp. 55 –59. ISSN: 0040-6090. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2013.04.146>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609013008122>.
- [31] Vincenzo Costanza. «Realizzazione e Progettazione di memristor». In: *Tesi di Laurea Triennale* Corso di Laurea in Ingegneria Elettronica. Università degli Studi di Palermo (2012–13).
- [32] Antonino Pagano. «Fabbricazione e caratterizzazione di fotorivelatori UV solar-blind in ZnO». In: *Tesi di Laurea Triennale* Corso di Laurea in Ingegneria Elettronica. Università degli Studi di Palermo (2012–13).
- [33] *Measuring Metal-Semiconductor Junction Contact Resistance Using the Transmission Line Method (TLM)*. 2009. URL: http://www.cleanroom.byu.edu/contact_resistance.phtml?list-see-all=true.
- [34] Alessandro D'Angelo. «Realizzazione di un sistema di caratterizzazione per memristor». In: *Tesi di Laurea Triennale* Corso di Laurea in Ingegneria Elettronica. Università degli Studi di Palermo (2012–13).

Ringraziamenti

I primi ringraziamenti non possono non andare che all'Ing. Roberto Macaluso, mio relatore fin dal primo istante, e al Prof. Giuseppe Lullo, secondo relatore sopraggiunto per gli sviluppi che si sono avuti nello svolgimento del mio lavoro di tesi.

Ringrazio l'Ing. Mauro Mosca, l'unica persona che inizialmente conoscevo all'interno del *Laboratorio di Film Sottili*, che mi ha dato un proficuo e continuo supporto scientifico durante tutto lo svolgimento del lavoro, e il Prof. Claudio Calì, responsabile del suddetto laboratorio.

Desidero ringraziare i colleghi del laboratorio, nelle persone di Fulvio, Antonino, Maurizio e Salvo, in modo particolare Fulvio Caruso, per la costante disponibilità che mi ha offerto per chiarimenti di ordine tecnico e scientifico, o per semplici curiosità legate al mondo del laboratorio. Un altro collega che tengo a ringraziare è Biagio, che mi ha messo in contatto con l'Ing. Mosca affinché imboccassi la strada per svolgere questo lavoro di tesi sperimentale.

Un doveroso ringraziamento va all'Ing. Ugo Lo Cicero, ingegnere tecnologo presso l'*Istituto Nazionale di AstroFisica*, e al Dott. Gianpiero Buscarino, ricercatore del *Dipartimento di Fisica* dell'Università degli Studi di Palermo presso il LAMP, *Laboratory of Advanced Materials Physics*, il primo per aver realizzato le metallizzazioni dei dispositivi fabbricati, il secondo per aver effettuato delle analisi topografiche con microscopio a forza atomica su un campione realizzato.

Infine voglio ringraziare tutti i professori che ho incontrato durante i miei studi in Ingegneria Elettronica e che mi hanno permesso di diventare ciò che sono; allo stesso modo ringrazio tutti i colleghi con cui ho studiato e condiviso gioie, ma soprattutto dolori.

Finiti i ringraziamenti *formali*, adesso è la volta dei ringraziamenti più *sentiti*. Primi su tutto ci sono i miei più stretti familiari. Voglio ringraziarli per ogni tipo di supporto esistente che mi è stato dato e mai negato.

Ringrazio la mia ragazza, Giovanna, e tutta la sua famiglia per la costante fiducia ed incoraggiamento che mi hanno offerto durante il mio percorso di studi.

Calorosi ringraziamenti vanno ai miei coinquilini, che mi hanno *sopportato*, magari fin troppo, soprattutto negli ultimi mesi; in particolare ringrazio Gian Marco con cui ho avuto il legame più longevo di tutti, ma non dimentico nessuno degli altri.

Per concludere voglio ringraziare tutte le persone che hanno assistito alla mia proclamazione a *Dottore in Ingegneria Elettronica* e che hanno festeggiato con me questo importante passo della mia vita.