

STEFAN NIEHÖRSTER

MEMRISTIVE  
TUNNELBARRIEREN  
UND IHRE  
INTEGRATION IN  
NEUROMORPHE  
SYSTEME

UNIVERSITÄT BIELEFELD



*Memristive Tunnelbarrieren und ihre Integration in neuromorphe Systeme*





# *Memristive Tunnelbarrieren und ihre Integration in neuromorphe Systeme*

*Dissertation von Stefan Niehörster*

Copyright © 2016 Stefan Niehörster

UNIVERSITÄT BIELEFELD  
FAKULTÄT FÜR PHYSIK

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und dabei ausschließlich die angegebenen Hilfsmittel verwendet zu haben.

Gutachter:  
PD Dr. Andy Thomas  
Prof. Dr.-Ing. Ulrich Rückert

*Mai 2016*



# *Inhaltsverzeichnis*

*Einleitung*      11

*Tantaloxid basierte Memristoren*      17

*Integration in neuromorphe  
Schaltungen*      41

*Hybride neuronale Netzwerke*      57

*Zusammenfassung*      63

*Literatur*      65

*Publikationsliste*      71



# *Danksagung*

Zu Beginn sollen die Menschen genannt werden, die zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich PD Dr. Andy Thomas für die Ermöglichung dieser Arbeit danken, bei der er mich so exzellent betreut hat.

Prof. Dr. Günter Reiss und Prof. Dr. Andreas Hütten danke ich für die Möglichkeit ihre Laboratorien nutzen zu können.

Prof. Dr. Elisabetta Chicca, Prof. Dr. Christian Kaltschmidt und Prof. Dr. Barbara Kaltschmidt und ihren Gruppen danke ich für die erhellenden Diskussionen und Anmerkungen zu den interdisziplinären Themen dieser Arbeit. Hier sollen noch besonders Harshawardhan Ramachandran und Mathias Schürmann erwähnt werden.

Dr. Karsten Rott und Markus Schäfers gilt mein besonderer Dank für die Unterweisungen in diversen Maschinen und die ständige Hilfsbereitschaft bei jeder Art von technischen Fragen.

Ich danke allen Kollegen von D2 für die gute und angenehme Zusammenarbeit. Besonderer Dank gilt hier meiner D2-Peergroup Dr. Savio Fabretti, Norman Shepheard, Lauritz Schnatmann, Bernhard Kaltschmidt, Olga Simon und Joachim Sterz sowie Dr. Patryk Krzysieczko für die wissenschaftlichen Diskussionen als auch die sozialen Aktivitäten außerhalb des Labors. Hervorheben möchte ich außerdem meine Bürokollegen Manuel Glas und Daniel Meier sowie Alessia Niesen und Aggi Windmann, durch die meine Arbeit enorm an Freude gewann.

Persönlich danke ich meinen Eltern, meinem Bruder Thomas und Ines für die besondere Unterstützung während der letzten Jahre.



# Einleitung

Diese Einleitung soll dem Leser einen Überblick zu dieser Dissertation vermitteln. Dazu wird zuerst der Kern dieser Arbeit - der Memristor - erläutert und die möglichen Anwendungen, die wir verfolgen werden aufgezeigt. Anschließend werden die einzelnen Kapitel mit ihren wichtigsten Ergebnissen zusammengefasst vorgestellt.

## Der Memristor

Der Memristor wurde 1971 von Chua als noch fehlendes, fundamentales elektrisches Element postuliert.<sup>1</sup> Nach seiner Argumentation bleibt bei den bisherigen Elementen wie Widerstand  $R$ , Induktion  $L$  und Kapazität  $C$  eine Lücke, die durch die Memristivität  $M$  geschlossen wird. In Abbildung 1 werden die Verbindungen zwischen den vier fundamentalen elektrischen Größen Spannung  $U(t)$ , Strom  $I(t)$ , magnetischem Fluss  $\phi$  und Ladung  $q$  dargestellt. Sie hängen entweder über zeitliche Integrale (rote, diagonale Pfeile) oder über die oben genannten passiven elektrischen Bauelemente zusammen (blaue Pfeile). Durch  $M$  ist nun auch die direkte Verbindung von  $\phi$  und  $q$  gegeben. Das Wort Memristor besteht aus einer Kombination der Worte Memory und Resistor, da es sich anschaulich um einen Widerstand mit Gedächtnis handelt. Diese Eigenschaft wird deutlich, wenn man die folgenden Zusammenhänge betrachtet. Die über dem Memristor anliegende Spannung ist gegeben durch  $U = R(q) \cdot I(t)$ , wobei die Ladung nach Abbildung 1 durch  $q = \int I(t) \cdot dt$  gegeben ist. Die Ladung, von welcher der Widerstand abhängt, wird durch den Strom bestimmt, der zuvor durch den Memristor geflossen ist. Dadurch kann der Widerstand des Memristors je nach Stromrichtung erhöht oder verkleinert werden. Man kann einen Memristor als Potentiometer begreifen, der sich, abhängig von dem geflossenen Strom, selbst regelt. In Abbildung 2 ist eine gemessene Strom-Spannungs-Kennlinie eines unserer Memristors auf Tantaloxidbasis.

<sup>1</sup> L Chua. IEEE Transact. Circ.Theory 5 (1971) 507

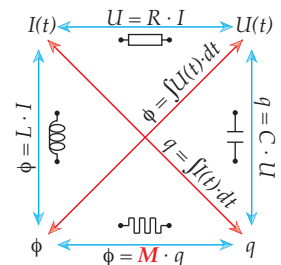


Abbildung 1: Zusammenhänge von fundamentalen elektrischen Größen und passiven Bauelementen.

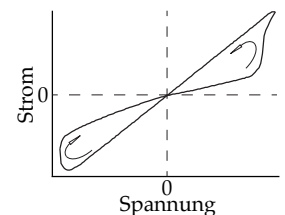


Abbildung 2: Eine gemessene I-U-Hysterese eines Memristors auf Tantaloxidbasis.

ren zu sehen. Die Messung beginnt am Nullpunkt in positiver Spannungsrichtung und endet dort auch wieder. Im Gegensatz zum linearen Verlauf eines (konstanten) Ohm'schen Widerstandes, öffnet sich bei einem Memristor die Hysterese durch die Widerstandsänderung. 1976 erweiterte Chua seine Theorie eines *reinen* Memristors zu einer Klasse von  $n$  memristiven Systemen mit  $n$  Variablen, welche den Zustand des Memristors beschreiben.<sup>2</sup> Nach dieser Veröffentlichung verschwand der Memristor aus dem Blickfeld der Forschung, bis Strukov et al. 2008 einen Memristor auf Titandioxid-Basis präsentierten.<sup>3</sup> Seitdem ist die Anzahl an Veröffentlichungen zu dem Thema rasant angestiegen. Wobei verschiedene Effekte genutzt werden, um einen Memristor zu generieren. Als Beispiele dienen hier die von uns genutzte Ionendrift der Sauerstofffehlstellen<sup>4,5</sup> in einer dünnen Barriere, ein spannungs-/ wärme-induzierter Phasenübergang<sup>6,7</sup> oder elektrostatische Effekte<sup>8</sup> wie eine Schottkybarriere.<sup>9,10</sup>

## Anwendungen

Diese selbstständige Widerstandsänderung macht memristive Bauteile für verschiedene Anwendungen in der Informationstechnologie interessant.<sup>11</sup> Die offensichtlichste Anwendung ist die Nutzung als nicht-flüchtiger Datenspeicher in Form von ReRAM.<sup>12</sup> Hierfür muss der Memristor zwei stabile Widerstandsniveaus einnehmen können, um die beiden digitalen Zustände '1' und '0' wieder zu geben. In Abbildung 3 werden diese beiden stabilen Zustände gezeigt. Der Widerstand ändert sich ab einer Spannung

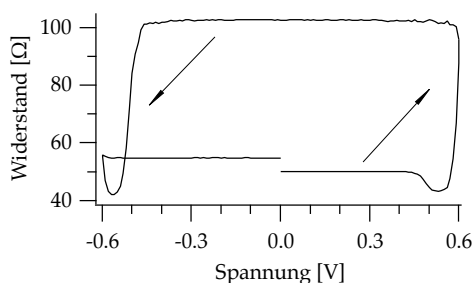


Abbildung 3: Memristor mit zwei Widerstandsniveaus als möglicher digitaler Datenspeicher.

von ca. 450 mV. Mit Leseimpulsen von  $< 100$  mV kann der Speicher ohne Auswirkungen ausgelesen werden, während Schreibimpulse von  $\pm 600$  mV einen Wechsel zwischen den beiden Niveaus bewirken.

<sup>2</sup> L Chua und Sung M K. Proc. IEEE **64** (1976) 209

<sup>3</sup> D B Strukov et al. Nature **453** (2008) 80

<sup>4</sup> J Blanc und D L Staebler. Phys. Rev. B **4** (1971) 3548

<sup>5</sup> M D Pickett et al. J. Appl. Phys. **106** (2009) 074508

<sup>6</sup> D Lencer et al. Adv. Mater. **23** (2011) 2030

<sup>7</sup> S Raoux et al. Microelect. Engin. **85** (2008) 2330

<sup>8</sup> R Fors et al. Phys. Rev. B **71** (2005) 45305

<sup>9</sup> A Sawa et al. Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 232112

<sup>10</sup> T Fujii et al. Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 12107

<sup>11</sup> P Mazumder et al. Proc. IEEE **100** (2012) 1911

<sup>12</sup> Resistive-Random-Access-Memory



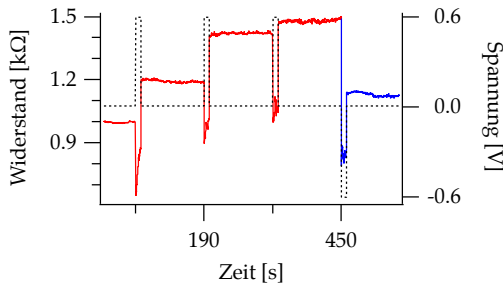


Abbildung 4: verschiedene Widerstandsniveaus je nach Vorzeichen des vorangehenden Signales als mögliches analoges Bauteil einer neuromorphen Schaltung.

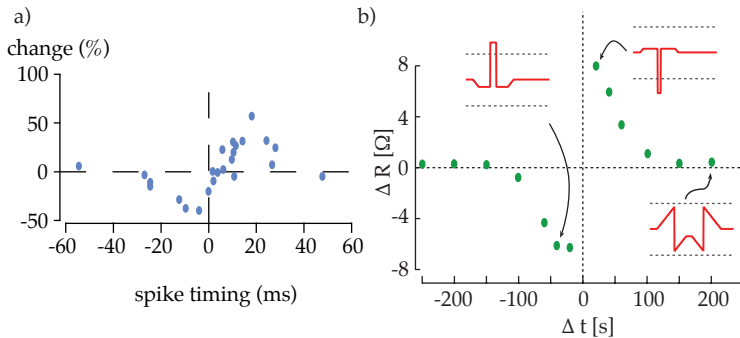


Abbildung 5: STDP in einem System mit biologischen Neuronen a) und in einem System mit memristiven Tunnелеlementen b).<sup>18,19</sup>

In dieser Arbeit widmen wir uns neben der Suche nach geeigneten Materialien und Herstellungsmethoden der Integration von memristiven Elementen in neuromorphe Schaltungen. Da sie, wie Abbildung 4 zeigt, eine Vielzahl von Widerstandsniveaus einnehmen können, diese bis zum nächsten Puls stabil halten und auch selbstständig je nach vorhergegangenen Signalen anpassen, sollen sie helfen die analoge, synaptische Gewichtung von Signalen zu realisieren.<sup>13,14</sup> Tritt in einem biologischen System kurz nach einem eingehenden Reiz ein ausgehendes Signal auf, wird ihnen ein kausaler Zusammenhang unterstellt und die synaptische Verbindung verstärkt. Um diesen Zusammenhang zu bestätigen, muss das gemeinsame Auftreten mehrfach wiederholt und gegebenenfalls aufgefrischt werden. Dieser Vorgang wird durch die STDP<sup>15</sup> hervorgerufen, welche auch mit memristiven Bauelementen bei geeigneter Signalform erreicht werden kann.<sup>16,17</sup> Abbildung 5 zeigt das vergleichbare Verhalten von biologischen Neuronen und memristiven Tunnелеlementen.

Ein einfaches Beispiel dieses Lerneffektes anhand einer Kon-

- <sup>13</sup> G S Snider. *Nanotech.* **18** (2007) 365202
- <sup>14</sup> S H Jo et al. *Nano Lett.* **10** (2010) 1297
- <sup>15</sup> engl. Puls-Zeit abhängige Plastizität
- <sup>16</sup> T Serrano-Gotarredona et al. *Front. Neurosci.* **7** (2013)
- <sup>17</sup> A Afifi et al. *IEICE Elect. Express* **6** (2009) 148
- <sup>18</sup> S Cassenaer und G Laurent. *Nature* **448** (2007) 709
- <sup>19</sup> P Krzysteczko et al. *Adv. Mater.* **24** (2012) 762

<sup>20</sup> I P Pavlov. *Conditioned Reflexes*. Dover Publications, INC., 2003

<sup>21</sup> M Ziegler et al. *Adv. Func. Mater.* **22** (2012) 2744

<sup>22</sup> Y V Pershin und M Di Ventra. *Neural Netw.* **23** (2010) 881

<sup>23</sup> F Z Wang et al. *J. Appl. Phys.* **111** (2012) 07E317

<sup>24</sup> A Thomas. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** (2013) 093001

<sup>25</sup> A Thomas und C Kaltschmidt. *Physik in unserer Zeit* **45** (2014) 21

ditionierung ist der Pawlow'sche Hund<sup>20</sup> welches auch schon als neuromorphe Schaltung realisiert wurde.<sup>21,22</sup> Sein Verhalten kann anhand von drei Neuronen und zwei synaptischen Verbindungen erklärt werden.<sup>23,24</sup> Der vereinfachte Aufbau einer entsprechenden Schaltung und die Verarbeitung der Signale werden in Abbildung 6 dargestellt. Wenn der Hund Futter sieht, beginnt er Speichel zu produzieren. Das blaue Futtersignal passiert die gute Verbindung der Synapse 1 und erreicht so Neuron 3 als grünes Signal in ausreichender Stärke, sodass dieses den rot dargestellten Speichelfluss auslöst. Hört der Hund dagegen die Glocke, erreicht das gelbe Signal aufgrund der schlechten Verbindung durch Synapse 2 Neuron 3 nur als abgeschwächtes, grünes Signal, sodass kein Speichel produziert wird. In der Lernphase treten dann der Futter- und Glocken-Reiz gleichzeitig auf. Der Speichelfluss wird zwar durch den Futterreiz hervorgerufen, da er jedoch auch direkt mit dem Glockenreiz auftritt wird die Verbindung von Synapse 2 mit jedem Signal aufgewertet, auf welches der Speichelfluss folgt. Die Ursache hierfür liegt in einem positiven Spike-timing. Nach einer ausreichenden Lernphase wurde die Verbindung über die Synapse 2 so verstärkt, dass der Glockenreiz ebenso wie der Futterreiz für sich allein genügt, um den Speichelfluss zu starten.

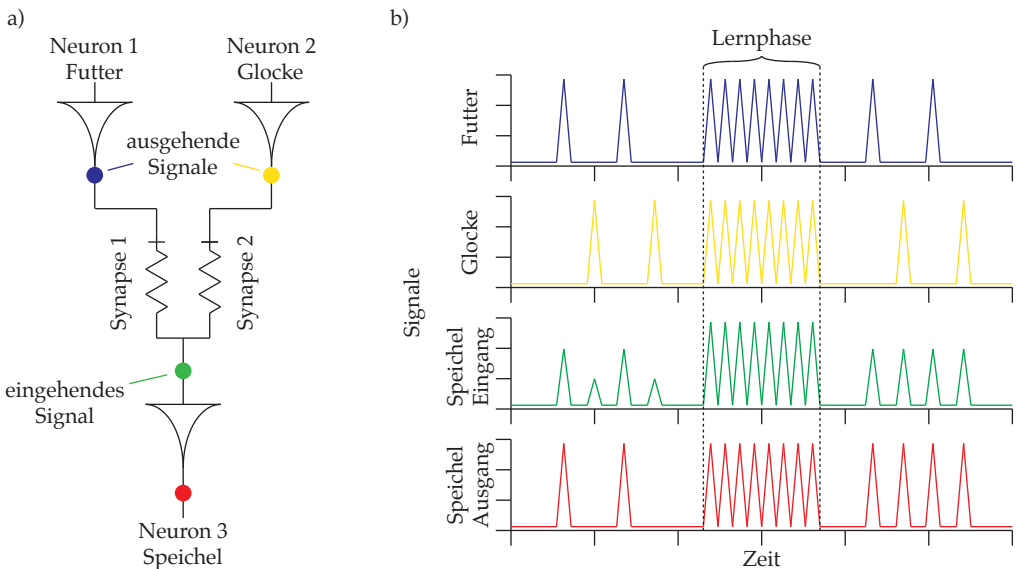


Abbildung 6: a) Schaltbild für den Pawlow'schen Hund b) Verarbeitung der blauen und gelben Ausgangssignale zum grünen Eingangssignal und ihre Auswirkungen als rotes neues Ausgangssignal.<sup>25</sup>

## Zusammenfassung der Kapitel

*Tantaloxid basierte Memristoren* In diesem Kapitel werden Memristoren beschrieben, die aus einer dünnen Tantaloxidbarriere bestehen, welche zwischen einer Tantal- und einer Palladium-Schicht liegt. Die Schichten werden mittels Sputterdeposition aufgetragen. Durch die unterschiedlichen Elektrodenmaterialien wird eine Asymmetrie zwischen den Barrierengrenzflächen erzeugt, wodurch der Memristor bipolar geschaltet werden kann. Es werden zwei Herstellungsmethoden für die Barriere aufgezeigt. Zuerst wurden Memristoren charakterisiert, deren Barrieren mittels Plasmaoxidation eines dünnen Tantalfilms hergestellt wurden. Hier wurde eine mögliche Abhängigkeit des Schaltverhaltens von der Sauerstoffkonzentration in der Barriere untersucht. Die Messungen deuten auf ein Maximum der Schalthöhe von 140 % bei einer Oxidationszeit von 150 – 200 s hin. Bei der zweiten Methode wurde die Barriere durch Reaktivsputtern unter Sauerstoffatmosphäre hergestellt. Bei dieser Methode konnte das resistive Schalten auf bis zu 245 % gesteigert werden. Außerdem ist diese Methode besser für die Anwendung im zweiten Kapitel geeignet, da durch die Plasmaoxidation schon bestehende elektrische Bauteile eines neuromorphen Chips zerstört werden könnten. Bei Elementen mit deutlich kleineren lateralen Ausmaßen<sup>26</sup> auf einem solchen Chip, haben wir sogar einen Effekt von 500 % gemessen. Bei einem Vergleich der in unserer Gruppe untersuchten Materialien, stellt sich Tantaloxid gegenüber Magnesiumoxid und Bariumtitanat als überlegen heraus, was die relevanten Aspekte wie Effekthöhe und Vorraussetzungen bei Anwendungen betrifft.

*Integration in neuromorphe Schaltungen* In diesem Kapitel wird der erfolgreiche Weg beschrieben, unsere Memristoren auf einen in Abbildung 7 gezeigten CMOS-Chip mit bestehenden neuromorphen Schaltungen aufzubringen. Dabei werden der relevante Teil des Chipaufbaus sowie diverse Schritte der Elektronenstrahlithographie, des FIB-FräSENS, sowie andere notwendige Vorkehrungen erläutert. Der Chip wurde von der *AG Neuromorphic Behaving Systems* unter Elisabetta Chicca in Anlehnung an ein Design von Indiveri et al.<sup>27</sup> entworfen. Die untere Elektrode des Memristors wurde direkt auf eine Leiterbahn des Chips gesetzt und somit über diesen kontaktiert. Die auf die Chips aufgetragenen Memristoren erreichen Schaltamplituden von bis zu 500 % und können auch, ähnlich dem Verhalten von Synapsen, meh-

<sup>26</sup> Elementgröße auf:  
Siliziumwafer 100  $\mu\text{m}^2$   
Chip 0.03  $\mu\text{m}^2$

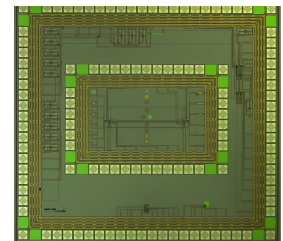


Abbildung 7: CMOS-Chip mit neuromorphen Schaltungen.

<sup>27</sup> G Indiveri et al. *Nanotech* **24** (2013) 384010

<sup>28</sup> C Bartolozzi et al. Conf. Biomed. Circ. Syst. (2006) 130

<sup>29</sup> STDP: engl. für Pulszeit abhängige Plastizität

rere Widerstandplateaus einnehmen. Durch diese Eigenschaft sollen sie die synaptische Gewichtung eines Signals in die Schaltung integrieren.<sup>28</sup> Des Weiteren werden Simulationen unserer Memristoren gezeigt. Zudem werden die Vorteile des analogen Verhaltens unserer Memristoren gegenüber digitalen Bauteilen bei der Erzeugung von Synapsen ähnlichen Verbindungen dargestellt. So kann bei geeigneter Wahl der Signalform eine STDP<sup>29</sup> erreicht werden, die dem Verhalten von biologischen neuronalen Netzen entspricht.

*Hybride neuronale Netzwerke* Im dritten Kapitel geht es nicht um die Nachbildung von neuromorphen Verbindungen, sondern um Vorarbeiten für die Einbindung von biologischen Neuronen in elektrische Schaltkreise. Dafür wurden topologische sowie chemische Modifizierungen von Oberflächen untersucht, um das Anwachsen und Ausbilden von Neuronen zu manipulieren. Während topologische Veränderungen auf die Neuronen kaum Auswirkungen hatten, ließen die Neuronen sich durch chemische Präkursorer beeinflussen. Abbildung 8 zeigt, wie mittels optischer Lithographie Stellen und Pfade vorgegeben wurden, an denen die Neuronen entlang wachsen konnten. Es gelang einzelne Neuronen gezielt aufwachsen zu lassen und die Wachstumsrichtung ihrer Axone zu anderen Neuronen vorzugeben. Außerdem wurde ein Aufbau entworfen, um die Signale der einzelnen Neuronen zu detektieren und durch eine neue Messbox in ein neuromorphes Netz zu integrieren. Erste Tests sind hier positiv verlaufen.

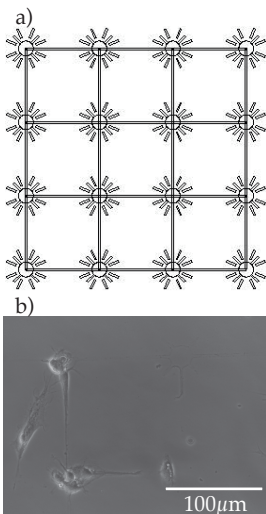


Abbildung 8: a) Muster der zum Wachstum vorgegebenen Stellen und Pfade, b) einzeln aufgewachsene miteinander verbundene Neuronen.

# Tantaloxid basierte Memristoren

Das erste memristive Schalten in unserer Arbeitsgruppe wurde mit Barrieren aus MgO gemessen.<sup>30,31</sup> Es handelte sich um TMR-Elemente<sup>32</sup> deren obere und untere Elektrode aus der ferromagnetischen Verbindung  $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$  bestanden. Diese Elemente konnten sowohl magnetisch als auch strominduziert geschaltet werden. Diese Eigenschaften werden in Abbildung 9 gezeigt, wo jeweils die rechte Hälfte von zwei memristiven Loops zu sehen ist. Der blaue Loop hat einen geringeren absoluten Widerstand, da hier die Magnetisierung der ferromagnetischen Elektroden parallel ist. Bei dem schwarzen Loop ist sie dagegen antiparallel, sodass er einen höheren Widerstand aufweist. Während bei dem magnetischen Schalten lediglich zwischen zwei Zuständen gewechselt wird, also ein binäres System vorliegt, kann der Widerstand beim strominduzierten Schalten kontinuierlich, also analog, verändert werden. Außerdem konnte an ihnen das STDP-Verhalten<sup>33</sup> der memristiven Elemente gezeigt werden.<sup>34,35</sup> Dieses Verhalten haben sie mit biologischen Synapsen gemein.<sup>36</sup> Auf diese Eigenschaft wird im Teil **Analog vs. Binär** ausführlicher eingegangen. An diesen MgO basierten Memristoren wurde gezeigt, dass Memristoren grundsätzlich alle Eigenschaften haben, um synaptische Verbindungen zu simulieren. Mit den MgO-Barrieren wurde jedoch nur eine Schaltamplitude von maximal 8 % erreicht, sodass mit anderen Materialien ein höheres Schaltverhalten erreicht werden soll, ohne dabei auf die anderen Eigenschaften zu verzichten. Hier ist Tantaloxid als Barrierenmaterial ein sehr interessanter Kandidat.

Memristoren aus einem einfachen 3-Schichtsystem, deren Barriere aus Tantaloxid besteht, haben vielversprechende Eigenschaften gezeigt. So wurde zwischen zwei Zuständen öfter als  $10^{10}$  mal stabil geschaltet.<sup>37</sup> Für diese Schaltvorgänge wurden Zeiten in der Größenordnung von 100 ps erreicht,<sup>38</sup> und die benötigte Energie pro Schaltvorgang liegt je nach Richtung zwischen 0.1 und 13 pJ.<sup>39</sup> Außerdem sind sie relativ einfach und günstig

<sup>30</sup> P Krzysteczko et al. J. Magn. Magn. Mater. **321** (2009) 144

<sup>31</sup> P Krzysteczko et al. Appl. Phys. Lett. **95** (2009) 112508

<sup>32</sup> TMR: engl. für Tunnel-Magneto-Widerstand

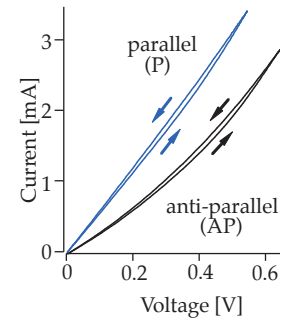


Abbildung 9: Jeweils die rechte Hälfte von zwei memristiven Loops mit anti-/paralleler Ausrichtung der Magnetisierungen der Elektroden.<sup>31</sup>

<sup>33</sup> STDP: engl. für Pulszeit abhängige Plastizität

<sup>34</sup> P Krzysteczko et al. Adv. Mater. **24** (2012) 762

<sup>35</sup> A Thomas. J. Phys. D: Appl. Phys. **46** (2013) 093001

<sup>36</sup> G Bi und M Poo. J. Neurosci. **18** (1998) 10464

<sup>37</sup> J J Yang et al. Appl. Phys. Lett. **97** (2010) 232102

<sup>38</sup> A C Torrezan et al. Nanotech. **22** (2011) 485203

<sup>39</sup> J P Strachan et al. Nanotech. **22** (2011) 505402

herzustellen, was einer späteren technischen Anwendung sehr entgegen kommt.

In unserem Fall findet memristives Schalten durch positiv geladene Sauerstofffehlstellen in der Barriere statt, die sich vor allem an der Grenzfläche zur unedlen Tantalelektrode befinden, was in Abbildung 10a) dargestellt ist. Wird nun ein ausreichend starkes E-Feld<sup>40</sup> mit der Tantalelektrode als Kathode angelegt, werden an der oberen Grenzfläche Fehlstellen generiert, wodurch es zu einer Zone mit erhöhter Fehlstellen- bzw. einer reduzierten Sauerstoffkonzentration kommt, die sich in die Barriere ausdehnt. Die Fehlstellen wirken wie eine Dotierung, sodass die Barriere ab einer gewissen Konzentration in dem entsprechenden Bereich leitend wird. Dadurch nimmt die effektive Barrierendicke ab und der Widerstand wird reduziert, wie Abbildung 10b) zeigt. Wird ein entgegengesetztes E-Feld angelegt, wandern die Fehlstellen wieder dem Feld folgend aus der Barriere heraus zur Tantalelektrode und die Barriere hat wieder ihre ursprüngliche Effektivität.

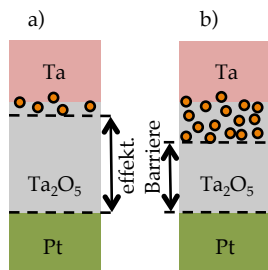


Abbildung 10: Memristives Schichtsystem mit hohem a) und niedrigem b) Widerstand.

<sup>40</sup> E-Feld: elektrisches Feld

<sup>41</sup> O T Sørensen. *Nonstoichiometric Oxides*. Mate. Sci. Series, 1981

<sup>42</sup> J P Strachan et al. *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011) 242114

<sup>43</sup> TMR: Tunnel-Magneto-Widerstand

<sup>44</sup> P Krzysteczko et al. *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 112508

<sup>45</sup> P Krzysteczko et al. *J. Magn. Magn. Mater.* **321** (2009) 144

<sup>46</sup> I-U: Strom-Spannung

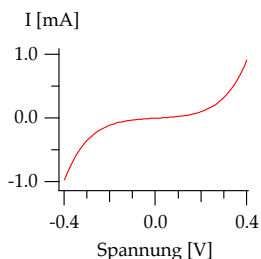


Abbildung 11: Tunnelkennlinie einer Probe mit 4.7 nm-Barriere.

Die Memristoren der oben genannten Gruppen von Yang, Torrezan und Strachan et al., bestehen aus einer Platinbodenelektrode, einer Tantaltopelektrode und einer Tantaloxidbarriere von 7 - 18 nm. Bei derartigen Barrierendicken findet das quantenmechanische Tunneln der Elektronen nahezu nicht mehr statt, da die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell mit der Oxidschichtdicke abnimmt. In diesen Barrieren werden, je nach Spannungsrichtung, leitende Filamente<sup>41</sup> generiert bzw. zurück gebildet, wodurch das Schalten entsteht.<sup>42</sup> In dieser Arbeit wurde mit memristiven Schichtsystemen gearbeitet, deren Tantaloxidbarrieren, je nach Herstellungsmethode, nominell zwischen 2.0 und 4.7 nm liegen. Die in Abbildung 10 dargestellte effektive Barrierendicke liegt zwischen 1.3 und 3.0 nm. Bei diesen Barrierendicken ist ein Tunnelstrom festzustellen. Ein Vorteil der memristiven Tunnelbarrieren ist die Möglichkeit, sie mit ferromagnetischen Elektroden zu versehen und sie so mit dem TMR-Effekt<sup>43</sup> zu kombinieren. Dadurch erhält man eine zusätzliche Möglichkeit, den Widerstand zu beeinflussen.<sup>44,45</sup> Außerdem reichen schon geringere Spannungen aus, um einen Strom und seine Änderung zu messen. In Abbildung 11 ist die I-U-Kennlinie<sup>46</sup> einer Probe mit einer Barriere von nominell 4.7 nm zu sehen. Die kubische Abhängigkeit des Tunnelstroms von der angelegten Spannung ist deutlich zu erkennen, obwohl bei dieser Schichtdicke kein Tunnelstrom mehr messbar sein sollte. Da der Tunneleffekt exponentiell mit der Barrierendicke abnimmt, muss die tatsächliche effektive Barriere dünner sein. Die Ursachen dieser Differenz der Schicht-

dicken sowie mögliche Mechanismen, die bei Tunnelbarrieren das memristive Schalten dominieren, werden später in diesem Kapitel diskutiert.

## Herstellungsmethoden

Es wurden zwei Schichtsysteme mit jeweils vertauschten 10 nm dicken Boden- und Topelektroden hergestellt. Sie sind in Abbildung 12 zu sehen. Durch die unterschiedlichen Elektrodenmaterialien aus unedlem Tantal und edlem Palladium, konnten zwei verschiedene Grenzflächen der Barriere erzeugt werden, um ein memristives Schalten zu erreichen.<sup>47</sup> Je nach Herstellungsmethode der Barriere, Elektrodenmaterial und Position der Elektroden reagieren die Grenzflächen unterschiedlich auf ein angelegtes E-Feld, was bei den Resultaten gezeigt wird. Die Topkontakte der memristiven Elemente bestehen aus einer 5 nm-Tantal- und 60 nm-Goldschicht. Das inerte Gold schützt das Element vor Sauerstoff und erlaubt eine Kontaktierung mittels Gold-Bonddrähten bzw. -nadeln. Das Tantal dient lediglich zur besseren Haftung des Goldes. Eine 5 nm-Tantalschicht liegt wieder als Haftvermittler direkt auf dem SiO<sub>2</sub>-Wafer. Darauf folgen 20 nm Palladium als Zuleitung sowie noch einmal 3 nm Tantal als hilfreiche Kontrastschicht für die Probenherstellung.

Die dünnen Schichten wurden im Magnetron Sputter Verfahren<sup>48</sup> aufgetragen. Der Basisdruck lag bei  $1 - 3 \times 10^{-7}$  mbar. Während dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Verfahren angewendet, um die Tunnelbarriere herzustellen. Die beiden Methoden werden in den folgenden Abschnitten erläutert und anschließend miteinander verglichen. Strukturiert werden die Proben mittels optischer, oder je nach Größenordnung auch mittels Elektronenstrahl Lithographie, kombiniert mit Argonionenätzen und dem lift-off-Verfahren.<sup>49,50</sup>

### Plasma-Oxidation

Die Herstellung der Barriere mittels Oxidation durch Sauerstoffplasma wurde zuerst angewendet, da es in unserer Arbeitsgruppe gute Erfahrungen für Tunnelbarrieren aus Aluminiumoxid gab, die auf diese Weise entstanden sind. Die Arbeitsschritte für die Memristorenstacks<sup>51</sup> werden in Abbildung 13 gezeigt. Zuerst wurde die untere Hälfte des Stacks mit einem zusätzlichen 1.5 - 2 nm (je nach erwünschter Barrierendicke) dünnen Tantalfilm

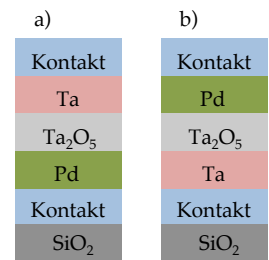


Abbildung 12: Die beiden Schichtsysteme mit vertauschten Elektroden.

<sup>47</sup> R Waser et al. Adv. Mater. **21** (2009) 2632

<sup>48</sup> K Wasa und S Hayakawa. Noyes Publ. **24** (1992)

<sup>49</sup> lift off: engl. abheben, lösen

<sup>50</sup> S Niehörster und A Thomas. *Preparation of Ta-O-based tunnel junctions to obtain artificial synapses based on memristive switching*. New York, NY, 2014

<sup>51</sup> Stack: Stapel, Schichtsystem



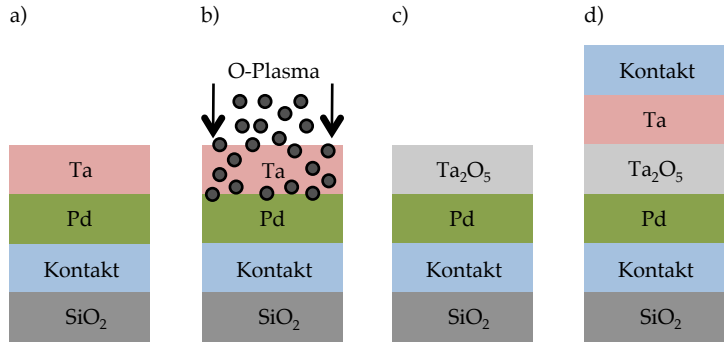


Abbildung 13: a) untere Zuleitung und (Palladium-)Elektrode mit dünnem Tantalfilm, b) Plasmaoxidation zur Barriere in c), d) kompletter Stack einschließlich oberer (Tantal-)Elektrode mit Kontaktpads.

<sup>52</sup> A Thomas et al. J. Vac. Sci. Tech. B **21** (2003) 2120

<sup>53</sup> R-U: Widerstand-Spannung

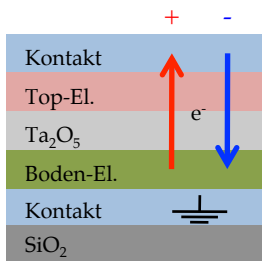


Abbildung 15: Elektronenfluss bei entsprechender angelegter Spannung.

<sup>54</sup> Spannungsverlauf:  
0V -> 0.6V -> -0.6V -> 0V

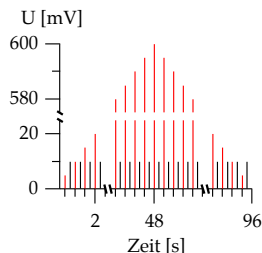


Abbildung 16: rot: angelegte Schreib-Spannung, schwarz: Lese-Puls für Widerstandsmessung.

gesputtert. Anschließend wurde die Probe in einer Oxidationskammer mit Sauerstoffplasma beschossen, wodurch der Tantalfilm durchoxidiert wurde. Die Eindringtiefe des Plasmas wurde über die Beschleunigungsspannung des Plasmas gesteuert, während die Oxidationszeit die spätere Sauerstoffkonzentration in der Barriere bestimmte.<sup>52</sup> Nach der Oxidation wurden dann die Top-Elektrode und die Kontaktpads gesputtert. Der gesamte Sputter- und Oxidationsprozess passierte ohne Vakuumbruch, um eine unkontrollierte Oxidation bzw. Kontamination zu verhindern. Das Plasma wurde mit -10 V bzw. -80 V auf die Probe beschleunigt, woraus eine Barriendicke von 3.6 nm bzw. 4.7 nm entstand.

## Messmethoden

In Abbildung 14 sind in a) eine I-U-Hysterese und in b) die daraus resultierende R-U-Hysterese<sup>53</sup> dargestellt. Die Plasmaoxidation dauerte 200 s und fand unter einer Beschleunigungsspannung von -80 V statt. Dadurch entstand ein Stack wie in Abbildung 12a) mit einer Barriendicke von 4.7 nm. Bei jeder Messung war die untere Elektrode geerdet, sodass die Elektronen bei einer positiven Spannung den Stack gemäß dem roten Pfeil in Abbildung 15 von unten nach oben durchqueren. Die Spannung wurde bei den Messungen stets von 0 V ausgehend zuerst in positiver Richtung schrittweise geändert.<sup>54</sup> Diese positiven Spannungspulse werden durch die roten Pulse in Abbildung 16 dargestellt. Sie dauern jeweils 200 ms an. Diese Pulse werden auch Schreibpulse genannt, da sie ab einer gewissen Spannung den Widerstand des Memristors ändern, ihn also schreiben. Um den absoluten Wider-



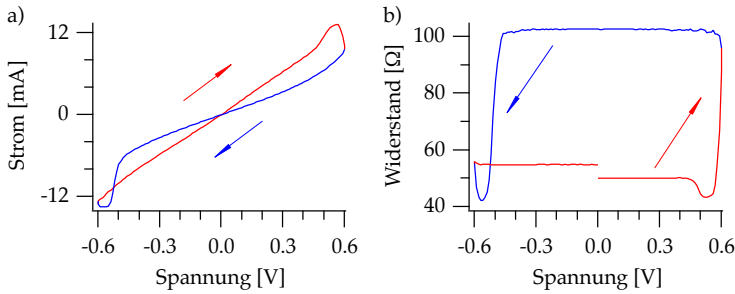


Abbildung 14: Zeitgleich gemessene a) I-U-Hysterese und b) R-U-Hysterese einer Probe mit 200 s Oxidationszeit und 4.7 nm Barriere. a) Strom zu roten Spannungspulsen aus Abbildung 16 und b) absoluter Widerstand, der über den Strom von den schwarzen Spannungspulsen aus Abbildung 16 bestimmt wird.

stand in Abbildung 14b) zu bestimmen wurde, wie in Abbildung 16 gezeigt, nach jedem roten Schreibpuls mit variabler Spannung ein schwarzer Leseimpuls von 10 mV angelegt. Das durch die Leseimpulse generierte E-Feld ist zu schwach, um eine memristive Änderung zu erzeugen.

### Sauerstoffkonzentrationen

Durch das nachträgliche Oxidieren eines Tantalfilms konnte eine eventuelle Abhängigkeit des memristiven Schaltens von der Sauerstoff- und somit auch der Fehlstellenkonzentration in der Barriere untersucht werden. So wurden Proben mit Oxidationszeiten von 50 s bis 400 s getestet. Die Strom-Spannungs-Kurven werden in Abbildung 17 gezeigt.<sup>55</sup> Wie sich das Schaltverhalten der gezeigten Proben mit der Oxidationszeit ändert, sieht man in Abbildung 18. Die Widerstandsänderung liegt meist um 25 %. Bei Oxidationszeiten von 150 s bzw. 200 s steigt sie jedoch auf 90 % bzw. 140 %. Außerdem zeigen die Kurven der 50 s und der 400 s -Probe verglichen mit den anderen ein relativ kleines Signal-Rausch-Verhältnis. Das unterschiedliche Schaltverhalten deutet darauf hin, dass sowohl ein Mangel als auch ein Überschuss an Sauerstoff das resistive Verhalten negativ beeinflussen kann. In Abbildung 19 ist die relative Änderung<sup>56</sup> von  $d \cdot \sqrt{\phi}$ , den Barrierenparametern Dicke (d) und Höhe ( $\phi$ ), von denen die Tunnelwahrscheinlichkeit  $T \propto \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \cdot d\sqrt{2m \cdot (\phi - E)}\right)$  abhängt, dargestellt. Die Werte wurden durch Brinkmanfits ermittelt.<sup>57</sup> Die stärksten Veränderungen werden bei Oxidationszeiten von 150 s bzw. 200 s beobachtet, welche auch das stärkste resistive Schalten aufweisen. Da sich die Barriere während einer Messung verändert, ist ein Brinkmanfit zur Bestimmung der absoluten

<sup>55</sup> Bei allen Messungen verläuft die rote Kurve in positiver und die blaue Kurve in negativer Richtung.

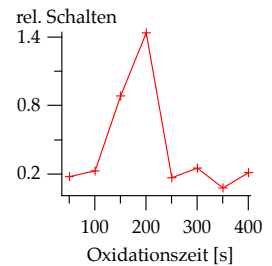


Abbildung 18: Relatives resistives Schalten in Abhängigkeit der Oxidationszeit.

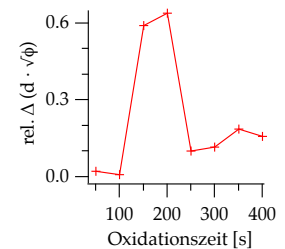


Abbildung 19: rel. Änderungen von Barrierenparametern aus dem Brinkmanfit.

<sup>56</sup> rel. Änderung =  $\frac{I-U-I-U}{I-U}$  (aus Abbildung 17)

<sup>57</sup> W F Brinkman et al. J. Appl. Phys. 41 (1969) 1915

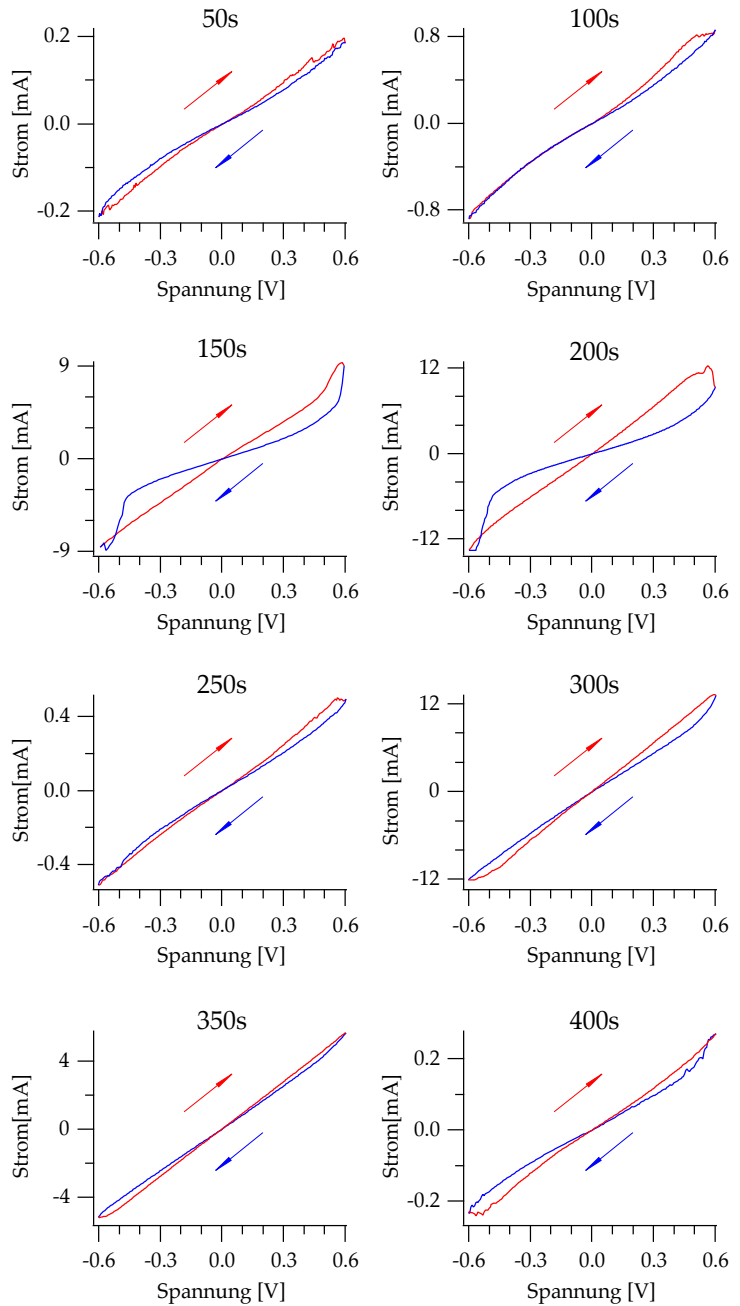


Abbildung 17: Strom-Spannungs-Kurven nach Oxidationszeiten. Die Zeitabhängigkeit des Schaltverhaltens wird in Abbildung 18 dargestellt. Die unterschiedlichen Loopöffnungen zeigen hier schon ein deutliches Maximum bei 200 bzw. 150 s gegenüber den anderen Oxidationszeiten, welche nur leicht variieren.

Schichtdicke aus einer I-U-Kurve nicht geeignet. Daher wurde der Mittelwert von beiden Kurven des vollständigen Loops<sup>58</sup> aus Abbildung 17 mit roter Hin- und blauer Rückrichtung gebildet. Die Resultate sind als rote Kurve in Abbildung 20 zu sehen. Die schwarze Konstante von 4.7 nm zeigt die nominelle Barrierendicke, die mittels XRR<sup>59</sup> an Eichproben bestimmt wurde. Die effektive Barrierendicke variiert zwischen 1.1 und 1.9 nm. Dabei ist kein Trend in Abhängigkeit zur Oxidationszeit zu erkennen. Außerdem kommt es auch auf derselben Probe bei verschiedenen Tunnelelementen zu Unterschieden der maximalen Ströme bei 0.6 V, die bis zu 2 Größenordnungen betragen. Diese Unterschiede und die Differenz zwischen effektiver und nomineller Barrierendicke deuten auf raue Grenzflächen der Barriere hin. Diese Rauigkeit liegt im Bereich der Differenz von nomineller und effektiver Dicke, also bei 2.7 bis 3.6 nm. Rauigkeitsmessungen der oberen Grenzfläche mit einem AFM<sup>60</sup> haben gezeigt, dass das RMS<sup>61</sup> ihrer Rauigkeit um 0.6 nm liegt. Daher muss die untere Grenzfläche deutlich rauer sein. Dies lässt sich durch die Herstellungsart der Barriere erklären. Die beschleunigten Sauerstoffionen des Plasmas dringen in die Probe ein. Die maximale Eindringtiefe wird dabei durch die Beschleunigungsspannung vorgegeben. Zwar haben Eichmessungen ergeben, dass Sauerstoffplasma, das mit -80 V auf die Probe beschleunigt wird, aus einem 2 nm dünnem Tantalfilm eine 4.7 nm-Barriere generieren, jedoch nimmt die Sauerstoffkonzentration anscheinend mit wachsender Eindringtiefe ab. Dadurch entstehen in der Barriere Bereiche an der unteren Grenzfläche, die leitend sind und so die effektive Barrierendicke herab setzen. Da das Tantaloxid eine amorphe Schicht bildet, werden diese leitenden Bereiche mit verringerter Sauerstoffkonzentration im XRR nicht erkannt. Dass die effektive Barrierendicke auch mit steigender Oxidationszeit nicht zunimmt, kann durch einen zunehmenden Sauerstoffionenüberschuss im oberen Teil der Barriere erklärt werden. Die steigende Zahl an Anionen lädt die Barriere negativ auf, sodass die zusätzlichen Sauerstoffionen abgebremst werden und so im oberen Teil der Barriere bleiben.

## Inverse Elektroden

Um zu untersuchen, ob die Schaltrichtung tatsächlich von den verschiedenen Elektrodenmaterialien abhängt, wurden Vergleichsmessungen mit vertauschten Tantal- und Palladiumelektroden durchgeführt. Hierzu wurden für die untere Elektrode 12 nm

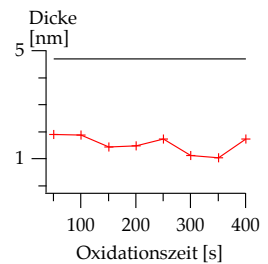


Abbildung 20: rot: Mittelwert der eff. Barrierendicke aus Brinkmanfits, schwarz: durch XRR bestimmte Dicke aus Eichproben.

<sup>58</sup> loop: engl. Kreis, hier geschlossene Messkurve mit gleichem Start- und Endpunkt

<sup>59</sup> XRR: engl. X-Ray reflectometry; Röntgenreflektometrie

<sup>60</sup> AFM: engl. Atomic Force Microscope; Rasterkraft Mikroskop

<sup>61</sup> RMS: engl. Root Mean Square; quadratisches Mittel, hier bei einer Messfläche von  $1 \mu\text{m}^2$

<sup>62</sup> Oxidationszeiten von 150 s bzw. 200 s

Tantal gesputtert, von denen die oberen 2 nm unter den gleichen Bedingungen wie der 1.5 - 2 nm dicke Tantalfilm in Abbildung 13 oxidiert wurden.<sup>62</sup> Anschließend wurde das Palladium direkt auf die Barriere gesputtert. Die Lithographieschritte, die Kontaktzuleitungen, sowie die Elementmaße entsprechen denen der ursprünglichen Proben. Zwei Beispielloops sind in Abbildung 21 zu sehen. Der Mittelwert der jeweiligen Barrierendicke wur-

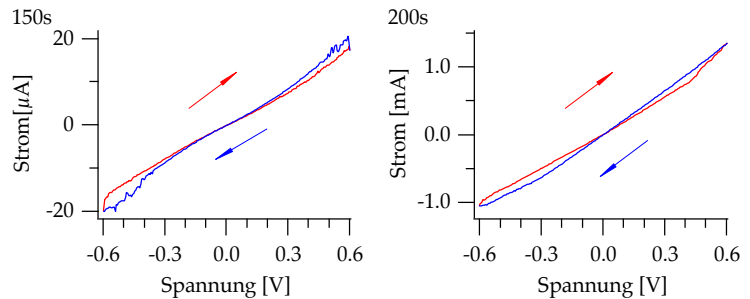


Abbildung 21: I-U-loops mit vertauschten Elektroden mit Oxidationszeiten von 150 s bzw. 200 s.

de wieder durch Brinkmanfits ermittelt. Die Dicken betragen 1.9 nm bzw. 1.7 nm, liegen also im gleichen Bereich wie bei den ursprünglichen Proben. Das memristive Schalten beträgt 33 % bzw. 20 %. Damit liegt es zwar unter dem hohen Schaltverhalten der Vergleichsproben mit den gleichen Oxidationszeiten, aber immer noch im Bereich der Proben mit den längeren bzw. kürzeren Oxidationszeiten. Es fällt jedoch auf, dass sich das Vorzeichen des Schaltens ändert. So nimmt bei diesen Proben der Widerstand bei positiver Spannung ab, während er bei den Proben mit ursprünglicher Elektrodenanordnung bei positiver Spannung zunimmt. Die Lage der aktiven Grenzfläche hängt also von dem Elektrodenmaterial ab und wird nicht von der Oxidation beeinflusst.

### Widerstandsniveaus

Eine weitere wichtige Eigenschaft von den untersuchten Memristoren ist die Fähigkeit mehrere Widerstandsplateaus auszubilden. Im Gegensatz zu herkömmlichen digitalen Speichermedien, die nur ein hohes und ein tiefes Widerstandsniveau kennen, können diese Memristoren ihren Widerstand schrittweise ändern. In Abbildung 22 werden die Widerstandsplateaus eines Memristors dargestellt, dessen untere Elektrode aus Tantal und die obere aus Palladium besteht. Seine Barriere wurde mit einer Oxidationszeit

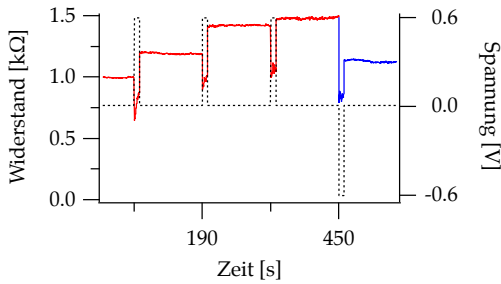


Abbildung 22: rot: Widerstand nach Anlegen von 0.6 V, blau: Widerstand nach Anlegen von -0.6 V, schwarz: Schreib-/Lesepulse.

von 150 s hergestellt. Die schwarz gepunktete Linie stellt die angelegte Spannung dar. Der Widerstand wird bei 10 mV gemessen. Nach 60 s wird alle 130 s für 10 s eine Spannung von 0.6 V (rot) bzw. -0.6 V (blau) angelegt. Bei den positiven Spannungspulsen steigt der Widerstand von 1 kΩ zweimal um 20 % und einmal um 4 % auf 1.49 kΩ. Nach einem negativen Puls sinkt der Widerstand um 25 % auf 1.11 kΩ. Auf mögliche Anwendungen für diese Eigenschaft wird später genauer eingegangen.

### *Reaktiv-Sputtern in Sauerstoffatmosphäre*

Zwar ließen sich mit der Plasma-Oxidation Tunnelemente herstellen, die schon ein deutliches memristives Verhalten zeigen, jedoch bringt sie auch einige Nachteile mit sich. So musste die Probenoberfläche während des Sputter- und Oxidationsprozesses mit dem Probenhalter kontaktiert werden, um ein Aufladen der Probe durch das geladene Sauerstoffplasma zu verhindern. Diese Bedingung stellt kein Problem dar, solange die komplette Oberfläche besputtert und oxidiert wird. Werden die Flächen für die memristiven Elemente jedoch schon vor dem Sputtern definiert, wie es bei dem später beschriebenen neuromorphen Chip der Fall ist, kann diese Bedingung nicht mehr erfüllt werden. Außerdem konnten mit unseren Mitteln nur Barrieren ab einer Dicke von 3.6 nm hergestellt werden, deren untere Grenzflächen eine hohe Rauigkeit aufweisen. Die Rauigkeit bewirkt zwar eine Verringerung der effektiven Barrierendicke, was einem Tunnelstrom zugute kommt, jedoch verschlechtert sie auch die Reproduzierbarkeit.

Diese Nachteile konnten behoben werden, indem die Tantaloxidbarriere unter Sauerstoffatmosphäre reaktiv im RF-Verfahren<sup>63</sup> gesputtert wurde. Bei dieser Methode wird bis zur Fer-

<sup>63</sup> RF: engl. radio frequency: kHz - THz

tigstellung des Stacks lediglich gesputtert, was als Nebeneffekt hat, dass die Probe die komplette Sputterzeit über in der gleichen Vakuumkammer verbleiben kann. Die Stackherstellung wird in Abbildung 23 schrittweise dargestellt. Zuerst werden die untere

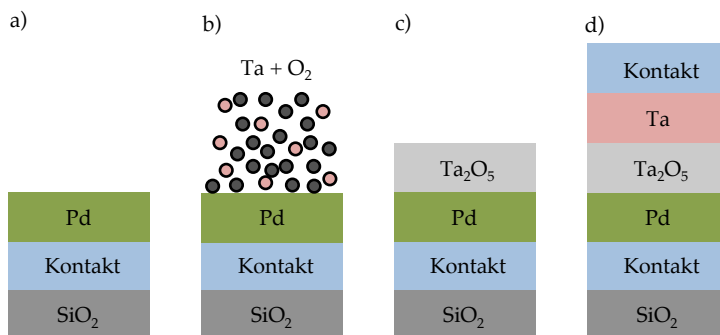


Abbildung 23: a) untere Zuleitung und (Palladium-)Elektrode, b) Sputtern der Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Barriere in O<sub>2</sub>-Ar-Atmosphäre zu c), d) kompletter Stack einschließlich oberer (Tantal-)Elektrode mit Kontaktpads.

Zuleitung und die Elektrode aufgebracht. Anschließend wird die Barriere im RF-Verfahren gesputtert, um ein Oxidieren und Aufladen des Sputtertargets zu verhindern.<sup>64</sup> Das Mengenverhältnis von Argon zu Sauerstoff während des Barrierensputterns in b) beträgt 1 : 3 Volumenanteile. Dann werden die obere Elektrode und die Kontaktierungen aufgebracht. Auch hier wurden zusätzlich Proben mit vertauschten Elektroden hergestellt.

In Abbildung 24 sind zwei Loops und ihre Ableitungen dargestellt, die beide auf der gleichen Probe, aber an verschiedenen Elementen gemessen wurden. Die Messung im Graph 1a) zeigt ein Schalten von 22 %. Bei ihr beschreiben beide Richtungen eine Tunnelkennlinie, was man auch an den Ableitungen mit ihren quadratischen Fits im Graph 1b) erkennen kann. Die Parameter ihrer Barriere ändern sich nur geringfügig. So liegt die Änderungsrate der Barriendicke bei 1.7 % und die der Höhe bei 0.3 %. Bei der Messung 2a) beschreibt lediglich die rote Kurve bis zu einer angelegten Spannung von 0.5 V eine Tunnelkennlinie. Ab diesem Wert steigt der Strom sprunghaft an. Ab einer gewissen Fehlstellenkonzentration beginnen diese sich zu Filamenten anzuordnen, die wie leitende Kanäle für den Strom wirken, was in 2c) im Vergleich zur Tunnelbarriere in 1c) dargestellt wird.<sup>65</sup> Daher zeigt der Stromverlauf der blauen Rückrichtung keinen Tunnelcharakter und verhält sich nahezu linear zur angelegten Spannung. Die leichte umgedrehte Parabel, welche die blaue Ableitung in 2b) beschreibt, entsteht dadurch, dass der, mit zunehmender Spannung

<sup>64</sup> K Wasa und S Hayakawa. Noyes Publ. 24 (1992)

<sup>65</sup> O T Sørensen. *Nonstoichiometric Oxides*. Mate. Sci. Series, 1981

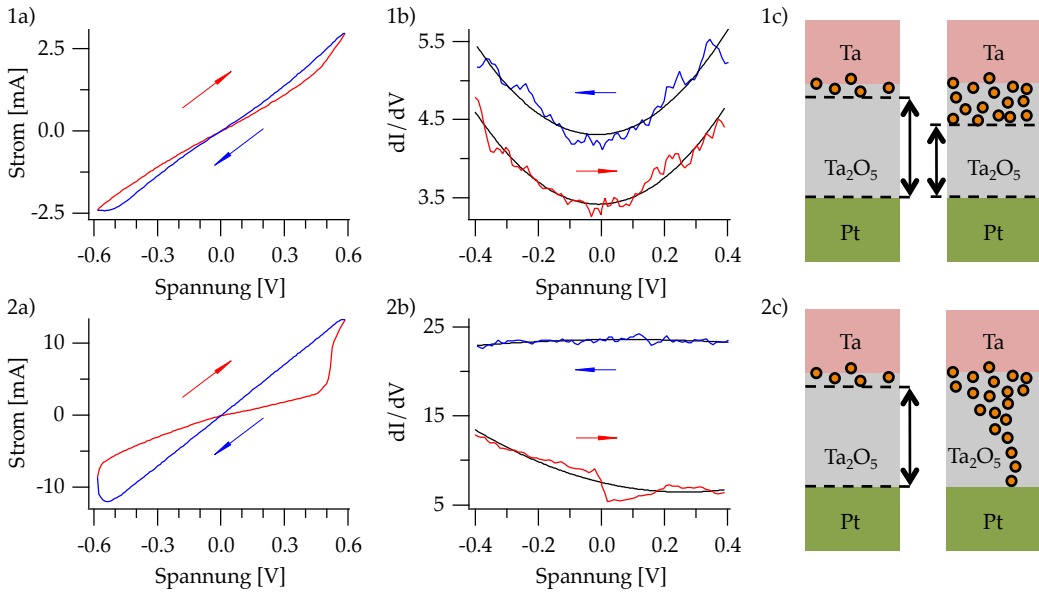


Abbildung 24: I-U-loops in a) mit ihren Ableitungen in b), 1) reine Tunnelbarriere 2) Barriere ändert sich zwischen tunnelndem und nicht tunnelndem Zustand. Der Unterschied der Fehlstellenkonzentration und -anordnung wird in den Teilen 1c) und 2c) schematisch abgebildet.

steigende Strom die Filamente erhitzt und sich so der Widerstand erhöht. Ab einer negativen Spannung von  $-0.55$  V schließen sich die Filamente wieder, sodass sich die Tunnelbarriere regeneriert und der Strom bis auf einen Tunnelstrom abfällt. Durch das Entstehen und Schließen der Filamente generiert dieses Element ein memristives Schalten von bis zu 245%. Da sich dieses Element nicht im gleichen Maße zurück schaltet, hat es, im Gegensatz zu 1), an End- und Startpunkt eine unterschiedliche Steigung, was sich durch den Sprung bei 0 V in der roten Ableitung bemerkbar macht. Da die blaue Kurve aufgrund der Filamente keine Tunnelkennlinie darstellt, ist der Brinkmanfit nicht anwendbar. In Abbildung 25 ist eine Messung eines weiteren Elementes dieser Probe abgebildet. Bei dieser Messung sind in a) zwei aufeinanderfolgende Loops zu sehen, die nahezu identisch sind und in b) wieder ihre dazugehörigen Ableitungen mit quadratischen Fits. Die Barriere dieses Elementes bleibt durch die gesamte Messung eine Tunnelbarriere deren, Dicke sich jeweils von der roten zur blauen Kurve um 33% ändert. Dadurch wird ein memristives Schalten von 51% generiert. Die Ableitungen werden nur im Bereich zwischen  $\pm 0.4$  V gebildet, da die I-U-Kurven aufgrund der memristiven Schalteffekte bei größeren Spannungen von einer Tunnelkennlinie abweichen, was einen Fit beeinflussen würde.

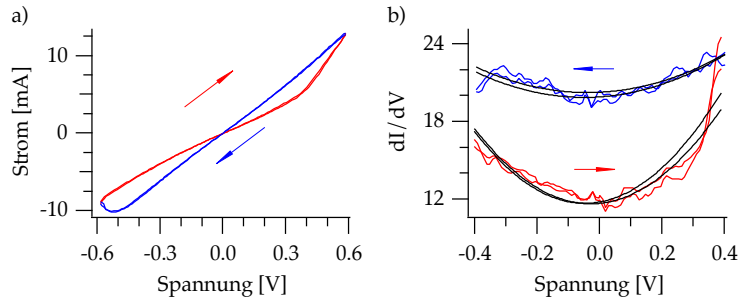


Abbildung 25: Zwei nahezu identische tunnelnde I-U-loops, in a) mit ihren Ableitungen und quadratischen Fits in b).

### Inverse Elektroden

Auch mit dieser Herstellungsmethode wurden Proben hergestellt, bei denen die Elektrodenmaterialien vertauscht wurden, sodass die untere Elektrode aus Tantal und die obere aus Palladium bestand. In Abbildung 26 sind wieder zwei Loops und ihre Ableitungen mit jeweils einem quadratischen Fit dargestellt. Das Element der Messung von 1) beschreibt auch hier eine reine Tunnelbarriere, die im Vergleich zu den nicht vertauschten Elektroden deutlich verrauschter ist. Der memristive Effekt beträgt hier 30% bei einer Änderung der Barrierendicke von 11%. Allerdings kann man die Höhe dieser Ergebnisse nicht mit denen der "normal" angeordneten Proben aus den Abbildungen 24 und 25 vergleichen, da bei den inversen Proben lediglich bis zu 500 mV angelegt wurden. Bei höheren Spannungen kam es bei den inversen Proben zum dielektrischen Durchbruch der Barriere, wodurch die Elemente zerstört wurden.<sup>66</sup> Bei einem Durchbruch kommt es anstelle von lokalen, leitenden Filamenten zu einer massiven Elektronenbewegung, einhergehend mit einem starken Aufheizen der Barriere. Dadurch werden Barrieren- und Elektrodenmaterial verschoben, was die Barriere zerstört. Auch bei dieser Probe gab es schaltende Elemente mit nicht tunnelnden Barrieren, wie die Ergebnisse von 2) in der unteren Hälfte von Abbildung 26 zeigen. Diese Barriere befindet sich von Anfang an im nicht tunnelnden Zustand und behält ihn auch während der Schaltvorgänge in beide Richtungen bei. Der memristive Effekt beträgt hier 166%. Auch hier sieht man wieder anhand des Sprunges am roten Nullpunkt in 2b), dass beide Richtungen bei gleich hoher Spannung unterschiedlich stark schalten und der Widerstand somit am Ende der Messung nicht mit dem vom Start übereinstimmt.

<sup>66</sup> M Schäfers et al. Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 232119



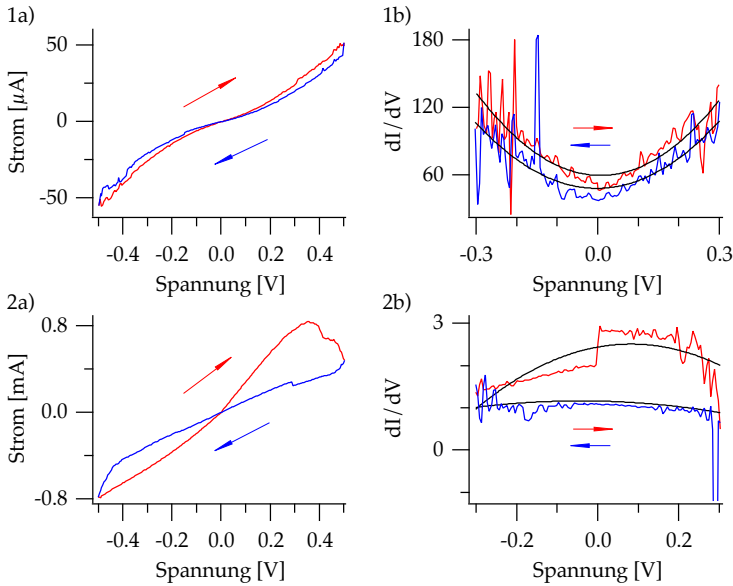


Abbildung 26: I-U-loops mit Ableitungen, 1) reine Tunnelbarriere 2) nicht tunnelnde Barriere.

## Frequenzabhängige Messungen

In diesem Teil werden memristive Tunnелеlemente einem sich zeitlich verändernden, sinusförmigen E-Feld ausgesetzt. Dabei werden Frequenz und Amplitude variiert und entsprechende Änderungen im Schaltverhalten der Memristoren beobachtet. Die Tantaloxidbarrieren der hier untersuchten Tunnелеlemente sind 3 nm dick und wurden durch reaktives RF-Sputtern aufgetragen. Die Reihenfolge der metallischen Schichten entspricht der inversen Elektrodenanordnung in Abbildung 12. Allerdings wurde hier anstelle von Palladium Ruthenium als edle Topelektrode verwendet.<sup>67,68</sup> Die ersten Proben wurden mit Ruthenium hergestellt. Es gab aber Überlegungen, das memristive Verhalten auch an einer kristallinen Barriere zu untersuchen. Dazu stimmt die Gitterkonstante von Palladium ( $3.89\text{Å}$ )<sup>69</sup> mit der von kristallinem Tantaloxid ( $3.78 - 3.80\text{Å}$ )<sup>70</sup> deutlich besser überein, als die von Ruthenium ( $2.69\text{Å}$ )<sup>71</sup>. Daher wurde das Ruthenium durch Palladium ersetzt. Aufgrund der, während der Deposition, benötigten Temperaturen ab  $700\text{°C}$  für kristallines Tantaloxid,<sup>72</sup> wurde von diesen Untersuchungen Abstand genommen, als das Ziel aufkam, die Memristoren auf einen CMOS-Chip aufzutragen. Derartige Temperaturen würden den Chip zerstören.<sup>73</sup> Das Palladium wurde jedoch beibehalten.

Die Daten zu den frequenzabhängigen Messungen stammen aus der Bachelorarbeit von Lauritz Schnatmann, die von Andy Thomas und mir betreut wurde.

<sup>67</sup> Beide Metalle gehören zu den Platinmetallen mit ähnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften

<sup>68</sup> F R Hartley. *Chemistry of the Platinum Group Metals: Recent Developments*. Elsevier, 2013

<sup>69</sup> C E Mortimer und U Müller. *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*. Thieme, 2007 265

<sup>70</sup> R Moser. *Growth of single crystals and polymorphism of Nb 2 O 5 and Ta 2 O 5*. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt, 1965 35

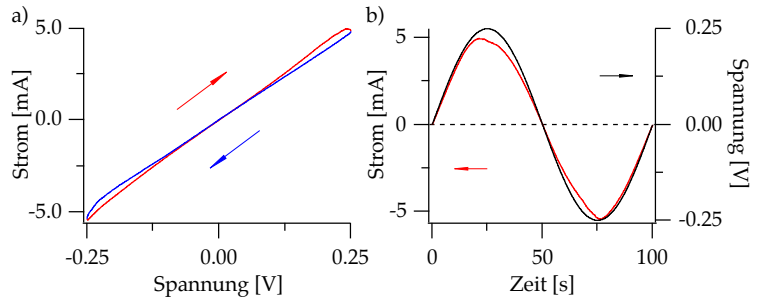


Abbildung 27: a) Loop einer Probe mit Tantal- und Rutheniumelektrode in inverser Anordnung. Die Spannung wurde mit 10 mHz durchgeföhren; b) Spannung (schwarz) mit entsprechendem Strom (rot) einer Periode über der Zeit aufgetragen.

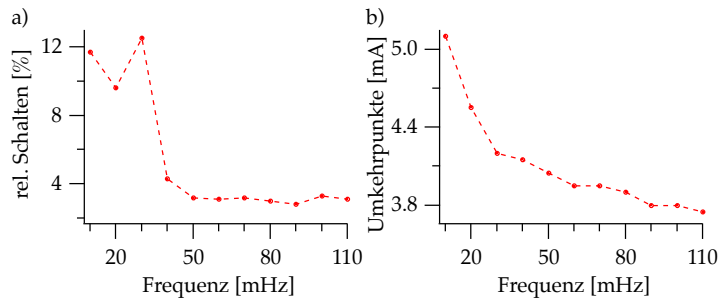


Abbildung 28: exponentieller Zusammenhang von a) relativem Schaltverhalten, b) Stromfluss am Umkehrpunkt und Spannungsfrequenz.

<sup>71</sup> G Rau und R Ströbel. *Die Metalle: Werkstoffkunde mit ihren chemischen und physikalischen Grundlagen*. München: Neuer Merkur GmbH, 1999 25

<sup>72</sup> J M Ngaruiya et al. *Phys. stat. sol. (a)* **198** (2003) 99

<sup>73</sup> J M Schmalhorst. *Magnetische, thermische und dielektrische Stabilität von magnetischen Tunnelementen*. 2001 61

<sup>74</sup> L Chua und Sung M K. *Proc. IEEE* **64** (1976) 209

In Abbildung 27a) ist ein Loop zu sehen, bei dem die Spannung mit einer Frequenz von 10 mHz durchgeföhren wurde. In b) sind in schwarz die angelegte Spannung und in rot der gemessene Strom über der Zeit aufgetragen. Die Spannung erreicht bei dieser Messung einen Maximalbetrag von nur 250 mV, da die Barrieren dieser Probe bei höheren Spannungen zerstört wurden. Ob diese Empfindlichkeit an dem Wechsel von Palladium zu Ruthenium liegt, wurde nicht weiter untersucht. Entsprechend der niedrigeren Spannung fällt auch das Schalten mit 12 % geringer aus. Zuerst wurde die Abhängigkeit des Schaltverhaltens von der Frequenz untersucht. Die Ergebnisse einer Messreihe von Sinusspannungen im Frequenzbereich von 10 mHz bis 110 mHz werden in Abbildung 28 dargestellt. Links in a) wird das relative Schalten und rechts in b) der Stromfluss an den Umkehrpunkten über der Frequenz aufgetragen. Sowohl das relative Schalten als auch der absolute Strom nehmen mit steigender Frequenz ab. Damit folgen die Ergebnisse der Theorie von Chua et al.,<sup>74</sup> wonach höhere angelegte Spannungen die Hysterese auch bei deutlich hö-

heren Frequenzen öffnen würde. Dass Tantaloxid basierte Memristoren auch bei Frequenzen im Gigahertzbereich schalten, haben Torrezan et al. gezeigt.<sup>75</sup> Das Verhältnis von Spannung, Frequenz und Schaltverhalten wird in dem Abschnitt **Schaltmechanismen** weiter behandelt.

## Schaltmechanismen

Wie vorher bereits beschrieben, ist die hauptsächliche Grundlage des memristiven Schaltens bei einem auf Tantaloxid basierenden memristiven Element, die Entstehung und Bewegung von Sauerstofffehlstellen bei einer angelegten elektrischen Spannung.<sup>76,77,78,79</sup> Da die Proben jedoch je nach Herstellungsart und Spannungshöhe unterschiedlich auf die angelegte Spannung reagieren, wird das Schaltverhalten zusätzlich beeinflusst. Hier werden mögliche Faktoren diskutiert.

Das entscheidende Kriterium für die Richtung des Schaltens ist die Lage der aktiven Grenzfläche.<sup>80</sup> An dieser Grenzfläche werden Fehlstellen je nach Spannungsrichtung generiert bzw. vernichtet und wandern in die Barriere hinein bzw. hinaus.<sup>81</sup> Da die Fehlstellen als positiv geladene Teilchen betrachtet werden können, wandern sie ab einem entsprechenden Spannungsbetrag entgegen den elektrischen Feldlinien zur Kathode. Die Proben, deren Barrieren durch Reaktiv-Sputtern in Sauerstoffatmosphäre hergestellt wurden, erhielten während des Sputterprozesses eine homogene Sauerstoffkonzentration in ihrer Barriere. Diese Homogenität wird durch die unterschiedlichen Elektrodenmaterialien gestört. Die Grenzfläche zum edlen Palladium bleibt auch während des Schaltens unverändert, da die Palladiumschicht keinen Sauerstoff aus der Barriere aufnimmt. Dort werden also Fehlstellen weder generiert noch aufgelöst. Wir behalten auch während einer hohen angelegten Spannung eine scharfe Grenzfläche. Das Verhalten der aktiven Grenzfläche zur unedlen Tantalochicht wird in Abbildung 29 am Beispiel der Probe mit Tantaltopelektrode dargestellt. Am linken Rand der Abbildung werden die Polarität des Feldes sowie die Bewegungsrichtung der Fehlstellen angezeigt. Die Tantalochicht kann als Tantaloxidschicht mit einer Fehlstellenkonzentration von 100 % betrachtet werden. Die Grenzfläche verschmiert schon leicht während des Sputterprozesses, was in Bild 1) gezeigt wird. Durch eine positive Spannung in Bild 2) werden Fehlstellen in die Barriere hineingezogen, wodurch Teile der Barriere leitend werden und die Grenzfläche

<sup>75</sup> A C Torrezan et al. *Nanotech.* **22** (2011) 485203

<sup>76</sup> J Blanc und D L Staebler. *Phys. Rev. B* **4** (1971) 3548

<sup>77</sup> R Waser et al. *Adv. Mater.* **21** (2009) 2632

<sup>78</sup> M J Rozenberg et al. *Phys. rev. lett.* **92** (2004) 178302

<sup>79</sup> M J Rozenberg et al. *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 033510

<sup>80</sup> A Sawa. *Mater. today* **11** (2008) 28

<sup>81</sup> J J Yang et al. *Nature Nanotech* **3** (2008) 429

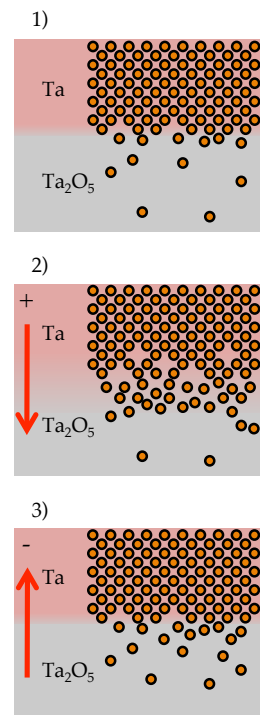


Abbildung 29: Aktive Grenzfläche zwischen Tantal und Tantaloxidschicht vor und während entgegengesetzt angelegter Spannungen.

weiter verschmiert. Die negative Spannung in Bild 3) drückt die Fehlstellen wieder aus der Barriere heraus, wodurch die effektive Dicke wieder ansteigt. Die vorher beschriebenen Messergebnisse der reaktiv gesputterten Proben lassen sich mit diesem Verhalten erklären. Der Widerstand der Probe mit Tantaltopelektrode nimmt bei einer positiven Spannung ab und bei einer negativen zu, während die Schaltrichtung bei vertauschten Elektroden mit wechselt.

Es fällt auf, dass die Schaltrichtung der Proben mit Plasmaoxidierten Barrieren der reaktiv gesputterten entgegengesetzt ist. Es scheint, als sei die aktive Grenzfläche die auf der Seite des Palladiums. In Abbildung 30 a) und b) sind die Tantaloxidbarriere mit normalem und inversem Schichtaufbau und ihren beiden Grenzflächen dargestellt. Bei beiden Proben ist die Barriere an der Grenze zum Palladium nicht vollständig oxidiert, sodass sich dort ein dünner Tantalfilm befindet. Dieser Film entsteht während der Plasmaoxidation. Die Eindringtiefe und damit auch die Konzentration der Sauerstoffionen ist um ihr Maximum gauß-verteilt und fällt an der Flanke exponentiell ab, wie auch Abbildung 30 c) zeigt.<sup>82</sup> Bei dieser Abbildung ist die Konzentration von Phosphorionen in Silizium abgebildet, die eine deutlich höhere Energie besitzen, als das von uns beschleunigte Sauerstoffplasma. Die Kurvenform von Ionen mit geringerer Energie, die in Tantal eindringen, bleibt jedoch erhalten. Lediglich die Skala der Eindringtiefe verändert sich.<sup>83,84</sup> Bei den Proben mit reaktiv gesputterten Barrieren wird das Tantaloxid mit konstanter Sauerstoffkonzentration abgeschieden, sodass wir an der Grenzfläche zum Palladium keine höhere Fehlstellenkonzentration als in der Barriere erwarten. Bei den plasmaoxidierten Proben haben wir also zwei aktive Grenzflächen die gegeneinander arbeiten, wobei die Grenzfläche zum Palladium die dominierende ist. Die beiden konträr agierenden aktiven Grenzflächen würden auch das schwächere Schaltverhalten der plasmaoxidierten Proben gegenüber den reaktiv gesputterten erklären, deren einzige aktive Grenzfläche nicht durch die gegenüberliegende abgeschwächt wird. Eine Erklärung für die Dominanz der Grenzfläche zum Palladium ist, dass sich aufgrund erhöhter Fehlstellenkonzentration an dieser Grenzfläche eine Schottky-Barriere formiert. Die Fehlstellen agieren als Elektronen-Donatoren und bilden einen n-dotierten Halbleiter, sodass an der Grenze zum Palladium ein Metall-n-Halbleiterkontakt entsteht. Die Sperr- und Durchlassrichtung der Schottky-Diode entspricht jeweils den Widerstandsänderungen der plasmaoxidierten Proben.<sup>86,87</sup> Mit einer Anhäu-

<sup>82</sup> AA Martin et al. *Sc. Rep.* **5** (2015) 8958

<sup>83</sup> K Nordlund. *Comp. Mater. Sc.* **3** (1995) 448

<sup>84</sup> K Nordlund et al. *Phys. Rev. B* **52** (1995) 15170

<sup>85</sup> S M Sze und Kwok K. *NG. Semiconductor devices: physics and technology.* Wiley Intersci., 2008

<sup>86</sup> T Fujii et al. *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 12107

<sup>87</sup> A Sawa. *Mater. today* **11** (2008) 28

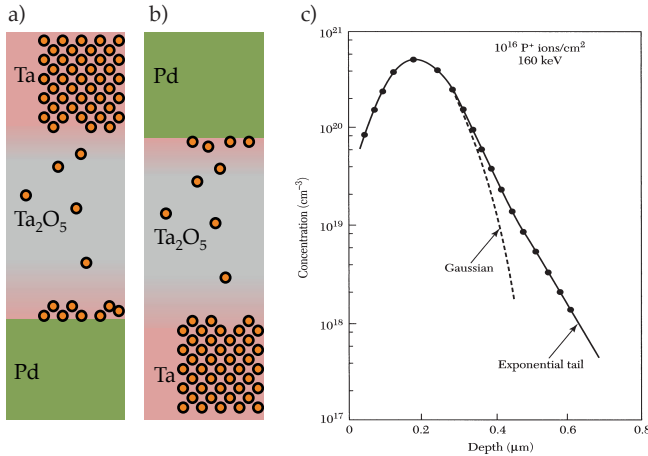


Abbildung 30: Plasma oxidierte Barrieren mit normalem Schichtaufbau in a) und Inversem in b). Bei beiden Proben befindet sich ein dünner Tantalfilm vor dem Palladium. Er entsteht aufgrund der über die Eindringtiefe gaußverteilten Ionenkonzentration in c).<sup>85</sup>

fung der Fehlstellen an der Grenzfläche steigt der Widerstand. Da es auf der anderen Seite der Barriere zum Tantal keine scharfe Grenze gibt, bildet sich hier keine Schottky-Barriere. Dadurch wirken sich hier Veränderungen der Barriere entsprechend der Beschreibung über die effektive Barrierendicke aus.

Die Beweglichkeit  $\mu$  der Fehlstellen ist linear abhängig von ihrer Diffusivität  $D$ ,

$$\mu = \frac{q \cdot D}{k_B T} \quad (1)$$

wobei  $D$  nach dem Arrhenius Gesetz exponentiell von dem in Abbildung 31 gezeigten Potential  $E_A$  abhängt.<sup>88</sup>

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \Rightarrow D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_A - \alpha \cdot q \cdot U}{k_B T}} \quad (2)$$

Durch Anlegen einer Spannung  $U$  wird die Potentialbarriere in einer Richtung um  $\alpha \cdot q \cdot U$  gegenüber der entgegengesetzten Richtung abgesenkt, sodass die Fehlstellen vorzugsweise mit exponentiell wachsendem Strom in diese Richtung driften, wie auch Abbildung 31 zeigt. Die Fehlstellenkonzentration wirkt sich auf die Aktivierungsenergie  $E_{AC}$  zur elektronischen Leitung aus.  $E_{AC}$  nimmt bis zum Erreichen der metallischen Leitfähigkeit linear ab und bleibt danach konstant.<sup>89</sup> Die elektronische Leitfähigkeit  $\sigma$  hängt nach der Arrhenius Gleichung wiederum exponentiell von  $E_{AC}$  ab.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_{AC}}{k_B T}} \quad (3)$$

<sup>88</sup> S Larentis et al. IEEE Trans. Elect. Dev. 59 (2012) 2468

<sup>89</sup> D Ielmini et al. Nanotech 22 (2011) 254022

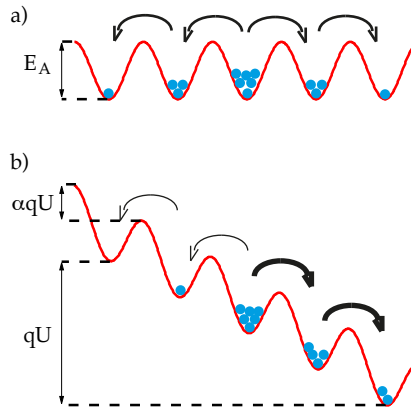


Abbildung 31: Potential der Fehlstellen der Barriere, a) ohne angelegtem Feld diffundieren sie temperaturangeregt willkürlich in beide Richtungen; b) mit angelegtem Feld  $q \cdot U$  wird die Potentialbarriere in einer Richtung um  $\alpha \cdot q \cdot U$  abgesenkt, die Fehlstellen driften in exponentieller Abhängigkeit zu  $U$  in die entsprechende Richtung.<sup>88</sup>

<sup>90</sup> L Chua. IEEE Transact. Circ.Theory 5 (1971) 507

Durch die Gleichungen 2 und 3 stimmen auch die Messergebnisse aus den Abbildungen 14 b) und 22 mit der ursprünglichen Definition von Chua<sup>90</sup> überein, wonach die Memristivität  $M$  eines idealen Memristors vom magnetischen Fluss  $\phi$  durch die Barriere abhängt.

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

Demnach hängt  $M$  nur von den Werten der zeitlichen Integrale ab, unabhängig davon, ob über eine kurze Zeitspanne ein hohes E-Feld angelegt wurde oder über einen langen Zeitraum ein Schwaches. Da die Änderungen der effektiven Barrierendicke und damit des Widerstandes jedoch exponentiell von der Stärke des angelegten E-Feldes abhängen, waren die Änderungen des Widerstandes bei der angelegten Lese-Spannung von 10 mV in Abbildung 22 zu gering und gingen im Rauschen unter. Abbildungen 32/14 b) zeigen, dass eine merkliche Zu- bzw. Abnahme des Widerstandes unserer Barrieren erst bei einer Spannung von  $\approx 500$  mV auftreten. Zwischen den Widerstandsänderungen eines Leseimpulses und denen eines Schreibimpulses von 500, 600 und 700 mV, liegt nach den Gleichungen 2 und 3 ein Faktor von  $e^{50/60/70} \approx 5.2 \cdot 10^{21}/1.1 \cdot 10^{26}/2.5 \cdot 10^{30}$ . Die Auswirkungen von unseren Leseimpulsen können also vernachlässigt werden.<sup>91</sup> In einigen anderen Arbeiten wird mit einem definierten Grenzwert gearbeitet, ab dem sich die Barriere ändert. Wie wir sehen, ist diese Herangehensweise für praktische Anwendungen zulässig.

<sup>91</sup> D B Strukov und R S Williams. Appl. Phys. A 94 (2008) 515

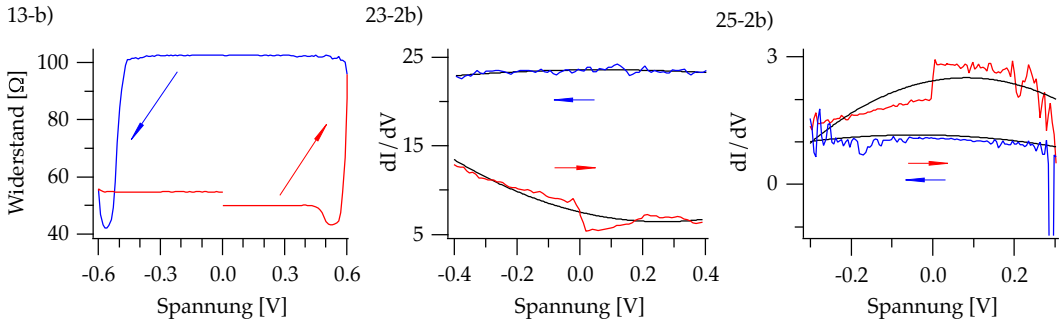


Abbildung 32: Wiederholung der Abbildungen 14 b), 24 2b) und 26 2b) für die Widerstandssprünge am Nullpunkt.

Der Umstand, dass die Hysteresekurve in Abbildung 14 b) bei gleichen angelegten Spannungsbeträgen in positiver und negativer Richtung nicht wieder am Startpunkt endet, wird auch aus Gleichung (4) ersichtlich. Das Spannungsintegral ist in beiden Richtungen identisch. Das Integral über den Stromfluss hängt jedoch vom aktuellen Widerstand ab. So fließt bei einem hohen Widerstand ein geringerer Strom und das Schalten fällt ebenfalls geringer aus. Aus diesem Grund sind auch die Sprünge in den roten Kurven in den Abbildungen 32/24 2b) und 26 2b) zu sehen. Bei den Proben, die trotz Schalten ihre Tunnelbarriere erhalten, tritt dieser Sprung am Nullpunkt nicht erkennbar auf. Hier wird er ausgeglichen bzw. abgeschwächt, da der Tunnelstrom von der Polarität des Schichtsystems abhängt. So fließt ein höherer Tunnelstrom wenn die Tantalelektrode<sup>92</sup> mit der geringeren Austrittsarbeit negativ geladen ist, als wenn sie positiv geladen ist.<sup>93</sup> Einem eventuellen Sprung am Nullpunkt kann entgegengewirkt werden, indem je nach Widerstand entsprechend starke E-Felder zum Schalten und Reseten angelegt werden.

<sup>92</sup> H B Michaelson. J. Appl. Phys. **48** (1977) 4729

<sup>93</sup> J G Simmons. J. Appl. Phys. **34** (1963) 2581

## Vergleiche mit MgO und BTO Barrieren

### MgO-Barrieren

Wie zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, wurde an TMR-Elementen mit einer MgO-Barriere das erste memristive Schalten in unserer Arbeitsgruppe gemessen. Die für ein Schalten benötigte Asymmetrie der Barrierengrenzflächen wurde durch den Sputterprozess selbst erzeugt. Die untere Elektrode reagiert mit dem Sauerstoff, der in der Sputterkammer freigesetzt wird, während die MgO-Schicht gesputtert wird. Es kommt also zu einer dünnen Eisen- und Kobalt-Oxidschicht an der MgO-Barriere. Diese

Oxidschicht ist bei der oberen Elektrode nicht vorhanden, da sich während ihres Sputterprozesses kein freier Sauerstoff in der Kammer befindet. Durch den so entstandenen Unterschied der Barrierenoberflächen kommt es zum memristiven Schalten. Generell können synaptische Verbindungen mit MgO-Memristoren simuliert werden. Sie weisen jedoch ein geringes Schaltverhalten von maximal gemessenen 8 % auf, das mit jedem Schaltvorgang noch abnahm, während wir mit Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Barrieren ein resistives Schalten von über 200 % erzielen konnten.

### BTO-Barrieren

Als weiteres Barrierenmaterial wurde BTO untersucht.<sup>94</sup> Die Herstellung von Barrieren aus BTO brachte im Vergleich zu den anderen Materialien die größten Herausforderungen mit sich. Es kann nämlich in vier Phasen, der orthorhombischen, rhomboedrischen, kubischen und tetragonalen Phase existieren, von denen die Tetragonale mit senkrechter Orientierung auf der c-Achse mit einem Gitterparameter von  $c = 4.036\text{\AA}$  vorliegen muss.<sup>95</sup> Um diese zu erreichen, wurden MgO als Substrat und Eisen als Elektrodenmaterialien gewählt, um bei den Gitterkonstanten möglichst geringe Abweichungen zu erhalten. So weicht MgO mit  $4.21\text{\AA}$  (Steinsalzstruktur) um 4 % und Eisen mit  $2.86\text{\AA}$  um 0.2 % ab. Die BTO Kristallstruktur der BTO-Schichten wurde durch XRD<sup>96</sup> mittels Cu – K<sub>α</sub> Strahlung untersucht. In Abbildung 33 sind die

<sup>94</sup> BTO: Bariumtitanat, BaTiO<sub>3</sub>

<sup>95</sup> S Kim et al. J. Appl. Phys. 78 (1995) 5604

<sup>96</sup> XRD: engl. für Röntgen-diffraktometrie

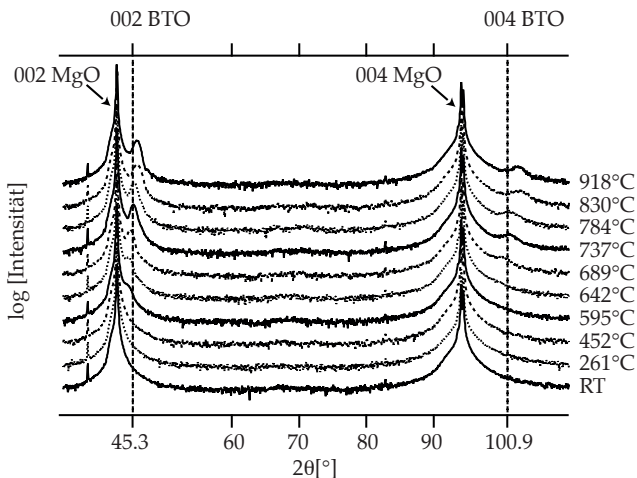


Abbildung 33: XRD Ergebnisse von 10 nm BTO-Proben bei unterschiedlichen Substrattemperaturen. Ab einer Temperatur von 595/642 °C ist ein 2/4 BTO-Peak zu sehen. Bei 689 °C ist die größte Annäherung der Gitterparameter mit dem Literaturwert erreicht.<sup>97</sup>



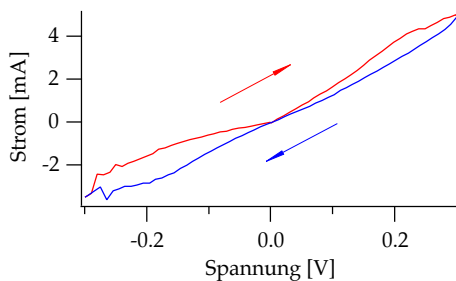


Abbildung 34: I-U-Loop einer BTO-Probe mit Eisenelektroden.<sup>97</sup>

Ergebnisse der XRD Messungen von BTO-Proben zu sehen, deren Substrate während des Sputterns auf unterschiedliche Temperaturen geheizt wurden. Dadurch können die Gitterparameter des BTO variiert werden. Bei einer Substrattemperatur von  $T = 689\text{C}^\circ$  wurde der erwünschte Gitterparameter mit  $c = 4.035\text{\AA}$  ebenso wie die gesuchte 1 : 1 : 3 Stöchiometrie mit Ba 21 %, Ti 21 % und O 58 % sehr genau getroffen, sodass von BTO in der tetragonalen Phase ausgegangen werden kann.<sup>97</sup>

Es wurde ein resistives Schalten von ca. 80 % erreicht. Die Messung dazu ist in Abbildung 34 zu sehen. Im Gegensatz zu den Proben mit MgO- bzw.  $\text{Ta}_2\text{O}_{5-x}$ -Barriere, kreuzt sich hier die Hysteresekurve nicht am Nullpunkt. Es handelt sich um einen Typ-II Memristor.<sup>98,99,100</sup> Das heißt, das Schalten hängt nur vom Betrag der Spannung ab und nicht von der Polarität. Hier ist also nicht das Driften von geladenen Fehlstellen für die Widerstandsänderung verantwortlich. Dieses nicht kreuzende Verhalten der Spannung ist eine Eigenschaft von Thermistoren und memkapazitiven Systemen.<sup>101</sup> Thermistoren reagieren (empfindlich) auf joulesche Wärme, wodurch sich der Widerstand ändert. Mit steigender Spannung steigt auch der Strom, welcher das Element erhitzt und somit die Leitfähigkeit verringert. In einem memkapazitiven System wird das Schichtsystem des Memristors mit seinen beiden Elektroden und der Barriere als (Platten-)Kondensator betrachtet. Dieser wird durch die angelegte Spannung aufgeladen und generiert ein entgegengesetztes Feld, welches den Widerstand vergrößert. Die I-U-Kurve in Abbildung 34 verläuft entsprechend im Uhrzeigersinn, der Widerstand nimmt mit steigender Spannung zu. Abbildung 35 zeigt die Unterschiede von Typ-I und -II Memristoren auf. Die beiden Kurven vom Typ-I auf der linken Seite zeigen das gleiche Verhalten wie die Kurven von Tantaloxidbarrieren in Abbildung 14. Der Spannungsverlauf vom Typ-II ist dem der BTO-Probe entgegen gesetzt. Das hier

<sup>97</sup> A Thomas et al. *Front. Neurosci.* **9** (2015)

<sup>98</sup> Y V Pershin und M Di Ventra. *Adv. Phys.* **60** (2011) 145

<sup>99</sup> M Di Ventra et al. *Proc. IEEE* **97** (2009) 1717

<sup>100</sup> L Chua. *Semicond. Sc. Tech.* **29** (2014) 104001

<sup>101</sup> Y V Pershin und M Di Ventra. *Adv. Phys.* **60** (2011) 145

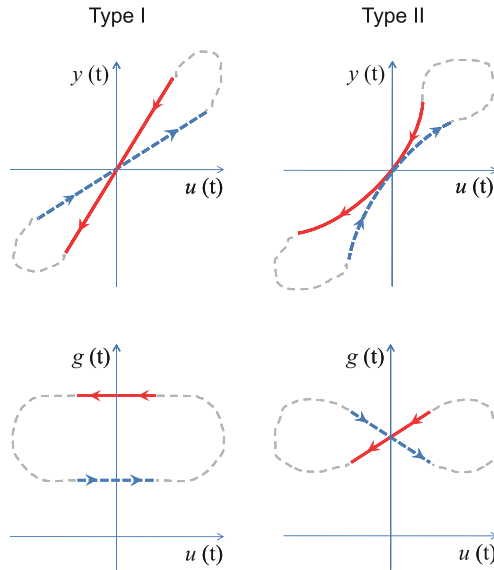


Abbildung 35: Vergleich von Typ-I und -II Memristoren. Die Variablen stehen für die folgenden physikalischen Größen.  $u(t)$  = Spannung,  $y(t)$  = Strom und  $g(t)$  = Widerstand.<sup>101</sup>

gezeigte Modell hat einen negativen Temperaturkoeffizient und entspricht z.B. dem Widerstand eines Halbleiters, bei dem die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zunimmt. Natürlich nehmen die Temperatur und kapazitive Eigenschaften auch Einfluss auf Typ-I Memristoren, jedoch werden diese bei unseren Messungen mit den Tantaloxidbarrieren von den zuvor beschriebenen **Schaltmechanismen** überdeckt.<sup>102</sup>

<sup>102</sup> J J Yang et al. Nature Nanotech 8 (2012) 13–24

<sup>103</sup> V Garcia et al. Nature 460 (2009) 81

Die Tunnelelemente mit BTO-Barrieren zeigen sehr interessante Eigenschaften. So wurden z.B. mit epitaktisch aufgewachsenen BTO-Barrieren Memristoren vom Typ-I mit einer Widerstandsänderung um einen Faktor von 750 hergestellt.<sup>103</sup> Allerdings ist eine permanente Änderung des Widerstandes mit (den von uns produzierten) nicht kreuzenden Memristoren nicht zu erreichen, wie Abbildung 35 zeigt. Der Widerstand geht nach dem Signal wieder auf seinen ursprünglichen Wert zurück. Für den Einsatz auf neuromorphen CMOS-Chips werden aber Typ-I-Memristoren benötigt, deren Widerstand nach einem Signal auf dem geänderten Wert bleibt, bis er wieder mit einer Schreibspannung geändert wird. Außerdem erschweren die hohen Temperaturen im Bereich von 700 °C während der BTO-Deposition das Aufbringen der Tunnelelemente auf dem Chip, ohne Teile von ihm zu zerstören. So wurde bereits bei Temperaturen ab 480 °C die sichere Bildung

von Kristalliten an Grenzschichten zwischen Silizium und Kupfer bzw. Eisen nachgewiesen.<sup>104</sup> Da unsere Memristoren auf Tantaloxidbasis auch noch eine höhere Widerstandsänderung als unsere BTO-Elemente haben, ist Tantaloxid die Barriere unserer Wahl für den geplanten Einsatz auf neuromorphen Chips.

<sup>104</sup> J M Schmalhorst. *Magnetische, thermische und dielektrische Stabilität von magnetischen Tunnelementen.*  
2001 61



# Integration in neuromorphe Schaltungen

In diesem Kapitel geht es um mögliche Anwendungen der Memristoren. Dazu werden kurz die biologischen Systeme erläutert, die einmal durch künstliche imitiert werden sollen. Anschließend wird ein neuromorpher Chip vorgestellt, auf den die Memristoren aufgetragen und in dessen Schaltung sie integriert werden. Als besondere Herausforderung hat sich das Deponieren funktionierender Memristoren auf die entsprechenden Pads des Chips ergeben. Daher wird auch auf die dazu nötigen Schritte eingegangen.

## Biologische neuronale Netzwerke

In diesem Teil werden die Grundlagen der Informationsverarbeitung in biologischen, neuronalen Netzen erläutert.<sup>105</sup> Ein Ziel dieser Arbeit ist es, die Imitation dieser Netzwerke mittels Memristoren zu verbessern. In Abbildung 36 sind zwei Neuronen mit ihrer Verbindung schematisch dargestellt. Das Signal wird vom

<sup>105</sup> N A Campell und J B Reece. *Biologie*. 6. Aufl. Spektrum, 2003

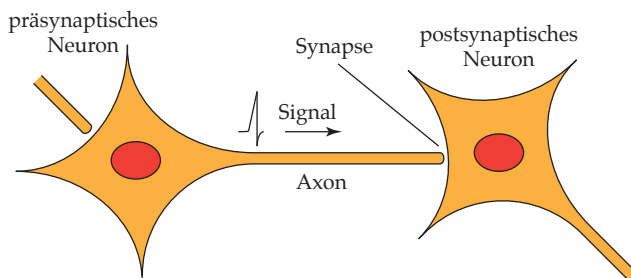


Abbildung 36: Schematisch dargestellte Verbindung von zwei Neuronen. Das Signal wird vom präsynaptischen Neuron durch dessen Axon geleitet und erreicht über die Synapse das postsynaptische Neuron.

präsynaptischen Neuron in Form einer Potentialänderung der Zellmembran als Aktionspotential durch dessen Axon zur Synapse transportiert. Das Potential wird durch eine Zu-/Abnahme verschiedener lokaler Ionenkonzentrationen generiert. An der Synapse, der Kontaktstelle zwischen dem Axonende und der Membran des postsynaptischen Neurons, wird das Signal je nach Intensität weitergeleitet oder gestoppt. Hat die Signalintensität einen gewissen Schwellwert erreicht (alleine oder kombiniert mit einem anderen eintreffenden Signal), reagiert das Neuron. Durch eine hohe Anzahl oder durch Signale mit besonders hoher Intensität kommt es zur Langzeitpotenzierung.<sup>106</sup> Das bedeutet, dass Signale diese Synapse über einen längeren Zeitraum leichter passieren können.<sup>107</sup> Im Gegenzug wird durch eine hohe Anzahl schwacher Signale, die keine Reaktion auslösen, die Akzeptanz des postsynaptischen Neurons verringert. Es kommt zur Langzeitdepression.<sup>108</sup> Sowohl LTP als auch LTD können durch die bereits erwähnte STDP<sup>109</sup> erreicht werden. Diese wird in Abbildung 37a) für ein biologisches System und in b) für ein memristives System dargestellt. In a) ist die prozentuale Änderung des Ionenflusses, welcher das exzitatorische postsynaptische Potential steuert, über der Zeitspanne zwischen prä- und postsynaptischem Signal aufgetragen. Bei einem positiven 'Spike Timing' wird das postsynaptische Signal erzeugt, nachdem das präsynaptische Signal eingegangen ist. Liegt das 'Spike Timing' in einer kurzen (hier 0 bis 50 ms) Zeitspanne, stehen das eingehende und das erzeugte Signal möglicherweise in einem kausalen Zusammenhang, sodass der Ionenfluss und somit auch das Membranpotential erhöht wird. Bei einem negativen 'Spike Timing' wird das Potential abgesenkt. Die Veränderung des Potentials steht im direkten Zusammenhang mit der Stärke/Qualität einer synaptischen Verbindung.<sup>112</sup> So wird bei einem gleichzeitigen Auftreten von Signalen die Verbindung gestärkt, damit folgende Signale sie besser passieren können. In Abbildung 37b) ist die STDP von memristiven Tunnelelementen mit MgO-Barriere über der Zeitdifferenz zwischen zwei Sägezahnspannungspulsen aufgetragen, die an der Bodenelektrode (als präsynaptisch) bzw. an der Topelektrode (als postsynaptisch) angelegt werden. Die über der Barriere abfallende Spannung resultiert dabei aus der Zeitdifferenz zwischen den Spannungspulsen. Anhand der Formen der beiden Spannungspulse, kann die resultierende Pulsform der Spannung, die über der Barriere abfällt, modelliert werden.<sup>113</sup> Diese Spannung verändert je nach Polarisation und resultierender Spannungshöhe die Barriere und mit ihr den Widerstand. Sie

<sup>106</sup> engl.: LTP

<sup>107</sup> Stunden bis Wochen

<sup>108</sup> engl.: LTD

<sup>109</sup> engl. für Pulszeit abhängige Plastizität

<sup>110</sup> S Cassenaer und G Laurent. *Nature* **448** (2007) 709

<sup>111</sup> P Krzysteczko et al. *Adv. Mater.* **24** (2012) 762

<sup>112</sup> T Serrano-Gotarredona und T Prodromakis. *Circ. Syst.* **13** (2013) 74

<sup>113</sup> T Serrano-Gotarredona et al. *Front. Neurosci.* **7** (2013)

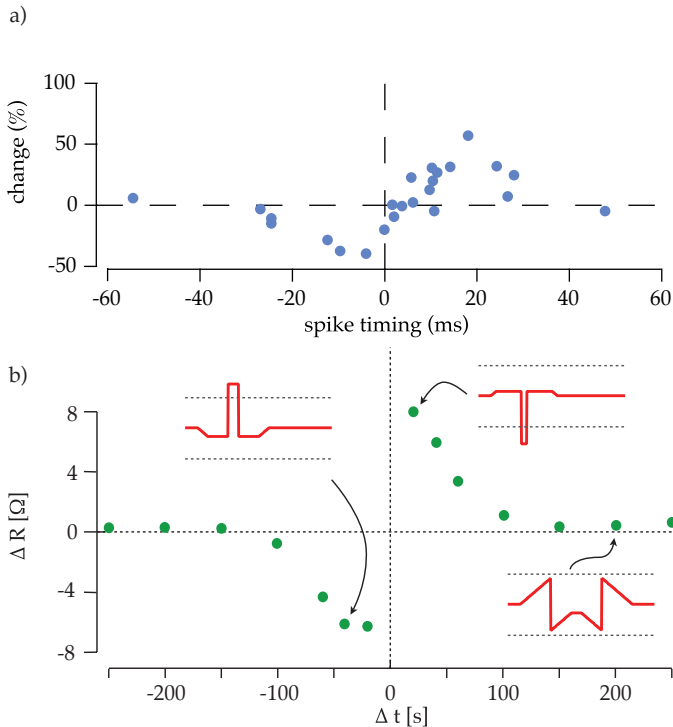


Abbildung 37: a)STDP bei einem Heuschreckengehirn, b)STDP von memristiven Tunnelementen mit MgO-Barriere. Die roten Kurven stellen die über der Barriere abfallenden Spannung für ausgewählte Zeitdifferenzen dar. Die gestrichelten Linien zeigen dabei die Grenzwerte, ab denen die Barriere sich verändert/schaltet.<sup>110,111</sup>

ist für drei ausgewählte Zeitdifferenzen rot dargestellt. Wie man sieht, verhält sich die Widerstandsänderung der Barriere analog zur Änderung des Membranenpotentials eines biologischen Neurons. Dieses Verhalten ist eine Voraussetzung zum Generieren von Verbindungen mit künstlicher, synaptischer Gewichtung.

## Neuromorpher Chip

In diesem Teil wird der neuromorphe Chip vorgestellt, auf den die Memristoren deponiert werden. Der Chip ist in Abbildung 38 zu sehen und wurde in der Gruppe von Elisabetta Chicca entworfen.<sup>114</sup> Auf ihm sind unter anderem künstliche Neuronen über künstliche Synapsen miteinander verbunden. In Abbildung 39 wird der für uns relevante innere Teil des Chips gezeigt. Mit Hilfe der memristiven Elemente soll die synaptische Gewichtung der Verbindungen realisiert werden.<sup>115,116</sup> Dazu wurden die mem-

<sup>114</sup> E Chicca et al. Proc. IEEE **102** (2014) 1367

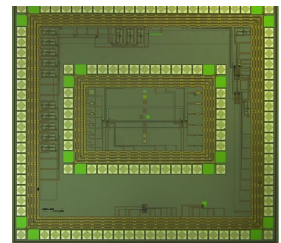


Abbildung 38: Kompletter Chip der AG Chicca. Seine Ausmaße betragen  $2,5 \times 2,3 \text{ mm}^2$ .

<sup>115</sup> L Chua et al. Intern. J. Bifurcation and Chaos **22** (2012) 1230011

ristiven Elemente auf die vorgesehenen Kontaktflächen in dem weißen Rechteck aufgebracht. Die Bodenelektroden sind dann direkt mit den entsprechenden Kontaktpads am rechten Rand verknüpft. Auf den weiteren Aufbau des Chips und die nötigen

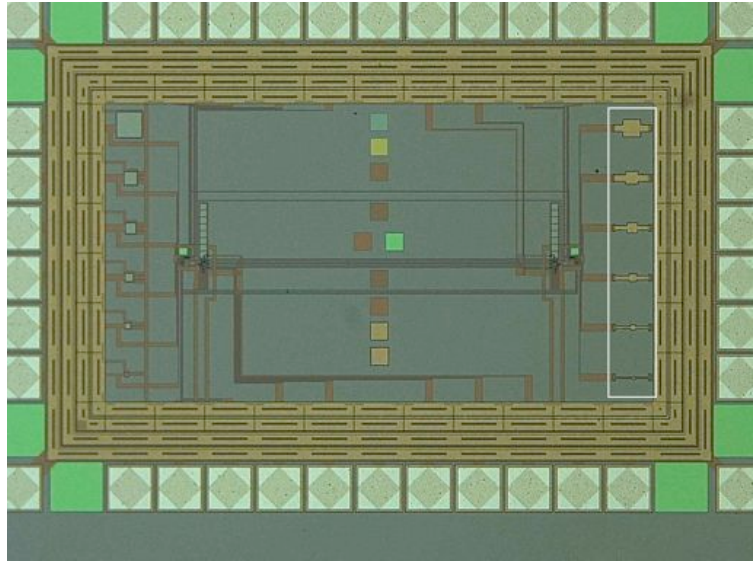


Abbildung 39: Neuromorpher, innerer Teil des Chips aus Abbildung 38: Außen sind die Kontaktpads (helle Quadrate mit Raute) als Ring angeordnet. Auf der rechten Seite sind die vorgesehenen Kontaktflächen für die memristiven Elemente in dem weißen Rechteck zu sehen.

Arbeitsschritte, um die memristiven Elemente in die Schaltung zu integrieren, wird in den folgenden Teilen **Lithographie** und **Simulation** eingegangen.

### *Neuromorphe Schaltung*

Die Schaltungen zur Ansteuerung der künstlichen Synapsen wurden zu großen Teilen von G. Indiveri et al. übernommen.<sup>117,118</sup> Sie sind in Abbildung 40 zu sehen. Der blau umrandete Teil beschreibt den Signaleingang ohne Memristoren, der durch den rot umrandeten mit Memristoren ersetzt wird.  $V_{dd}$  ist das Standardpotential. Die Differenz zwischen  $V_{dd}$  und der Erde beträgt 3.3 V. Bei der Stromquelle  $I_\tau$  handelt es sich bei diesem Chip um einen Transistor, der als Zeitkonstante agiert.  $I_{syn}$  ist schließlich das Signal, welches nach Öffnen des Transistors  $M_{out}$  weitergegeben wird. In der Schaltung ohne Memristoren öffnet ein eingehendes Signal  $V_{in}$  den Transistor  $M_{in}$ , sodass ein Strom  $I_W$  an die Erde abfließen kann. So wird der Kondensator C geladen und

<sup>117</sup> G Indiveri. Front. Neurosc. 5 (2011) 1

<sup>118</sup> G Indiveri et al. Nanotech 24 (2013) 384010



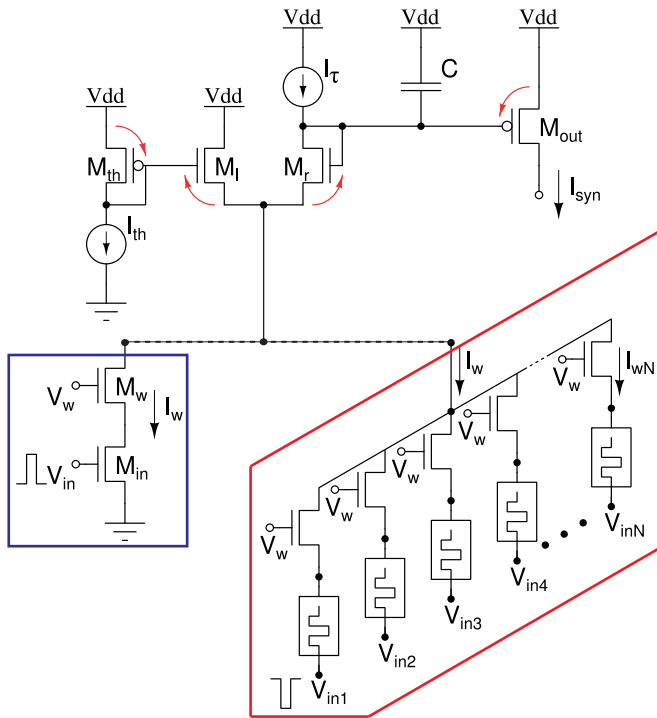


Abbildung 40: Schaltungen zum Generieren von künstlichen Synapsen, der blau umrandete Teil ist der Signaleingang ohne, der rot umrandete Teil ist mit Memristoren.<sup>118</sup>

der Transistor  $M_{out}$  geöffnet. Die Intensität von  $I_w$  und damit die Ladegeschwindigkeit von  $C$  wurde zuvor über den Transistor  $M_w$  festgelegt. Die Stromstärke der Zeitkonstante  $I_{\tau}$ , sowie die Größe der Kapazität  $C$  legen fest, wie schnell sich  $M_{out}$  nach einem Signal wieder schließt. Im Folgenden wird der blaue Kasten durch den Roten ersetzt. Jeder Memristor in diesem Kasten agiert als ein synaptischer Kontakt. Als Eingangssignale werden hier im Vergleich zu  $V_{dd}$  negative Spannungspulse an den Memristor angelegt, wobei der Kondensator durch die Signale selbst geladen wird. Damit wird neben der Anzahl hier auch die Signalhöhe berücksichtigt. Die Signalhöhe wiederum kann durch den Widerstand des Memristors moduliert werden, sodass der Kondensator je nach Widerstand der Memristoren pro Puls entsprechend geladen wird und  $M_{out}$  sich öffnet oder geschlossen bleibt. Durch diese Schaltung können die Memristoren bisher nur ausgelesen werden. Damit sie auch ihren Widerstand selbstständig anpassen, müssten zusätzlich Informationen vom ausgehenden Signal

$I_{\text{syn}}$  an die Memristoren zurück fließen. Außerdem müssten die Signale, wie zuvor beschrieben, entsprechende Formen haben, um eine STDP zu erreichen. Diese Eigenschaft soll bei weiteren, aufbauenden Chips erreicht werden.

### Memristoreigenschaften

Je nach Chip wurden memristive Schichtsysteme mit normaler oder inverser Schichtreihenfolge aufgetragen. Der in Abbildung 41 gezeigte Loop stammt von einem Memristor mit Tantaltop-elektrode. Die aktive Grenzfläche ist also die Obere. Die Schalt-richtung, mit abnehmendem Widerstand bei positiver Spannung, entspricht auch dem Verhalten der Proben mit reaktiv gesputterten Barrieren und "normaler" Elektrodenanordnung. Es muss also auf keine neuen Einflüsse, die durch den Chip als Substrat und Zuleitung entstehen könnten, Rücksicht genommen werden. Bei positiver Spannung bewirkt der memristive Effekt eine Verringerung des Widerstandes um 500 %. Durch die negative Spannung nimmt der Widerstand um 118 % zu. Um eine synaptische

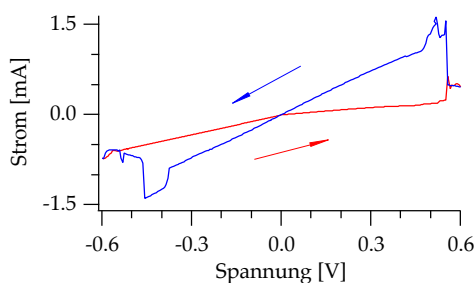


Abbildung 41: I-U-loop eines Elements auf dem CMOS Chip mit inverser Elektrodenanordnung.

Gewichtung in einer Verbindung zu erzeugen, ist es jedoch von größerer Bedeutung, dass mehrere Widerstandsniveaus erreicht werden. Dass das hier der Fall ist, ist in Abbildung 42 zu sehen. Zwischen den Schreibpulsen von 0.7 V wurde der Widerstand mit Lesepulsen von 10 mV ausgelesen. Wie man sieht, bleibt der Widerstand innerhalb eines Niveaus konstant. Die Barriere wird durch die Lesepulse nicht messbar beeinflusst. Bei einer entsprechend ergänzten Schaltung, könnte über diesen Memristor, also durch die verschiedenen Niveaus, die Geschwindigkeit reguliert werden, mit der sich der Kondensator der Schaltung entlädt. Auf dem hier verwendeten Chip behält der Memristor sein vorher eingestelltes Widerstandsniveau bei.

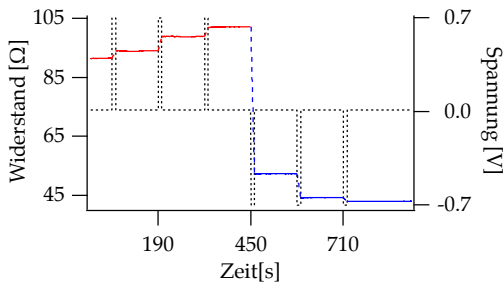


Abbildung 42: Widerstandplateaus eines memristiven Elements auf dem CMOS Chip mit inverser Elektrodenanordnung **rot**: Widerstand nach Anlegen von 0.7 V, **blau**: Widerstand nach Anlegen von -0.7 V, **schwarz**: Schreib-/Lesepulse.

## Lithographie

Die Memristoren müssen auf den in Abbildung 39 gezeigten Pads positioniert werden, um sie in die Schaltung des Chips zu integrieren. Durch ein Elektronen-Rastermikroskop wurden geeignete Stellen ermittelt, auf denen sie dann, mittels Elektronenstrahl-Lithographie mit einer reduzierten, lateralen Ausdehnung deponiert wurden.<sup>119</sup> Da bisher noch keine Memristoren in neuromorphe Schaltungen integriert wurden, indem sie auf dem Chip selbst deponiert wurden, werden die Schritte zum Erreichen dieses Zieles genauer erläutert.<sup>120</sup>

In Abbildung 43 ist ein grober Teilquerschnitt des Chips zu sehen. Die blau dargestellten Metal 1-4 sind die aktiven Bereiche des Chips. Sie sind in Dielektrika eingebettet voneinander getrennt. Durch die violett dargestellten Vias und direkt auf dem Substrat liegende Transistoren, können die Metals miteinander verbunden werden. Das aus Aluminium bestehende Metal 4 bildet die Kontaktflächen, auf die die memristiven Elemente aufgebracht werden. Daher sind die darunter liegenden Schichten für die Lithographiearbeiten nicht von Bedeutung, werden der Vollständigkeit halber aber aufgezeigt. Die hier benannten Schichtmaterialien wurden via EDX ermittelt.<sup>121</sup> Dieser Schritt wurde vollzogen, da ansonsten keine Informationen über die verwendeten Materialien vorliegen. Lediglich die groben Schichtdicken, sowie die Permittivität der Isolatoren waren vorher bekannt. In Abbildung 44 sind die Spektren für das Metal 4 und Prot 1/2 dargestellt. Im roten Spektrum sticht vor allem der Siliziumpeak hervor. Zusammen mit dem schwächeren Stickstoffpeak und der Information, dass der Prot 1-Layer eine Permittivität von  $\epsilon_r = 3.9$  besitzt, lässt sich für diesen Layer auf  $\text{Si}_3\text{N}_4$  schließen. Das blaue

<sup>119</sup> geeignet bedeutet hier: glatt, ohne Kanten oder Vertiefungen,  $R = 100 \text{ nm}$

<sup>120</sup> Stand 10.2015

Es gibt Untersuchungen bei denen die Memristoren auf eigenen Platinen sind und über Drähte in die Schaltungen integriert werden

<sup>121</sup> EDX: engl. für Energiedispersive Röntgenspektroskopie

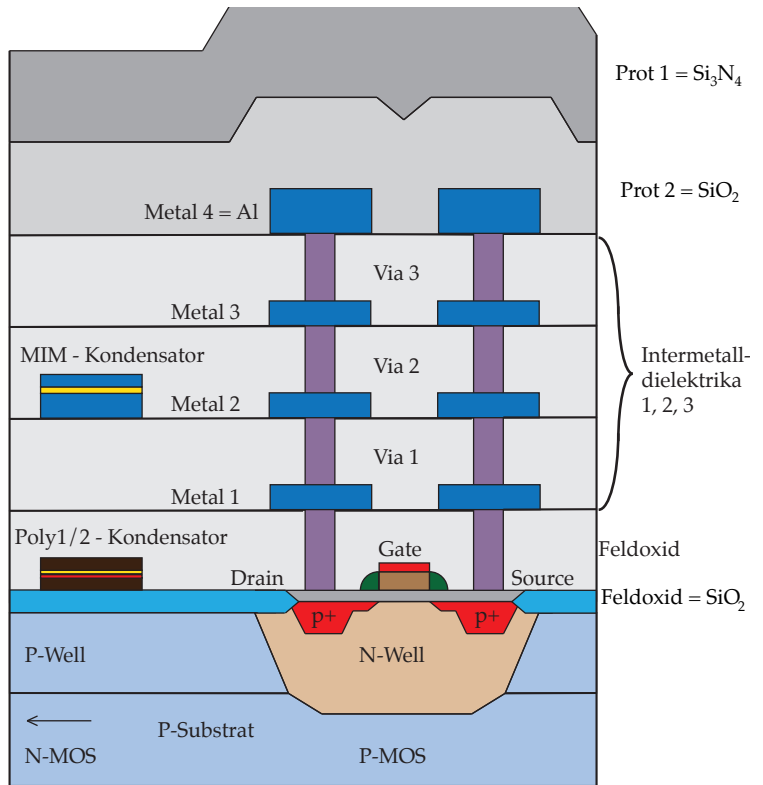


Abbildung 43: Teilquerschnitt des Chips: Die aktiven Schichten sind dunkelblau als Metal 1-4 dargestellt. Sie können durch die violetten Vias und Transistoren im unteren Teil verbunden werden. Links sind mit den Metall-Isolator-Metall- und Polysilizium 1/2-Kondensatoren zwei Beispiele für die Funktionen der verschiedenen Schichten gegeben. Bei Poly 1 und 2 handelt es sich um verschieden dotiertes Silizium mit Unterschieden in der Leitfähigkeit.

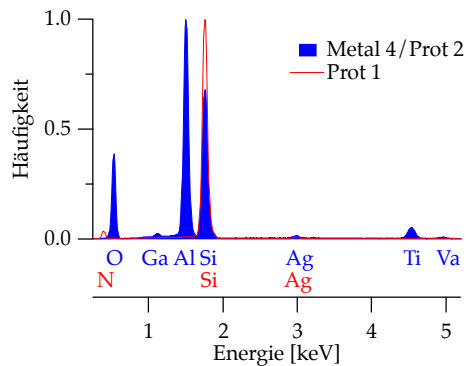


Abbildung 44: EDX-Spektren von Prot 1, 2 und Metal 4

Spektrum wurde an der Grenzfläche zwischen Prot 2 und Metal 4 aufgenommen. Die Silizium- und Sauerstoffpeaks stammen von Prot 2 und deuten auf  $\text{SiO}_2$ , womit auch die angegebene Permittivität von  $\epsilon_r = 7.9$  übereinstimmt. Des weiteren zeigt das blaue Spektrum einen dominanten Aluminiumpeak als (Haupt-)Material von Metal 4. Der Galliumpeak stammt von den Ga-Ionen des FIB.<sup>122</sup> Ob die Titan-, Silber- und Vanadiumpeaks als Nebenbestandteile von Metal 4 stammen oder von dem tiefer liegenden Metal 3 ist nicht ersichtlich.

Um die memristiven Elemente auf die Al-Kontaktflächen aufzubringen, mussten dort zuerst die beiden jeweils 1-1.2  $\mu\text{m}$  dicken Schutzschichten entfernt werden, die über den gesamten Chip, mit Ausnahme der hier nicht gezeigten Bondpads, gelegt wurden. Aufgrund der für unsere Verhältnisse enormen Schichtdicken konnte das herkömmliche Ätzverfahren mittels Argonionen nicht angewendet werden, da unsere Photolacke nicht für derartige Ätzzeiten ausgelegt sind. Daher wurden die Kontaktflächen mit einem FIB freigelegt. In Abbildung 45 ist die helle leitende Al-Schicht unter den dunklen dielektrischen Schutzschichten zu sehen.

In Abbildung 46 a) ist eine noch bedeckte Kontaktfläche zu sehen. Zu der Erhöhung auf der Chipoberfläche kommt es, da lediglich die Kontaktflächen und die Bondpads als Metal 4 auf dem ebenen Dielektrikum von Metal 3 aufliegen. Diese Erhöhung setzt sich durch die Schutzschichten fort, wie in dem Schema des Querschnitts in b) zu sehen ist. In den Teilen c) und d) wurde dieselbe Al-Fläche freigelegt. Die Aluminiumkante am Rand der geätzten Fläche entsteht durch eine langsamere Ätzrate am Rand als in der Fläche sowie eine deutlich höhere Ätzrate im Aluminium als im  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Diese Kante zeigt, dass die freiliegende Oberfläche in der Aluminiumschicht liegt. Die Vertiefungen in der geätzten Fläche entstehen durch lokale Inhomogenitäten in den Schutzschichten. Dadurch kommt es dort zu einer leicht erhöhten Ätzrate. Durch die deutlich höhere Ätzgeschwindigkeit im Aluminium kommt es dann zu dieser starken Vertiefung.

Aufgrund dieser Art des Ätzens wird auf der Probenoberfläche eine enorme Rauheit mit einem RMS von über 14 nm erzeugt, wie auf dem AFM-Bild in Abbildung 47 a) deutlich wird. In b) wird die freigelegte raue Al-Oberfläche vergrößert gezeigt. Um diese Rauheit auf ein Maß zu reduzieren, bei dem unsere Tunnelbarrieren nicht kurzgeschlossen werden, wurden, nach entsprechender Elektronenstrahl Lithographie, Ta-Ru Multilagen<sup>123</sup> auf die zuvor freigelegte Fläche gesputtert. Durch diesen Schritt

<sup>122</sup> FIB: engl. Abkürzung für fokussierter Ionenstrahl (hier aus Galliumionen)

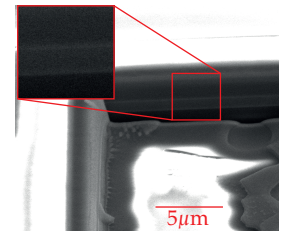


Abbildung 45: Durch die Al-Schicht geätzte Probe. Der helle Streifen ist die Al-Schicht. Über/unter ihr sind die dielektrischen Schutzschichten/Ummantelung von Metal 3.

<sup>123</sup> zuerst Tantal 100 nm, dann drei Schichten Ruthenium 30 nm mit Tantalzwischen-schichten von 10 nm

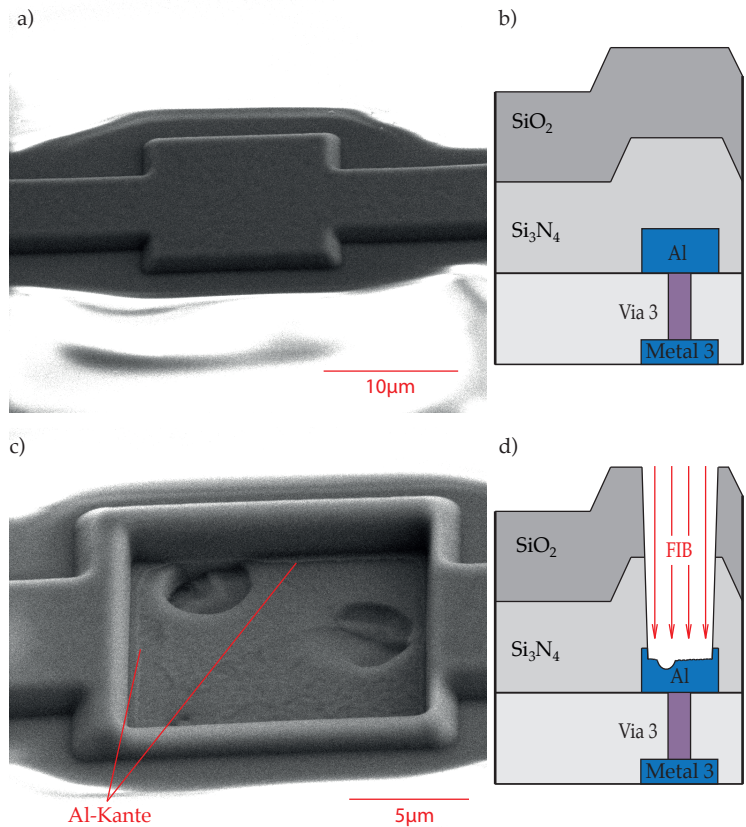


Abbildung 46: 1a)/b) Al-Kontaktfläche ist noch bedeckt, 2a)/b) Aluminium wurde mittels FIB freigelegt. Die Kante am Rand der geätzten Fläche zeigt die Grenze zwischen Aluminium und Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

wurde der RMS der Rauigkeit auf einen Wert von weniger als 1 nm herabgesetzt. Die AFM-Messung dazu ist in Abbildung 47 c) zu sehen. Bei dieser Rauigkeit sind die Tunnelbarrieren, auch aufgrund ihrer geringen lateralen Fläche, intakt.<sup>124</sup> Zusätzlich haben die Multilagen den Effekt eines verbesserten Kontaktes zwischen der Bodenelektrode des memristiven Elementes und dem Schaltkreis. In d) werden die Multilagen und ihr glättender Effekt dargestellt. Der Lack am Bildrand dient der Lithographie. Nach dem Sputtern der Multilagen wird er im Lift-off-Verfahren<sup>125</sup> entfernt, sodass die gesputterten Schichten lediglich auf den vorher definierten Flächen (hier auf dem Aluminium) zurückbleiben, wie es in Abbildung 48 a) zu sehen ist. In den Teilen b) bis f) wird die Lithographie der memristiven Elemente zusammengefasst dargestellt. Die Schichten für die memristiven Elemente werden

<sup>124</sup>  $R = 100 \text{ nm}$

<sup>125</sup> lift-off: engl. für Abzieheffekt, hier ist Entfernen des Photolackes mitsamt der auf ihm deponierten Schichten im Ultraschallbad gemeint.

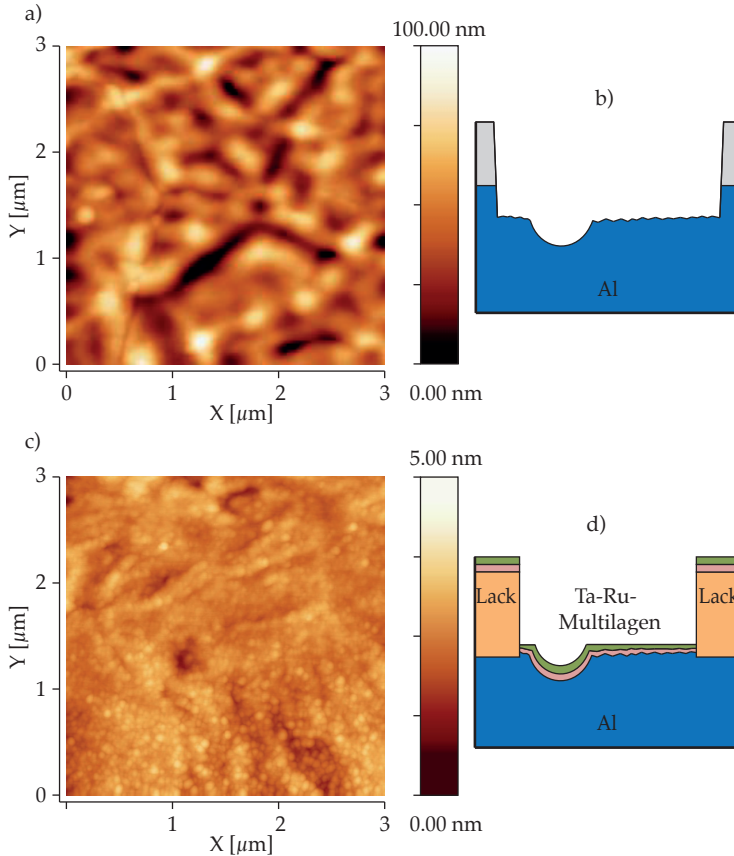


Abbildung 47: a) AFM Rauigkeitsmessungen einer freigelegten Kontaktfläche direkt nach dem FIB-Ätzen mit einem RMS von 14 nm, b) Vergrößerung der schematischen Darstellung der freigelegten, rauen Al-Schicht aus Abbildung 46, c) AFM Messung derselben Fläche nach dem Deponieren von Ta-Ru-Multilagen mit einem RMS von unter 1 nm, d) schematische Darstellung der Oberfläche nach dem Sputtern der glättenden Multilagen aber vor dem Lift-off des Lackes.

flächig, mit Ausnahme der Bondpads, auf den gesamten Chip gesputtert. Die Tantaloxidbarriere wird im Reaktivsputterverfahren hergestellt. Bei einer nachträglichen Oxidation eines Tantalfilms würden aller Wahrscheinlichkeit nach zumindest Teile des CMOS Chips, wie Transistoren und Kondensatoren, beschädigt werden.<sup>126</sup> Außerdem wäre in den geätzten Vertiefungen von 2 µm, wo die Elemente platziert werden sollen, eine vollständige Oxidation des Films nicht gewährleistet. Anschließend werden die Elemente mittels Elektronenstrahl Lithographie herausgearbeitet und durch Argonionenätzen strukturiert. Hier kommt es vor allem darauf an, die Vertiefungen zu meiden und die Elementen

<sup>126</sup> Elektronik des Chips ist auf maximal 3.3 V ausgelegt, beim Plasmaoxidieren wird zwischen Chip und Kathode eine Beschleunigungsspannung von 80 V angelegt. Außerdem wird das Plasma durch eine Mikrowellenleistung von 275 W erzeugt.

te auf einen möglichst ebenen Teil der Kontaktfläche zu setzen. Um einen Kurzschluss zwischen den Kontaktflächen des Chips und den Bondpads der Topelektrode zu verhindern, wurde die freigelegte Fläche um die Elemente mit 100 nm Tantaloxid aufgefüllt. Als letzter Lithographieschritt werden die Bondpads für die Topelektrode aufgebracht.

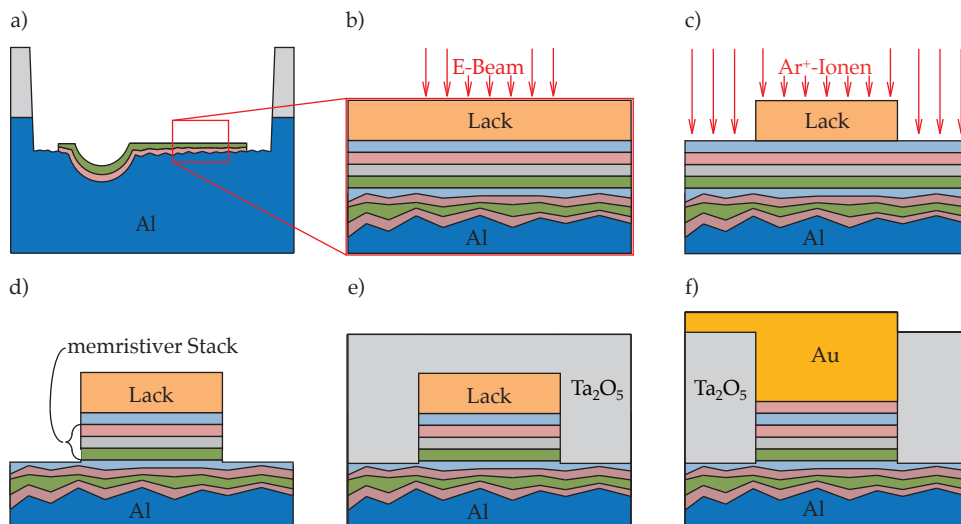


Abbildung 48: a) Al-Oberfläche mit definierten Ta-Ru-Multilag, b) vergrößerte Oberfläche mit memristivem Schichtsystem während der Belichtung im Elektronenmikroskop, c/d) Herausätzen des Elementes, e) Auffüllen der Flächen zwischen den Elementen mit Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, f) Strukturierung der Gold-Kontaktpads per Lift-off (hier nicht gezeigt).

In Abbildung 49 sieht man links in Bild a) das gemeinsame Top-Kontaktpad aus Gold und rechts die jeweiligen Kontaktpads für die Bodenelektroden der memristiven Elemente. Jeweils in der unteren rechten Ecke der Pads befindet sich die freigeätzte Al-Fläche mit den darauf platzierten Schichtsystemen. In Bild b) ist eine freigelegte Al-Fläche vergrößert zu sehen. Die untere linke Ecke zeigt deutliche Unebenheiten. Sie entstehen durch unterschiedliche Ätzraten, die durch Inhomogenitäten in den Schutzschichten verursacht werden. Sie konnten auch nicht durch die Ta-Ru-Multilag behoben werden. Der obere Teil, auf dem das Element platziert wurde, ist deutlich ebener. Auch dank der kleinen lateralen Ausdehnung<sup>127</sup> ist die Barriere nicht kurzgeschlossen, und wir konnten ein memristives Schalten beobachten.

<sup>127</sup> Je nach Chip haben die Elemente einen Radius von 100, 200 oder 400nm



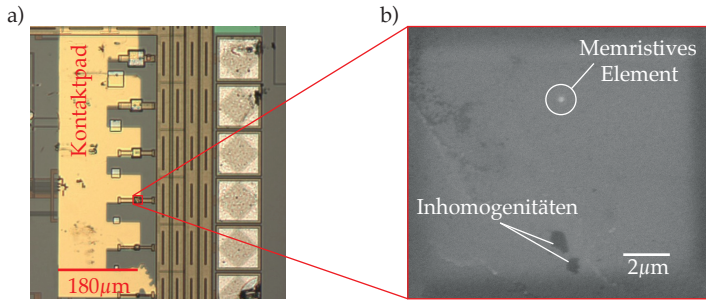


Abbildung 49: a) Ausschnitt der Chipoberfläche mit Kontaktpad der oberen Elektroden und den freigeätzten Al-Schichten jeweils unten rechts an den Ausläufern des Kontaktpads b) E-Beam-Abbildungen eines memristiven Elements mit einem Radius von 100 nm auf ebenen Teil der mit Ta-Ru-Multilagenglätteten Al-Oberfläche.

## Simulation

Um präzise Vorhersagen über das Verhalten von unseren memristiven Systemen machen zu können, wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von Bernhard Kaltschmidt ein Simulationsmodell gesucht, welches die Parameter meiner experimentellen Daten möglichst gut wiedergibt. Dies wurde als VerilogA Modul<sup>128</sup> erstellt, um ein gezieltes Schaltungsdesign unserer Kooperationspartner (AG Elisabetta Chicca) zu ermöglichen. Dieses Modul wird in diesem Abschnitt kurz zusammengefasst. Das hier genutzte Modell wurde von Di Ventra et al.<sup>129</sup> zur Beschreibung eines spannungskontrollierten, memristiven Systems genutzt. Dieses Modell basiert auf der Annahme eines Spannungsgrenzwertes, ab welchem das System schaltet. Zwar wurde in dem Abschnitt **Schaltmechanismen** beschrieben, wieso es solch einen Grenzwert physikalisch nicht gibt, jedoch lässt die exponentielle Abhängigkeit von der Spannung diese Vereinfachung zur praktischen Anwendung zu, wenn eine kleine Lesespannung und eine große Schreibspannung verwendet werden. Dieses Modell wird auch genutzt, um das Lernverhalten primitiver Lebensformen wie z.B. *Physarum Polycephalum*<sup>130</sup> zu simulieren.<sup>131</sup> Das Änderungsverhalten des Widerstandes  $R(V_M, t)$  wird dabei durch die beiden folgenden Gleichungen 5 und 6 beschrieben.

$$R(V_M, t) = \int f(V_M) dt \quad (5)$$

$$\dot{R} = f(V_M) = \beta V_M + 0.5(\alpha - \beta)[|V_M + V_T| - |V_M - V_T|] \quad (6)$$

Hier ist  $V_M(t)$  die angelegte Spannung, welche einer Sinuskurve mit  $V_M(t) = V_0 \sin(2\pi\omega t)$  folgt.  $\alpha$  und  $\beta$  sind Konstanten, wel-

<sup>128</sup> VerilogA ist eine Modellierungssprache für die Simulation analoger Schaltungen

<sup>129</sup> M Di Ventra et al. Proc. IEEE 97 (2009) 1717

<sup>130</sup> Ein Schleimpilz, der in einem Labyrinth die kürzeste Verbindung zwischen zwei Punkten finden kann.

<sup>131</sup> Y V Pershin et al. Phys. Rev. E 80 (2009) 21926

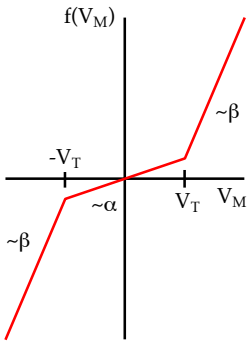


Abbildung 50: Der Widerstand ändert sich je nach  $V_M$  proportional zu  $\alpha$  bzw.  $\beta$ .

<sup>132</sup> J M Ngaruiya et al. Phys. stat. sol. (a) **198** (2003) 99

che die Änderungsrate  $f(V_M)$  charakterisieren. So gilt  $\alpha$  wenn  $V_M(t) \leq V_T$  und  $\beta$  wenn  $V_M(t) \geq V_T$ .  $V_T$  ist somit der Grenzwert ab dem das Element (stark) schaltet. Die Wirkung dieser Konstanten wird anschaulich in Abbildung 50 dargestellt. Die möglichen Werte von  $R$  werden in diesem Modell beschränkt. So gilt bei diesen Berechnungen  $\frac{R_0}{2} \leq R \leq 2 \cdot R_0$ . Während die Gleichungen 5 und 6 allgemein das Verhalten eines Memristors beschreiben, wird der Grundwert des Widerstandes  $R_0$  für ein Tunnelement durch die folgende Gleichung 7 definiert.

$$R_0 = Y_0 + B \cdot e^{-\frac{d}{\tau}} \quad (7)$$

$d$  steht hier für die Barrierendicke und in  $\tau$  fließt die Bandlücke von 4.2 eV der isolierenden  $Ta_2O_5$ -Barriere ein.<sup>132</sup> Während die effektive Barrierendicke  $d$  mit 2 nm vorgegeben wird, wurden  $Y_0$ ,  $B$  und  $\tau$  durch einen Fit von Messungen von  $R_0$  vs.  $d$  ermittelt. Veränderungen der Barrierendicke und Bandlücke sind zwar für das Schaltverhalten des Memristors verantwortlich, jedoch werden sie hier nur verwendet um den Anfangswiderstand  $R_0$  zu bestimmen. Die Simulation des Memristors wird anhand der Formeln 5 und 6 ausgeführt. Abbildung 51 zeigt in rot das Resultat einer Simulation im Vergleich mit einer gemessenen Kurve in blau.

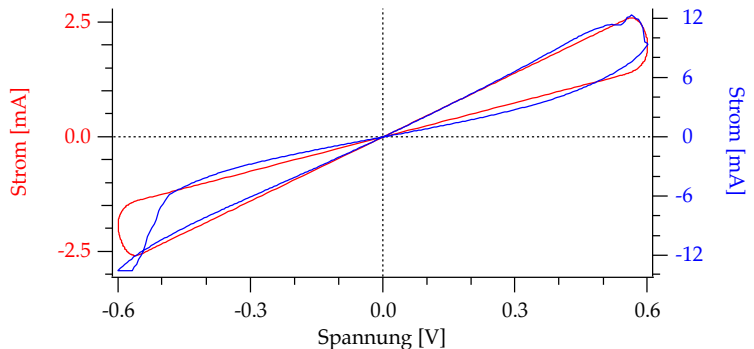


Abbildung 51: Vergleich einer Simulation in rot und eines gemessenen Loops in blau.

## Analog vs. Binär

Die heutige Informationstechnik basiert auf dem binären System, welches lediglich zwischen den beiden digitalen Zuständen Eins und Null unterscheidet. Auf diese Weise können Daten sehr präzise gespeichert und reproduziert werden. Bei einem analogen

Signal wird neben dem Auftreten des Signals auch dessen Intensität ausgewertet, sodass eine Gewichtung des Signals möglich ist. Es werden somit zusätzliche Informationen gewonnen, für die im binären System mehrere Signale notwendig sind. In Abbildung 52 ist eine halbe Sinuskurve im binären und im analogen System dargestellt. In ein analoges Signal können sich aufgrund seiner kontinuierlichen Art während der Datenübertragung leichter Fehler (z.B. durch Rauschen) einschleichen. Das binäre System ist durch seine Stufenform weniger anfällig, solange die Störung nicht den Grenzwert zu der nächsten Stufe überschreitet. Das analog arbeitende Nervensystem nutzt diese Möglichkeit der Änderung jedoch zu seinem Vorteil. So können Signale in Synapsen analog verstärkt bzw. abgeschwächt übertragen werden, wodurch 'Lernen' ermöglicht wird. Betrachtet man nun eine große Anzahl an übertragenen Signalen, können aufgetretene Fehler auch wieder ausgeglichen werden, was im binären System nicht ohne Weiteres möglich ist.

Gerade im Bereich neuronaler Schaltungen weist das analoge System dem Binären gegenüber deutliche Vorteile auf, da es Signale einfacher und mit einem deutlich geringeren Aufwand an Energie verarbeiten kann.<sup>133,134,135,136</sup>

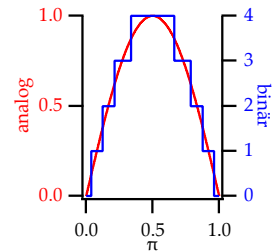


Abbildung 52: halbe Sinuskurve als analoges Signal in rot und als gequantelte binäre Signale in blau.

<sup>133</sup> G Snider et al. IEEE Comp. Society **44** (2011) 37

<sup>134</sup> K A Boahen et al. *Architectures for associative memories using current-mode analog MOS circuits*. 1989

<sup>135</sup> J Schemmel et al. Conf. IJCNN 2008 (2008) 431

<sup>136</sup> R Ananthanarayanan und S K Esser. Conf. High Perform. Comp. Netw., Storage and Analysis (2009)



# *Hybride neuronale Netzwerke*

Im dritten Kapitel dieser Arbeit geht es nicht um die Nachbildung von synaptischen Verbindungen, sondern um die Integration von biologischen Neuronen in ein hybrides neuronales Netzwerk. Es wird an der Schnittstelle zwischen elektronischen Schaltkreisen und biologischen Nerven(-systemen) gearbeitet. Im Folgenden werden die Schritte beschrieben, die in enger Zusammenarbeit mit der AG *Neuromorphic Behaving Systems* von Elisabetha Chicca und der AG *Zellbiologie* von Christian Kaltschmidt vollzogen wurden.

## *Parameter für gezieltes Neuronenwachstum*

Die Bilder und Ergebnisse zur topologisch modifizierten Oberfläche stammen aus der Bachelorarbeit von Olga Simon, die Daten zur chemischen Modifikation stammen aus der Masterarbeit von Norman Shephard. Beide Arbeiten, die von Andy Thomas und mir betreut wurden, werden im nächsten Abschnitt kurz vorgestellt. Sie stellen den Ausgangspunkt, des im Abschnitt **Datenaufnahme** gezeigten Aufbaus dar, welcher im Rahmen dieser Doktorarbeit konstruiert wurde.

Wird eine Kultur mit embryonalen Neuronen bzw. Stammzellen, die zu Neuronen differenzieren, angesetzt, so sind die Neuronen bestrebt, möglichst eng zusammen zu wachsen. Um nur bestimmte Neuronen auslesen und auch reizen zu können, ist es notwendig, sie gezielt und einzeln aufwachsen zu lassen. Hierzu wurden verschiedene Methoden getestet und miteinander verglichen. So wurden verschiedene Oberflächenmaterialien, topologische und chemische Modifikationen getestet. Für das Oberflächenmaterial gilt nur die Voraussetzung, dass es nicht toxisch sein darf, ansonsten gibt es keine nennenswerten Unterschiede zwischen den getesteten  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{MgO}$ . Die topologischen Strukturen zeigten zwar eine leichte Tendenz

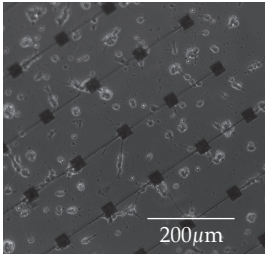


Abbildung 53: Neuronen auf einer strukturierten MgO Oberfläche. Die quadratischen Erhöhungen von 20 nm sind mit einem 5 μm breiten Steg verbunden.

<sup>137</sup> 3-Aminopropyltriethoxysilan

<sup>138</sup> Poly-L-Lysin

<sup>139</sup> D Kleinfeld et al. *J. neurosc.* **8** (1988) 4098

<sup>140</sup> C Villard et al. *Proc. SPIE* **6602** (2007) 660215

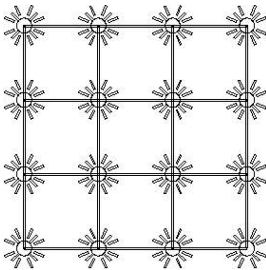


Abbildung 54: Beispiel eines Layouts zum netzartigen Aufbringen von PLL.

<sup>141</sup> M Jungblut et al. *Biomed Microdev.* **11** (2009) 1269

<sup>142</sup> Micro Electrode Array

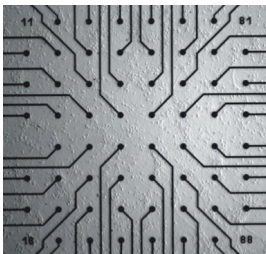


Abbildung 56: MEA mit freien Elektroden aus TiN. Die Zuleitungen sind unter einer Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Schicht verdeckt.

der Neuronen, sich an Kanten auf der Oberfläche anzusiedeln, jedoch war dieser Trend zu schwach um ein gezieltes Wachstum an definierten Stellen zu erreichen und auf dem Rest der Fläche zu unterdrücken. In Abbildung 53 ist eine Kultur von Neuronen auf einer strukturierten MgO-Oberfläche zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die Dendrite zwar bevorzugt an den Kanten anhaften, jedoch wird der Ort des Neurons selbst kaum beeinflusst. Mit einer chemischen Modifikation der Oberfläche konnten deutlich bessere Ergebnisse erzielt werden. Nach einigen Tests hat sich folgende Kombination als am erfolgreichsten herausgestellt. Zuerst wird die mit Aceton und Ethanol gereinigte Oberfläche mit Sauerstoffplasma behandelt. Die so aufgebrauchten Oxidgruppen werden verwendet, um eine Monolage APTES<sup>137</sup> kovalent an die Oberfläche zu binden. Anschließend werden mittels UV-Lithographie entsprechende Gitterlayouts, wie in Abbildung 54 zu sehen ist, aus PLL<sup>138</sup> aufgebracht, auf denen sich die Neuronen ausbilden sollen.<sup>139</sup> Das Layout wurde in Anlehnung an eine Arbeit von Villard et al. entworfen.<sup>140</sup> Das PLL wird anhand von Glutaraldehyd kovalent an das APTES gebunden. In Abbildung 55 sind Teile der strukturierten Proben zu sehen. Die Neuronen dort sind drei Tage alt. In Bild a) ist deutlich zu erkennen, dass die Neuronen sich vor allem an den sternförmigen Schnittpunkten der Linien ansiedeln und ihre Axone entlang der vorgegebenen Wege ausbreiten. In Bild a) sind an den meisten Punkten noch sehr viele Neuronen zusammengewachsen. In Bild b) sieht man aber, dass auf manchen Punkten auch nur einzelne Neuronen liegen, deren Axone sich entlang der gelegten Spur mit einem anderen einzelnen Neuron verbinden. Um die Cluster-Bildung der Neuronen an den Knotenpunkten zu vermeiden, kann noch die Größe dieser Punkte sowie die Gesamtmenge der Neuronen angepasst werden.<sup>141</sup> In den nächsten Schritten sollen einzelne Neuronen auf den Elektroden eines MEAs<sup>142</sup> wie in Abbildung 56 deponiert werden, um sie (gezielt) reizen und auslesen zu können. Das Reizen der Neuronen passiert entweder über die Zugabe von K<sup>+</sup>-Ionen, welches ein Feuern aller funktionsfähigen Neuronen bewirkt, oder gezielt durch Spannungspulse an die einzelnen Kontaktelektroden. Die Elektroden haben, wie in Abbildung 55 a) einen Durchmesser von 30 μm und einen Abstand von 200 μm zueinander.

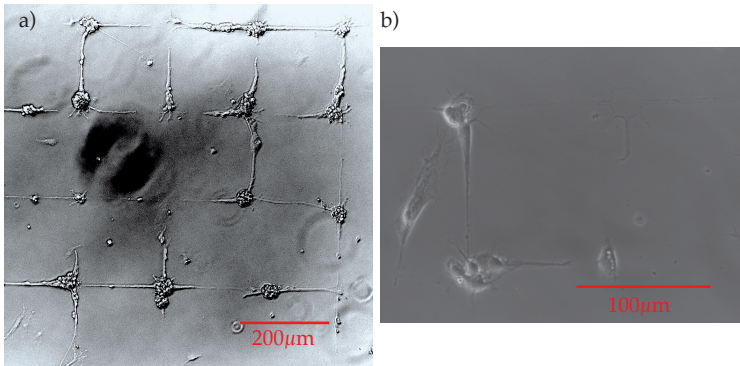


Abbildung 55: a) Teil des PLL-Musters aus Abbildung 54 an dessen Knotenpunkten sich die Neuronen ansiedeln. Ihre Axone wachsen an den vorgegebenen Pfaden entlang, b) Knotenpunkte mit einzelnen Neuronen.

## Datenaufnahme

Zum Auslesen der Neuronen wird die Oberfläche der in Abbildung 56 gezeigten Anordnung von Kontaktelektroden wie in **Parameter für gezieltes Neuronenwachstum** beschichtet. Anschließend wird ein Ring mit Verschluss wasserdicht aufgeklebt. In diesen werden die Neuronen in eine Nährlösung gegeben. Die Atmosphäre über der Nährlösung besteht aus normaler Luft die mit 5% CO<sub>2</sub> versetzt wurde. Wenn sie sich fertig ausgebildet haben, kann die komplette Probe in einen, wie in Abbildung 57 auf der linken Seite gezeigten, MEA-Amplifier gelegt werden. Er besitzt eine heizbare Platte an der Unterseite, um die Temperatur der Nährlösung konstant bei 35–36 °C zu halten. In Abbildung 58 sind die gemessenen Signale von drei Elektroden in einer Kultur

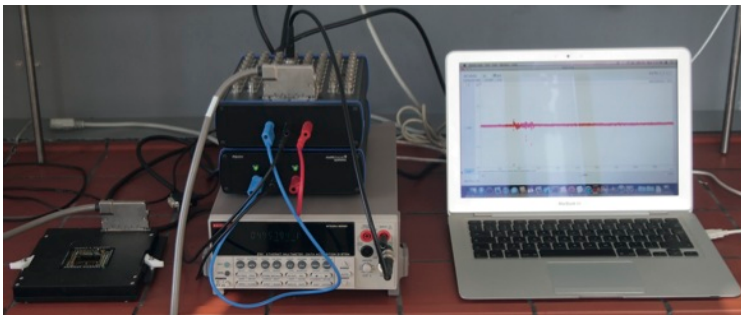


Abbildung 57: Aufbau zum Detektieren von Neuronenspikes; links: MEA-Amplifier mit Heizplatte und Verstärker, Mitte: Verteiler mit je einer BNC-Buchse pro Elektrode, Netzteil, Multimeter zum Auslesen, rechts: Rechner zum Auswerten der Daten.

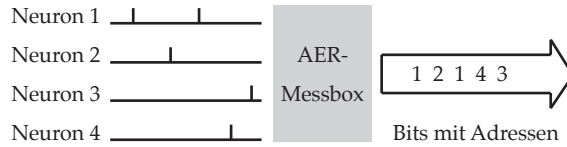


Abbildung 59: Schematische Darstellung des Ziels der AER-Messbox. Den Signalen der Neuronen werden Adressen zugeteilt, welche der Eingangsreihenfolge nach weiter geleitet werden.

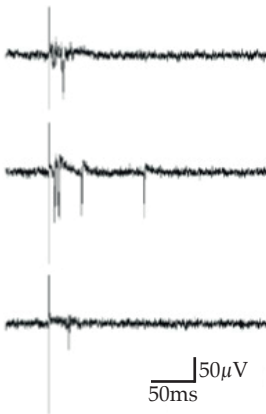


Abbildung 58: Aktionspotentiale einer Kultur von hippocampalen Neuronen, die an drei verschiedenen Punkten dieser Kultur gemessen wurden.<sup>139</sup>

<sup>143</sup> F D Broccard et al. *BMC Res Notes* **2** (2009) 13

<sup>144</sup> B P Bean. *Nat. Rev. Neurosci.* **8** (2007) 451

<sup>145</sup> A Saudargiene et al. *Neural Comp.* **16** (2004) 595

<sup>146</sup> AER: Address-Event-Representation

<sup>147</sup> S-C Liu. *Event-based neuromorphic systems*. 1. Aufl. John Wiley & Sons, 2015

von - mit unseren vergleichbaren - hippocampalen Neuronen zu sehen.<sup>143</sup> Bei den gleichzeitig auftretenden ersten Pulsen handelt es sich um einen angelegten Stimulationspuls von 200 – 450 mV. Die detektierten negativen Spannungspulse, die von den Neuronen ausgehen, werden durch einen integrierten Verstärker an einen Verteiler weitergeleitet. An diesem Verteiler können die eventuellen Signale aller 64 Elektroden einzeln an BNC-Buchsen abgegriffen und mit einem Multimeter ausgelesen werden. In dieser Arbeit wird die Priorität auf die Detektion und Einspeisung der neuronalen Signale in eine neuromorphe Schaltung gelegt. Daher ist es nur von Bedeutung zu wissen, ob und wann ein Neuron feuert. Mögliche Informationen anhand der Pulsform, Frequenz und eventueller Muster, die von biologischen Systemen zusätzlich durchaus genutzt werden können, gehen in diesem Fall verloren.<sup>144,145</sup> Für das generelle Einkoppeln eines Signals sind sie jedoch nicht von Bedeutung. Daher ließen wir eine Messbox herstellen, welche die Peaks der Neuronen detektiert und sie als digitale Bits mit einer Adresse weiter leitet, wie Abbildung 59 schematisch für vier Neuronen zeigt. In Abbildung 60 ist die Box selbst zu sehen. Um falsche Signale durch das Rauschen zu verhindern, kann an jedem Eingang über einen Trimmpotentiometer der Grenzwert festgelegt werden. Außerdem wird durch die Kippschalter an jedem Eingang bestimmt, in welcher Richtung der Grenzwert überquert werden muss, um die Signalkaskade wie in Abbildung 61 zu starten. Obwohl der MEA mit 64 Kontaktelektroden ausgestattet ist, hat die Messbox "nur" 8 Eingänge. Allerdings sind wir noch nicht so weit, alle 64 Elektroden mit einem funktionierenden Neuron zu versehen. Außerdem haben Gespräche mit der AG *Neuromorphic Behaving Systems* ergeben, dass 8 Neuronen mehr als ausreichend sind, um den Eingang und die Verwertung von biologischen neuronalen Signalen zu testen. Zusätzlich ließ sich so der technische Aufwand für die Box deutlich reduzieren. Die Digitalisierung erfolgt anhand eines AER-Protokolls.<sup>146,147</sup> Abbildung 61 zeigt anhand einer Simu-





Abbildung 60: Messbox zum Digitalisieren von Neuronensignalen. Bei den acht Eingängen kann jeweils der Grenzwert sowie die Richtung festgelegt werden, in der der Grenzwert überschritten werden muss. Über den *Monitor*-Ausgang kann das Signal für einen ausgewählten Eingang direkt ausgelesen werden.

lation die Schritte, die bei der Verarbeitung eines detektierten Signals ablaufen. Wird der Grenzwert überschritten, stellt der Sender eine Anfrage, indem er das pinke REQ-Signal<sup>148</sup> setzt. Wenn der Empfänger bereit ist, bestätigt er dies, indem er das blaue ACK-Signal<sup>149</sup> setzt. Nach dieser Antwort legt der Sender die entsprechende Adresse an den Datenbus für das Neuron an, wodurch ein Bit gesendet wird. Dann setzt er REQ wieder zurück. Anschließend setzt der Empfänger ACK wieder zurück, woraufhin der Sender den Bus wieder für ein neues Signal freigibt. Auf diese Weise können 8 der 64 Elektroden "überwacht" und ausgelesen werden.

Durch diesen Aufbau kann beobachtet werden, wie sich biologische, neuronale Netzwerke entwickeln. Neben dem Studieren des Neuronenwachstums unter gegebenen Manipulationen in zweidimensionalen Systemen, ist vor allem die Untersuchung der Ausbildung und Modifikation von echten synaptischen Verbindungen unter Einfluss von äußeren Reizen ein interessanter Aspekt. Für das Nachbauen eben dieser Verknüpfungen in künstlichen neuronalen Netzwerken werden Informationen über den Ablauf einer Veränderung benötigt. Ein großer Vorteil dieses Systems ist, dass die Verbindungen "aller" acht Neuronen gleichzeitig überwacht werden, sodass parallel passierende, einzelne

<sup>148</sup> engl. Abkürzung für Anfrage

<sup>149</sup> engl. Abkürzung für Bestätigung

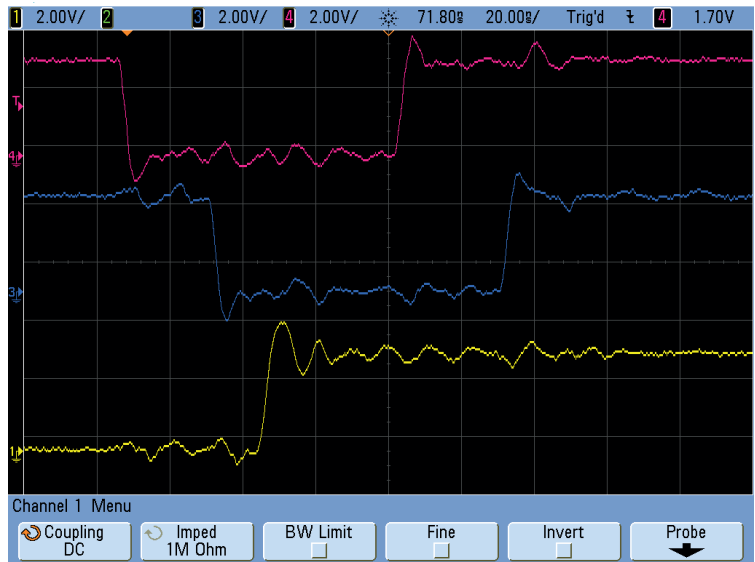


Abbildung 61: Ablauf von Request (rot), Acknowledgement (blau) und der Adresse (gelb) in der Messbox nach simulierter Detektion eines Neuronenpeaks.

Veränderungen im Kontext gesehen werden können. Nach der Eingabe von definierten Reizen, kann der Ablauf der folgenden Signalkaskade und damit die eventuell resultierende Veränderung des gesamten Netzwerkes nachvollzogen werden. Neben der zeitlichen Abfolge der Signale können auch die Lage der Neuronen, sowie die Ausrichtung ihrer Axone einbezogen werden.

# Zusammenfassung

Das Hauptziel dieser Arbeit, Memristoren mit einem gesteigerten Schaltverhalten herzustellen, wurde erreicht. So wurde die ursprüngliche Schaltamplitude von 8 % bei magnetischen Tunnелеlementen mit MgO-Barrieren durch den Einsatz von TaO-Barrieren mit asymmetrischen Elektroden und angepassten Sputterverfahren auf über 200 % verbessert. Dabei blieben die positiven Eigenschaften erhalten. Hier ist das analoge Schaltverhalten, welches multiple Widerstandsniveaus ermöglicht, die je nach Signalvorzeichen angepasst werden können, besonders hervorzuheben. Kombiniert mit einer STDP, die durch entsprechende Formen der Signalpulse erzeugt wird, ermöglicht das analoge Schaltverhalten eine Gewichtung von Signalen, welche dem Verhalten von biologischen Synapsen entspricht. Dadurch werden sie für die Realisierung neuromorpher Computer sehr interessant. Ebenfalls von großer Bedeutung für eine spätere Anwendung ist die gegebene Stabilität der Widerstandsniveaus im Bereich der Lesespannung. Auch wenn wir im Schaltverhalten und der Stabilität schon große Fortschritte gemacht haben, können und sollten die positiven Eigenschaften der Memristoren durch Modifikationen in der Deposition, Zusammensetzung und Strukturierung noch gesteigert werden.

Um die genannten Eigenschaften nutzbar zu machen, ist es in dieser Arbeit ebenfalls gelungen, die neuen verbesserten Memristoren direkt auf einen CMOS-Chip aufzutragen, dort zu strukturieren und sie so in eine erste bestehende neuromorphe Schaltung zu integrieren. In dieser Schaltung kommen sie in einer künstlichen synaptischen Verbindung zum Einsatz und sollen zur Gewichtung eingehender Signalpulse genutzt werden. Nach dem Stand der Veröffentlichungen von 10.2015 sind wir bei dieser direkten Integration von Memristoren in neuromorphe Schaltungen führend. Hier wäre ein möglicher nächster Schritt, in einer Schaltung eine STDP der Memristoren zu erzeugen. Ein entsprechend geformter Spannungspuls, der bei einem ausgehenden

Signal an alle Eingangsmemristoren der Schaltung geht, könnte die Memristoren, in Kombination mit einem gleichzeitig eingehenden Signal, je nach Signalstärke modifizieren. Aus einem Netz von nur drei neuromorphen Schaltungen dieser Art, könnte dann mit dem simulierten Pawlow'schen Hund ein einfaches, lernfähiges System generiert werden. Durch eine Vergrößerung der Anzahl dieser Art von Schaltungen, können dann auch entsprechend komplexere Verhalten erlernt werden.

Im dritten Kapitel wird beschrieben, wie Möglichkeiten untersucht wurden, Einfluss auf das Wachstum und die Ausrichtung von Neuronen auf strukturierten Oberflächen zu nehmen. Hier ist es durch chemische Modifikationen gelungen, die Neuronen so weit zu manipulieren, dass sie entgegen ihrem Drang in möglichst dichten Clustern zu wachsen, an einigen vorgegebenen Punkten einzeln anwachsen. Ihre Axone wuchsen dabei entlang vorgegebener Pfade. Aufgrund ihrer separierten Lage, können die Neuronen getrennt angeregt und ihre Signale detektiert und zugeordnet werden. Durch eine hergestellte Messbox können anschließend die Signale von bis zu 8 einzelnen Neuronen, als digitale Bits mit einer Adresse versehen, in eine neuromorphe Schaltung eingekoppelt und analysiert werden. Durch die gleichzeitige Überwachung mehrerer untereinander verknüpfter Neuronen, können anhand der zeitlichen und räumlichen Ausbreitung eines Signals, die Veränderungen der synaptischen Verbindungen beobachtet werden. Somit liefern diese Arbeiten eine Grundlage für zukünftige Untersuchungen der Entwicklung biologischer Verknüpfungen in hybriden neuronalen Netzwerken.

# Literatur

- Afifi, A, A Ayatollahi und F Raissi. *STDP implementation using memristive nanodevice in CMOS-Nano neuromorphic networks*. IEICE Elect. Express **6** (2009) 148.
- Ananthanarayanan, R und S K Esser. *The cat is out of the bag: Cortical simulations with 109 neurons, 1013 synapses*. Conf. High Perform. Comp. Netw., Storage and Analysis (2009).
- Bartolozzi, C, S Mitra und G Indiveri. *An ultra low power current-mode filter for neuromorphic systems and biomedical signal processing*. Conf. Biomed. Circ. Syst. (2006) 130.
- Bean, B P. *The action potential in mammalian central neurons*. Nat. Rev. Neurosci. **8** (2007) 451.
- Bi, G und M Poo. *Synaptic modifications in cultured hippocampal neurons: Dependence on spike timing, synaptic strength, and post-synaptic cell type*. J. Neurosci. **18** (1998) 10464.
- Blanc, J und D L Staebler. *Electrocoloration in SrTiO<sub>3</sub>: Vacancy drift and oxidation-reduction of transition metals*. Phys. Rev. B **4** (1971) 3548.
- Boahen, K A, P O Poulouquen, A G Andreou und A Pavasovic. *Architectures for associative memories using current-mode analog MOS circuits*. 1989.
- Brinkman, W F, R C Dynes und J M Rowell. *Tunneling conductance of asymmetrical barriers*. J. Appl. Phys. **41** (1969) 1915.
- Broccard, F D, S Pegoraro, M Ruaro, C Altafini und V Torre. *Characterization of the time course of changes of the evoked electrical activity in a model of a chemically-induced neuronal plasticity*. BMC Res Notes **2** (2009) 13.
- Campell, N A und J B Reece. *Biologie*. 6. Aufl. Spektrum, 2003.
- Cassenaer, S und G Laurent. *Hebbian STDP in mushroom bodies facilitates the synchronous flow of olfactory information in locusts*. Nature **448** (2007) 709.
- Chicca, E, F Stefanini, C Bartolozzi und G Indiveri. *Neuromorphic electronic circuits for building autonomous cognitive systems*. Proc. IEEE **102** (2014) 1367.

- Chua, L. *If it's pinched it's a memristor*. *Semicond. Sc. Tech.* **29** (2014) 104001.
- Chua, L. *Memristor-The missing circuit element*. *IEEE Transact. Circ.Theory* **5** (1971) 507.
- Chua, L und Sung M K. *Memristive devices and systems*. *Proc. IEEE* **64** (1976) 209.
- Chua, L, V Sbitnev und H Kim. *Hodgkin–Huxley Axon is made of memristors*. *Intern. J. Bifurcation and Chaos* **22** (2012) 1230011.
- Di Ventra, M, Y V Pershin und L Chua. *Circuit elements with memory: Memristors, memcapacitors and meminductors*. *Proc. IEEE* **97** (2009) 1717.
- Fors, R, S I Khartsev und A M Grishin. *Giant resistance switching in metal-insulator-manganite junctions: Evidence for Mott transition*. *Phys. Rev. B* **71** (2005) 45305.
- Fujii, T, M Kawasaki, A Sawa und H Akoh. *Hysteretic current-voltage characteristics and resistance switching at an epitaxial oxide Schottky junction SrRuO<sub>3</sub>/SrTi<sub>0.99</sub>Nb<sub>0.01</sub>O<sub>3</sub>*. *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 12107.
- Garcia, V, S Fusil, K Bouzouhane, S Enouz-Vedrenne, N D Mathur, A Barthelemy und M Bibes. *Giant tunnel electroresistance for non-destructive readout of ferroelectric states*. *Nature* **460** (2009) 81.
- Hartley, F R. *Chemistry of the Platinum Group Metals: Recent Developments*. Elsevier, 2013.
- Ielmini, D, F Nardi und C Cagli. *Physical models of size-dependent nanofilament formation and rupture in NiO resistive switching memories*. *Nanotech* **22** (2011) 254022.
- Indiveri, G. *Neuromorphic silicon neuron circuits*. *Front. Neurosc.* **5** (2011) 1.
- Indiveri, G, B Linares-Barranco, R Legenstein, G Deligeorgis und T Prodromakis. *Integration of nanoscale memristor synapses in neuromorphic computing architectures*. *Nanotech* **24** (2013) 384010.
- Jo, S H, T Chang, I Ebong, B B Bhadviya, P Mazumder und W Lu. *Nanoscale memristor device as Synapse in neuromorphic systems*. *Nano Lett.* **10** (2010) 1297.
- Jungblut, M, W Knoll, C Thielemann und M Pottek. *Triangular neuronal networks on microelectrode arrays: an approach to improve the properties of low-density networks for extracellular recording*. *Biomed Microdev.* **11** (2009) 1269.
- Kim, S, S Hishita, Y M Kang und S Baik. *Structural characterization of epitaxial BaTiO<sub>3</sub> thin-films grown by sputter-deposition on MgO(100)*. *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 5604.

- Kleinfeld, D, K H Kahler und P E Hockberger. *Controlled outgrowth of dissociated neurons on patterned substrates*. J. neurosc. **8** (1988) 4098.
- Krzysteczko, P, X Kou, K Rott und A Thomas. *Current induced resistance change of magnetic tunnel junctions with ultra-thin MgO tunnel barriers*. J. Magn. Magn. Mater. **321** (2009) 144.
- Krzysteczko, P, J Münchenberger, M Schäfers, G Reiss und A Thomas. *The memristive magnetic tunnel junction as a nanoscopic synapse-neuron system*. Adv. Mater. **24** (2012) 762.
- Krzysteczko, P, G Reiss und A Thomas. *Memristive switching of MgO based magnetic tunnel junctions*. Appl. Phys. Lett. **95** (2009) 112508.
- Larentis, S, F Nardi, S Balatti, D C Gilmer und D Ielmini. *Resistive switching by voltage-driven ion migration in bipolar RRAM-Part II: Modeling*. IEEE Trans. Elect. Dev. **59** (2012) 2468.
- Lencer, D, M Salinga und M Wuttig. *Design rules for phase-change materials in data storage applications*. Adv. Mater. **23** (2011) 2030.
- Liu, S-C. *Event-based neuromorphic systems*. 1. Aufl. John Wiley & Sons, 2015.
- Martin, AA, S Randolph, A Botman, M Toth und I Aharonovich. *Maskless milling of diamond by a focused oxygen ion beam*. Sc. Rep. **5** (2015) 8958.
- Mazumder, P, S M Kang und R Waser. *Memristors: devices, models, and applications*. Proc. IEEE **100** (2012) 1911.
- Michaelson, H B. *The work function of the elements and its periodicity*. J. Appl. Phys. **48** (1977) 4729.
- Mortimer, C E und U Müller. *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*. Thieme, 2007 265.
- Moser, R. *Growth of single crystals and polymorphism of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt, 1965 35.
- Ngaruiya, J M, S Venkataraj, R Drese, O Kappertz, T P Leervad Pedersen und M Wuttig. *Preparation and characterization of tantalum oxide films produced by reactive DC magnetron sputtering*. Phys. stat. sol. (a) **198** (2003) 99.
- Niehörster, S und A Thomas. *Preparation of Ta-O-based tunnel junctions to obtain artificial synapses based on memristive switching*. New York, NY, 2014.
- Nordlund, K. *Molecular dynamics simulation of ion ranges in the 1–100 keV energy range*. Comp. Mater. Sc. **3** (1995) 448.
- Nordlund, K, J Keinone und E Rauhala. *Range profiles in self-ion implanted crystalline Si*. Phys. Rev. B **52** (1995) 15170.
- Pavlov, I P. *Conditioned Reflexes*. Dover Publications, INC., 2003.

- Pershin, Y V und M Di Ventra. *Experimental demonstration of associative memory with memristive neural networks*. *Neural Netw.* **23** (2010) 881.
- Pershin, Y V und M Di Ventra. *Memory effects in complex materials and nanoscale systems*. *Adv. Phys.* **60** (2011) 145.
- Pershin, Y V, S La Fontaine und M Di Ventra. *Memristive model of amoeba learning*. *Phys. Rev. E* **80** (2009) 21926.
- Pickett, M D, D B Strukov, J L Borghetti, J J Yang, G S Snider, D R Stewart und R S Williams. *Switching dynamics in titanium dioxide memristive devices*. *J. Appl. Phys.* **106** (2009) 074508.
- Raoux, S, R M Shelby, J Jordan-Sweet, B Munoz, M Salinga, Y-C Chen, Y-H Shih, E-K Lai und M-H Lee. *Phase change materials and their application to random access memory technology*. *Microelect. Engin.* **85** (2008) 2330.
- Rau, G und R Ströbel. *Die Metalle: Werkstoffkunde mit ihren chemischen und physikalischen Grundlagen*. München: Neuer Merkur GmbH, 1999 25.
- Rozenberg, M J, I H Inoue und M J Sanchez. *Nonvolatile memory with multilevel switching: A basic model*. *Phys. rev. Lett.* **92** (2004) 178302.
- Rozenberg, M J, I H Inoue und M J Sanchez. *Strong electron correlation effects in nonvolatile electronic memory devices*. *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 033510.
- Saudargiene, A, B Porr und F Wörgötter. *How the shape of pre- and postsynaptic signals can influence STDP: A biophysical model*. *Neural Comp.* **16** (2004) 595.
- Sawa, A. *Resistive switching in transition metal oxides*. *Mater. today* **11** (2008) 28.
- Sawa, A, T Fujii, M Kawasaki und Y Tokura. *Interface resistance switching at a few nanometer thick perovskite manganite active layers*. *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 232112.
- Schäfers, M, V Drewello, G Reiss, A Thomas, K Thiel, G Eilers, M Münzenberg, H Schuhmann und M Seibt. *Electric breakdown in ultrathin MgO tunnel barrier junctions for spin-transfer torque switching*. *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 232119.
- Schemmel, J, J Fieres und K Meier. *Wafer-Scale Integration of analog neural networks*. *Conf. IJCNN 2008* (2008) 431.
- Schmalhorst, J M. *Magnetische, thermische und dielektrische Stabilität von magnetischen Tunnelementen*. 2001 61.
- Serrano-Gotarredona, T, T Masquelier, T Prodromakis, G Indiveri und B Linares-Barranco. *STDP and STDP variations with memristors for spiking neuromorphic learning systems*. *Front. Neurosci.* **7** (2013).



- Serrano-Gotarredona, T und T Prodromakis. *A proposal for hybrid memristor-CMOS spiking neuromorphic learning systems*. *Circ. Syst.* **13** (2013) 74.
- Simmons, J G. *Electric tunnel effect between dissimilar electrodes separated by a thin insulating film*. *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 2581.
- Snider, G. *Instar and outstar learning with memristive nanodevices - IOPscience*. *Nanotech.* **22** (2011) 15201.
- Snider, G S. *Self-organized computation with unreliable, memristive nanodevices - IOPscience*. *Nanotech.* **18** (2007) 365202.
- Snider, G, R Amerson, D Carter, H Abdalla und M Shakeel Qureshi. *From synapses to circuitry: Using memristive memory to explore the electronic brain*. *IEEE Comp. Society* **44** (2011) 37.
- Sørensen, O T. *Nonstoichiometric Oxides*. *Mate. Sci. Series*, 1981.
- Strachan, J P, G Medeiros-Ribeiro, J J Yang, M X Zhang, F Miao, I Goldfarb, M Holt, V Rose und R S Williams. *Spectromicroscopy of tantalum oxide memristors*. *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011) 242114.
- Strachan, J P, A C Torrezan, G Medeiros-Ribeiro und R S Williams. *Measuring the switching dynamics and energy efficiency of tantalum oxide memristors*. *Nanotech.* **22** (2011) 505402.
- Strukov, D B, G S Snider, D R Stewart und R S Williams. *The missing memristor found*. *Nature* **453** (2008) 80.
- Strukov, D B und R S Williams. *Exponential ionic drift: Fast switching and low volatility of thin-film memristors*. *Appl. Phys. A* **94** (2008) 515.
- Sze, S M und Kwok K. NG. *Semiconductor devices: physics and technology*. Wiley Intersci., 2008.
- Thomas, A. *Memristor-based neural networks*. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** (2013) 093001.
- Thomas, A, H Brückl, M D Sacher, J Schmalhorst und G Reiss. *Aluminum oxidation by a remote electron cyclotron resonance plasma in magnetic tunnel junctions*. *J. Vac. Sci. Tech. B* **21** (2003) 2120.
- Thomas, A und C Kaltschmidt. *Elektronische Nervenzellen*. *Physik in unserer Zeit* **45** (2014) 21.
- Thomas, A, S Niehörster, S Fabretti, N Shephard, O Kuschel, K Küpper, J Wollschläger, P Krzysteczko und E Chicca. *Tunnel junction based memristors as artificial synapses*. *Front. Neurosci.* **9** (2015).
- Torrezan, A C, J P Strachan, G Medeiros-Ribeiro und R S Williams. *Sub-nanosecond switching of a tantalum oxide memristor*. *Nanotech.* **22** (2011) 485203.

- Villard, C, P O Amblard, G Becq, S Gory-Fauré, J Brocard und S Roth. *Living ordered neural networks as model systems for signal processing*. Proc. SPIE **6602** (2007) 660215.
- Wang, F Z, N Helian, S Wu, X Yang, Y Guo, G Lim und M M Rashid. *Delayed switching applied to memristor neural networks*. J. Appl. Phys. **111** (2012) 07E317.
- Wasa, K und S Hayakawa. *Handbook of sputter deposition technology*. Noyes Publi. **24** (1992).
- Waser, R, R Dittmann, G Staikov und K Szot. *Redox-Based Resistive Switching Memories - Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges*. Adv. Mater. **21** (2009) 2632.
- Yang, J J, M D Pickett, X Li, D A A Ohlberg, Duncan R Stewart und R Stanley Williams. *Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices*. Nature Nanotech **3** (2008) 429.
- Yang, J J, D B Strukov und D R Stewart. *Memristive devices for computing*. Nature Nanotech **8** (2012) 13–24.
- Yang, J J, M X Zhang, J P Strachan, F Miao, M D Pickett, R D Kelley, G Medeiros-Ribeiro und R S Williams. *High switching endurance in TaOx memristive devices*. Appl. Phys. Lett. **97** (2010) 232102.
- Ziegler, M, R Soni, T Patelczyk und M Ignatov. *An electronic version of Pavlov's dog*. Adv. Func. Mater. **22** (2012) 2744.

# Publikationsliste

## Erstautor

S. Niehörster und A. Thomas, *Preparation of Ta-O-based Tunnel Junctions to Obtain Artificial Synapses Based on Memristive Switching*, Artificial Neural Networks 261-267 (2014)

## Koautor

L. Marnitz, K. Rott, S. Niehörster, C. Klewe, D. Meier, S. Fabretti, M. Witzioek, A. Krampf, O. Schuckmann, T. Schemme, K. Kuepper, J. Wollschläger, A. Thomas, G. Reiss, T. Kuschel, *Sign change in the tunnel magnetoresistance of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO/Co-Fe-B magnetic tunnel junctions depending on the annealing temperature and the interface treatment*, AIP Advances 5 (2015)

A. Thomas, S. Niehörster, S. Fabretti, N. Shepheard, O. Schuckmann, K. Kuepper, J. Wollschläger, P. Krzysteczko, E. Chicca, *Tunnel junction based memristors as artificial synapses*, Frontiers in Neuroscience 9 (2015)

## Konferenzen

510. Wilhelm und Else Heraeus-Seminar *Non-Magnetic Control of Spin* 2013, Bad Honnef, Deutschland, 'Effects of mechanical stress to GMR/TMR elements'

1st Bielefeld Workshop on *Nanolayers and Artificial Membranes* 2013, Bielefeld, Deutschland, 'Engineering nanolayers for neuronal directional growth'

DPG Frühjahrstagung 2013 Regensburg, Deutschland, 'Effects of mechanical stress to GMR/TMR elements' und 'Engineering nanolayers for neuronal directional growth'

DPG Frühjahrstagung 2014 Dresden, Deutschland, 'Ta-O based memristive systems with variable oxygen concentration'

E-MRS Spring Meeting 2014, Lille, Frankreich, 'Ta-O based memristive tunnel junctions'

CIMTEC 6th Forum on New Materials 2014, Montecatini Terme, Italien, 'Ta-O based memristive tunnel junctions'

DFG Kolloquium (SPP 1538) 2015 Berlin, Deutschland, 'Spin Caloric Transport in Magnetic Tunnel Junctions'

DPG Frühjahrstagung 2015 Berlin, Deutschland, 'TaO-based Memristive Tunnel Junctions and their Integration into neuromorphic Circuits'