

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ



ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ – ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

“ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΝΗΜΩΝ
ΕΝΑΛΛΑΓΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ (ReRAM)”

ΓΙΑΝΝΟΠΟΥΛΟΣ ΙΑΣΩΝ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Δ. ΤΣΟΥΚΑΛΑΣ

ΑΘΗΝΑ 2014

Περιεχόμενα

Περίληψη	D
Abstract	E
Κεφάλαιο 1 - Ο ρόλος των διατάξεων μνήμης στην τεχνολογία	1
1.1 – Η ψηφιακή τεχνολογία	1
1.2 – Εισαγωγή στις μνήμες	2
Κεφάλαιο 2 - Οι μνήμες διηλεκτρικού μεταβλητής αγωγιμότητας	6
2.1 – Οι ανάγκες της βιομηχανίας μνημών	6
2.2 – Ενδείξεις του φαινομένου της εναλλαγής αγωγιμότητας	6
2.3 – Ολοκλήρωση στοιχείων μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας με την αρχιτεκτονική “crossbar”. Εφαρμογές σε μνήμες ReRAM	11
Κεφάλαιο 3 - Το διοξείδιο του Τιτανίου (TiO_x)	13
3.1 – Το τιτάνιο	13
3.2 – Ιδιότητες και κρυσταλλική δομή TiO ₂	13
3.3 – Λεπτά υμένια και TiO ₂	16
Κεφάλαιο 4 - Αγωγιμότητα στα διηλεκτρικά	19
4.1 – Εισαγωγή	19
4.2 – Μηχανισμοί αγωγιμότητας	19
4.3 – Αγωγιμότητα Poole-Frenkel	20
Κεφάλαιο 5 - Ανάπτυξη των διατάξεων μνήμης	22
5.1 – Ανάπτυξη της διάταξης	22
5.2 – Εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (e-gun evaporation)	23
5.3 – Η τεχνική της ιοντοβολής (sputtering)	24
5.3.1 – Συστήματα sputtering	27

Κεφάλαιο 6 - Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των διατάξεων μνήμης, Το φαινόμενο της μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας	30
6.1 – Το μετρητικό σύστημα	30
6.2 – Οι διατάξεις	31
6.3 – Χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης	32
6.4 – Το φαινόμενο της εναλλαγής αγωγιμότητας (memristor effect)	35
6.5 – Λειτουργία ως ηλεκτρονική μνήμη	37
6.5.1 – Μελέτη της διάταξης σε παλμική λειτουργία	37
6.5.2 – Διατήρηση της πληροφορίας στο χρόνο (retention)	39
6.6 – Μελέτη της εξάρτησης των επιδόσεων από το πάχος του επάνω ηλεκτροδίου τιτανίου (Ti top electrode)	40
6.6.1 – Μετρήσεις συνεχούς ρεύματος	41
6.6.2 – Μνήμες “form-free”	46
6.6.3 – Παλμική λειτουργία	48
6.6.4 – Διατήρηση της πληροφορίας στο χρόνο (retention)	49
6.7 – Μελέτη της εξάρτησης των επιδόσεων από την αναλογία οξειδίου-αργού στο θάλαμο εναπόθεσης του οξειδίου του τιτανίου	51
6.7.1 – Μετρήσεις συνεχούς ρεύματος	52
6.7.2 – Σύγκριση της συμπεριφοράς τους ως διατάξεις μνήμης	58
6.7.2.α – Παλμική λειτουργία	58
6.7.2.β – Διατήρηση της πληροφορίας στο χρόνο (retention)	59
6.8 – Μηχανισμοί αγωγιμότητας	61
Κεφάλαιο 7 - Επιφανειακός χαρακτηρισμός του υμενίου με τη χρήση μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (AFM), Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός στη νανοκλίμακα (Conductive-AFM)	64
7.1 – Τεχνικές μικροσκοπίας πέραν του ορατού φάσματος	64

7.2 – Σαρωτική μικροσκοπία ανίχνευσης - SPM	66
7.2.1 – Σαρωτική μικροσκοπία σήραγγας - STM	66
7.2.2 – Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων - AFM	68
7.2.2.α – Τα στοιχεία ενός AFM	69
7.2.2.β – Ο πρόβολος (cantilever) και οι μηχανικές του ιδιότητες	72
7.2.2.γ – Δυνάμεις αλληλεπίδρασης – Οι τρόποι (modes) λειτουργίας του AFM	75
7.2.2.δ – Αγώγιμο AFM (Conductive AFM)	79
7.2.2.ε – Artifacts	80
7.3 – Μετρήσεις AFM	84
7.4 – Μετρήσεις αγώγιμου AFM (C-AFM)	87
7.4.1 – Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος τάσης	89
7.4.2 – Εικόνες Conductive AFM	95
7.4.2.α – Φθορά σε ακίδα C-AFM	98
7.4.3 – Ενδείξεις αγώγιμων δρόμων (filaments) σε εικόνες C-AFM	100
7.4.4 – Λειτουργία μνήμης σε μικρές διαστάσεις	103
7.4.5 – Λειτουργία μνήμης στη νανοκλίμακα	107
Συμπεράσματα	109
Μελλοντικά σχέδια	110
Ευχαριστίες	111

* Βιβλιογραφικές αναφορές υπάρχουν στο τέλος κάθε κεφαλαίου

Περίληψη

Στα πλαίσια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας και ταυτόχρονα της πρακτικής μου άσκησης, αναπτύχθηκαν διατάξεις μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας που μπορούν να λειτουργήσουν ως στοιχεία μη-πτητικών ηλεκτρονικών μνημών. Κάθε διάταξη είναι μια δομή MIM (μέταλλο – ημιαγωγός – μέταλλο), κατασκευασμένη από λεπτά υμένια χρυσού και οξειδίου του τιτανίου, φτωχότερου σε οξυγόνο (TiO_x) σε σχέση με το στοιχειομετρικό. Η χαρακτηριστική ιδιότητα του οξειδίου είναι ότι υπό κατάλληλες συνθήκες μπορεί να αλλάξει την αγωγιμότητα του έως και ένα εκατομμύριο φορές. Αν και δεν είναι ακόμα ξεκάθαρο γιατί συμβαίνει αυτό, πιστεύεται ότι οι οπές οξυγόνου μέσα στο πλέγμα του οξειδίου μετακινούνται με την εφαρμογή κατάλληλης τάσης στα άκρα του και δημιουργούνται αγωγάμοι δρόμοι μεταλλικού χαρακτήρα.

Η συγκέντρωση και η κατανομή των οπών O^{2-} στο οξείδιο είναι μια κατασκευαστική παράμετρος και υπάρχει συγκεκριμένη τιμή τους που βελτιστοποιεί το φαινόμενο της μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας. Με τη βοήθεια ηλεκτρικών μεθόδων χαρακτηρισμού ερευνάται η καταλληλότερη “συνταγή” για την ανάπτυξη τους. Η εξάρτηση της επίδοσης του οξειδίου ως μνήμη από τη συγκέντρωση οπών O^{2-} στο πλέγμα καθώς και η εξάρτηση της από το πάχος ενός λεπτού υμενίου Ti, που διαδραμάτισε το ρόλο του ηλεκτροδίου της ανόδου, απασχόλησε την παρούσα μελέτη.

Κατασκευάστηκαν χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος τάσης (DC characterization) και μελετήθηκε η αντοχή (endurance) κάθε στοιχείου μνήμης σε επανειλημμένους κύκλους “εγγραφής” και “διαγραφής”. Εξετάστηκε η δυναμική απόκριση της μνήμης σε παλμική λειτουργία, καθώς και η ικανότητά της να διατηρεί την αποθηκευμένη πληροφορία στο πέρασμα του χρόνου (retention). Οι μετρήσεις έδειξαν ικανοποιητικό παράθυρο μνήμης (ποσοτικοποίηση της διάκρισης ανάμεσα σε δύο καταστάσεις που μπορεί να βρεθεί μια μνήμη), τόσο στη συνεχή όσο και στην παλμική λειτουργία, με τη διάταξη να μπορεί να μεταβαίνει μεταξύ περισσοτέρων του ενός διακριτών επιπέδων αγωγιμότητας (multilevel switching). Τα αποτελέσματα καθιστούν τα οξείδια ανταγωνιστικά για τις εφαρμογές σε νέας γενιάς κυκλώματα μνήμης.

Μελέτη της επιφάνειας των οξειδίων με τη χρήση μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (AFM) έδειξε πως τα οξείδια μας είναι ποιοτικά, ομοιόμορφα και με χαμηλή τραχύτητα. Επιπλέον το οξείδιο λειτούργησε ως μνήμη στη νανοκλίμακα με τη χρήση αγωγιμης μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (C-AFM), δίνοντας αποτελέσματα που μας επιτρέπουν να εκτιμήσουμε ομαλή λειτουργία των οξειδίων ως στοιχεία μνημών

πολύ μεγάλης πυκνότητας ολοκλήρωσης, απαραίτητης για οποιαδήποτε υποψήφια νέα τεχνολογία στο χώρο της βιομηχανίας μνημών.

Abstract

As part of the preparation of my diploma thesis and at the same time my internship, devices with varying conductivity were developed in order to function as non-volatile memory elements. Each device comprises a structure of Metal-Insulator-Metal (MIM) and consists of thin films of gold (Au) and titanium dioxide with low oxygen content (TiO_{2-x}) in contrast with the stoichiometric film (TiO_2). The very special ability of these types of oxides is that, under proper conditions, their conductivity can be altered as much as 10^6 times. Although it is not clear why this phenomenon takes place, it is argued that oxygen vacancies within the lattice of oxide are displaced under the application of proper voltage bias and thus conducting channels of metallic nature are formed.

The density and distribution of oxygen vacancies within the oxide is strongly related with the fabrication details and there is a specific value of their concentration and distribution that optimizes the switching effect. With the assistance of electrical characterization techniques the quality of different fabrication procedures is investigated. The impact of oxygen vacancies on the performance of the memory cell as well as the implication of a thin Ti layer above the oxide film, which served the role of top electrode in our devices, were systematically examined in this study.

In addition, DC characteristics of current-voltage bias were recorded during one or consecutive cycles function. The dynamical response under pulse function was monitored in combination with the retention capability. Measurements divulged satisfying memory window (OFF/ON ratio), in both quasi-static and pulse function mode, where multiple switching states were demonstrated. The outcome renders our oxide films attractive for new generation memory circuits.

Detailed surface analysis of our oxides through Conductive-Atomic Force Microscopy (C-AFM) disclosed the high quality of them, revealing their low roughness. Furthermore, the surface mapping of the measured current gives a great amount of information of the memory element in nanoscale area, which is of great importance for any potential candidate technology in the industrial memory area.

Κεφάλαιο 1

Ο ρόλος των διατάξεων μνήμης στην τεχνολογία

1.1 - Η ψηφιακή τεχνολογία

Είναι γνωστό πως οι ηλεκτρονικές συσκευές χρησιμοποιούν διατάξεις μνήμης για να αποθηκεύουν την πληροφορία και να την ανακτούν όταν απαιτείται. Η πληροφορία μπορεί να είναι ένα αρχείο κειμένου, μια φωτογραφία, ένα τμήμα προγραμματιστικού κώδικα κτλ.. Ωστόσο, στην ψηφιακή τεχνολογία επικρατεί το δυαδικό σύστημα. Η πληροφορία μεταφράζεται από το υπολογιστικό σύστημα σε μια σειρά από δυαδικά ψηφία (0 και 1), εν συνεχεία αποθηκεύεται υπό αυτήν τη μορφή και ανακτάται με αντίστροφη μετάφραση στην αρχική και κατανοητή από το χρήστη κατάσταση, και συνήθως οπτικοποιείται σε κάποια από τις εξόδους του υπολογιστή.

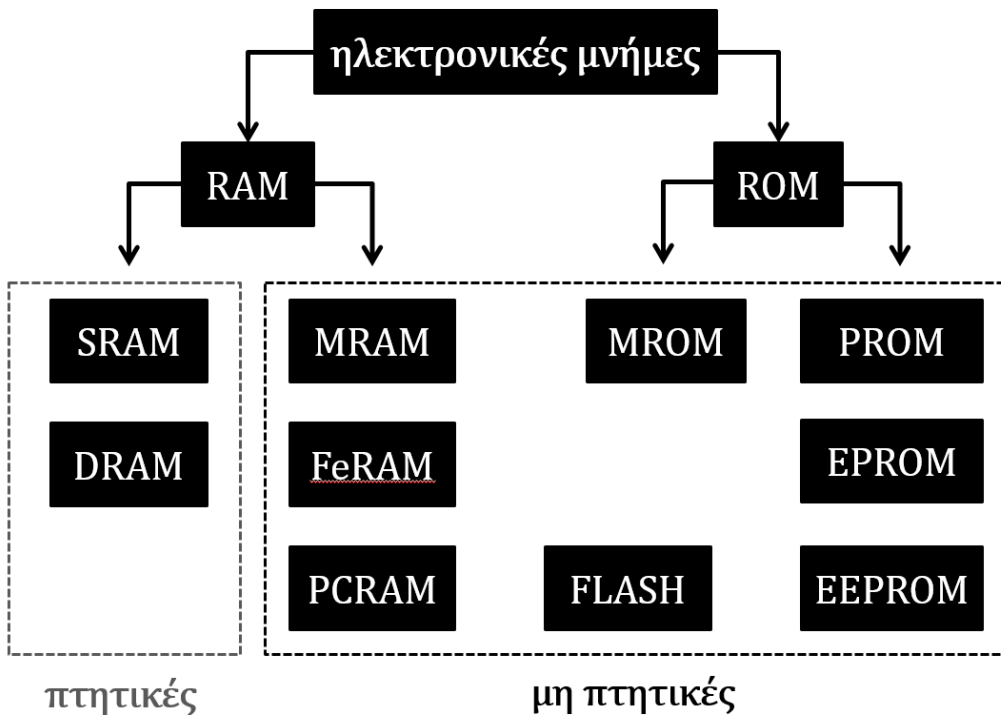
Εξ ορισμού της ψηφιακής τεχνολογίας και στις περισσότερες εφαρμογές υπάρχουν δύο διακριτές καταστάσεις, το λογικό μηδέν «0» και το λογικό ένα «1» με το χαρακτηρισμό 'λογικό' να παραπέμπει στην δυαδική λογική που εισήχθη από τον Boole και στην οποία βασίστηκε η ψηφιακή τεχνολογία. Η άλγεβρα Boole θέτει τους κανόνες που διέπουν τις πράξεις μεταξύ των δύο αποκλειστικών στοιχείων του ομώνυμου μαθηματικού συνόλου. Κατασκευαστικά αυτό μεταφράζεται συνήθως ως μια κατάσταση χαμηλής τάσης (συνήθως η τάση αναφοράς / γείωση), και μια κατάσταση υψηλής τάσης αντίστοιχα, στην έξοδο του συστήματος. Διακρίνονται λοιπόν δύο στάθμες (levels), η μετρήσιμη διαφορά των οποίων κυμαίνεται ανάλογα το πρωτόκολλο που χρησιμοποιείται. Όσο αυξάνεται η ακρίβεια και η αξιοπιστία των συστημάτων, υπάρχει η ανάγκη να μειωθεί η τάση της υψηλής στάθμης και μαζί της η κατανάλωση ενέργειας. Λαμβάνοντας υπόψη ότι ένα ολοκληρωμένο ψηφιακό σύστημα είναι ένας πολύπλοκος συνδυασμός ψηφιακών κυκλωμάτων, καθίσταται επιβεβλημένη η μείωση της κατανάλωσης ισχύος (power consumption) εάν θέλουμε να αυξήσουμε δραματικά την πυκνότητα ολοκλήρωσης (aggressive scaling).

Είναι λοιπόν προφανής η ανάγκη κατασκευής και χρήσης διατάξεων που μπορούν να αποθηκεύουν την πληροφορία υπό τη μορφή δύο διακριτών σταθμών. Αυτές είναι οι ηλεκτρονικές μνήμες, και ένα συγκεκριμένο είδος αυτών πραγματεύεται η παρούσα εργασία.

1.2 – Εισαγωγή στις μνήμες

Στις μέρες μας οι μνήμες κατέχουν μεγάλο μερίδιο στη συνολική αγορά υψηλής τεχνολογίας. Οι κατασκευαστικές προδιαγραφές και ανάγκες της βιομηχανίας γίνονται ολοένα και πιο απαιτητικές, ειδικά στα θέματα κατανάλωσης ενέργειας, πυκνότητας ολοκλήρωσης και ταχύτητας λειτουργίας. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι οι μικρές, ενσωματωμένες (embedded) προσωρινές μνήμες τύπου cache στην κεντρική μονάδα επεξεργασίας (CPU) των υπολογιστών, εδώ η βασική ανάγκη είναι ο μικρός χρόνος απόκρισης, όπου χρησιμοποιούνται μνήμες τύπου SRAM έναντι των φθηνότερων DRAM.

Σε αυτό το σημείο είναι χρήσιμη η διάκριση των βασικών τύπων μνημών που χρησιμοποιούνται στη σύγχρονη τεχνολογία. Συγκεκριμένα θα εστιάσουμε στις ηλεκτρονικές μνήμες ή μνήμες ημιαγωγών (semiconductor memories), αφήνοντας τις μνήμες μαγνητικής εγγραφής τύπου floppy disk ή Hard Disk Drive ως εκτός θέματος της παρούσας εργασίας.



Εικόνα 1.1 – κύριοι εκπρόσωποι μνημών ημιαγωγών

Όπως φαίνεται στην εικόνα, οι μη-πτητικές μνήμες αποτελούν σημαντικό κομμάτι της τεχνολογίας των μνημών ημιαγωγών. Στη χημεία ένα υγρό λέγεται πτητικό

(volatile), όταν έχει την τάση να εξατμίζεται. Εντελώς ανάλογα, μια πτητική μνήμη χάνει την πληροφορία της όταν η τροφοδοσία σταματάει, ενώ αντίθετα σε μια μη-πτητική η πληροφορία παραμένει αποθηκευμένη στη διάταξη για μεγάλα χρονικά διαστήματα μετά την παύση της τροφοδοσίας. Βλέπουμε τις τρεις σημαντικότερες κατηγορίες μη πτητικών RAM, τις MRAM, FeRAM και PCRAM.

Ένα ενεργό στοιχείο **MRAM** ^[4] (Magnetic) αποτελείται μια μαγνητική διάταξη δύο στρωμάτων σιδηρομαγνητικού υλικού που διαχωρίζονται από ένα λεπτό μονωτικό φιλμ. Το ένα στρώμα έχει καθορισμένη σιδηρομαγνητική πολικότητα, ενώ στο άλλο μπορεί να μεταβάλλεται από ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, το οποίο δημιουργείται από τα καλώδια με τα οποία συνδέεται η διάταξη. Όταν οι δύο σιδηρομαγνητικές περιοχές διατάσσονται παράλληλα, τότε τα ηλεκτρόνια μπορούν να διαβούν ευκολότερα το λεπτό μονωτικό φιλμ, κυρίως μέσω μηχανισμού σήραγγας. Όταν διατάσσονται αντιπαράλληλα, τα φαινόμενα σήραγγας καταστέλλονται, με αποτέλεσμα να μετριέται πολύ μεγαλύτερη αντίσταση. Έτσι μπορεί να αποθηκευτεί και να διαβαστεί η πληροφορία, αλλά τα μεγάλα ρεύματα λειτουργίας και η σχετικά μικρή πυκνότητα ολοκλήρωσης δεν την καθιστούν ιδιαίτερος ανταγωνιστική.

Κάθε στοιχείο μιας μνήμης αλλαγής φάσης **PCRAM** ^[5] (Phase-Change) αποτελείται από ένα κελί στο οποίο βρίσκεται το ενεργό υλικό. Αυτό είναι ένα άμορφο στερεό που αποτελείται συνήθως από το συνδυασμό στοιχείων της 16^{ης} ομάδας του περιοδικού πίνακα (S, Se, Te) με Ge, Sb ή As. Στο υλικό εφάπτονται δύο ηλεκτρόδια και μέσω αυτών εφαρμόζονται κατάλληλοι παλμοί. Ένας παλμός χαμηλής τάσης αλλά σχετικά μεγάλης χρονικής διάρκειας ζεσταίνει το υλικό και το οδηγεί σε κρυστάλλωση, ενώ αντίθετα ένας πολύ μικρής διάρκειας ισχυρός παλμός το μετατρέπει ξανά σε άμορφο. Ο λόγος των ηλεκτρικών αντιστάσεων είναι αρκετά μεγάλος με αποτέλεσμα να αποθηκεύεται με αυτόν τον τρόπο η πληροφορία. Για την ανάγνωση αρκεί να μετρηθεί κάθε φορά η αντίσταση μέσω μιας μικρής τάσης. Και αυτού του είδους η μνήμη καταναλώνει περισσότερη ενέργεια από μια FLASH.

Μια σιδηροηλεκτρική μνήμη **FeRAM** ^[6] (Ferroelectric) είναι στην ουσία ένας σιδηροηλεκτρικός πυκνωτής. Εν αντιθέσει με έναν συμβατικό πυκνωτή, η πληροφορία δεν είναι η αποθηκευμένη ποσότητα φορτίου, αλλά η παραμένουσα πόλωση στο περιεχόμενο σιδηροηλεκτρικό υλικό. Είναι γνωστό πως τα σιδηροηλεκτρικά υλικά εμφανίζουν έναν βρόχο υστέρησης στην πόλωση ως προς το εφαρμοζόμενο πεδίο, και μερικά από αυτά κρατάνε την παραμένουσα πόλωση για μεγάλα χρονικά διαστήματα, ακόμα και σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Ανάλογα λοιπόν την πολικότητα του εφαρμοζόμενου πεδίου, επιβάλλεται μια θετική ή αρνητική πόλωση

στο υλικό. Η πληροφορία διαβάζεται από έναν παλμό συγκεκριμένης πολικότητας. Αν το πεδίο που δημιουργεί ο παλμός είναι ίδιας διεύθυνσης με την πόλωση του υλικού, τότε μόνο μια μικρή ποσότητα φορτίου εμφανίζεται στους ακροδέκτες και οφείλεται στη διηλεκτρική απόκριση. Αν όμως η πολικότητα αλλάξει υπό την εφαρμογή αυτού του παλμού, τότε μια σημαντική ποσότητα φορτίου εμφανίζεται στους ακροδέκτες λόγω του αναπροσανατολισμού των διπόλων. Αν και δεν απαιτούνται υψηλές τάσεις λειτουργίας και η κατανάλωση ενέργειας είναι χαμηλή, καταλαβαίνει κανείς ότι παρόλο που η μνήμη είναι μη-πτητική, η διαδικασία ανάγνωσης καταστρέφει την πληροφορία. Επιπλέον το μέγεθος του ενεργού υλικού περιορίζει τη σμίκρυνση της κάθε διάταξης. Τέλος και αυτή, όπως και οι δύο άλλες μη-πτητικές RAM βασίζονται στην ύπαρξη ενός τρανζίστορ επιλογής που δρα ως διακόπτης. Αυτό αυξάνει την κατανάλωση ενέργειας και περιορίζει περαιτέρω την πυκνότητα ολοκλήρωσης.

Σε αντίθεση με τις μη-πτητικές μνήμες, οι πτητικές (όπως π.χ. DRAM) δε διαθέτουν τη δυνατότητα συγκράτησης πληροφορίας. Για παράδειγμα οι μνήμες RAM ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή κάνουν ανανέωση (refresh) κάθε 10 msec, με αποτέλεσμα να καθίσταται αδύνατη η αποθήκευση πληροφορίας για μεγάλο χρονικό διάστημα. Οι μνήμες FLASH και συγκεκριμένα αυτές που κατασκευάζονται με αρχιτεκτονικές NAND και NOR είναι οι πιο ευρέως διαδεδομένες μη-πτητικές μνήμες. Ανακαλύφθηκαν το 1985 στα εργαστήρια της Toshiba και ουσιαστικά βασίζονται σε μια εναλλακτική λειτουργία του τρανζίστορ MOSFET, εκμεταλλευόμενη την τοποθέτηση ενός δεύτερου μετάλλου πύλης στο εσωτερικό του οξειδίου πύλης. Οι μνήμες FLASH χρησιμοποιούνται ακόμα και σήμερα καθώς η βιομηχανία με συνεχείς τεχνολογικές καινοτομίες καταφέρνει να υπερκεράζει διάφορα προβλήματα που εγείρονται από τη συγκεκριμένη αρχιτεκτονική και από την ανάγκη για αύξηση της πυκνότητας ολοκλήρωσης.

Η αντοχή (endurance) του μονωτικού οξειδίου και η διατήρηση (retention) του φορτίου-πληροφορία στη διάταξη αποτελούν τις δύο κύριες προδιαγραφές. Προβλήματα εκφορτίσεων λόγω τοπικών αστοχιών του οξειδίου, κατά τη σμίκρυνση των συσκευών, έχουν αντιμετωπιστεί επιτυχώς με αντικατάσταση της αιωρούμενης πύλης από μια συστοιχία μεταλλικών και ημιαγωγικών νανοσωματιδίων ^{[1],[2],[3]}, ένα θέμα στο οποίο δραστηριοποιήθηκε ιδιαίτερος το εργαστήριο νανοτεχνολογίας του τομέας Φυσικής ΕΜΠ τα προηγούμενα χρόνια. Παρόλα τα ενδιαφέροντα και πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα, η τεχνική αυτή δεν έχει εδραιωθεί σε βιομηχανικό επίπεδο, παρά τις δύο και πλέον δεκαετίες ύπαρξης της.

Κάθε καινούρια τεχνολογία θα πρέπει να πληροί κάποιες συγκεκριμένες προϋποθέσεις ώστε να θεωρείται υποψήφια για μελλοντικές εφαρμογές σε διατάξεις μνήμης. Πέραν λοιπόν του προφανούς, δηλαδή του να μπορεί να βρεθεί σε τουλάχιστον δύο απολύτως διακριτές καταστάσεις, θα πρέπει να λειτουργεί γρήγορα, ώστε οι διαδικασίες εγγραφής, διαγραφής και ανάγνωσης να γίνονται σε χρόνους της τάξης των nanosecond, να μην είναι πτητική, να είναι μικρή σε μέγεθος και να επιτρέπει υπέρ-υψηλή πυκνότητα ολοκλήρωσης, να ελαχιστοποιεί την κατανάλωση ενέργειας και να έχει υψηλή αντοχή στον λειτουργικό χρόνο. Μια επιπλέον απαίτηση προέρχεται από τη βιομηχανία, και είναι η σχεδιαστική συμβατότητα με τις ήδη υπάρχουσες εγκαταστάσεις παραγωγής διατάξεων στην τεχνολογία πυριτίου.

Εύλογα γεννάται λοιπόν ο προβληματισμός για το πόσα ακόμα έχει να δώσει η υπάρχουσα τεχνολογία στις διατάξεις ψηφιακής λογικής και αποθήκευσης, ειδικά όσο το όριο σμίκρυνσης των επιμέρους δομικών στοιχείων φτάνει σε κορεσμό. Σχεδόν αυτονόητη είναι και η στροφή της έρευνας προς εντελώς νέες τεχνολογίες, που διαφέρουν θεμελιωδώς κατασκευαστικά και λειτουργικά, αλλά παρέχουν τη δυνατότητα υλοποίησης των παραπάνω ιδιοτήτων.

Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] "Ανάπτυξη, χαρακτηρισμός και επίδραση ακτινοβολίας σε μη-πτητικές μνήμες μεταλλικών και ημιαγωγικών νανοκρυστάλλων" - Παναγιώτης Μπούσουλας, Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, (2012)
- [2] "Νανოსωματίδια ως δομικά στοιχεία σε ηλεκτρονικές διατάξεις", Παναγιώτης Σ. Δημητράκης, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, (2006)
- [3] "Νανοηλεκτρονικές διατάξεις πυριτίου", Σταυρούλα Β. Κολιοπούλου, Διδακτορική διατριβή, ΑΠΘ, (2005)
- [4] W. Reohr, H. Hoenigschmid, R. Robertazzi, et al., "Memories of Tomorrow", Circuits and Devices Magazine, IEEE, 18, 17-27 (2002)
- [5] W.-Y. Cho, et al. "A 0.18- μm 3.0-V 64-Mb nonvolatile phase-transition random access memory", IEEE Journal of Solid-State Circuits, 40, 293-300 (2005)
- [6] J.F. Scott, C.A. Paz-de-Araujo, "Ferroelectric memories" Science, 246, (1989)

Κεφάλαιο 2

Οι μνήμες διηλεκτρικού μεταβλητής αγωγιμότητας

2.1 - Οι ανάγκες της βιομηχανίας μνημών

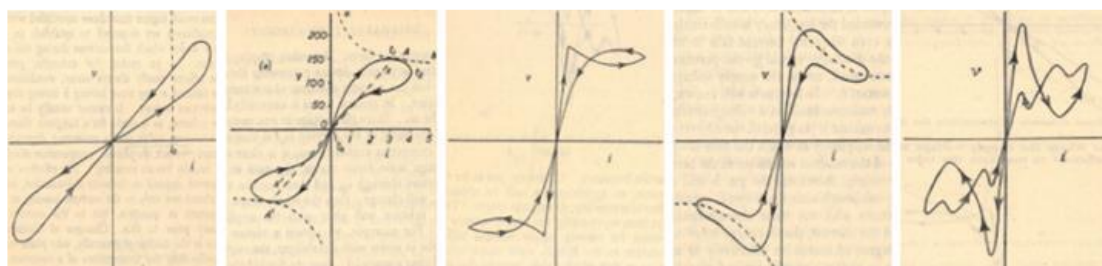
Η πυκνότητα ολοκλήρωσης των μικροηλεκτρονικών διατάξεων γίνεται διπλάσια κάθε δεκαοχτώ μήνες. Στις μέρες μας αυτή η παρατήρηση, που είναι γνωστή ως νόμος του Moore, μπορεί να χαρακτηριστεί κάπως παρωχημένη, αφού οι δημοφιλείς διατάξεις είτε έχουν αρχίσει να φτάνουν σε κορεσμό, είτε η πυκνότητα ολοκλήρωσης τους αυξάνεται με πολύ μικρότερους ρυθμούς. Οι περιορισμοί επιβάλλονται κυρίως από τεχνολογικά θέματα (π.χ. λιθογραφία) και από εγγενή κβαντομηχανικά προβλήματα (το φαινόμενο σήραγγας σε υπέρλεπτα οξειδία οδηγεί σε μη ντετερμινιστικά αποτελέσματα). Επιπλέον η αγορά θέτει συνεχώς νέες προδιαγραφές. Το τελικό προϊόν οφείλει να είναι μικρό, ελαφρύ, ενεργειακά αποδοτικό, κατασκευασμένο από φιλικά προς το περιβάλλον και ανακυκλώσιμα υλικά, και ταυτόχρονα να καλύπτει τις αυξανόμενες ανάγκες υπολογιστικής ισχύος. Για να επιτευχθεί αυτό, οι ίδιες απαιτήσεις ισχύουν για τα επιμέρους δομικά στοιχεία, σημαντικό μερίδιο των οποίων είναι οι μνήμες.

Ταυτόχρονα, πλήθος διατάξεων βρίσκονται σε ερευνητικό στάδιο, με στόχο την κατασκευή λειτουργικών συσκευών μνήμης [βλ. 1.2]. Αυτές διαφέρουν ριζικά από τις υπάρχουσες, τόσο στη βασική αρχή λειτουργίας, όσο και στο είδος των υλικών που χρησιμοποιούν. Μια πολλά υποσχόμενη διάταξη είναι η μνήμη διηλεκτρικού μεταβλητής αντίστασης, ή όπως είναι γνωστή στην αγγλική ορολογία, resistive memory ή memristive device, με το μεμονωμένο στοιχείο αυτής να συναντάται και ως memristor.

2.2 - Ενδείξεις του φαινομένου της μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας

Το φαινόμενο της μεταβολής της αντίστασης δεν είναι κάτι καινούριο. Υπάρχουν αναφορές που μας πηγαίνουν πίσω μέχρι και δύο αιώνες^[1]! Δεν άργησε να αναγνωριστεί η δυναμική στην αντίσταση νημάτων πυρακτώσεως ή σωλήνων εκκένωσης. Όταν μια επαρκής διαφορά δυναμικού εφαρμόζεται στα άκρα ενός σωλήνα εκκένωσης (discharge tube), ρεύμα ρέει ιονίζοντας τα άτομα του αερίου. Ο χρόνος που απαιτείται για τον ιονισμό και την αποδιέγερση της κοιλότητας δεν εξαρτάται μόνο από

τη στιγμιαία ροή του ρεύματος, αλλά και από το ρεύμα που διέρρεε κάποια προηγούμενη στιγμή το σωλήνα και συνεπώς από το ρυθμό με τον οποίο αυτό μεταβάλλεται. Η δυναμική αυτή συμπεριφορά της αντίστασης των σωλήνων υπό κενό μελετήθηκε συστηματικά το 1938 από τους Reich και Depp^[2], και οδήγησε στην εφαρμογή των σωλήνων εκκένωσης και των λυχνιών ως μεταβαλλόμενες αντιστάσεις, την "προ-τρανζίστορ" εποχή. Στην εικόνα 2.1 που ακολουθεί, φαίνονται (από τα αριστερά προς τα δεξιά) οι χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης για ένα νήμα βολφραμίου, μια λυχνία ατμών υδραργύρου σε υψηλή πίεση, και τρεις σωλήνες εκκένωσης, υδράργυρο σε χαμηλή πίεση, άζωτο και νάτριο αντίστοιχα.



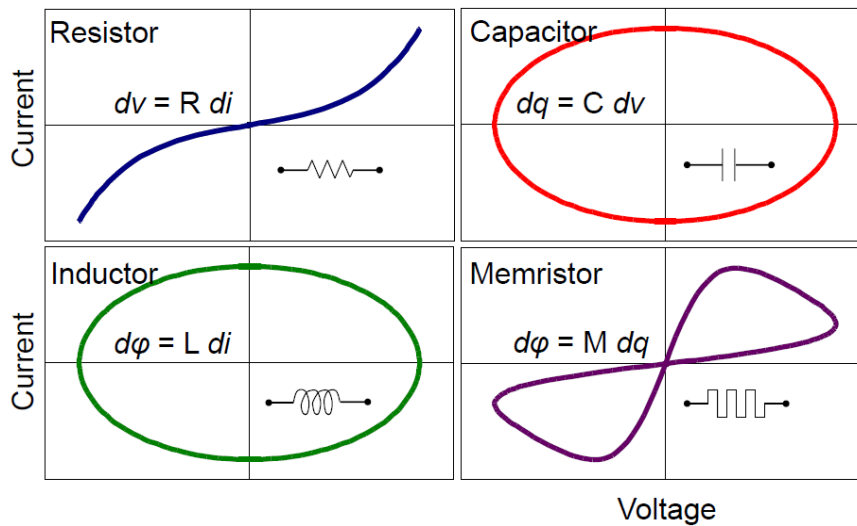
Εικόνα 2.1 - Βρόχοι υστέρησης σε διάφορες καμπύλες I-V

Είναι εμφανής η υστέρηση που παρουσιάζουν και εντυπωσιακή η ομοιότητα τους με τις διατάξεις μας, αν και πρόκειται για διαφορετικό φαινόμενο. Γενικά η υστέρηση είναι ένα φαινόμενο που παρουσιάζεται σε συστήματα που έχουν κάποιου είδους αδράνεια, δηλαδή μια αντίσταση στις μεταβολές κάποιας φυσικής ποσότητας. Ο κύριος μηχανισμός που προκαλεί την υστέρηση διαφέρει. Για παράδειγμα όταν σε ένα υλικό εφαρμόζεται κάποιο μαγνητικό πεδίο εμφανίζεται η γνωστή υστέρηση στη μαγνήτιση του υλικού ως προς το πεδίο.

Η πρώτη παρατήρηση μεταβολής της αντίστασης σε λεπτό φιλμ μεταλλικού οξειδίου έγινε το 1964 σε οξείδιο του Νικελίου.^[3] Η αγωγιμότητα αυτού του φιλμ αυξανόταν πέντε με έξι τάξεις μεγέθους και το φαινόμενο αποδόθηκε στη δημιουργία και την καταστροφή μιας αγωγίμης περιοχής μέσα στο σώμα του οξειδίου. Επειδή όμως το πάχος του υμενίου ήταν της τάξης των μερικών μm, ο σχηματισμός της αγωγίμης περιοχής χρειαζόταν αρκετό χρόνο, και η μεταβολή σταματούσε μετά τις εκατό πρώτες μεταβάσεις μεταξύ των δύο αντιστάσεων. Όπως θα διαπιστώσουμε παρακάτω, αυτή η μελέτη ήταν προπομπός της ανακάλυψης του φαινομένου της μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας.

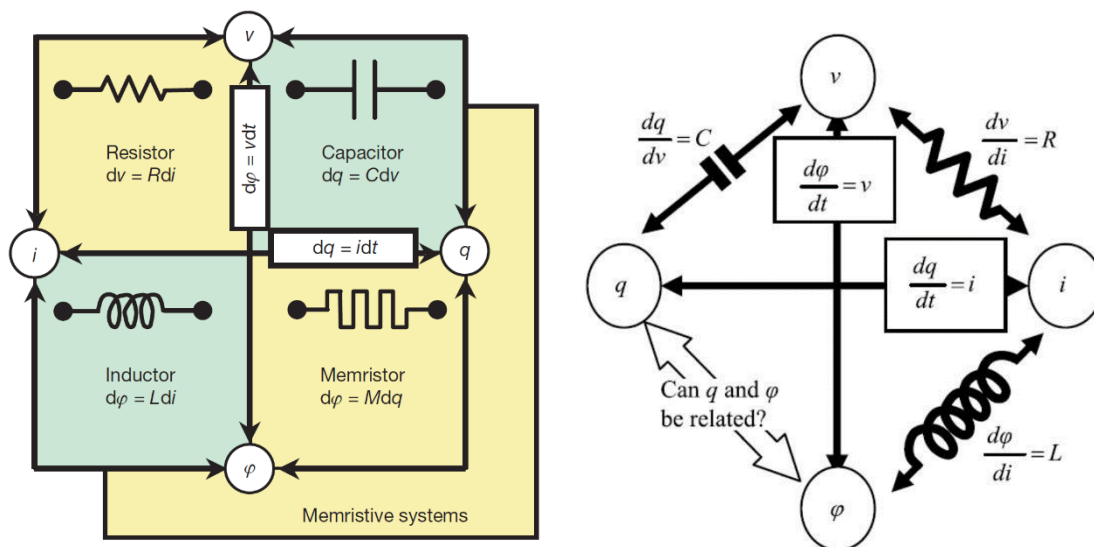
Είναι προφανές ότι οι χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης ενός υλικού που μεταβάλλει την αγωγιμότητα του καθώς του εφαρμόζεται μια ηλεκτρική τάση,

παρουσιάζουν βρόχο υστέρησης (Εικόνα 2.2). Η πρώτη βιβλιογραφική αναφορά σε λειτουργικές διατάξεις μνήμης τέτοιου είδους, έγινε το 1971 από τον Leon Chua^[4], ο οποίος εισήγαγε και τους προσέδωσε τον όρο “memristor”, έναν συγκερασμό των δύο αγγλικών λέξεων “memory” και “resistor”, που σημαίνουν μνήμη και αντίσταση αντίστοιχα. Ο τελευταίος πρότεινε το memristor ως το τέταρτο θεμελιώδες παθητικό ηλεκτρονικό στοιχείο δύο ακροδεκτών (Εικόνα 2.2).



Εικόνα 2.2 - Το memristor ως το τέταρτο θεμελιώδες παθητικό ηλεκτρονικό στοιχείο.

Η πρόταση αυτή στηρίχτηκε κυρίως με επιχειρήματα συμμετρίας. Καθένα από τα παθητικά στοιχεία (αντίσταση, πηνίο, πυκνωτής) συνδέει δύο θεμελιώδεις ποσότητες του ηλεκτρομαγνητισμού. Για παράδειγμα η τάση και το ρεύμα έχουν μια γραμμική σχέση μέσω της αντίστασης. Φαίνεται (Εικόνα 2.3)^[5] ότι λείπει ένα στοιχείο που συσχετίζει τις μεταβολές του φορτίου με αυτές της ροής. Έτσι λοιπόν εισήχθη το



Εικόνα 2.3 - Οι σχέσεις των θεμελιωδών ηλεκτρονικών στοιχείων με τις ηλεκτρικές ποσότητες

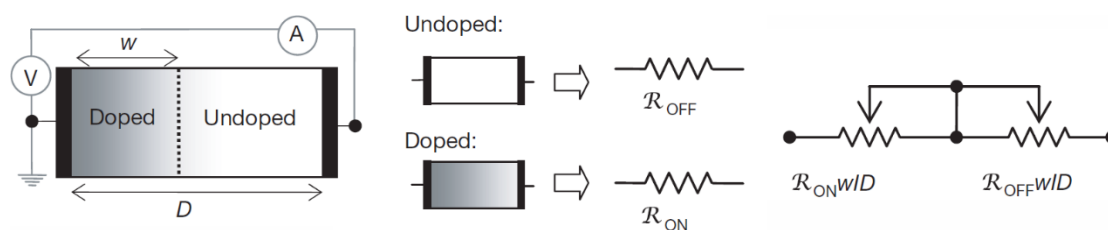
memristor, στο οποίο αποδίδεται η γραμμική σχέση $d\varphi = M dq$ όπου με το γράμμα M συμβολίζεται η λεγόμενη memristance, μια ποσότητα που είναι και η ίδια συνάρτηση του φορτίου. Είναι λοιπόν προφανές ότι αντιμετωπίζουμε ένα μη-γραμμικό ηλεκτρονικό στοιχείο, με τον ίδιο τρόπο που ένας αντιστάτης γίνεται μη-γραμμικός, όταν η ποσότητα R που συνδέει την τάση με το ρεύμα είναι συνάρτηση της τάσης.

Κοιτώντας την εικόνα 2.2 εστιάζουμε στο βρόχο υστέρησης ενός memristor. Στην πορεία της εργασίας θα γίνει πολύ πιο ξεκάθαρη η ηλεκτρονική συμπεριφορά μιας τέτοιας διάταξης. Προς το παρόν επισημαίνεται μόνο το ότι φέρνοντας κανείς μια κάθετη στον άξονα των τάσεων γραμμή, διαπιστώνει πως για την ίδια τάση μπορούν να μετρηθούν δύο διαφορετικές τιμές ρεύματος. Το υψηλότερο ρεύμα μετριέται αφού η τάση έχει φτάσει στη μέγιστη τιμή της και επιστρέφει στο μηδέν. Το γεγονός αυτό το καθιστά ικανό να “μεταβαίνει” μεταξύ δύο καταστάσεων αντίστασης, η τιμή της οποίας θα μπορούσε να παίξει το ρόλο της πληροφορίας σε μια διάταξη μνήμης. Το δεύτερο χαρακτηριστικό του βρόχου υστέρησης είναι ότι διέρχεται από το μηδέν. Εδώ κρύβεται το σημαντικότερο πλεονέκτημα του στοιχείου, το γεγονός ότι δεν αποθηκεύει ενέργεια. Είναι γνωστό πως στον πυκνωτή, υπάρχει ένας χαρακτηριστικός χρόνος μετά την αφαίρεση της τάσης, στον οποίον χάνει το αποθηκευμένο φορτίο του. Στην παράγραφο 1.2 είδαμε πως οι μνήμες που αποτελούνται από πυκνωτές είναι πτητικές δηλαδή χάνουν την ηλεκτρική ενέργεια τους μόλις παύσει η τροφοδοσία. Εν αντιθέσει, ένα στοιχείο που δεν αποθηκεύει ενέργεια, δύναται να διατηρήσει την κατάσταση του σε μεγάλα χρονικά διαστήματα. Για τους δύο παραπάνω λόγους το στοιχείο αυτό προτάθηκε εξ αρχής για χρήση σε διατάξεις μη-πτητικών μνημών.

Το memristor λοιπόν δεν είναι μια ακόμα εφεύρεση, αλλά πρόκειται για την ανακάλυψη-αποκάλυψη μιας συμπεριφοράς που παρατηρείται σε διάφορες διατάξεις στη φύση, ακόμα και στην έμβια ύλη. Χαρακτηριστικοί βρόχοι υστέρησης τύπου memristor εμφανίστηκαν τα τελευταία χρόνια σε αρκετά λεπτά φιλμ –κυρίως- οξειδίων των στοιχείων μετάπτωσης, αλλά δημοσιεύτηκαν κάπως ανεξήγητα, υπό τον μανδύα του αποκαλούμενου "τσιμπημένου βρόχου υστέρησης" (pinched hysteresis loop).^{[6]-[9]} Έπρεπε να περάσουν σχεδόν σαράντα χρόνια από τη διαπίστωση του L.Chua μέχρις ότου να γίνει μια συστηματική μελέτη του φαινομένου σε λειτουργική διάταξη στη νανοκλίμακα. Πρόκειται για τη μελέτη που έγινε από τον Stanley Williams^[5] στα εργαστήρια της HP, πάνω σε μια διάταξη MIM με τα ηλεκτρόδια κατασκευασμένα από πλάτινα και το διηλεκτρικό από οξείδιο του τιτανίου.

Η μεταβολή της αντίστασης αποδόθηκε στην ανακατανομή των οπών οξυγόνου μέσα στο πλέγμα του διηλεκτρικού. Θεωρήθηκε πως σχηματίζονται δύο

περιοχές πολύ διαφορετικής αντίστασης, με το πλάτος της καθεμίας να μεταβάλλεται υπό την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου (Εικόνα 2.4). Η περιοχή που σημειώνεται ως “undoped” είναι πλούσια σε οξυγόνο και έχει μονωτικό χαρακτήρα, ενώ η “doped” έχει πληθώρα οπών οξυγόνου και πολύ μικρότερη αντίσταση. Επειδή οι οπές έχουν θετικό φορτίο (το αντίθετο ενός ιόντος οξυγόνου O^{2-}), έλκονται από τις αρνητικές τάσεις και συσσωρεύονται στην περιοχή του ενός ηλεκτροδίου. Το εύρος της αγωγίμης περιοχής μειώνεται με αποτέλεσμα την αύξηση της αντίστασης. Με την εφαρμογή μιας τάσης αντίθετης πολικότητας, οι οπές ανακατανέμονται στον όγκο του οξειδίου μεγαλώνοντας το εύρος της περιοχής χαμηλής αντίστασης. Πρόκειται για μια διαδικασία “αυτο-εμφύτευσης” (auto-doping), αφού κάθε οπή συνοδεύεται από φορείς αγωγιμότητας. Η λειτουργία μπορεί να γίνει κατανοητή μέσω ενός ισοδύναμου κυκλώματος (Εικόνα 2.4), όπου δύο αντιστάσεις (η R_{ON} και η R_{OFF}) είναι συνδεδεμένες σε σειρά μέσω ενός μεταγωγού. Η ειδική αντίσταση της πρώτης είναι πολύ μικρή και της δεύτερης πολύ μεγάλη, με το μεταγωγό να αποφασίζει πόσο από μήκος της καθεμίας συμβάλλει στο κύκλωμα.

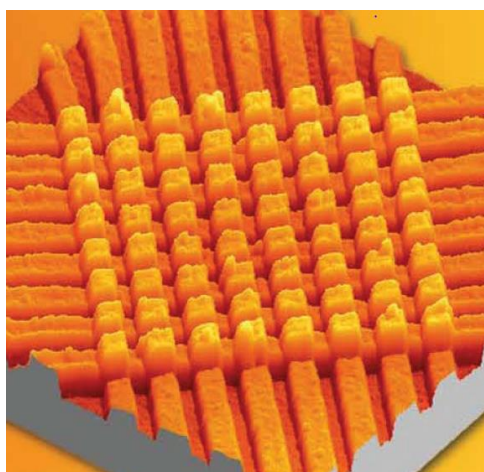


Εικόνα 2.4 - Η πρώτη εξήγηση του φαινομένου μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας σε οξείδια TiO_x

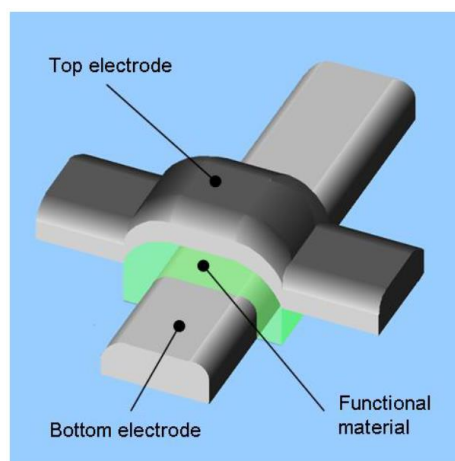
Αν και αυτή η θεωρία της μετακινούμενης διεπιφάνειας φαίνεται επαρκής για να εξηγήσει το φαινόμενο, θα δούμε παρακάτω ότι αυτό που συμβαίνει κατά πάσα πιθανότητα είναι η δημιουργία νηματοειδών αγωγίμων δρόμων που διατρέχουν ολόκληρο ή μέρος του όγκου του οξειδίου, δρώντας σαν μικρές αντιστάσεις συνδεδεμένες παράλληλα. Περαιτέρω προσπάθεια εξήγησης του φαινομένου σε αυτό το σημείο δεν είναι θεμιτή. Το ζήτημα θα επανέλθει μετά την παρουσίαση των πρώτων πειραματικών αποτελεσμάτων στο 6^ο κεφάλαιο.

2.3 - Ολοκλήρωση στοιχείων μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας με την αρχιτεκτονική “crossbar”. Εφαρμογές σε μνήμες ReRAM.

Σχεδόν αμέσως μετά τη διαπίστωση ότι ένα τέτοιο υλικό μπορεί να λειτουργήσει ως στοιχείο μνήμης, έγιναν προσπάθειες ανάπτυξης διατάξεων μνήμης υψηλής πυκνότητας ολοκλήρωσης. Η αρχιτεκτονική που ελαχιστοποιεί την καταναλισκόμενη επιφάνεια είναι η λεγόμενη “crossbar”, στην οποία διασταυρώνονται δύο μεταλλικά νανο-καλώδια (nanowires) με ένα λεπτό υμένιο οξειδίου να βρίσκεται ανάμεσα τους σε κάθε αλληλεπικαλυπτόμενη επιφάνεια. Στην εικόνα 2.5 α βλέπουμε μια τέτοια δομή σε μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (AFM)^[10]. Υπάρχει μια πληθώρα παρόμοιων εργασιών^{[11][12]}. Το πλάτος των νανο-καλωδίων είναι 100 nm, δηλαδή κάθε στοιχείο μνήμης έχει επιφάνεια 100x100 nm². Στην 2.5 β βλέπουμε ένα μεμονωμένο στοιχείο μνήμης τέτοιας αρχιτεκτονικής.^[10]



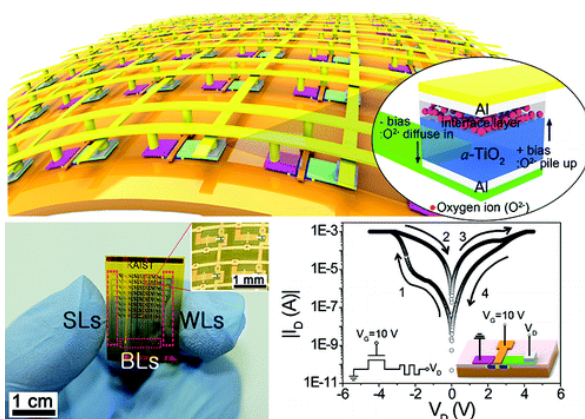
Εικόνα 2.5 α - Αρχιτεκτονική crossbar. Απεικόνιση με AFM



Εικόνα 2.5 β - Ένα μεμονωμένο στοιχείο μνήμης. Διακρίνονται τα δύο ηλεκτρόδια και η διασταύρωσή τους. Ανάμεσα υπάρχει ένα λεπτό υμένιο οξειδίου.

Τέτοια κυκλώματα μνήμης έχουν αναπτυχθεί σε πολυμερικά εύκαμπτα υποστρώματα^[13], για εφαρμογές στα όλο και πιο δημοφιλή εύκαμπτα ηλεκτρονικά (flexible electronics).

Παρόλο που δεν πραγματοποιήθηκαν, η αρχιτεκτονική crossbar και η ανάπτυξη σε εύκαμπτα υποστρώματα ανήκουν στα άμεσα μελλοντικά σχέδια της μελέτης.



Εικόνα 2.6 - Αρχιτεκτονική crossbar αναπτυγμένη σε εύκαμπτο υπόστρωμα (flexible substrate)

Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] Th. Prodromakis, Ch. Toumazou and Leon Chua, *Nature Materials*, “Two centuries of memristors” Vol 11, June 2012
- [2] Reich, H. J. & Depp, W. A. *J. Appl. Phys.* 9, 421, (1938)
- [3] J. F. Gibbons and W. E. Beadle, “Switching properties of thin NiO films”, *Solid-State Electronics*, Pergamon Press, Vol. 7, pp. 785-797, (1964)
- [4] Leon O. Chua, “Memristor – The missing circuit element”, *IEEE Trans. Circuit Theory* 18, 507–519 (1971)
- [5] Dmitri B. Strukov, Gregory S. Snider, Duncan R. Stewart & R. Stanley Williams, “The missing memristor found”, *Nature*, (2008)
- [6] Hickmott, M. T., “Low-frequency negative resistance in thin anodic oxide films”, *J. Appl. Phys.* 33, 2669–2682 (1962)
- [7] Dearnaley, G., Stoneham, A. M. & Morgan, D. V., “Electrical phenomena in amorphous oxide films”, *Rep. Prog. Phys.* 33, 1129–1192 (1970)
- [8] Waser, R. & Aono, M., “Nanoionics-based resistive switching memories”, *Nature Mater.* 6, 833–840 (2007)
- [9] Scott, J. C. & Bozano, L. D. “Nonvolatile memory elements based on organic Materials”, *Adv. Mater.* 19, 1452–1463 (2007)
- [10] “Integration of resistive switching devices in crossbar structures”, PhD thesis, Christian Nauenheim, Julich, (2009)
- [11] “Resistive Switching in Pt/TiO₂/Pt”, PhD thesis, Doo Seok Jeong, Julich (2008)
- [12] Stan Williams, “Finding the missing memristor”, HP-Labs, (2010)
- [13] S. Kim, H. Y. Jeong, S. K. Kim, S. Y. Choi and K. J. Lee, “Flexible Memristive Memory Array on Plastic Substrates”, *Nano Letters*, ACS (2011)

Κεφάλαιο 3

Το διοξείδιο του Τιτανίου - TiO_2

3.1 - Το Τιτάνιο

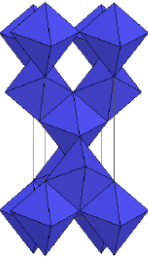
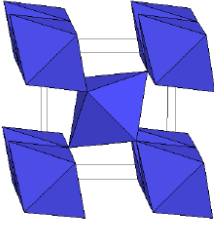
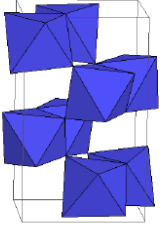
Το τιτάνιο (${}_{22}Ti$) είναι ένα μέταλλο που απαντάται στη φύση ως συστατικό διάφορων ορυκτών. Τα πιο συνηθισμένα ορυκτά από τα οποία απομονώνεται είναι ο ιλμενίτης ($FeTiO_3$) και το ρουτίλιο (TiO_2), με το πρώτο να κατέχει το μεγαλύτερο ποσοστό στην αγορά. Αν και μέχρι τώρα χρησιμοποιούνταν κατά βάση για την παρασκευή διοξειδίου του τιτανίου, τα τελευταία χρόνια η χρήση του καθαρού μετάλλου έχει αυξηθεί ραγδαία και βρίσκει εφαρμογές, τόσο σε μηχανολογικές και αρχιτεκτονικές κατασκευές, όσο και σε προϊόντα άμεσης χρήσης από τον άνθρωπο (ρολόγια, εξοπλισμός για σπορ κτλ.), ακόμα και σε όργανα εμβιομηχανικής και εμφυτεύματα. Αυτό γιατί συνδυάζει χαμηλό βάρος, πολύ μεγάλη μηχανική αντοχή, αντιδιαβρωτικές ιδιότητες και βιοσυμβατότητα.

Το αδρανές και μη τοξικό οξείδιο του τιτανίου τυγχάνει επίσης ευρείας χρήσης στην παραγωγή κυρίως ως χρωστική, προσδίδοντας λευκό χρώμα συνήθως σε βαφές και χρώματα, αλλά χρησιμοποιείται ακόμα και ως πρόσθετο τροφίμων ή φαρμάκων. Πρόκειται για ένα υλικό που έχει μελετηθεί ιδιαίτερα, καθώς παρουσιάζει ενδιαφέρουσες διηλεκτρικές, μαγνητικές, καταλυτικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες. Αν και δε θα απασχολήσουν την παρούσα εργασία, χρησιμοποιείται συχνά για κατάλυση, φωτοκατάλυση, ως ηλεκτροχρωμικό υλικό και ως αισθητήρας.

3.2 - Ιδιότητες και κρυσταλλική δομή TiO_2 ^{[1],[2]}

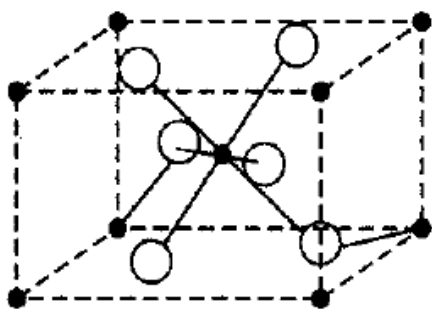
Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2 ή οξείδιο του τιτανίου ή τιτανία) έχει έντεκα (11) συνολικά πολυμορφισμούς, εκ των οποίων οι τρεις συναντώνται στη φύση και είναι το –συνηθέστερο– ρουτίλιο (rutile), ο ανατάσης (anatase) και ο μπρουκίτης (brookite), άλλες τρεις είναι συνθετικές μετασταθείς και οι άλλες πέντε δημιουργούνται σε υψηλές πιέσεις. Το ρουτίλιο είναι ο πιο συνήθης και γνωστός πολυμορφισμός, ενώ ο ανατάσης είναι ο πιο σπάνιος. Σε θερμοκρασία $900^{\circ}C$ ο ανατάσης αρχίζει να μεταπίπτει σε ρουτίλιο. Ίδια μετάπτωση συμβαίνει στον μπρουκίτη στους $750^{\circ}C$. Οι κρύσταλλοι του ρουτιλίου και του μπρουκίτη μοιράζονται αρκετές ιδιότητες όπως το χρώμα, την πυκνότητα και τη σκληρότητα. Αν και έχουν διαφορετική δομή, έχουν την ίδια

συμμετρία. Οι κρυσταλλικές δομές και κάποιες από τις ιδιότητες για τους τρεις δημοφιλείς πολυμορφισμούς του διοξειδίου του τιτανίου παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα: ^[2] (Σημειώνεται πως οι τιμές αυτές αφορούν τις ιδιότητες “όγκου” του υλικού (bulk properties). Γνωρίζουμε πως στη νανοκλίμακα, οι τιμές αρκετών εκ των ιδιοτήτων μεταβάλλονται.)

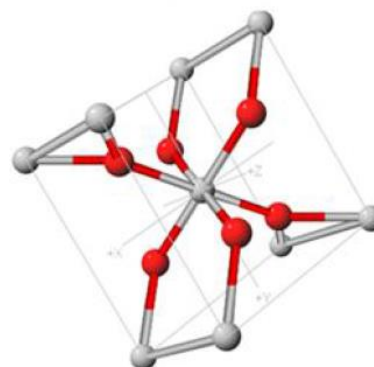
Πολυμορφισμός Κρυσταλλικό σύστημα (Crystal System)	Ανατάσης Τετραγωνικό (tet)	Ρουτίλιο Τετραγωνικό (tet)	Μπρουκίτης Ορθορομβικό (orth)
Κρυσταλλική δομή			
Μοριακό βάρος	79,890	79,890	79,890
Αριθμός σύνταξης (Coordination number)	4	2	8
Ομάδα σημείου (Point Group)	4/mmm	4/mmm	mmm
Ομάδα χώρου (Space Group)	P4 ₂ /mmm	I4 ₁ /amd	Pbca
Όγκος (Vol) (gr/lit)	136,25	62,07	257,38
Μοριακός όγκος (Molar Vol)(mol/ lit)	20,156	18,693	19,377
Πυκνότητα (gr/cm ³)	3,895	4,2743	4,123
Σκληρότητα Mohs	5,5 - 6	6 - 6,5	5,5 - 6

Στο ρουτίλιο η δομή είναι βασισμένη σε οκτάεδρα TiO₂ τα οποία σχηματίζουν αλυσίδες έχοντας κοινές δύο ακμές, ενώ στον ανατάση τα οκτάεδρα μοιράζονται τέσσερις. Υπάρχουν αρκετοί τρόποι που μπορεί να παρασταθεί η δομή του ρουτιλίου, με σκοπό να δοθεί έμφαση στην παραμόρφωση που εμφανίζεται επειδή τα ιόντα Ti⁴⁺ συνωστίζονται στο εσωτερικό μιας πυκνά δομημένης σειράς ιόντων O²⁻. Γενικά δεν αναμένεται μια πλήρως ιοντική δομή σε ένα σύστημα που περιέχει ιόντα M⁴⁺ και επομένως πρέπει να υπάρχει κάποιο ποσοστό ομοιοπολικότητας, σχηματίζεται δηλαδή ένας μεικτός δεσμός. Μια απεικόνιση της δομής μπορεί να γίνει αρχίζοντας με μια πυκνά γεμισμένη εξαγωνική διάταξη των ανιόντων οξυγόνου, όπου οι οκταεδρικές θέσεις συμμετρίας βρίσκονται η μια πάνω από την άλλη, σε γραμμές παράλληλες στον άξονα c (ο διαφορετικού μεγέθους άξονας σε μια εξαγωνική δομή). Η ένωση TiO₂ προσφέρεται για εναλλακτική κατάληψη των οκταεδρικών θέσεων από τα κατιόντα

τιτανίου, αφού υπάρχουν διπλάσιες οκταεδρικές θέσεις από τον αριθμό των κατιόντων, πράγμα που ελαχιστοποιεί τις ηλεκτροστατικές απωθήσεις μεταξύ αυτών. Περαιτέρω σταθεροποίηση μπορεί να γίνει εάν τα πυκνά δομημένα επίπεδα παραμορφωθούν ώστε να επιτραπεί σε τρία οξυγόνα να βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο με το κατιόν τιτανίου και να συνδεθούν σε μια διάταξη που επιβάλλει υβριδισμό sp^2 . Αυτή η διάταξη οδηγεί και στην επίτευξη του κατάλληλου βαθμού ομοιοπολικότητας, αλλά εισάγει μια παραμόρφωση στα οκτάεδρα που καταλαμβάνονται από κάθε Ti^{4+} . Έτσι το ρουτίλιο μπορεί να παρασταθεί σαν μια παραμορφωμένη της ιδανικής δομής (Εικόνες 3.1 α,β).

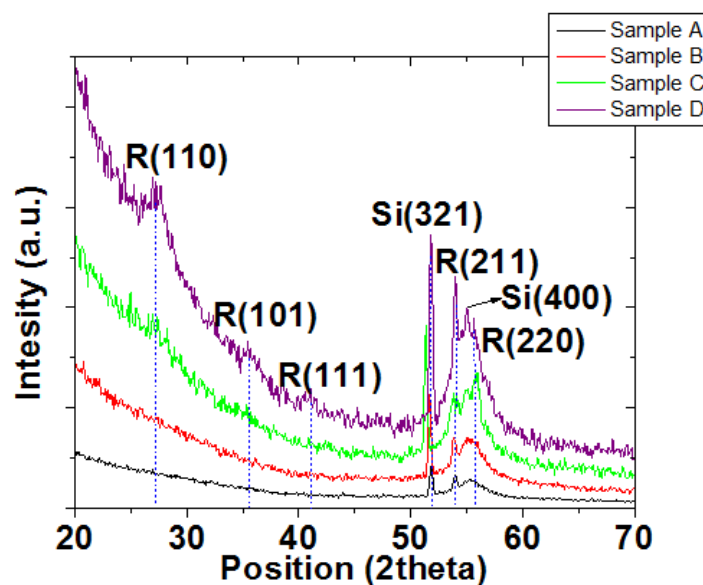


Εικόνα 3.1 α - Σχέδιο δομής ρουτιλίου



Εικόνα 3.1 β - Κρυσταλλική δομή ρουτιλίου

Αν και ακόμα δεν έχει αναφερθεί, παρά μόνο στην περίληψη, ότι θα χρησιμοποιηθεί οξείδιο του τιτανίου στην κατασκευή των διατάξεων μας, θα πρέπει να παρουσιαστεί το πρώτο πειραματικό αποτέλεσμα (Εικόνα 3.2).



Εικόνα 3.2 - Εικόνα XRD για τέσσερα οξείδια με διαφορετική συγκέντρωση οξυγόνου.

Πρόκειται για το αποτέλεσμα της μελέτης των παραχθέντων οξειδίων με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction), στην οποία διακρίνονται και επισημαίνονται οι κορυφές που αντιστοιχούν στη δομή ρουτίλιου. Υπάρχουν τέσσερα διαφορετικά δείγματα, που όπως θα δούμε στο 6^ο κεφάλαιο διαφέρουν ως προς τη συγκέντρωση οξυγόνου. Μέχρι στιγμής συγκρατούμε πως ο τρόπος που αναπτύσσουμε τα οξειδία, δίνει πολυκρυσταλλικά λεπτά υμένια δομής ρουτίλιου.

Οι ηλεκτρονικές του ιδιότητες το κατατάσσουν στο μεταίχμιο του ημιαγωγού και του μονωτή. Πιο συγκεκριμένα πρόκειται για ημιαγωγό με έμμεσο και ευρύ χάσμα (indirect and wide bandgap) του οποίου οι πειραματικές τιμές κυμαίνονται στα 3.0 με 3.2 eV ^[3] ανάλογα την κρυσταλλική δομή (ρουτίλιο και ανατάσης αντίστοιχα), γι' αυτό δεν απορροφά -πλην ελαχίστου μέρους- την ορατή ακτινοβολία ^[1]. Επιφανειακές ατέλειες πλέγματος όπως οι ελλείψεις ατόμων οξυγόνου (oxygen vacancies) δημιουργούν ενδοχασματικές καταστάσεις (states in the gap), σε περιοχή 0.5 eV πάνω από το επίπεδο Fermi, καθιστώντας το ημιαγωγό τύπου n. Οι τιμές για την αντίσταση όγκου (bulk resistivity) διαφέρουν στη βιβλιογραφία και εξαρτώνται από την καθαρότητα, την κρυσταλλικότητα και τη διεύθυνση, με όρια τα 10^{13} - 10^{18} Ωcm που εν γένει προδίδουν μονωτικό υλικό. Είναι προφανές πως η αγωγιμότητα αυξάνεται στην περίπτωση των πλεγματικών ατελειών και δη της έλλειψης οξυγόνου.

3.3 - Λεπτά υμένια και TiO₂

Ως λεπτό υμένιο (thin film) αναφέρεται μια συμπυκνωμένη μορφή της ύλης που μπορεί υπό προϋποθέσεις να θεωρηθεί μονοδιάστατη. Αυτό σημαίνει ότι η διάσταση του πάχους είναι αμελητέα σε σχέση με τις διαστάσεις της επιφάνειάς του. Τα λεπτά πολυκρυσταλλικά υλικά παρασκευάζονται σχετικά απλά με μια πληθώρα μεθόδων και βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορες τεχνολογίες, όπως στη νανοτεχνολογία και τη μικροηλεκτρονική όπου χρησιμοποιούνται ευρέως. Σε αυτές τις εφαρμογές τα υμένια είναι υπέρλεπτα (1-100 nm) και συχνά οι ιδιότητές τους διαφοροποιούνται από αυτές των τρισδιάστατων υλικών (bulk properties) από τα οποία προέρχονται. Γενικά οι επιφανειακές ιδιότητες ενός στερεού καθορίζονται από το διαφορετικό περιβάλλον που αισθάνονται τα άτομα του σε σχέση με την μάζα στις τρεις διαστάσεις (bulk).

Ανάλογα με την εφαρμογή και τη μέθοδο παρασκευής, ένα υμένιο μπορεί να έχει λεία ή τραχιά επιφάνεια. Στις εφαρμογές που σχετίζονται με την μικροηλεκτρονική και γενικά σε αυτές που στηρίζονται στις ηλεκτρικές ιδιότητες των υμενίων, η επιφάνεια

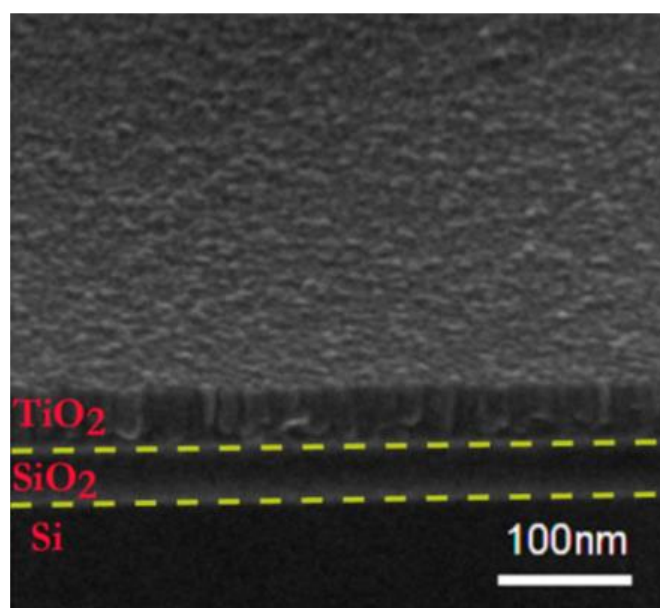
επιβάλλεται να είναι όσο το δυνατόν πιο λεία ώστε τόσο το ηλεκτρικό πεδίο όσο και οι διεπιφάνειες με άλλα υμένια να είναι ομοιόμορφα. Αυτό σε αντίθεση με τις εφαρμογές που στηρίζονται στις χημικές ιδιότητες όπως η κατάλυση, όπου η επιφάνεια ζητείται τραχιά, ώστε να μεγαλώνει το εμβαδόν της ελεύθερης επιφάνειας άρα και η ποσότητα της ύλης με την οποία αλληλεπιδρά η εκάστοτε ουσία ανάλογα με την εφαρμογή.

Είναι προφανές ότι τα λεπτά υμένια είναι εξαιρετικά ανισότροπα υλικά, γι' αυτό και μπορούν να αντιμετωπίζονται ως μονοδιάστατα. Η παρουσία μιας επιφάνειας προκαλεί τη δημιουργία νέων ηλεκτρονικών κυματοσυναρτήσεων εντοπισμένων σε αυτήν (surface states) και αυτές παίζουν αποφασιστικό ρόλο στην αλληλεπίδραση της επιφάνειας με άλλα μόρια ή άτομα. Στα υμένια με πολύ μικρά πάχη (<10 nm) εμφανίζονται μεγάλες αλλαγές στις ιδιότητές τους. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται και στο γεγονός ότι η μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων είναι πλέον συγκρίσιμη με το συνολικό πάχος του φιλμ. Γενικά τα νέφη των ηλεκτρονίων και των οπών σε μια νανοδομή τείνουν να είναι πιο εντοπισμένα και τείνουν να σχηματίζονται διακριτές ενεργειακές καταστάσεις στις ζώνες σθένους και αγωγιμότητας. Οι οπτικές ιδιότητες των υμενίων μεταβάλλονται επίσης όσο μικραίνουν οι διαστάσεις. Μάλιστα οι μεταβολές στο χρώμα είναι τόσο ευαίσθητες ως προς το πάχος των υμενίων όπου συχνά μπορεί να γίνει εκτίμηση του πάχους ενός υμενίου από το χρώμα του.

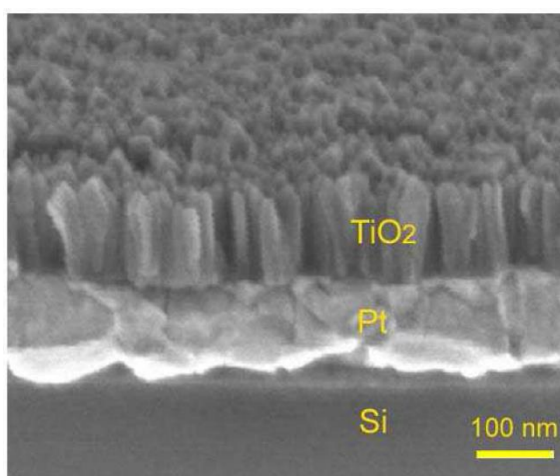
Το διοξείδιο του τιτανίου χρησιμοποιείται για την κατασκευή λεπτών υμενίων με εφαρμογές κυρίως στη φωτοκατάλυση. Οι τεχνικές κατασκευής του ποικίλουν ανάλογα τις διαστάσεις και την εφαρμογή. Ενδεικτικά αναφέρεται η μέθοδος sol-gel, η παρασκευή από κολλοειδές αιώρημα σκόνης, η χημική εναπόθεση ατμών κ.ά. Αυτές οι μέθοδοι είναι μεν αποδοτικές και οικονομικές, αλλά δεν παράγουν ποιοτικά υμένια, τουλάχιστον στο επίπεδο που απαιτεί η μικροηλεκτρονική. Στην παρούσα εργασία θα δούμε πως παρασκευάζονται τα οξειδία με τη μέθοδο της ιοντοβολής (sputtering) από καθαρό τιτάνιο, και πως οξειδώνονται κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης (in situ) δημιουργώντας ιδιαίτερος ποιοτικά υμένια ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου. Ακόμα ποιοτικότερα και λεπτότερα φιλμ μπορούν να παραχθούν με τη μέθοδο της εναπόθεσης ατομικών στρώσεων (Atomic Layer Deposition - ALD).

Σε αυτό το σημείο προτρέχουμε και παρουσιάζουμε μια εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Σε αυτήν διακρίνεται ένα λεπτό υμένιο διοξειδίου του τιτανίου όπως αυτό έχει αναπτυχθεί πάνω σε ένα υπόστρωμα πυριτίου (Si wafer), από το οποίο χωρίζεται μέσω ενός στρώματος SiO₂. Ίδιου πάχους οξειδίο θα χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή των διατάξεων της εργασίας, ως διηλεκτρικό υλικό

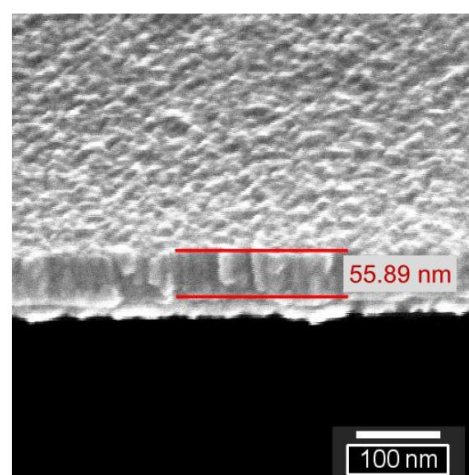
ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια χρυσού, σχηματίζοντας μια δομή MIM. Έχει αναπτυχθεί με την τεχνική της ιοντοβολής (κεφάλαιο 5) έχοντας ως στόχο διοξείδιο του τιτανίου. Διαφέρει από τα οξειδία που θα χρησιμοποιηθούν τελικά, μόνο ως προς την περιεκτικότητα σε οξυγόνο, αφού για την εφαρμογή στις διατάξεις μνήμης απαιτούνται υποστοιχειομετρικά οξειδία. Η κρυσταλλική τους δομή παραμένει πολυκρυσταλλικό ρουτίλιο. Μάλιστα μπορούμε να δούμε στην εικόνα 3.3 πως οι κόκκοι είναι σχετικά ογκώδεις και έχουν μια παράταξη που μοιάζει με παράλληλους κυλίνδρους. Ανάλογη κυλινδρική δομή έχει παρατηρηθεί σε παρόμοιες εργασίες (Εικόνα 3.4 α ^[4] & 3.4 β ^[5]) Θα δούμε πως στα σύνορα τέτοιου είδους κόκκων εμφανίζονται ατέλειες που επηρεάζουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες.



Εικόνα 3.3 - Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) από διοξείδιο του τιτανίου.



Εικόνα 3.4 α



Εικόνα 3.4 β

Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] "Ανάπτυξη λεπτών υμενίων διοξειδίου του τιτανίου για εφαρμογές μετατροπής της ηλιακής ενέργειας", Αντώνης Π. Ξάγας, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, (2000)
- [2] "Διηλεκτρικές ιδιότητες υλικών", Μαρία Δ. Αθανασοπούλου, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, (2012)
- [3] Shang-Di Mo and W.Y.Ching, "Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide", Physical Review B, Vol.51 No19, (1995)
- [4] "Resistive Switching in Pt/TiO₂/Pt", PhD thesis, Doo Seok Jeong, Julich (2008)
- [5] "Integration of resistive switching devices in crossbar structures", PhD thesis, Christian Nauenheim, Julich, (2009)

Κεφάλαιο 4

Αγωγιμότητα στα διηλεκτρικά

4.1 - Εισαγωγή

Στην ιδανική περίπτωση ορίζεται ως διηλεκτρικό-μονωτικό υλικό, ένα υλικό στο οποίο κατά την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου στα άκρα του, έχουμε αποθήκευση ενέργειας στο εσωτερικό του, με αμελητέες απώλειες ισχύος. Στα πραγματικά διηλεκτρικά, μέρος αυτής της ενέργειας χάνεται είτε ως θερμότητα κατά τη διαδικασία πόλωσης, είτε με τη μορφή μικρών ρευμάτων που το διαπερνούν, ειδικά όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Τα ηλεκτρόνια που διαρρέουν το πραγματικό διηλεκτρικό υπακούν σε διάφορους μηχανισμούς αγωγιμότητας.

Στα πλαίσια του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού μιας διάταξης, είναι σημαντικό να αναγνωριστεί ο κυρίαρχος μηχανισμός αγωγιμότητας, ώστε να μπορεί κανείς να ερμηνεύσει σωστά τις χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης (*I-V characteristics*). Ένας συνηθισμένος τρόπος μελέτης τέτοιων φαινομένων είναι η κατασκευή πυκνωτών (π.χ. παράλληλων πλακών ή MOS) με διηλεκτρικό το προς μελέτη υλικό. Ως γνωστόν, εφαρμόζοντας μια ηλεκτρική τάση στους οπλισμούς του πυκνωτή αποθηκεύεται ενέργεια, που εξαρτάται εν γένει από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά, αλλά και από τη διηλεκτρική σταθερά του ενδιάμεσου υλικού, η οποία αυξάνει τη δυνατότητα αποθήκευσης ενέργειας στη διάταξη.

4.2 - Μηχανισμοί αγωγιμότητας

Υπό ορισμένες συνθήκες ακόμα και στα πιο μονωτικά υλικά μπορεί να παρατηρηθεί μεταφορά φορτίου. Τα φαινόμενα που διέπουν την αγωγιμότητα μας επιτρέπουν να χωρίσουμε τους μηχανισμούς σε δύο μεγάλες κατηγορίες, αυτούς που περιορίζονται από φράγματα δυναμικού (*barrier-limited*) και αυτούς που περιορίζονται από τη δομή του υλικού (*bulk-limited*). Οι πρώτοι εμφανίζονται στις διεπιφάνειες μεταξύ δύο διαφορετικών υλικών, για παράδειγμα σε έναν πυκνωτή αφορούν την επαφή των ηλεκτροδίων με το διηλεκτρικό και κατ' επέκταση μια πολύ λεπτή περιοχή σε βάθος του υλικού. Στους δεύτερους ο αριθμός των φορέων που διαπερνούν ολόκληρο το σώμα του υλικού εξαρτάται από τη φύση και τη δομή του. Αναφέρονται οι βασικότεροι

από τους μηχανισμούς αγωγιμότητας που ευθύνονται για τη ροή ρεύματος μέσω του όγκου του διηλεκτρικού: ^[1]

- εκπομπή Poole – Frenkel (Poole – Frenkel emission P-F)
- σήραγγας Fowler – Nordheim και τροποποιημένη διέλευση F-N (Fowler – Nordheim tunneling and modified F-N)
- άμεσης σήραγγας (direct tunneling – DT)
- διέλευση σήραγγας μέσω παγίδων (trap assisted tunneling – TAT)
- αγωγιμότητα με άλματα φορτίου (hopping conduction)
- αγωγιμότητα περιοριζόμενη από φορτία χώρου (Space Charge limited current)
- εκπομπή Richardson – Schottky (Richardson-Schottky emission)

Το είδος και τα χαρακτηριστικά του υλικού όπως το ενεργειακό φράγμα, η ενεργός μάζα των ηλεκτρονίων, των οπών, των παγίδων κ.α., έχουν ως αποτέλεσμα την επικράτηση ενός μηχανισμού αγωγιμότητας έναντι των υπολοίπων. Αυτό δεν είναι πάντα ξεκάθαρο, καθώς συχνά επικρατεί ένας συνδυασμός δύο ή και παραπάνω μηχανισμών. Στο 6^ο κεφάλαιο θα δούμε πως ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός υποδεικνύει ότι οι διατάξεις υπακούνε σε έναν μηχανισμό που προσεγγίζει την εκπομπή Poole-Frenkel, γι' αυτό το λόγο θα περιγραφεί συνοπτικά.

4.3- Αγωγιμότητα Poole-Frenkel

Πρόκειται για μια διαδικασία αγωγιμότητας που καθορίζεται από τις ιδιότητες του κυρίως όγκου του υλικού (bulk-limited) και γενικά υποδεικνύει την ύπαρξη παγίδων και ατελειών. Πρόκειται για τη μείωση του φραγμού δυναμικού Coulomb μεταξύ των φορέων που καταλαμβάνουν θέσεις σε ενεργειακές στάθμες ατελειών (impurity levels) και την άκρη της ζώνης αγωγιμότητας ή σθένους.^[2] Όταν ένας φορέας παγιδεύεται σε ένα κέντρο, είναι ανίκανος να συμβάλλει στην αγωγιμότητα έως ότου υπερνικήσει ένα φράγμα δυναμικού φ_B και να προαχθεί σε μια από τις ελεύθερες θέσεις στη ζώνη αγωγιμότητας.

Η γενική έκφραση της εκπομπής Poole-Frenkel είναι:^[3]

$$J \propto E_i \exp \left[\frac{-q(\varphi_B - \sqrt{qE_i/\pi\epsilon_i})}{kT} \right]$$

και η εξάρτηση της τάσης από τη θερμοκρασία:^[3]

$$\propto \text{Vexp} \left[\frac{q}{kT} (2a\sqrt{V} - \varphi_B) \right]$$

όπου $E_i, \varphi_B, \varepsilon_i$ είναι το ηλεκτρικό πεδίο στο διηλεκτρικό, το ύψος του φραγμού, η διηλεκτρική σταθερά του υλικού αντίστοιχα, και $a \equiv \sqrt{q/4\pi\varepsilon_i d}$ με d το πάχος του υλικού.

Η παρουσία ενός υψηλού ηλεκτρικού πεδίου (έστω F) οδηγεί στη μείωση του φράγματος δυναμικού κατά μια ποσότητα $\Delta\varphi_{PF}$ που εξαρτάται από το ηλεκτρικό πεδίο σύμφωνα με τη σχέση^[4]

$$\Delta\varphi_{PF} = \beta_{PF} F^{1/2}$$

όπου

$$\beta_{PF} = \left(\frac{e^3}{\pi\varepsilon_r\varepsilon_0} \right)^{1/2}$$

ορίζεται ως ο Poole–Frenkel συντελεστής μείωσης του πεδίου (μονάδες $J m^{1/2} V^{1/2}$). Παρουσία διαφόρων συνδυασμών κέντρων, όπως δότες και παγίδες, έχουν προταθεί διάφορες εκδοχές της εξίσωσης για την πυκνότητα ρεύματος τόσο για ομοιόμορφο ^[4] όσο και για ανομοιόμορφο ηλεκτρικό πεδίο. ^[5]

Βιβλιογραφικές Αναφορές

- [1] "Ανάπτυξη, χαρακτηρισμός και επίδραση ακτινοβολίας σε μη-πτητικές μνήμες, μεταλλικών και ημιαγωγικών νανοκρυστάλλων" - Παναγιώτης Μπούσουλας, Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, (2012)
- [2] "Ολιγομερικά κρυσταλλικά υλικά για εφαρμογές σε οργανικές διατάξεις FET" – Γεώργιος Χ. Χαϊδόγαννος, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, (2007)
- [3] "Physics of Semiconductor Devices", S.M. Sze, Willey Interscience, 3rd edition. (2007)
- [4] J.G. Simmons, "Conduction in thin dielectric films", J. Phys. D 5 (1971) p.613
- [5] R.D. Gould, C.J. Bowler, "D.C. electrical properties of evaporated thin films of CdTe", Thin Solid Films 164 (1988) p.281

Κεφάλαιο 5

Ανάπτυξη των Διατάξεων Μνήμης

5.1 - Ανάπτυξη της διάταξης

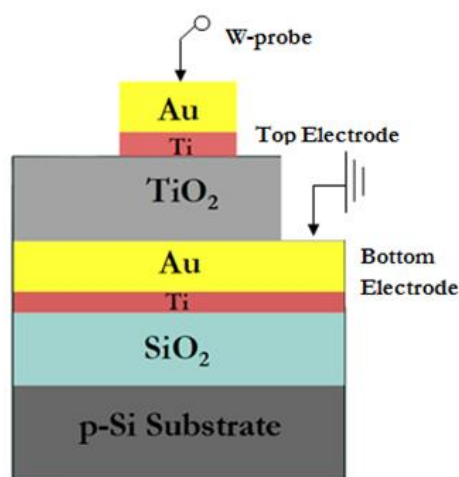
Οι διατάξεις κατασκευάστηκαν εξ ολοκλήρου στον καθαρό χώρο του τομέα Φυσικής του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Η βάση τους είναι ένα δισκίδιο πυριτίου ντοπαρισμένο με αποδέκτες (p-type Si wafer), στο οποίο έχει αναπτυχθεί ένα παχύ στρώμα διοξειδίου του πυριτίου (300 nm). Έτσι διασφαλίζεται η ηλεκτρική μόνωση της διάταξης από το ημιαγώγιμο υπόστρωμα πυριτίου. Σε αυτό το σημείο πρέπει να επισημανθεί, ότι οι μνήμες με δομή MIM (Metal-Insulator-Metal) είναι λειτουργικά αυτοτελείς. Δεν προϋποθέτουν δηλαδή την αλληλεπίδραση με το οξείδιο ή το νοθευμένο πυρίτιο όπως για παράδειγμα οι μνήμες τύπου FLASH. Στις διατάξεις μας το οξειδωμένο wafer υπάρχει καθαρά και μόνο για μηχανική σταθερότητα των λεπτών υμενίων που σχηματίζουν τη δομή. Έχουν γίνει δοκιμαστικές εναποθέσεις πάνω σε υπόστρωμα πολυιμίδιου με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα. Μάλιστα το τελευταίο ανήκει στα μελλοντικά ερευνητικά πλάνα της ομάδας, ακολουθώντας το τεχνολογικό ρεύμα προς τα εύκαμπτα ηλεκτρονικά (flexible electronics). Στα υποκεφάλαια (5.2 και 5.3) δίνεται σύντομη περιγραφή των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν.

Συνεχίζοντας την ανάπτυξη, ένα πολύ λεπτό στρώμα τιτανίου (πάχους μερικών nm) εναποτίθεται στην επιφάνεια του οξειδίου, και είναι γνωστό με τον αγγλικό όρο *adhesion layer*. Σε αυτό το στάδιο θα είχε προηγηθεί η επιμετάλλωση της διάταξης με χρυσό, ώστε να δημιουργηθεί το κάτω ηλεκτρόδιο της δομής MIM (Εικόνα 5.1). Όμως στη διεπιφάνεια χρυσού και διοξειδίου του πυριτίου εμφανίζονται επιφανειακές τάσεις που παραμορφώνουν το υμένιο, με πιθανή τη δημιουργία κυματισμών και ρωγμών. Τέτοια φαινόμενα δεν παρουσιάζονται στις διεπιφάνειες διοξειδίου-τιτανίου και τιτανίου-χρυσού, και έτσι εξασφαλίζεται η καλή πρόσφυση.

Ακολουθεί η ανάπτυξη ενός ενιαίου φιλμ από χρυσό, πάχους 40 nm με την τεχνική της εξάχνωσης με δέσμη ηλεκτρονίων. Αυτό είναι το κάτω ηλεκτρόδιο (*bottom electrode*) της διάταξης. Έπειτα με την τεχνική της ιοντοβολής (*sputtering*) αναπτύχθηκε το μεταλλικό οξείδιο. Πιο συγκεκριμένα έγινε RF magnetron sputtering σε ισχύ 200 W, μέσα σε θάλαμο υπέρ-υψηλού κενού (*Ultra-High-Vacuum*). Ο στόχος ήταν καθαρό τιτάνιο (99.9%), και ταυτόχρονα διοχετευόταν αέριο οξυγόνο στο θάλαμο,

ούτως ώστε τα άτομα του τιτανίου που αποκολλούσε το plasma οξειδώνονταν κατά την πορεία τους προς το υπόστρωμα. Η τεχνική όπου τα παράγωγα της ιοντοβολής αντιδρούν με τα αέρια του περιβάλλοντος χώρου είναι γνωστή με τον αγγλικό όρο “reactive sputtering”. Η αναλογία οξυγόνου-αργού κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του οξειδίου είναι μια πάρα πολύ σημαντική παράμετρος για την εμφάνιση του φαινομένου της μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας.^[1] Μια ακόμα σημαντική παράμετρος είναι το μεταλλικό φιλμ τιτανίου ακριβώς πριν το επάνω ηλεκτρόδιο (top electrode) που αποτελείται, ομοίως με το κάτω, από χρυσό (Εικόνα 5.1).

Το πώς ακριβώς τα δύο τελευταία επηρεάζουν την εμφάνιση και την ενίσχυση του φαινομένου της μεταβαλλόμενης αντίστασης (memristor effect), θα μελετηθεί εκτενώς στο επόμενο κεφάλαιο, αμέσως μετά τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό.

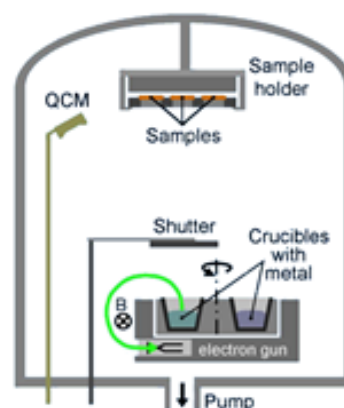


Εικόνα 5.1 – Μια τομή της διάταξης

5.2 - Εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (e-gun evaporation)

Πρόκειται για μια σχετικά απλή μέθοδο ανάπτυξης μεταλλικών υμενίων. Σε έναν θάλαμο κενού υπάρχει μια υδρόψυκτη θήκη από επινικελωμένο χαλκό, στην επιφάνεια της οποίας τοποθετείται ο στόχος, ενώ στο πάνω μέρος του θαλάμου τοποθετείται το υπόστρωμα. Υπάρχει επίσης το “κανόνι” ηλεκτρονίων, στο οποίο ένα νήμα Βολφραμίου διαρρέεται από μεγάλο ρεύμα και η θερμοκρασία αυξάνεται σε επίπεδα που επιτρέπουν τη θερμιονική εκπομπή ηλεκτρονίων.

Τα ηλεκτρόνια κατευθύνονται από ηλεκτροστατικούς φακούς και δημιουργούν δέσμη, καθώς το κανόνι και η θήκη βρίσκονται σε υψηλή διαφορά δυναμικού (2 kV). Ένα μαγνητικό πεδίο αναγκάζει τη δέσμη να ακολουθήσει καμπύλη τροχιά και να προσπέσει στο στόχο (Εικόνα 5.2).



Εικόνα 5.2 - Σχεδιάγραμμα ενός συστήματος εξάχνωσης με δέσμη ηλεκτρονίων

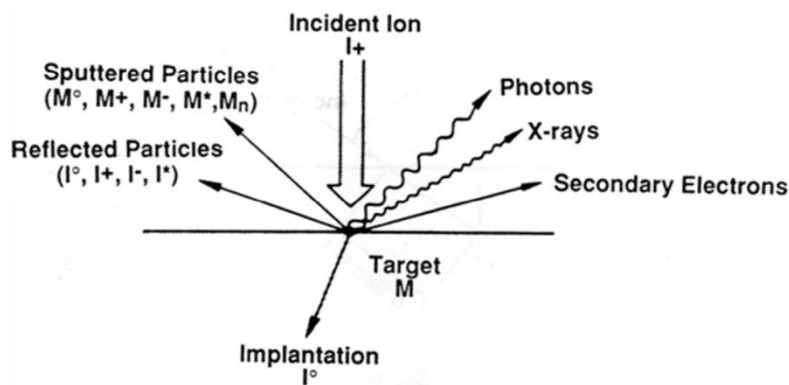
Η ενέργεια των ηλεκτρονίων γίνεται θερμική κατά την πρόσκρουση, με αποτέλεσμα την τοπική τήξη του υλικού, γεγονός που θα οδηγήσει στη δημιουργία ατμών του υλικού-στόχου εξ αιτίας του υψηλού κενού. Οι ατμοί ταξιδεύουν στο θάλαμο μέσα σε μια στερεά γωνία, και καταλήγουν να συμπυκνώνονται στην επιφάνεια του υποστρώματος, σχηματίζοντας το φιλμ.

Επειδή η θέρμανση του στόχου είναι αρκετά εντοπισμένη και η θήκη ψύχεται συνεχώς, εξαλείφεται η εξάχνωση των υπόλοιπων υλικών της διάταξης, και τα υμένια είναι σχετικά “καθαρά”. Τα περισσότερα μέταλλα μπορούν να εξατμιστούν με αυτήν την τεχνική, ακόμα και τα πλέον δύστηκτα όπως το Βολφράμιο. Στα μειονεκτήματα της μεθόδου κατατάσσεται η μεγάλη εξάρτηση του ρυθμού εναπόθεσης από το ρεύμα της δέσμης και η σχετικά μικρή στερεά γωνία στην οποία το φιλμ εναποτίθεται με τον ίδιο ρυθμό. Το τελευταίο μπορεί να δημιουργήσει σημαντικά προβλήματα όταν επιμεταλλώνεται μια επαναλαμβανόμενη δομή όπως π.χ. η κατασκευή πανομοιότυπων επαφών, γιατί δημιουργεί μια διακύμανση του πάχους κάθε επαφής από περιοχή σε περιοχή πάνω στο ίδιο τσιπ.

5.3 - Η τεχνική της ιοντοβολής (sputtering)

Το κυριότερο συστατικό της διάταξης, το υμένιο οξειδίου του Τιτανίου πάχους 45 nm εναποτέθηκε με τη βοήθεια της υποφαινόμενης τεχνικής. Πρόκειται για μια διαδικασία φυσικής εναπόθεσης ατμών (Physical Vapor Deposition – PVD) και μπορεί να λειτουργήσει σε διάφορες θερμοκρασίες ανάλογα την εφαρμογή. Μια βασική κατασκευαστική παράμετρος της εργασίας μας ήταν η διατήρηση της θερμοκρασίας δωματίου σε όλα τα στάδια της ανάπτυξης.

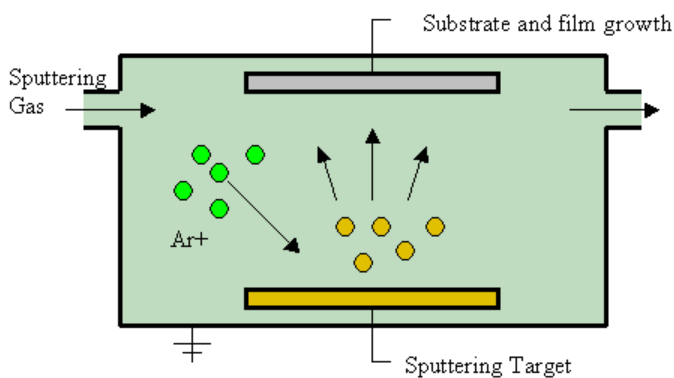
Μέσα στο θάλαμο εναπόθεσης όπου επικρατούν συνθήκες υψηλού κενού, υπάρχει ένα υλικό (στόχος) και το υπόστρωμα, δηλαδή η επιφάνεια στην οποία πρόκειται να γίνει η εναπόθεση ατόμων ή μορίων του “στόχου”. Μεταξύ του στόχου και του υποστρώματος εφαρμόζεται μια υψηλή τάση της τάξης των kV, ενώ ταυτόχρονα διοχετεύεται αδρανές αέριο Αργό (Ar) στο θάλαμο. Λόγω της υψηλής διαφοράς δυναμικού ξεσπά εκκένωση που δημιουργεί πλάσμα αργού, μια κατάσταση όπου συνυπάρχουν ιόντα του αερίου και ηλεκτρόνια. Τα ιόντα του πλάσματος βομβαρδίζουν την επιφάνεια του στόχου, και λαμβάνουν χώρα διάφορα φαινόμενα, τα σημαντικότερα εκ των οποίων είναι:^[2]



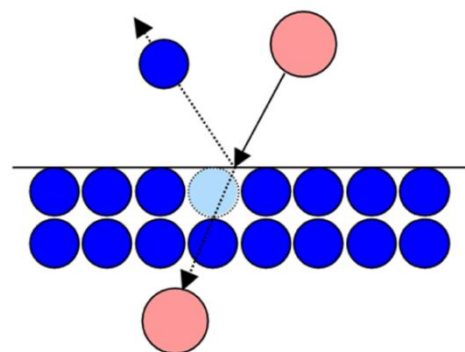
Εικόνα 5.3 - αποτελέσματα αλληλεπίδρασης ιόντων και επιφάνειας στόχου [2]

- Αποκόλληση και εκπομπή επιφανειακών ατόμων στόχου (ιόντα ή ουδέτερα)
- Οπισθοσκέδαση των προσπίπτοντων ιόντων (πιθανώς ουδετεροποίηση)
- Εκπομπή ακτίνων – X και φωτονίων χαμηλότερης ενέργειας
- Εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων (secondary electrons)
- Εμφύτευση ιόντων στο στόχο (implantation)

Αυτό που κυρίως μας ενδιαφέρει στην περίπτωση εναπόθεσης υμενίων, είναι η εκπομπή ατόμων του στόχου στο χώρο του θαλάμου (εικόνα 5.4 β), μέρος των οποίων καταλήγει στο υπόστρωμα (εικόνα 5.4 α). [2]



Εικόνα 5.4 α - Θάλαμος sputtering



Εικόνα 5.4 β - Διαδικασία εξαγωγής ιόντων

Όταν δημιουργηθεί το πλάσμα διακρίνονται δύο περιοχές, ο κύριος όγκος του πλάσματος και τα οριακά στρώματα ηλεκτρονίων. Ο κύριος όγκος είναι σχεδόν ουδέτερος και έχει -πρακτικά- τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος θαλάμου. Αντιθέτως, στα οριακά στρώματα ή αλλιώς στους “φράκτες” ηλεκτρονίων, που δημιουργούνται όταν το πλάσμα πλησιάζει τις επιφάνειες, η θερμοκρασία είναι πάρα πολύ υψηλή επειδή έχουν μεγάλη ενέργεια. Η διαφορά αυτή οφείλεται στο ότι ενώ τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από το πεδίο δε μεταφέρουν παρά μόνο ένα μικρό μέρος της ενέργειας τους στα βαρύτερα ιόντα μέσω ελαστικών συγκρούσεων, τη στιγμή που τα ιόντα δίνουν το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας τους ελαστικά συγκρουόμενα με τα ουδέτερα άτομα. Τα πολύ πιο κινητικά ηλεκτρόνια φτάνουν στην επιφάνεια του στόχου και τη φορτίζουν αρνητικά, δημιουργώντας τους λεγόμενους φράκτες δυναμικού που εμποδίζουν τον ανεξέλεγκτο βομβαρδισμό της επιφάνειας του στόχου από ηλεκτρόνια. Επιπλέον, το οριακό στρώμα φορτίου έλκει θετικά ιόντα στην επιφάνεια και μέσω των συγκρούσεων τους με το στόχο (εικόνα 5.4 β) ελευθερώνονται άτομα στο θάλαμο που, μοιραία, θα επικαθήσουν στο υπόστρωμα σχηματίζοντας το φιλμ. Για να βελτιωθεί η ομοιομορφία κατά την εναπόθεση, το υπόστρωμα περιστρέφεται καθ’ όλη τη διάρκεια της διαδικασίας.

Είμαι μια πολύ διαδεδομένη τεχνική και χρησιμοποιείται για μια πληθώρα εργασιών στον καθαρό χώρο, όπως ο καθαρισμός της επιφάνειας ενός υλικού, η εναπόθεση λεπτών υμενίων, και η ξηρή εγχάραξη (dry etching). Είναι ιδιαίτερα χρήσιμη όταν το υλικό προς εναπόθεση έχει υψηλή θερμοκρασία τήξης (π.χ. κεραμικά, δύστηκτα μέταλλα), όπου η τεχνική της εξάχνωσης, αν είναι δυνατή, δεν είναι αποτελεσματική. Τα μειονεκτήματα της εκτείνονται κυρίως στο ρυθμό και την ομοιομορφία της διασποράς των ατόμων στο θάλαμο. Για να επιτευχθεί πιο ομοιόμορφη εναπόθεση, το υπόστρωμα περιστρέφεται και μπορεί να εφαρμοστεί κατάλληλο μαγνητικό πεδίο, με σκοπό την αύξηση του ρυθμού εναπόθεσης, χωρίς βέβαια αυτό να είναι πάντοτε εφικτό.

5.3.1 - Συστήματα sputtering

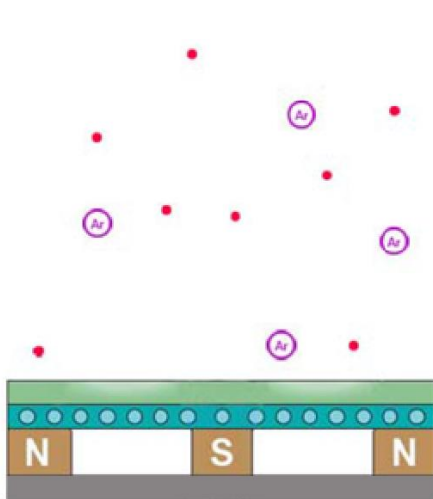
Ένα σύστημα ιοντοβολής απαντάται συχνά με κάποιες διαφοροποιήσεις, με σκοπό τη βελτιστοποίηση της τεχνικής. Ως προς την εφαρμοζόμενη τάση, μπορεί κανείς να τα διακρίνει σε DC και RF sputtering. Μια ενδιαφέρουσα παραλλαγή έρχεται με τη συμβολή ενός μαγνητικού πεδίου, το λεγόμενο magnetron sputtering, και ήταν το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε κατά την κατασκευή των υμενίων της παρούσας εργασίας.

Το **DC sputtering** είναι το απλούστερο, ανάμεσα στο στόχο και το υπόστρωμα εφαρμόζεται μια συνεχής τάση, επαρκώς υψηλή ώστε να ξεκινήσει και να συντηρήσει το πλάσμα. Στο ηλεκτρόδιο της καθόδου τοποθετείται ο στόχος και στην άνοδο είναι το υπόστρωμα. Τα θετικά ιόντα του πλάσματος επιταχύνονται προς το αρνητικά πολωμένο ηλεκτρόδιο, αποκτούν αρκετά μεγάλη ενέργεια και προσπίπτουν στην επιφάνεια του στόχου, εξάγοντας άτομα που μπορούν να κινηθούν μέσα στο πλάσμα και να συμπυκνωθούν στο υπόστρωμα. Το DC sputtering περιορίζεται από την αγωγιμότητα του στόχου. Για την χρήση μονωτικών υλικών, απαιτούνται τόσο υψηλές τάσεις που καθιστούν την εφαρμογή αδύνατη, αφού η συσσώρευση φορτίου στην επιφάνεια του στόχου φορτίζει σε καταστροφικό βαθμό το μονωτικό υλικό.

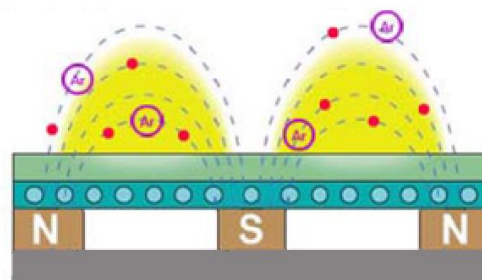
Η τεχνική του **RF sputtering** λύνει το τελευταίο πρόβλημα, προσφέροντας τη δυνατότητα παραγωγής υμενίων ή νανοσωματιδίων από στόχους μη-αγώγιμων υλικών, όπως τα κεραμικά οξειδία. Η τάση ανάμεσα στα ηλεκτρόδια στόχου και υποστρώματος πλέον είναι εναλλασσόμενη στα 13.56 MHz, η οποία μπορεί να συζευχθεί χωρητικά στα ηλεκτρόδια και ανήκει στο εύρος των ραδιοσυχνοτήτων δικαιολογώντας το όνομα της. Στις χαμηλές συχνότητες (<50 kHz) τα ιόντα είναι αρκετά ευκίνητα και λαμβάνουν χώρα φαινόμενα παρεμφερή του DC sputtering. Αυξάνοντας τη συχνότητα, τα ηλεκτρόνια αρχίζουν και ταλαντώνονται υπό την επίδραση του εναλλασσόμενου πεδίου και αποκτούν αρκετή ενέργεια ώστε να ιονίζουν τα άτομα του πλάσματος κοντά στον στόχο, επιταχύνοντας παράλληλα τη διαδικασία. Όμως λόγω της μεγαλύτερης κινητικότητας των ηλεκτρονίων, ένα θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο έλκει μεγαλύτερη ποσότητα φορτίου ηλεκτρονίων σε σχέση με το ιοντικό φορτίο που έλκεται από το αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο στον ίδιο χρόνο.

Τη χαμηλή απόδοση του sputtering βελτιώνει μια παραλλαγή του, το **Magnetron Sputtering**. Στην περιοχή του στόχου δημιουργείται ένα ισχυρό μαγνητικό πεδίο, το οποίο υπερτίθεται στο ηλεκτρικό πεδίο λόγω της τάσης στα ηλεκτρόδια. Χωρίς το μαγνητικό πεδίο, τα περισσότερα ηλεκτρόνια χάνουν την ενέργεια τους

προτού ιονίσουν τα άτομα του αερίου. Πλέον τα φορτία δέχονται μια δύναμη Lorentz $F_L = -q(E + v \times B)$ που εξαρτάται, εκτός από τις εντάσεις, και από τη σχετική γωνία μεταξύ των δύο πεδίων. Όταν αυτά είναι παράλληλα, ο όρος του εξωτερικού γινομένου μηδενίζεται και τα ηλεκτρόνια επηρεάζονται μόνο από το ηλεκτρικό πεδίο και επιταχύνονται προς την άνοδο. Για να μελετηθεί η συμπεριφορά των ηλεκτρονίων, ας υποθεθεί αρχικά πως δεν υπάρχει καθόλου ηλεκτρικό πεδίο, παρά μόνο μαγνητικό με διεύθυνση παράλληλη στον άξονα στόχου-υποστρώματος. Κάθε ηλεκτρόνιο που εγκαταλείπει την κάθοδο με κάποια ταχύτητα και κάποια γωνία σε σχέση με το πεδίο, θα εκτραπεί σε ελικοειδή με τη συνιστώσα της δύναμης Lorentz να παίρνει το ρόλο της κεντρομόλου. Χωρίς το μαγνητικό πεδίο τα ηλεκτρόνια των οποίων το διάνυσμα της ταχύτητας δεν είναι παράλληλο στον άξονα του πεδίου θα κατευθύνονταν προς τα τοιχώματα του θαλάμου (εικόνα 5.5 α). Οπότε μπορεί να πει κανείς ότι η ελικοειδής τροχιά που επιβάλλεται, αυξάνει την πυκνότητα ηλεκτρονίων στον κύριο χώρο καθώς και το χρονικό διάστημα παραμονής τους κοντά στην κάθοδο, οπότε αυξάνει την πιθανότητα να συγκρουστεί με κάποιο άτομο του αερίου και να το ιονίσει. Στα περισσότερα συστήματα magnetron sputtering (όπως και στο παρόν) οι διευθύνσεις του ηλεκτρικού και του μαγνητικού πεδίου είναι κάθετες μεταξύ τους, με το ηλεκτρικό πεδίο να είναι κάθετο στην επιφάνεια του στόχου και το μαγνητικό πεδίο παράλληλο σε αυτόν. Αυτό επιτυγχάνεται τοποθετώντας έναν μαγνήτη σε μορφή δακτυλίου ή πλαισίου κάτω από το στόχο, ώστε οι μαγνητικές δυναμικές γραμμές να ξεκινάνε κάθετα στον στόχο και να κάμπτονται πριν επιστρέψουν πάλι κάθετα στην επιφάνεια του (εικόνα 5.5 β).

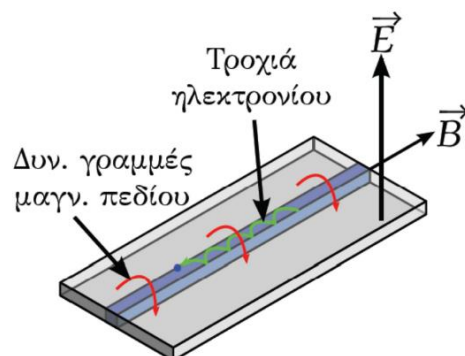


Εικόνα 5.5 α



Εικόνα 5.5 β

Εικόνα 5.5 γ →



Οπότε τα ηλεκτρόνια της καθόδου ξεκινάνε μια ελικοειδή τροχιά που περιορίζεται όμως από τις μαγνητικές δυναμικές γραμμές του πεδίου στο χώρο κοντά στην επιφάνεια του στόχου (εικόνα 5.5 γ), αυξάνοντας τις πιθανότητες να συγκρουστούν με ένα άτομο του αερίου του πλάσματος και να το ιονίσουν. Όταν συμβεί αυτό, το ιόν προσκρούει στην επιφάνεια και αφαιρεί μερικά άτομα από την επιφάνεια. Έπειτα συλλαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο πριν ιονιστεί ξανά. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται και έτσι μπορούν να επιτευχθούν ρυθμοί εναπόθεσης της τάξης των $\mu\text{m}/\text{min}$, αν και συχνά είναι κατά πολύ μικρότεροι καθώς περιορίζονται από άλλους παράγοντες. Τέλος, στα πλεονεκτήματα της τεχνικής προσθέτουμε την προστασία του υποστρώματος και του φιλμ που κατασκευάζεται, από “αδέσποτα” ιόντα αργού που μπορεί να το βομβαρδίσουν καταστροφικά.

Βιβλιογραφικές Αναφορές

- [1] P. Bousoulas, I. Michelakaki, D. Tsoukalas, “Influence of oxygen content of room temperature $\text{TiO}_2\text{-x}$ deposited films for enhanced resistive switching memory performance”, *Journal of Applied Physics* (προς δημοσίευση), (2014)
- [2] Τεχνικές για την εναπόθεση λεπτών υμενίων, Σημειώσεις μεταπτυχιακού προγράμματος ΔΠΜΣ “Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις”, τομέας Φυσικής ΕΜΠ

Κεφάλαιο 6

- Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των διατάξεων μνήμης
- Το φαινόμενο της μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας

6.1 - Το μετρητικό σύστημα

Οι ηλεκτρικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο ηλεκτρικού χαρακτηρισμού του τομέα Φυσικής ΕΜΠ. Η βάση της μετρητικής διάταξης είναι ένας probe, ένα σύστημα δηλαδή που φιλοξενεί το δείγμα και μεταφέρει τα ηλεκτρικά σήματα. Αποτελείται από μια μεταλλική βάση, η οποία διαθέτει ένα σύστημα κενού για να συγκρατεί το δείγμα ακίνητο, και μπορεί να λειτουργήσει ως ακροδέκτης, αν και στις δικές μας μετρήσεις παρέμεινε σε αχρηστία. Λεπτές ακίδες βολφραμίου (W-probes) ακτίνας καμπυλότητας 20 μm , είναι προσηρτημένες σε βάσεις που μπορούν να μετακινούνται με μεγάλη ακρίβεια μέσω βερνιέρων στις τρεις διαστάσεις. Με τη βοήθεια του ενσωματωμένου οπτικού μικροσκοπίου, τοποθετούνται οι ακίδες κατάλληλα στα ηλεκτρόδια-επαφές της διάταξης. Κάθε μια λειτουργεί σαν ακροδέκτης και συνδέεται με ομοαξονικό καλώδιο με τα μετρητικά όργανα. Όλη η διάταξη είναι τοποθετημένη μέσα σε έναν μεταλλικό κλωβό, ώστε να προστατεύεται από τον εξωτερικό θόρυβο.

Το μετρητικό όργανο (εικονίζεται) είναι ένα pico-αμπερόμετρο ($1 \text{ pA} = 10^{-12} \text{ A}$) υψηλής σταθερότητας με μέγιστη ανάλυση της τάξης του 10^{-15} A . Μπορεί δηλαδή να μετρήσει ρεύματα με πολύ καλή ακρίβεια $\sim 0.5\%$, στο φάσμα 10^{-15} με 10^{-2} A χάριν μιας μεταβλητής ψηφιακής μεθόδου ολοκλήρωσης. Αυτή η μέθοδος είναι σταθερή και



Εικόνα 6.1 - Το pico-αμπερόμετρο και τροφοδοτικό DC τάσης της Hewlett Packard 4140B

σχετικά γρήγορη, ενδεικτικά 1 nA μετριέται σε 35 ms. Η υψηλή της ακρίβεια σε συνδυασμό με το ευρύ φάσμα της την καθιστά ιδανική για μετρήσεις ημιαγωγικών δομών μεταβλητής αγωγιμότητας (π.χ. τρανζίστορ), καθώς είναι σε θέση να μετρά τόσο τα μικρά ρεύματα διαρροής όσο και τα μεγάλα ρεύματα λειτουργίας. Μια τέτοια διάταξη είναι και η υποφαινόμενη, αφού στην κατάσταση HRS τα ρεύματα είναι πολύ μικρά, αλλά αυξάνονται πολλές τάξεις μεγέθους καθώς μεταβαίνει στην LRS.

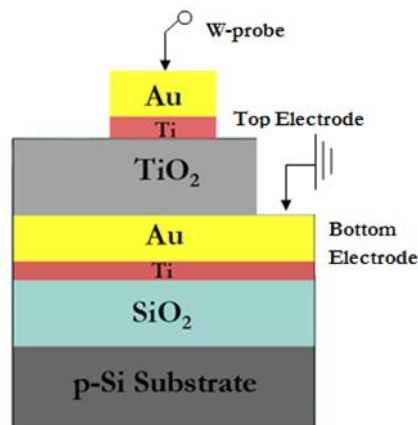
Εκτός από το αμπερόμετρο η συσκευή διαθέτει δύο προγραμματιζόμενες πηγές συνεχούς τάσης. Η μια από αυτές μπορεί να λειτουργήσει επιπλέον σαν μια γεννήτρια απλής βαθμωτής μεταβολής (unique staircase) αλλά και συνεχούς μεταβολής τάσης (accurate ramp), ανάλογα με το είδος της μέτρησης. Το φάσμα των τιμών της DC πηγής στη βαθμωτή λειτουργία είναι ± 100 V σε βήματα των 100 mV ή ± 10 V σε βήματα των 10 mV. Ο ρυθμός της συνεχούς μεταβολής μπορεί να κυμανθεί από 0.001 V/s έως 1 V/s.

Το μετρητικό μηχανήμα ελέγχεται από το τελευταίο στοιχείο της διάταξης, έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή. Από εκεί και μέσω του προγράμματος LABVIEW, προγραμματίζεται η εκάστοτε διαδικασία μέτρησης, συλλέγονται και αποθηκεύονται τα αποτελέσματα.

6.2 - Οι διατάξεις

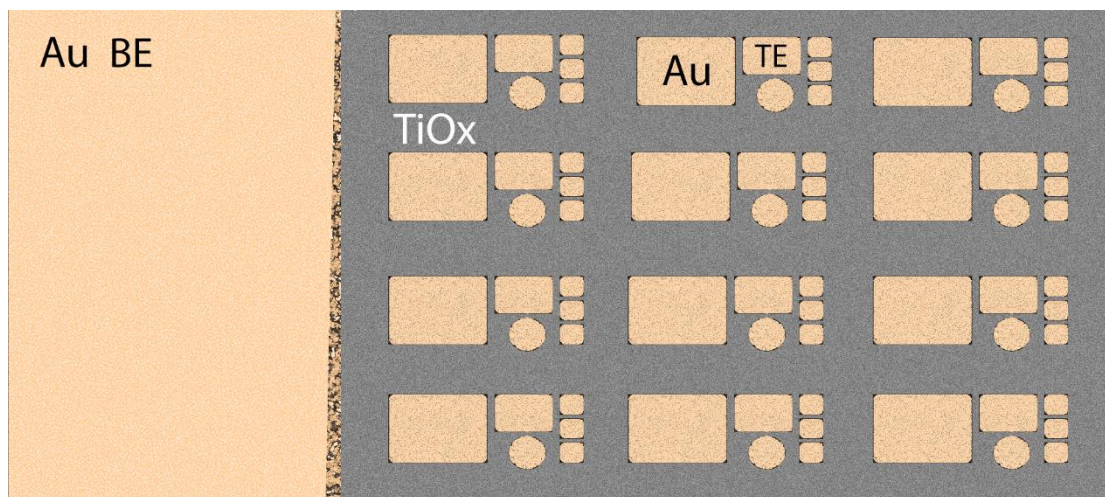
Μια MIM δομή είναι πρακτικά ένας πυκνωτής, στον οποίον μπορεί να εφαρμοστεί μια διαφορά δυναμικού και να μελετηθεί η πόλωση του διηλεκτρικού και η χωρητικότητα του. Το διηλεκτρικό στις συγκεκριμένες διατάξεις έχει την ιδιότητα να γίνεται αγωγίμο υπό προϋποθέσεις. Έτσι, λαμβάνουμε σημαντικά συμπεράσματα από τις χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης (I-V characteristics), τη στιγμή που για το χαρακτηρισμό ενός συμβατικού πυκνωτή περιορίζεται κανείς στις καμπύλες τάσης-χωρητικότητας (C-V characteristics).

Στις μετρήσεις μας χρησιμοποιήθηκαν μόνο δύο ακίδες-ακροδέκτες (probes). Με τη μια εφαρμόζεται ηλεκτρική τάση σε κάποιο από τα επάνω ηλεκτρόδια (TE), ενώ η άλλη ήταν συνεχώς σε επαφή με το κάτω ηλεκτρόδιο (BE) και έπαιζε το ρόλο της γείωσης.



Εικόνα 6.2 - Μια τομή της διάταξης

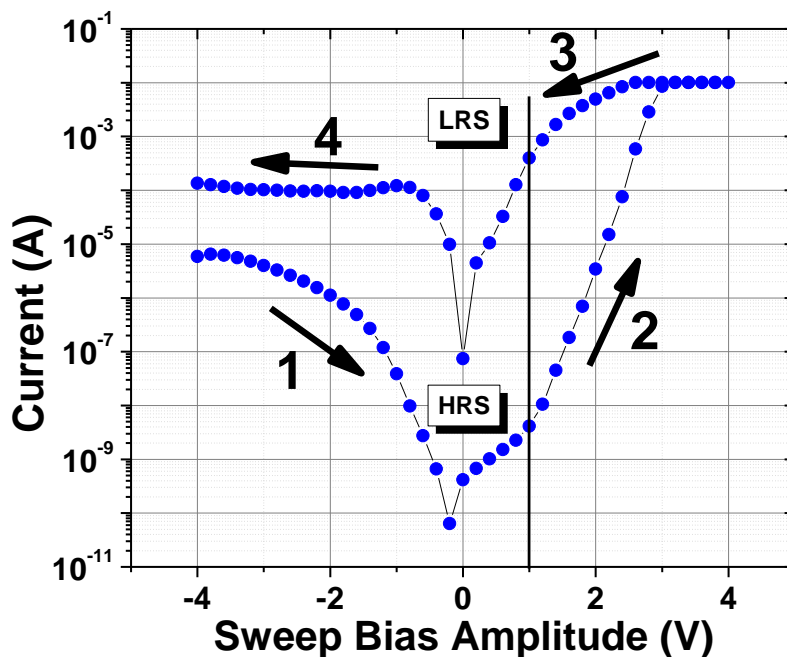
Η εικόνα που ακολουθεί είναι ένα ομοίωμα της διάταξης. Η μεγάλη επιφάνεια στην άκρη του τσιπ είναι το κάτω ηλεκτρόδιο της διάταξης (BE). Με γκρι χρώμα συμβολίζεται η επιφάνεια του οξειδίου του τιτανίου, ενώ η επαναλαμβανόμενη δομή των πάνω ηλεκτροδίων (TE) είναι αποτέλεσμα της μάσκας της λιθογραφίας. Το ελαφρώς σκουρότερο χρώμα τους υποδεικνύει την ύπαρξη του λεπτού υμενίου τιτανίου που θα δούμε στο υποκεφάλαιο 6.6 το λόγο που υπάρχει κάτω από κάθε ηλεκτρόδιο χρυσού. Η μικρότερη από τα σχήματα της λιθογραφίας είναι τετράγωνα πλευράς 100 μm.



Εικόνα 6.3 - Αναπαράσταση της διάταξης. Διακρίνονται τα ηλεκτρόδια Au και το οξείδιο TiO_x .

6.3 - Χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης

Θα ξεκινήσουμε την ανάλυση των ηλεκτρικών μετρήσεων παρουσιάζοντας μια χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης μιας από τις διατάξεις που κατασκευάστηκαν. Προλογίζοντας το κεφάλαιο που ακολουθεί, αυτή η καμπύλη αντιστοιχεί στη διάταξη που επέδειξε την καλύτερη συμπεριφορά ως μνήμη. Ο λόγος που την αντιμετωπίζουμε πρώτη έγκειται στο να καταλάβουμε το φαινόμενο της μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας, τουλάχιστον στο πως αυτό γίνεται εμφανές μέσω των ηλεκτρικών μετρήσεων. Οι διατάξεις υποβλήθηκαν σε μια σειρά από μετρήσεις που συνηθίζονται στον χαρακτηρισμό μνημών. Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός ξεκίνησε με DC ηλεκτρικές μετρήσεις. Η τάση μεταβάλλεται από -4 V έως 4 V και αντίστροφα με βήμα 200 mV. Με τον ίδιο τρόπο θα ληφθούν όλες οι I-V της εργασίας.



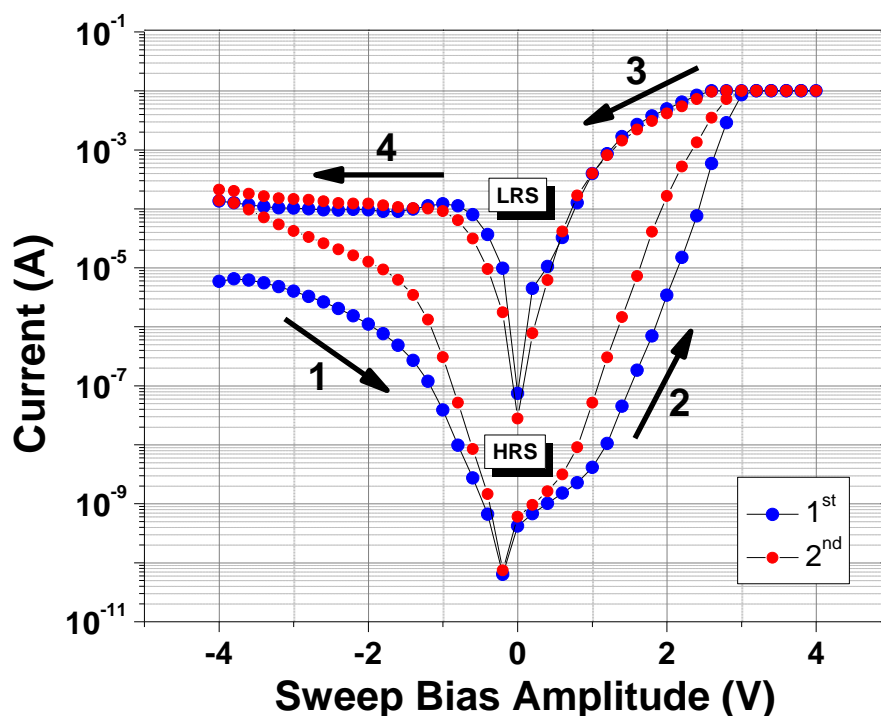
Εικόνα 6.4 - Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος τάσης, σε σάρωση από -4 V σε +4 V και αντίστροφα. Είναι εμφανής ο βρόχος υστέρησης που υποδεικνύει τη μεταβολή της αντίστασης.

Αυτό που βλέπουμε στην εικόνα 6.4 είναι το φαινόμενο της μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας. Μελετώντας το βρόχο υστέρησης διαπιστώνουμε ότι οι τιμές του ρεύματος καθώς οι τάσεις επιστρέφουν από τα +4 V στο μηδέν (διαδρομή 3) είναι πολύ διαφορετική αυτών που μετρήθηκαν όταν η τάση αυξανόταν από το μηδέν στα +4 V (διαδρομή 2). Συγκρίνοντας τις διαδρομές 1 και 4 βλέπουμε πως αυτό δεν ισχύει μόνο στις θετικές τάσεις αλλά και στις αρνητικές. Από εδώ και πέρα θα ονομάζουμε διαδικασία SET τη διαδρομή 2, δηλαδή την εφαρμογή μιας σχετικά υψηλής θετικής τάσης στη διάταξη.

Ας συγκρίνουμε το ρεύμα στην τάση +1 V, που σημειώνεται με παχιά μαύρη γραμμή στο διάγραμμα, πριν και μετά τη διαδικασία SET. Μετράμε πέντε τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη αγωγιμότητα μετά το SET, πράγμα που υποδεικνύει τεράστιες αλλαγές στις ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού, απλά και μόνο εφαρμόζοντας του μια τάση. Αυτή η συμπεριφορά δεν είναι καθόλου προφανής και αναμενόμενη, καθώς αρκεί να θυμηθούμε πως η διάταξη είναι απλώς ένα διηλεκτρικό φιλμ ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια. Μάλιστα οι τιμές του ρεύματος που διαρρέει τη διάταξη αυξάνονται ραγδαία κατά τη διάρκεια του SET process, παίρνοντας τιμές που δε δικαιολογούνται αφού το διοξείδιο του τιτανίου είναι αρκετά μονωτικό. Το ρεύμα σταματάει στα 10 mA

κατά βούληση, για να προστατευτεί η διάταξη. Τη δυνατότητα αυτή μας τη δίνει το μετρητικό όργανο, και αυτό το ρεύμα λέγεται Compliance Current (CC).

Αυτή η συμπεριφορά έρχεται σε συμφωνία με παρόμοιες μελέτες^{[17],[18]} που έχουν γίνει τα τελευταία χρόνια, αρχής γενομένης με τη μελέτη του Stanley Williams^[1] σε οξειδίο τιτανίου που αναφέρθηκε στο 2^ο κεφάλαιο. Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V που υποδεικνύουν τέτοια συμπεριφορά έχουν μετρηθεί και για οξείδια άλλων στοιχείων, αλλά κατά βάση οξειδίων των στοιχείων μετάπτωσης.^{[3] έως [16]} Φαίνεται λοιπόν ότι το φαινόμενο αυτό είναι συστηματικό και παρατηρείται σε αρκετά λεπτά υμένα υλικών. Το σημαντικότερο όλων είναι πως η συμπεριφορά αυτή είναι αναστρέψιμη και επαναλήψιμη (Εικόνα 6.5).

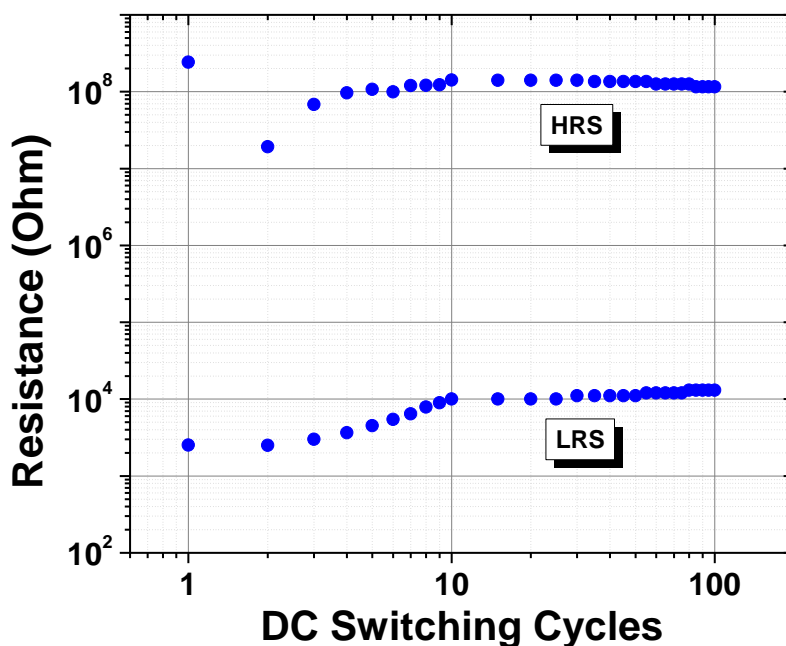


Εικόνα 6.5 - Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V για τον 1^ο και τον 2^ο κύκλο λειτουργίας. Ο βρόχος μεταβάλλεται αισθητά στον 2^ο κύκλο αλλά θα δούμε πως τελικά σταθεροποιείται μετά τους πρώτους 10 κύκλους.

Σε αυτό το σημείο ας εισάγουμε μερικές ακόμα έννοιες που έχουν καθιερωθεί. Η διαδρομή 4, δηλαδή η εφαρμογή μιας τάσης αντίστροφης πολικότητας με αυτήν της διαδικασίας SET ονομάζεται RESET και θα δούμε πως η εφαρμογή της μειώνει την αγωγιμότητα στα αρχικά (χαμηλά) επίπεδα. Διαισθητικά μπορεί κανείς να πει πως αυτό που δημιουργείται κατά τη διαδικασία SET αλλάζοντας τόσο πολύ τις ηλεκτρικές ιδιότητες, καταστρέφεται στη διαδικασία RESET. Το οξείδιο λοιπόν μπορεί να βρεθεί

σε δύο ξεκάθαρα διακριτές καταστάσεις αγωγιμότητας. Αυτές ονομάζονται κατάσταση υψηλής αντίστασης (High Resistance State – HRS) και κατάσταση χαμηλής αντίστασης (Low Resistance State – LRS). Από εδώ και στο εξής θα αναφερόμαστε στο λόγο των αντιστάσεων HRS προς LRS με τον όρο “παράθυρο μνήμης”. Τέλος ορίζουμε ως “κύκλο λειτουργίας” μια μετάβαση από την κατάσταση HRS στην LRS μέσω της διαδικασίας SET, και μια μετάβαση πίσω στην LRS μέσω ενός RESET.

Είδαμε λοιπόν πως το παράθυρο μνήμης μπορεί να πάρει τιμές έως και 10^5 . Αυτό όμως δεν αρκεί για τη χρήση του οξειδίου ως στοιχείο μνήμης. Πρέπει αυτή η επίδοση να είναι σταθερή σε επανειλημμένους κύκλους λειτουργίας. Το προηγούμενο διάγραμμα ήταν ο πρώτος κύκλος λειτουργίας. Η διάταξη παρέμεινε συνδεδεμένη και πραγματοποιήθηκαν 100 κύκλοι λειτουργίας. Σε κάθε κύκλο λειτουργίας μετριόταν η αντίσταση δύο φορές στην τάση +1 V, μια στην HRS και μια στην LRS, ως ο λόγος της τάσης προς το εκάστοτε μετρούμενο ρεύμα. Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Εικόνα 6.6) παρουσιάζονται οι αντιστάσεις για τους εκατό πρώτους κύκλους λειτουργίας. Αυτή η δοκιμασία ελέγχει την αντοχή της μνήμης που απαντάται με τον όρο “endurance”. Παρατηρούμε πως οι αντιστάσεις μεταβάλλονται ελαφρώς και το παράθυρο μνήμης μειώνεται τελικά σε 10^4 που παραμένει όμως μια επαρκής τιμή. Οι μεταβολές των αντιστάσεων συμβαίνουν κατά τους πρώτους κύκλους λειτουργίας και έπειτα η διάταξη σταθεροποιείται. Στη συνέχεια θα δοθεί μια εξήγηση αυτής της συμπεριφοράς.

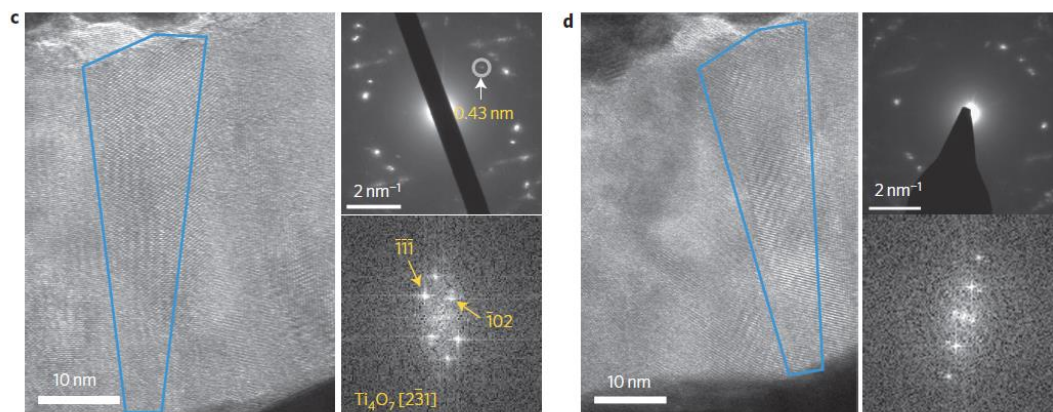


Εικόνα 6.6 - Οι αντιστάσεις του οξειδίου στις δύο καταστάσεις αγωγιμότητας HRS και LRS, για τους πρώτους 100 κύκλους λειτουργίας. Η αντίσταση υπολογίζεται με το νόμο του Ohm μετρώντας το ρεύμα στην τάση ανάγνωσης +1 V. Σημαντικές μεταβολές παρατηρούνται κατά του πρώτους 10 κύκλους, οι οποίες σταματάνε στους υπόλοιπους.

6.4 - Το φαινόμενο της εναλλαγής αγωγιμότητας (memristor effect)

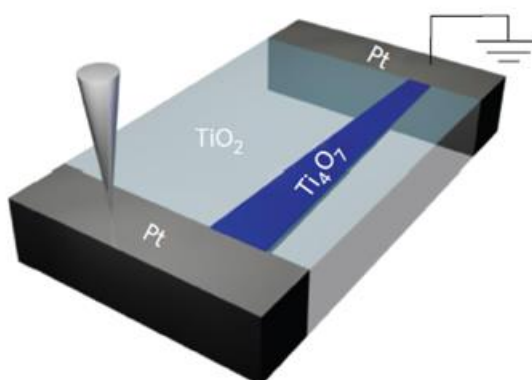
Έχουμε ήδη διαπιστώσει πως αυτό που γίνεται κατά τη διαδικασία SET αλλάζει ριζικά την αγωγιμότητα του οξειδίου. Η θεωρητική εξήγηση του φαινομένου παραμένει έως και σήμερα ανοικτό πρόβλημα. Έχουν δοθεί διάφορες εξηγήσεις, η επικρατέστερη των οποίων εισάγει την έννοια της δημιουργίας νηματοειδών αγωγίμων δρόμων μέσα στο σώμα του οξειδίου, τα λεγόμενα “filaments”. Το φαινόμενο παρουσιάζεται σε οξείδια στα οποία έχει επιβληθεί η παρουσία οπών οξυγόνου. Στο υποκεφάλαιο 6.7 θα μελετηθεί το πώς η συγκέντρωση και η κατανομή των οπών επηρεάζει την επίδοση των διατάξεων ως μνήμες.

Σύμφωνα με τη θεωρία των filaments, οι οπές οξυγόνου μετακινούνται με την επιβολή του πεδίου κατά τέτοιο τρόπο μέσα στο οξείδιο, ώστε να σχηματίζονται περιοχές πεπερασμένου μεγέθους και πολύ μεγάλης αγωγιμότητας. Αυτές δρουν σαν πολλές μικρές αντιστάσεις παράλληλα συνδεδεμένες με μια μεγάλη που είναι το υπόλοιπο (πλουσιότερο σε οξυγόνο) υμένιο. Σε μια αξιόλογη μελέτη^[2] αφού έγινε μια τομή της διάταξης, αυτή τέθηκε σε λειτουργία. Η διαφορά της από τις δικές μας ήταν ότι το οξείδιο τιτανίου βρισκόταν ανάμεσα σε ηλεκτρόδια πλατίνας. Έγινε μικροσκοπία διέλευσης ηλεκτρονίων (TEM) και βρέθηκε μια περιοχή μικρών διαστάσεων (μερικά nm) όπου η κρυσταλλική δομή είχε μετασχηματιστεί σε φάση Magnéli, μια φάση που στηρίζεται στις οπές οξυγόνου^[19] και αποδίδεται ως Ti_4O_7 . Έχοντας πολύ πιο “μεταλλικό” χαρακτήρα από το ρουτίλιο, η αγωγιμότητα της είναι αρκετά υψηλότερη. Όμως το σημαντικό αποτέλεσμα ήταν πως οι ενδείξεις της φάσης Magnéli στις εικόνες TEM εξαφανίζονται μετά τη διαδικασία RESET (Εικόνα 6.7). Ίδιες ενδείξεις είχε και μια παρόμοια εργασία ένα χρόνο αργότερα.^[20] Αυτό δίνει κύρος στη θεωρία των filaments, στην οποία θα στηριχθεί η στοιχειώδης προσπάθεια ερμηνείας των αποτελεσμάτων αυτής της αμιγώς πειραματικής διπλωματικής εργασίας.



Εικόνα 6.7 - Εικόνες μικροσκοπίας TEM σε οξείδιο τιτανίου. Αριστερά τα αποτελέσματα μετά τη διαδικασία SET και δεξιά τα αντίστοιχα μετά τη διαδικασία RESET^[2]

Στην εικόνα 6.8 αναπαρίσταται ένας αγώγιμος δρόμος που ενώνει το επάνω με το κάτω ηλεκτρόδιο. Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελείται από την φτωχή σε οξυγόνο φάση Magnéli. Θα συμφωνήσουμε κάπως άτυπα ότι στη δημιουργία τέτοιων νηματοειδών περιοχών ρίχνει την αντίσταση του οξειδίου και η καταστροφή τους την επαναφέρει. Παρόλα αυτά δε θα δεχτούμε ότι τα filaments διατρέχουν ολόκληρο τον όγκο του υμενίου. Πιθανώς να σχηματίζονται τοπικά τέτοιες περιοχές, η συγκέντρωση των οποίων να αυξάνεται όσο αυξάνεται το εφαρμοζόμενο πεδίο.



Εικόνα 6.8 - Ένα filament φάσης Magnéli ενώνει τα δύο ηλεκτρόδια.

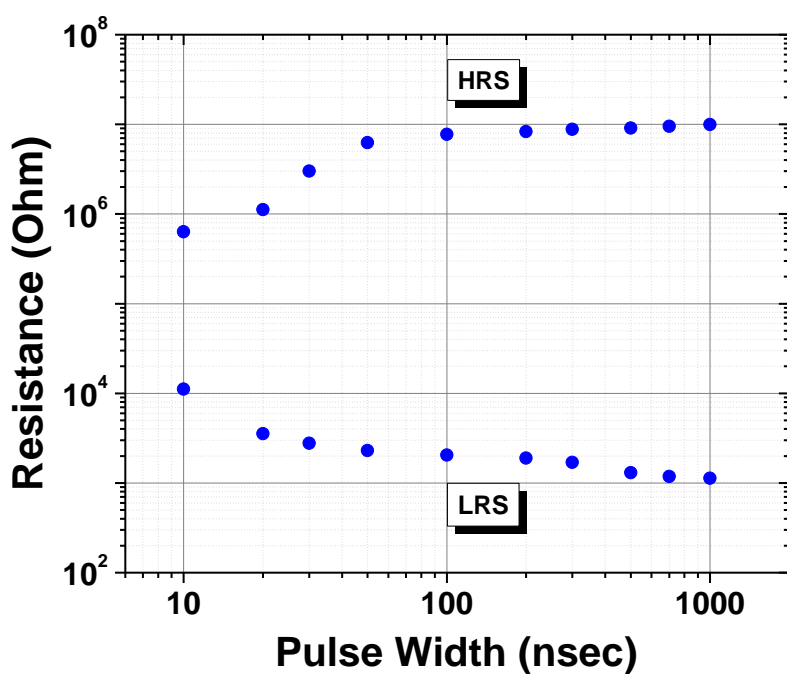
6.5 - Λειτουργία ως ηλεκτρονική μνήμη:

6.5.1 - Μελέτη της διάταξης σε παλμική λειτουργία

Οι μνήμες οφείλουν να εκτελούν τις λειτουργίες WRITE και ERASE κατά τις οποίες αποθηκεύεται και διαγράφεται αντίστοιχα μια πληροφορία. Στην περίπτωση μας η πληροφορία είναι η τιμή της αντίστασης. Γενικά οι μνήμες λειτουργούν με παλμούς συγκεκριμένης τάσης και πολικότητας. Κατά σύμβαση αντιστοιχούμε το SET της διάταξης μας με την εγγραφή, και το RESET με τη διαγραφή της πληροφορίας. Η πληροφορία στην ψηφιακή τεχνολογία είναι η κατάσταση στην οποία βρίσκεται το κάθε στοιχείο μνήμης, θεωρώντας ότι στο δυαδικό τουλάχιστον σύστημα, αρκεί να διακρίνονται ξεκάθαρα δύο καταστάσεις. Τόσο η διάρκεια όσο και το ύψος των παλμών είναι πολύ σημαντικές παράμετροι λειτουργίας. Οι προϋποθέσεις που επιβάλλονται από τη βιομηχανία είναι η υψηλή ταχύτητα λειτουργίας και η χαμηλή κατανάλωση ενέργειας. Η ενέργεια που καταναλώνεται σε κάθε χρήση είναι ανάλογη του εμβαδού του παλμού.

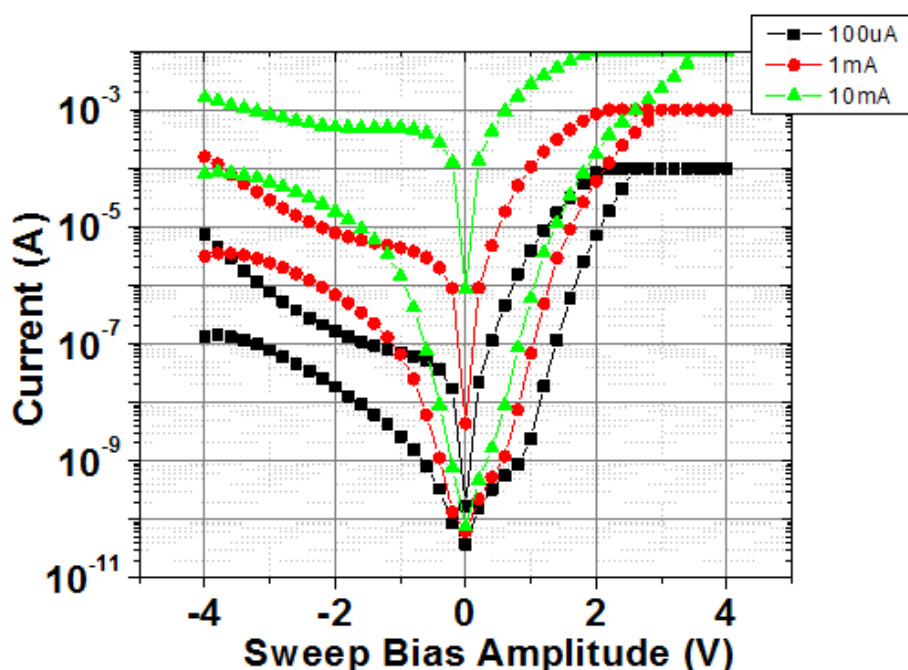
Επειδή οι διατάξεις μας χρειάζονται σχετικά υψηλές τάσεις, οφείλουν να αποκρίνονται αποτελεσματικά σε πολύ μικρό χρόνο. Συγκεκριμένα η διάρκεια κυμάνθηκε από τα 10 μέχρι τα 1000 nsec, ενώ οι παλμοί εγγραφής (ON pulse) και διαγραφής (OFF pulse) ορίστηκαν στα +4 V και -5 V αντίστοιχα. Η τρίτη λειτουργία μιας μνήμης είναι η ανάγνωση (READ), κατά την οποία “διαβάζεται” η αποθηκευμένη πληροφορία με όσο το δυνατόν ταχύτερο και οικονομικότερο τρόπο. Στην παρούσα εργασία ορίζουμε ως READ τη μέτρηση της αντίστασης με τάση +1 V.

Ακόμα μια φορά η συμπεριφορά είναι κατάλληλη για χρήση ως στοιχείο μνήμης. Επίσης υποδεικνύεται ο δυναμικός χαρακτήρας του φαινομένου, αφού όσο πιο λίγο χρόνο υποβάλλεται στο ίδιο πεδίο, τόσο μικρότερο το παράθυρο μνήμης. Φαίνεται πως χρειάζεται κάποιος χρόνος ώστε να μετακινηθούν κατάλληλα οι σπές και να μετασχηματιστεί η δομή του οξειδίου. Οι μετρήσεις δείχνουν (Εικόνα 6.9) πως αυτός ο χρόνος είναι της τάξης των nanosecond. Στα επόμενα υποκεφάλαια θα σχολιαστεί περαιτέρω αυτή η χρονική εξάρτηση. Κάτι που πρέπει να παρατηρήσουμε είναι ότι επιλέγοντας κατάλληλα τη διάρκεια του παλμού, μπορεί κανείς να διαμορφώσει παραπάνω από δύο καταστάσεις. Αυτή η λειτουργία λέγεται πολυεπίπεδη μετάβαση (multilevel switching). Οι μνήμες πολλαπλών επιπέδων είναι μια ακόμα απαίτηση της σύγχρονης τεχνολογίας.



Εικόνα 6.9 - Οι αντιστάσεις του οξειδίου ως συνάρτηση της χρονικής διάρκειας του παλμού μετάβασης στην LRS (SET pulse +4 V) και στην HRS αντίστοιχα (RESET pulse -5 V). Οι πιμές τους μετρήθηκαν με την τάση ανάγνωσης +1 V. Είναι εμφανής η μεταβολή της πιμής του παραθύρου μνήμης που υποδηλώνει την ικανότητα της διάταξης να μεταβαίνει σε περισσότερες από μια στάθμες (multilevel switching).

Μιλώντας για πολυεπίπεδη λειτουργία, ας δούμε και έναν ακόμη τρόπο να επιτευχθούν περισσότερες των δύο διακριτές καταστάσεις. Έχουμε δει πως για να προστατευτεί η διάταξη από μεγάλα ρεύματα, επιβάλλεται από το μετρητικό σύστημα ένα ρεύμα συμμόρφωσης, το Compliance Current. Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 6.10) βλέπουμε πως αλλάζοντας την τιμή του από 0.1mA σε 1mA και 10mA, οι χαρακτηριστικές καμπύλες αλλάζουν σημαντικά, παρά το γεγονός ότι η μέγιστη τάση παραμένει η ίδια. Το γεγονός αυτό μας επιτρέπει να υποθέσουμε πως η αυξημένη πυκνότητα ρεύματος ενισχύει το φαινόμενο. Πιθανώς η μετακινήσεις των ιόντων να υποβοηθούνται από τη ροή των ηλεκτρονίων, δηλαδή να γίνεται κάποιου είδους “electromigration”.

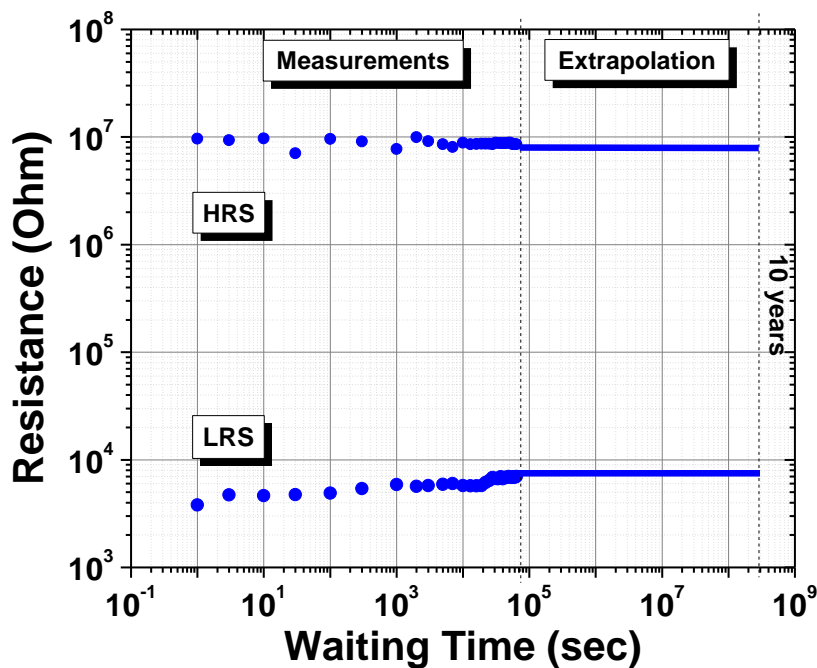


Εικόνα 6.10 - Χαρακτηριστικές ρεύματος τάσης για σάρωση από -4 V σε +4 V για 3 διαφορετικές τιμές ρεύματος συμμόρφωσης. Φαίνεται πως το παράθυρο μνήμης μεγαλώνει όσο αυξάνεται η τιμή του Compliance Current.

6.5.2 - Διατήρηση της πληροφορίας στο χρόνο (retention)

Μια ακόμα από τις προδιαγραφές που οφείλει να πληροί μια μη-πτητική μνήμη, είναι να διατηρεί την πληροφορία της για μεγάλα χρονικά διαστήματα, χωρίς την ανάγκη επανεγγραφής (refresh). Έγιναν μετρήσεις για να εξακριβωθεί η ιδιότητα της διατήρησης (retention). Οι λειτουργίες READ και ERASE έγιναν με τη χρήση παλμών. Οι παλμοί SET (+4 V) και RESET (-5 V) είχαν διάρκεια 100 nsec, που όπως έχει δειχθεί επαρκεί για να δημιουργήσει παράθυρο μνήμης μεγαλύτερο του 10^3 .

Μετά τη μετάβαση του οξειδίου σε μια από τις δύο καταστάσεις, και για τα υπόλοιπα 10^5 δευτερόλεπτα (17 ώρες) μετρούταν η αντίσταση ανά τακτά χρονικά διαστήματα με τη συνήθη τάση ανάγνωσης +1 V. Στο διάγραμμα παρουσιάζονται τόσο οι μετρήσεις τόσο και η παρέκταση (extrapolation) αυτών, δηλαδή μια εκτίμηση των τιμών των αντιστάσεων για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Οι συνηθισμένες μη-πτητικές μνήμες (π.χ. FLASH) οφείλουν να διατηρούν την πληροφορία τους χωρίς διαδικασία επανεγγραφής, για τουλάχιστον 10 χρόνια. Για τον λόγο αυτόν το extrapolation γίνεται σε βάθος δεκαετίας.



Εικόνα 6.11 - Οι τιμές των αντιστάσεων LRS και HRS ως συνάρτηση του χρόνου, μετά τη μετάβαση της διάταξης μέσω παλμών SET και RESET αντίστοιχα. Οι μετρήσεις έγιναν με την τάση ανάγνωσης +1 V, για τα πρώτα 10^5 sec (17 h). Στο δεξιό τμήμα του διαγράμματος είναι μια πρόγνωση (extrapolation) για τις τιμές τους μετά από 10 χρόνια.

Η διάταξη δείχνει πολύ καλή συμπεριφορά διατήρησης της πληροφορίας, τόσο στην HRS όσο και στην LRS κατάσταση. Το παράθυρο μνήμης παραμένει 10^3 , δηλαδή μειώνεται μόλις κατά 10% από την πρώτη ανάγνωση και μέχρι το τέλος των μετρήσεων. Επιπλέον δεν προβλέπεται φθίνουσα πορεία στο πέρασμα του χρόνου.

6.6 - Μελέτη της εξάρτησης των επιδόσεων από το πάχος του επάνω ηλεκτροδίου τιτανίου (Ti Top Electrode)

Οι μετρήσεις μας σε συνδυασμό με τις βιβλιογραφικές αναφορές δείχνουν την ανάγκη ύπαρξης ενός λεπτού φιλμ τιτανίου πάχους μερικών nm, ακριβώς κάτω από το επάνω ηλεκτρόδιο χρυσού. Πρακτικά το επάνω ηλεκτρόδιο της διάταξης είναι αυτό το λεπτό υμένιο, ο χρυσός πάχους 40nm μπαίνει για να το προστατεύσει αφενός από την οξειδωση και αφετέρου από την κατάρρευση που θα υφίστατο, λόγω διαστάσεων, όταν θα ερχόταν σε επαφή με την ακίδα των μετρήσεων. Υπενθυμίζεται ότι το τιτάνιο είναι ένα μέταλλο ιδιαίτερος επιρρεπές στην οξειδωση. Το λεπτό υμένιο εναποτίθεται με τη διαδικασία της εξάχνωσης με δέσμη ηλεκτρονίων, ακριβώς πριν από την εναπόθεση (με την ίδια τεχνική) του επάνω ηλεκτροδίου από χρυσό, με το υψηλό κενό που επικρατεί στο θάλαμο να αποτρέπει την οξειδωση του.

Κατασκευάστηκαν τέσσερις διατάξεις με το πάχος του επάνω ηλεκτροδίου να αυξάνεται από 0 σε 8 nm με βήμα 2 nm. Το οξείδιο στις συγκεκριμένες διατάξεις αναπτύχθηκε με reactive sputtering σε περιβάλλον εναπόθεσης με αναλογία αερίων αργού-οξυγόνου ίση με 80%-20%. Όπως θα δούμε στο επόμενο υποκεφάλαιο, αυτός ο λόγος δεν βελτιστοποιεί τη συμπεριφορά του οξειδίου ως υλικό μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας, αλλά επαρκεί για να λειτουργεί η διάταξη σωστά. Αυτό που μελετάται εδώ, είναι η εξάρτηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων από το πάχος του επάνω ηλεκτροδίου (TE) τιτανίου. Τα χαρακτηριστικά κάθε δείγματος παρατίθενται στον Πίνακα I που ακολουθεί.

Πίνακας I:

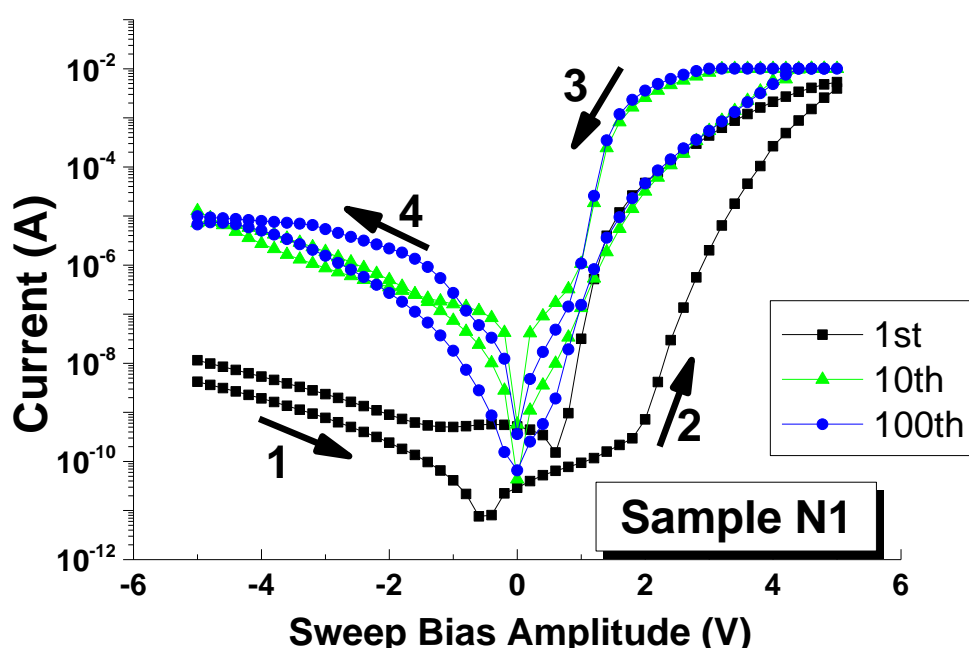
Κωδικός δείγματος	Πάχος Οξειδίου d (nm)	Θερμοκρασία Εναπόθεσης φιλμ TiO_{2-x}	Περιβάλλον Εναπόθεσης Ar : O ₂	Ποσοστό Οξυγόνου (%) στο θάλαμο	Πάχος TE τιτανίου (nm)
N1	45	RT	10 : 2.5	20.0	0
N2	45	RT	10 : 2.5	20.0	2
N3	45	RT	10 : 2.5	20.0	4
N4	45	RT	10 : 2.5	20.0	8

6.6.1 - Μετρήσεις συνεχούς ρεύματος

Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός ξεκίνησε με DC ηλεκτρικές μετρήσεις. Η τάση μεταβάλλεται από -4 V έως 4 V και αντίστροφα με βήμα 200 mV. Παρουσιάζονται σε κοινό διάγραμμα οι I-V καμπύλες του πρώτου, του δέκατου, και του εκατοστού

σαρώματος για κάθε διάταξη (Εικόνες 6.12, 6.13, 6.14, 6.15). Το μέγιστο επιτρεπτό ρεύμα (compliance current – CC) ρυθμίστηκε στα 10 mA για να προστατευτεί το οξειδίο από διηλεκτρική καταστροφή.

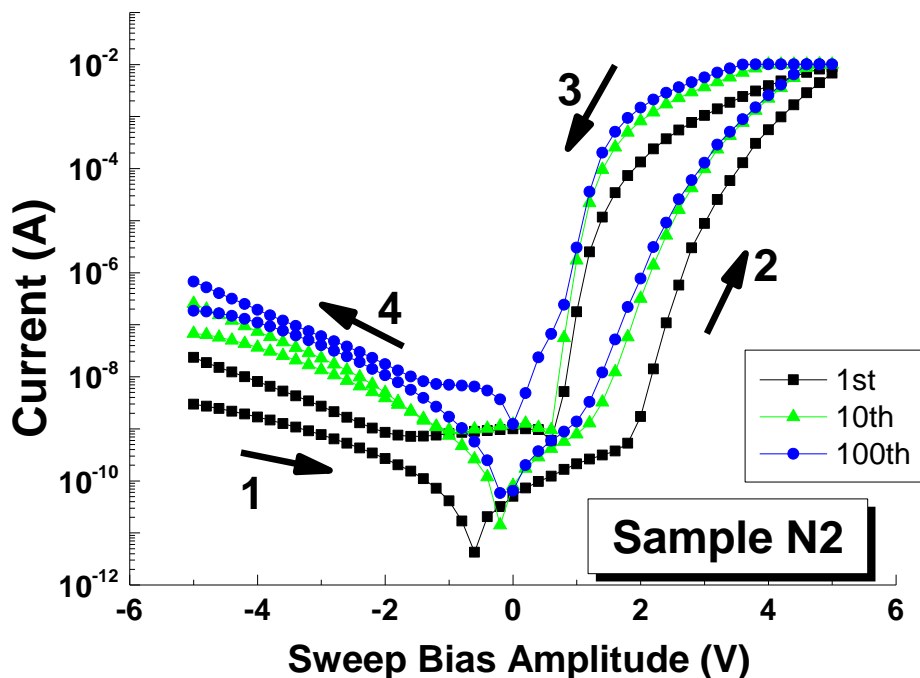
Το δείγμα N1 είναι λειτουργικά ανεπαρκές ως μνήμη, επειδή δεν εμφανίζει αντοχή (endurance). Όπως φαίνεται το οξειδίο έχει δύο ξεκάθαρα διακριτές καταστάσεις στον πρώτο κύκλο SET/RESET, αλλά αυτή η συμπεριφορά δεν παραμένει και στους επόμενους. Υπενθυμίζεται ότι ο λόγος των τιμών της αγωγιμότητας στις καταστάσεις HRS και LRS είναι το λεγόμενο “παράθυρο μνήμης” στις διατάξεις μας. Στον 100^ο κύκλο του N1 αυτό το παράθυρο παίρνει τιμές μικρότερες του 10, που γενικά δεν είναι αποδεκτές.



Εικόνα 6.12 - Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος τάσης, σε σάρωση από -4 V σε +4 V και αντίστροφα. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τον 1^ο, τον 10^ο, και τον 100^ο κύκλο σάρωσης για το δείγμα N1. Είναι εμφανής η αστάθεια και το μικρό παράθυρο μνήμης.

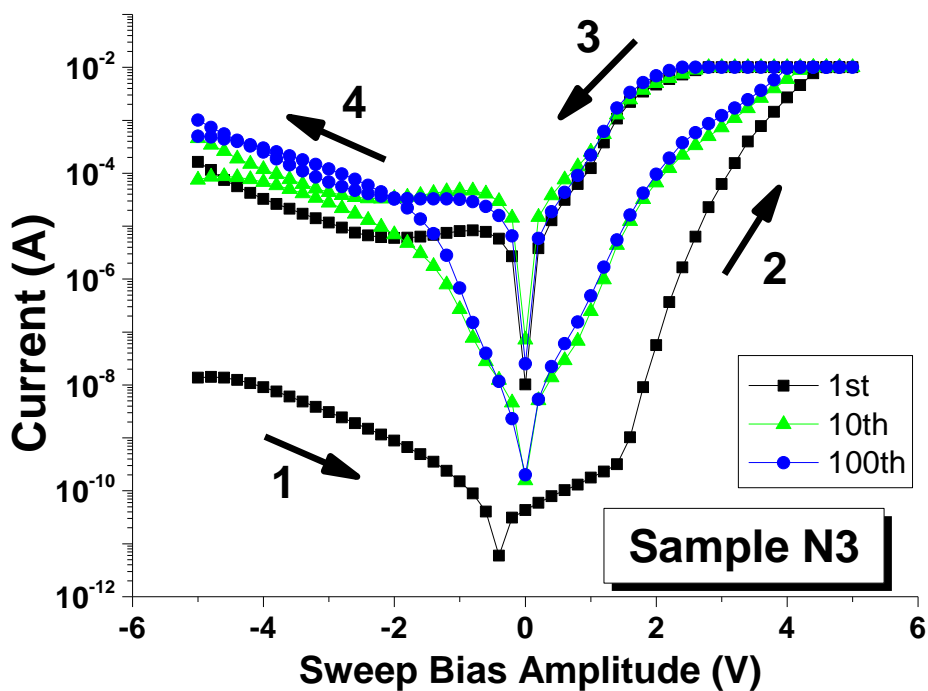
Παρόλο που το πάχος του φιλμ τιτανίου στο δείγμα N2 δεν ξεπερνάει τα 2 nm, εμφανίζεται σημαντική βελτίωση στη συμπεριφορά της διάταξης (Εικόνα 6.13). Το παράθυρο μνήμης στην πρώτη χαρακτηριστική φτάνει το 10^5 (πλασματική τιμή), με τη διαφορά ότι πλέον διατηρείται ακόμη και μετά από 100 κύκλους λειτουργίας στα επίπεδα 10^3 με 10^4 , που θεωρούνται αξιοπρεπείς τιμές. Η ασυμμετρία ανάμεσα στους κλάδους των θετικών και αρνητικών τάσεων είναι συστηματική στις διατάξεις μας. Μετά την παρουσίαση των αποτελεσμάτων θα δοθεί μια πιθανή εξήγηση για την ευεργετική

δράση του επάνω ηλεκτροδίου από τιτάνιο. Φαίνεται πως η παρουσία του είναι απαραίτητη για την ομαλή λειτουργία και την αντοχή της μνήμης.



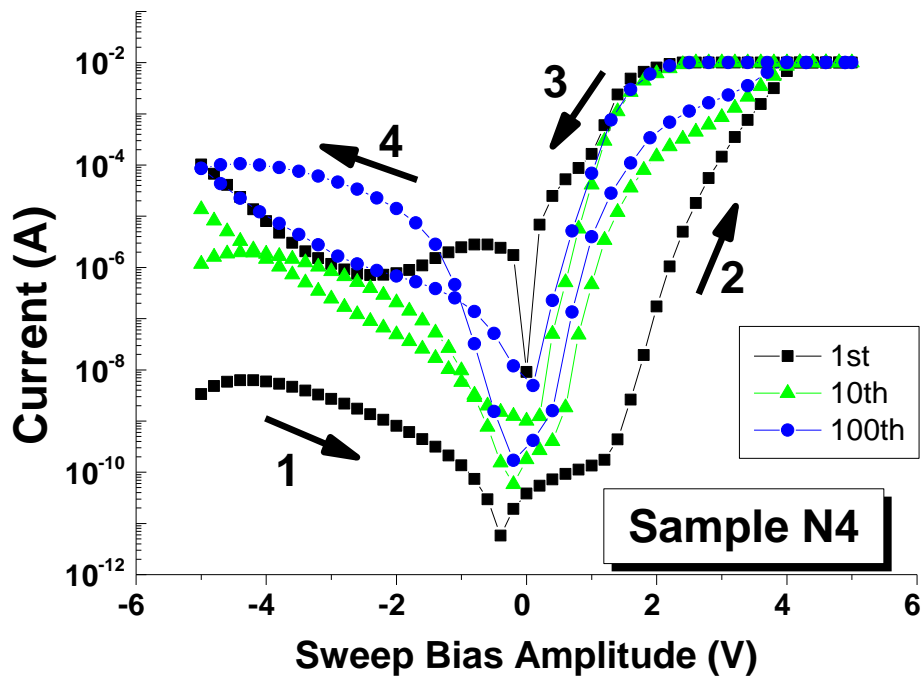
Εικόνα 6.13 - Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος τάσης, σε σάρωση από -4 V σε +4 V και αντίστροφα. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τον 1^ο, τον 10^ο, και τον 100^ο κύκλο σάρωσης για το δείγμα N2. Το παράθυρο μνήμης και η επαναληψιμότητα είναι βελτιωμένα σε σχέση με τον N1.

Αυξάνοντας το πάχος του ηλεκτροδίου στα 4 nm (δείγμα N3) η συμπεριφορά βελτιώνεται περισσότερο. Οι μετρήσεις δείχνουν πολύ μεγάλη σταθερότητα και αντοχή. Η καμπύλη του 10^{ου} με τον 100^ο κύκλο λειτουργίας σχεδόν ταυτίζονται, με το παράθυρο μνήμης να παραμένει στην τάξη του 10^3 για ευρύ φάσμα μικρών τάσεων. Όπως θα δούμε παρακάτω, η επίδοση αυτή μπορεί να αυξηθεί κατά τουλάχιστον μια τάξη μεγέθους, αλλάζοντας την αναλογία Αργού-Οξυγόνου στο θάλαμο κατά την εναπόθεση του οξειδίου. Στο N3 (Εικόνα 6.14) είναι η πρώτη φορά που εμφανίζεται και διατηρείται επαρκές παράθυρο μνήμης στις χαμηλές αρνητικές τάσεις.



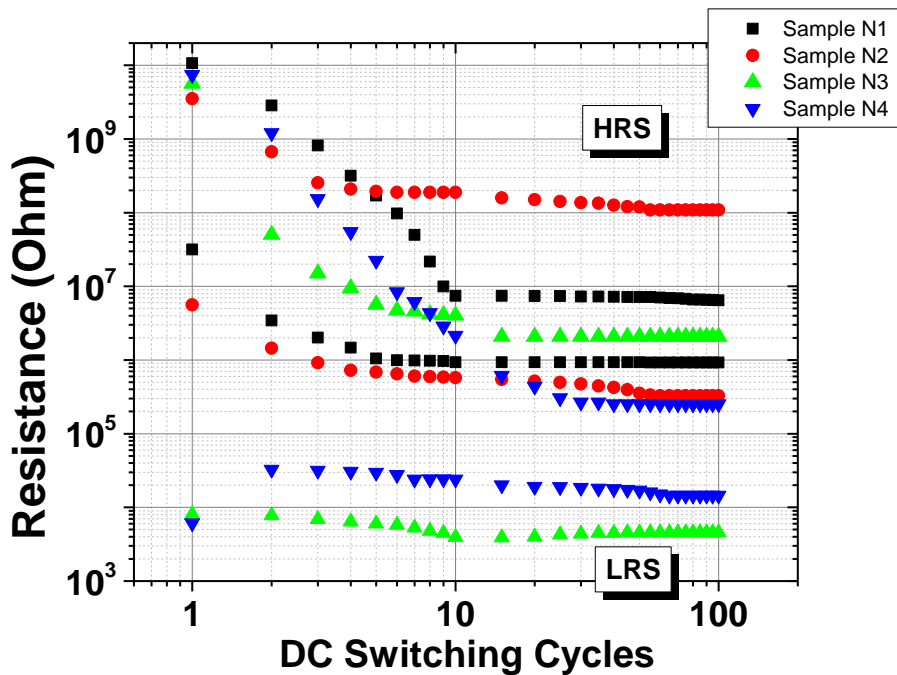
Εικόνα 6.14 - Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος τάσης, σε σάρωση από -4 V σε +4 V και αντίστροφα. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τον 1^ο, τον 10^ο, και τον 100^ο κύκλο σάρωσης για το δείγμα N3. Η συμπεριφορά των διατάξεων N3 μετά τον 10^ο κύκλο λειτουργίας είναι η σταθερότερη όλων και το παράθυρο μνήμης επαρκές. Σημειώνεται πως τα σχόλια αφορούν στον κλάδο των θετικών τάσεων. Η απόδοση των διατάξεων στις αρνητικές τάσεις είναι εμφανώς υποδεέστερη.

Συνεχίζοντας τη μελέτη, το πάχος του TE έγινε 8 nm, χωρίς όμως αυτό να επιφέρει περαιτέρω βελτίωση όπως φαίνεται στο αντίστοιχο διάγραμμα. Αντιθέτως η επίδοση χειροτερεύει αισθητά, με το λόγο των αντιστάσεων να κυμαίνεται από 10 έως 100, ήδη από το δέκατο κύκλο λειτουργίας. Εκτός από την κακή αντοχή, η απόλυτη τιμή της αγωγιμότητας στην LRS είναι ιδιαίτερος χαμηλή. Το οξειδίο δηλαδή είναι πολύ μονωτικό ακόμα και στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης. Από τις καμπύλες I-V μπορεί κανείς να εξαγάγει συμπεράσματα που μπορούν, στα πλαίσια της φαινομενολογίας, να εξηγήσουν το φαινόμενο της μεταβολής της αγωγιμότητας. Πιστεύουμε ότι κάποια ιόντα οξυγόνου παγιδεύονται στη διεπιφάνεια Ti / TiO_{2-x} κατά τους πρώτους κύκλους λειτουργίας και δεσμεύονται εκεί, οξειδώνοντας το λεπτό υμένιο τιτανίου. Μια συγκεκριμένη τιμή του πάχους αυτού του φιλμ, βελτιστοποιεί την επίδοση του οξειδίου ως μνήμη, και εμείς εκτιμάμε πως στις διατάξεις μας είναι τα 4 nm.



Εικόνα 6.15 - Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος τάσης, σε σάρωση από -4 V σε +4 V και αντίστροφα. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τον 1^ο, τον 10^ο, και τον 100^ο κύκλο σάρωσης για το δείγμα N4. Παρατηρείται αστάθεια στη λειτουργία του σε σχέση με το N3, παρά το επαρκές παράθυρο μνήμης στην τάση ανάγνωσης +1 V.

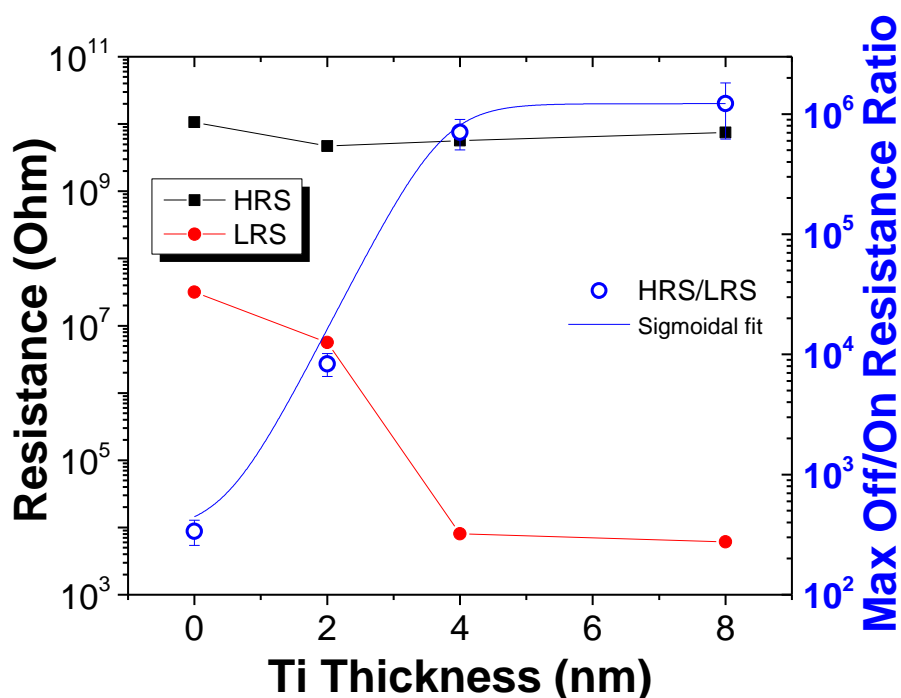
Κάθε μνήμη θα πρέπει να υποστηρίζει τη λειτουργία ανάγνωσης (READ), όπου με μια μικρή τάση γίνεται μέτρηση της αντίστασης και το αποτέλεσμα αντιστοιχεί στην πληροφορία. Φαίνεται πως η ασυμμετρία ανάμεσα στους κλάδους των θετικών και αρνητικών τάσεων είναι συστηματική στις διατάξεις μας. Γι' αυτό το λόγο στις διατάξεις μας ως τάση ανάγνωσης επιλέχθηκε η τιμή +1 V που είναι αρκετά χαμηλή ώστε να μην κινδυνεύει να αλλάξει την κατάσταση του οξειδίου. Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Εικόνα 6.6) παρουσιάζεται από κοινού και για τα τέσσερα δείγματα, η τιμή της αντίστασης όπως μετρήθηκε στην τάση READ, για κάθε έναν από τους πρώτους εκατό κύκλους λειτουργίας. Μάλιστα σε κάθε κύκλο γίνονται δύο αναγνώσεις της πληροφορίας, μια όταν το οξείδιο βρίσκεται στην HRS και μια μετά τη μετάβαση του στην LRS.



Εικόνα 6.16 - Μετρήσεις endurance: Παρουσιάζονται οι αντιστάσεις του οξειδίου στις δύο καταστάσεις αγωγιμότητας HRS και LRS, για τους πρώτους 100 κύκλους λειτουργίας. Η αντίσταση υπολογίζεται με το νόμο του Ohm μετρώντας το ρεύμα στην τάση ανάγνωσης +1 V. Σημαντικές μεταβολές παρατηρούνται σε όλα τα δείγματα κατά του πρώτους 10 κύκλους, οι οποίες σταματάνε στους υπόλοιπους. Μεγαλύτερο παράθυρο μνήμης εμφανίζει και διατηρεί το δείγμα N3. Το δείγμα N2 έχει ανάλογη επίδοση αλλά κρίνεται μάλλον συμπτωματική στην τάση ανάγνωσης. (βλ. Εικόνα 6.13)

Οι μετρήσεις αυτές είναι κατάλληλες για να βγάλουμε συμπεράσματα ως προς την αντοχή (endurance) του οξειδίου ως μνήμη. Ταυτόχρονα μπορεί κανείς να διακρίνει τις μεγάλες αλλαγές που επιφέρει το επάνω ηλεκτρόδιο τιτανίου στις αντιστάσεις. Σε αυτό το σημείο υπενθυμίζεται η δυναμική συμπεριφορά της αντίστασης στις διατάξεις μας. Δείγματα που δεν παρουσιάζουν ομαλές χαρακτηριστικές I-V (όπως το N2), δεν ενδείκνυνται για τέτοιου είδους μετρήσεις, καθώς ο λόγος των αντιστάσεων αλλάζει αρκετά για τάσεις κοντά στην τάση ανάγνωσης. Βλέπουμε πως το δείγμα N2 έχει μεγάλο παράθυρο μνήμης, συγκρίσιμο με αυτό του N3. Επιπλέον οι αντιστάσεις HRS και LRS του N2 είναι μεγαλύτερες, κάτι που εν γένει είναι θεμιτό, αφού αντιστοιχεί σε χαμηλή κατανάλωση ενέργειας κατά τη λειτουργία. Όμως οι χαρακτηριστικές I-V του N3 είναι εμφανώς πιο σταθερές στους κύκλους λειτουργίας, με το παράθυρο μνήμης να διατηρείται στα ίδια επίπεδα για σχετικά μεγάλο εύρος τάσεων ανάγνωσης.

Πρέπει να επισημάνουμε ένα ακόμα χαρακτηριστικό των διατάξεων που προκύπτει από τη γραφική παράσταση των αντιστάσεων. Το οξειδίο και το ηλεκτροδίο μπορούν να θεωρηθούν ως δύο αντιστάσεις σε σειρά. Η αντίσταση του ηλεκτροδίου είναι αμελητέα συγκριτικά με αυτήν του οξειδίου. Αφού το πάχος του οξειδίου δεν αλλάζει περιμένει κανείς πως τουλάχιστον στον πρώτο κύκλο λειτουργίας οι αντιστάσεις τους θα συμπίπτουν, πράγμα που κατά προσέγγιση συμβαίνει. Θεωρώντας ότι μέρος του επάνω ηλεκτροδίου οξειδώνεται, η αντίσταση οφείλει να αυξηθεί, αφού αυξάνεται το συνολικό μήκος του οξειδίου του τιτανίου. Κοιτώντας το διάγραμμα βλέπουμε πως η αντίσταση μειώνεται. Το γεγονός αυτό είναι μια ακόμα ένδειξη ότι τα ιόντα του οξυγόνου κινούνται μέσα στο πλέγμα του οξειδίου και καταλήγουν στο επάνω ηλεκτρόδιο που παίζει το ρόλο της αποθήκης. Σαν αποτέλεσμα αυξάνουν την πυκνότητα των οπών οξυγόνου σε όλον τον όγκο του υμενίου, κάνοντας το πιο αγώγιμο.



Εικόνα 6.17 - Σε κοινό διάγραμμα βλέπουμε τις τιμές των αντιστάσεων HRS και LRS ως συνάρτηση του πάχους του TE τιτανίου, στον πρώτο κύκλο λειτουργίας, με μαύρο και κόκκινο χρώμα αντίστοιχα. Με μπλε χρώμα που αντιστοιχεί στον δεξιό κάθετο άξονα, φαίνεται το μέγιστο παράθυρο μνήμης που εμφάνισε κάθε δείγμα συναρτήσεως του πάχους του φιλμ Ti. Η σιγμοειδής καμπύλη που διέρχεται των σημείων δείχνει πως δεν προβλέπεται περαιτέρω αύξηση αυτού.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί εμφανίζονται συγκεντρωμένα τα αποτελέσματα για τις αντιστάσεις HRS και LRS καθώς και για τη μέγιστη τιμή παραθύρου μνήμης που

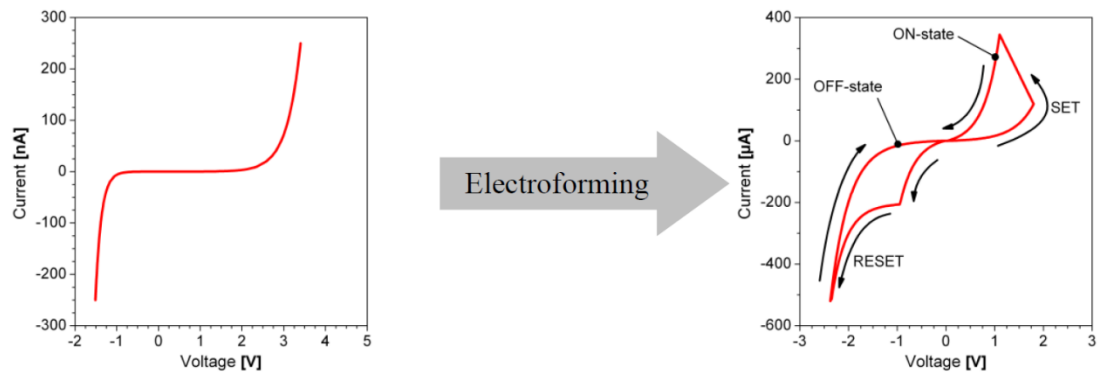
μετρήθηκε, ως εξάρτηση του πάχους του TE τιτανίου. Η σιγμοειδής καμπύλη που προσεγγίζει τους λόγους OFF/ON αντιστάσεων δείχνει πως δεν αναμένεται αύξηση του λόγου σε περίπτωση παχύτερου φιλμ τιτανίου. Το N4 έχει ελαφρώς καλύτερη επίδοση από το N3 και σε αυτή τη σύγκριση.

Για να κατανοήσουμε την επικράτηση του δείγματος N3 θα πρέπει να σχολιάσουμε τις μεταβολές της αντίστασης κατά τους πρώτους κύκλους λειτουργίας. Πιστεύεται ότι η δημιουργία των αγωγίμων δρόμων στο οξειδίο είναι το αποτέλεσμα της μετακίνησης ιόντων οξυγόνου και οπών αντίστοιχα. Κάποια από τα ιόντα που παγιδεύονται στη διεπιφάνεια οξειδίου και ηλεκτροδίου διαχέονται μέσα στο φιλμ τιτανίου και φαίνεται να δεσμεύονται εκεί μόνιμα. Η διάχυση τους ενισχύεται από το ηλεκτρικό πεδίο και πιθανώς από τη ροή των ηλεκτρονίων (electro-migration). Σε κάθε δείγμα επέρχεται κάποιου είδους ισορροπία μετά από τους 10 περίπου πρώτους κύκλους λειτουργίας, και μετά η συμπεριφορά τους παραμένει στα ίδια επίπεδα για τουλάχιστον τους επόμενους 100. Στο δείγμα N3 η ισορροπία είναι σταθερότερη των υπολοίπων, και ταυτόχρονα το παράθυρο μνήμης μεγιστοποιείται. Αυτοί είναι τελικά οι λόγοι που εκτιμούμε το ιδανικό πάχος του ηλεκτροδίου από τιτάνιο στα 4 nm.

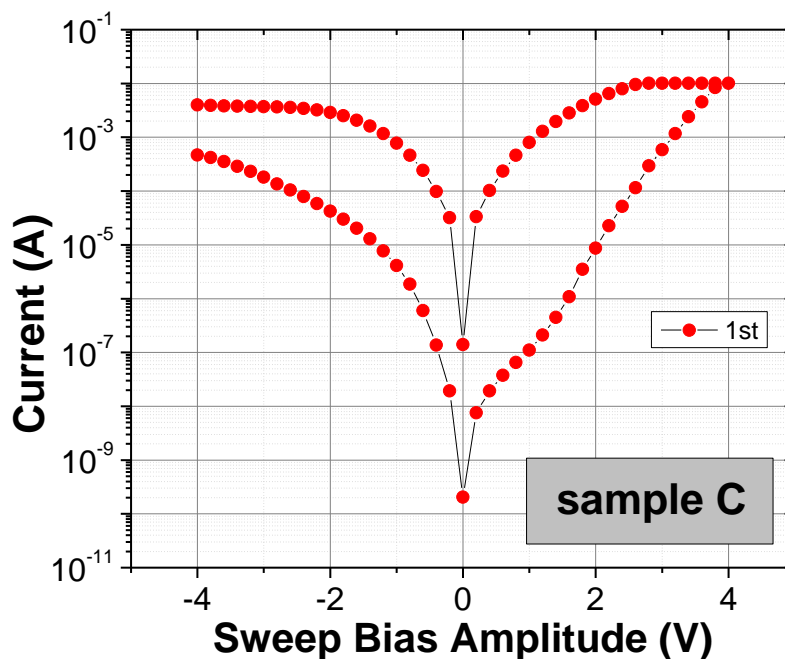
6.6.2 - Μνήμες “from-free”

Σε αυτό το σημείο μπορούμε να παρουσιάσουμε ένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα των διατάξεων της παρούσας εργασίας. Είδαμε πως για να ισορροπήσει η διάταξη, χρειάζεται κάποιος χρόνος, στον οποίο η θερμοκρασιακή διάχυση δεν επαρκεί. Πρέπει να εφαρμοστεί κάποια τάση, και ιδανικότερα να ολοκληρώσει μερικούς κύκλους λειτουργίας. Παρόμοιες δομές μεταβλητής αγωγιμότητας υποβάλλονται αρχικώς σε μια διαδικασία “ηλεκτρο-μορφοποίησης” που απαντάται ως electroforming. Αυτό το βήμα είναι απαραίτητο για να αρχίζει να εμφανίζεται το φαινόμενο και σχετίζεται με τη διάρρηξη αγωγίμων δρόμων μέσα στον όγκο του διηλεκτρικού, και απαιτεί υψηλή, σχεδόν καταστροφική για το υμένιο τάση. Τέτοια φαινόμενα απαντώνται με τον όρο “soft-breakdown” και αφορούν όλα τα διηλεκτρικά υλικά. Στην εικόνα 6.18 βλέπουμε πως ο βρόχος υστέρησης που υποδεικνύει το φαινόμενο της μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας δεν εμφανίζεται παρά μόνο μετά την ηλεκτρομορφοποίηση. Η ισορροπία μεταξύ του soft breakdown και της διηλεκτρικής καταστροφής είναι σχετικά λεπτή, οπότε οι πιθανές ανομοιομορφίες στις επιφάνειες του οξειδίου μπορούν να αυξήσουν το πεδίο σε καταστροφικά επίπεδα.

Σκεπτόμενοι τις τεχνολογικές εφαρμογές των υμενίων είναι σχεδόν προφανή τα προβλήματα που προκύπτουν από την αναγκαιότητα μιας τέτοιας διαδικασίας.



Εικόνα 6.18 - Εμφάνιση βρόχου υστέρησης μόνο μετά τη διαδικασία του “electroforming” [17]



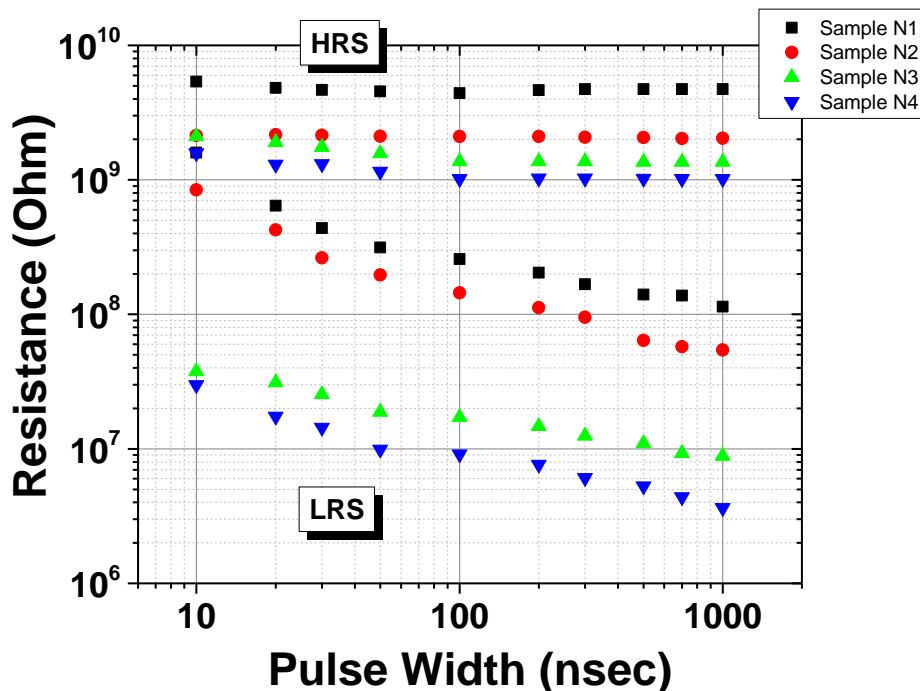
Εικόνα 6.19 - Οι διατάξεις μας εμφανίζουν βρόχο υστέρησης από τον πρώτο κύκλο λειτουργίας. Αν και δεν απαιτείται electroforming οι διατάξεις περνάνε μια διαδικασία σχηματισμού κατά τους πρώτους κύκλους λειτουργίας. Αυτό δικαιολογεί τις αρχικές μεταβολές που οδηγούν τελικά στη σταθεροποίηση της συμπεριφοράς.

Η φύση της τεχνικής εναπόθεσης των υμενίων μας είναι τέτοια που μας επιτρέπει να δημιουργούμε σπές οξυγόνου ελέγχοντας κατάλληλα την αναλογία οξυγόνου μέσα στο θάλαμο και το ρυθμό εναπόθεσης. Ενδεικτικά παρατίθεται μια από τις προηγούμενες χαρακτηριστικές. Διαπιστώνει κανείς πως οι διατάξεις μας είναι εξ

αρχής έτοιμες για χρήση ως στοιχεία μνήμης, αφού εμφανίζουν τον χαρακτηριστικό βρόχο υστέρησης από τον πρώτο κύκλο λειτουργίας (Εικόνα 6.19). Απλώς χρειάζεται να ολοκληρώσουν κάποιους κύκλους λειτουργίας ώστε να αποκτήσουν την απαιτούμενη σταθερότητα. Όπως μας έδειξαν οι μετρήσεις, οι κύκλοι αυτοί μπορεί να είναι λιγότεροι από δέκα και, κυρίως, ολοκληρώνονται χωρίς να ξεπεραστούν οι συνήθεις τάσεις λειτουργίας. Το τελευταίο είναι ένα σπουδαίο πλεονέκτημα.

6.6.3 - Παλμική λειτουργία

Η επίδοση των διατάξεων στις δοκιμές τους ως μνήμες είναι αξιοσημείωτη. Έχει αναφερθεί πως οι βασικές λειτουργίες των μνημών γίνονται με παλμούς συγκεκριμένης τάσης και διάρκειας, και ότι τα χαρακτηριστικά του παλμού είναι καθοριστικά για τις εφαρμογές. Στις μετρήσεις μας έχουν επιλεγεί τα ύψη των παλμών +4 V και -5 V για την εγγραφή (ON pulse) και τη διαγραφή (OFF pulse) αντίστοιχα, και είναι επαρκείς για αξιόπιστη και σταθερή λειτουργία.



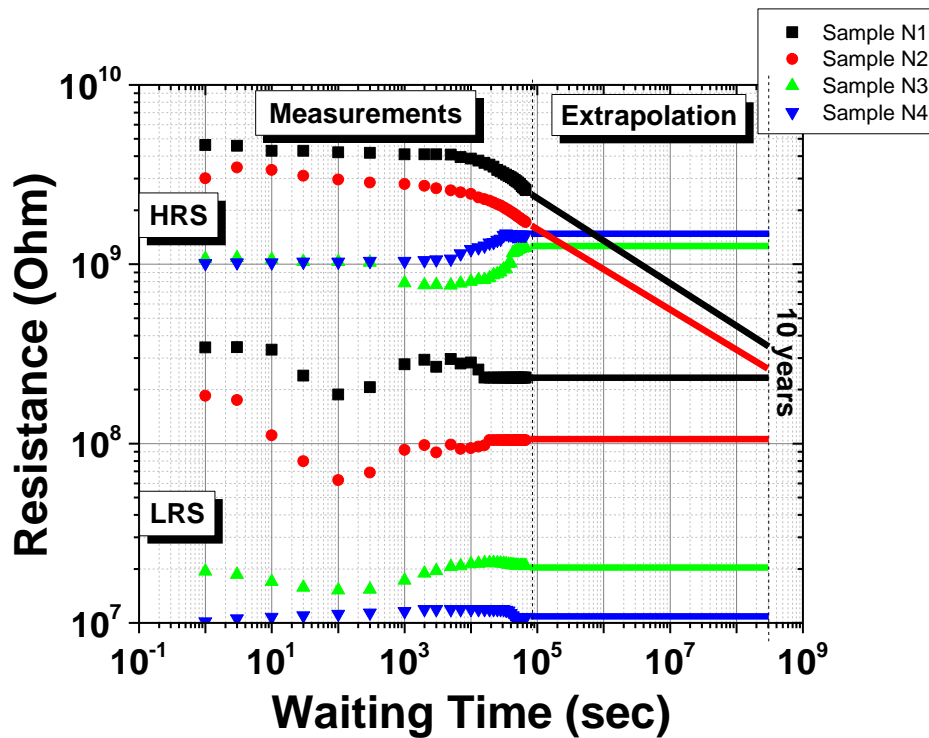
Εικόνα 6.20 - Οι αντιστάσεις των τεσσάρων δειγμάτων ως συνάρτηση της χρονικής διάρκειας του παλμού μετάβασης στην LRS (SET pulse +4 V) και στην HRS αντίστοιχα (RESET pulse -5 V). Οι τιμές τους μετρήθηκαν με την τάση ανάγνωσης +1 V. Παρατηρείται ξανά η ικανότητα της διάταξης να μεταβαίνει σε περισσότερες από μια στάθμες (multilevel switching), αλλάζοντας τη χρονική διάρκεια του παλμού. Τα N3 και N4 εμφανίζουν ανάλογες επιδόσεις, ενώ είναι ξεκάθαρη η υπεροχή τους έναντι των N1 και N2.

Η παράμετρος ήταν η διάρκεια του παλμού που κυμάνθηκε από τα 10 μέχρι τα 1000 nsec. Μετά τους παλμούς μετρούταν η αντίσταση με τη συνηθισμένη τάση ανάγνωσης +1 V, με τα αποτελέσματα να φαίνονται στην εικόνα 6.20. Σε αυτές τις μετρήσεις η υπεροχή των δειγμάτων N3 και N4 είναι ξεκάθαρη. Το παράθυρο μνήμης για αυτά τα δύο είναι ίσο με 10^2 για παλμό 100 nsec, ενώ μεγαλώνει ελαφρώς για παλμούς της τάξης του msec. Τα υπόλοιπα δείγματα έχουν παρόμοια συμπεριφορά, απλώς η επίδοση τους είναι υποδεέστερη. Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται το πάχος του επάνω ηλεκτροδίου η αντιστάσεις HRS και LRS μειώνονται, ανεξάρτητα από τη διάρκεια του παλμού. Αυτό το συμπέρασμα έρχεται σε συμφωνία με τις προηγούμενες υποθέσεις μας.

Μια ακόμα παρατήρηση αφορά στο δυναμικό χαρακτήρα του φαινομένου της μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας. Επειδή οι μετακινήσεις των οπών οξυγόνου που δημιουργούν και καταστρέφουν τους αγωγίμους δρόμους μέσα στο οξειδίο δεν είναι ακαριαίες, αλλάζοντας το χρονικό εύρος του παλμού μπορεί κανείς να δημιουργήσει επιπλέον καταστάσεις. Κάθε διάταξη δηλαδή, δύναται να λειτουργήσει ως στοιχείο “πολυεπίπεδης” (multilevel) μνήμης. Απαραίτητη προϋπόθεση της τεχνολογίας είναι η ξεκάθαρη διάκριση αυτών των επιπέδων μεταξύ τους. Εδώ τα παράθυρα μνήμης είναι σχετικά μικρά για τις απαιτήσεις μας, αλλά τουλάχιστον στα δείγματα N3 και N4 μπορεί κανείς να ξεχωρίσει και μια τρίτη κατάσταση που απέχει μια τάξη μεγέθους από τις άλλες δύο. Για παράδειγμα κάνοντας SET με παλμό 10 nsec, η μνήμη μεταβαίνει σε μια κατάσταση που κατά σύμβαση μπορεί να ονομαστεί MRS (Moderate Resistance State). Αυτή έχει 10 φορές μικρότερη αντίσταση από την HRS και 10 φορές μεγαλύτερη από την LRS, για την οποία θεωρούμε πως απαιτείται παλμός 1 msec.

6.6.4 – Διατήρηση της πληροφορίας στο χρόνο (retention)

Τα τέσσερα δείγματα μελετήθηκαν ως προς την πτητικότητα τους. Μελετήθηκε η μεταβολή της αντίστασης ως προς το χρόνο που πέρασε από τη στιγμή που εφαρμόστηκε σε αυτά ο παλμός SET ή RESET με τον οποίον μετέβησαν στις καταστάσεις LRS και HRS αντίστοιχα. Η ανάγνωση της πληροφορίας, δηλαδή η μέτρηση της αντίστασης για τάση +1 V, γινόταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα για τα πρώτα 10^5 δευτερόλεπτα. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μαζί με μια εκτίμηση της πορείας αυτών, για μεγάλα χρονικά διαστήματα.



Εικόνα 6.21 - Οι τιμές των αντιστάσεων LRS και HRS ως συνάρτηση του χρόνου, μετά τη μετάβαση των διατάξεων μέσω παλμών SET και RESET αντίστοιχα. Οι μετρήσεις έγιναν με την τάση ανάγνωσης +1 V, για τα πρώτα 10^5 sec (17 h). Στο δεξιά τμήμα του διαγράμματος είναι μια πρόγνωση (extrapolation) για τις τιμές τους μετά από 10 χρόνια. Φαίνεται πως τα δείγματα N1 και N2 χάνουν την πληροφορία τους, ενώ οι προβλέψεις για τα N3 και N4 είναι ιδιαίτερας αισιόδοξης. Γενικά η μέθοδος των προβλέψεων είναι σχετικά αμφισβητούμενη ως προς την αξιοπιστία της.

Η HRS αντίσταση των N1 και N2 μειώνεται μετά τα πρώτα 10^3 δευτερόλεπτα και συνεχίζει έτσι μέχρι τα 10^5 sec που ήταν το τέλος της μέτρησης. Το extrapolation στα δέκα χρόνια φαίνεται να εκμηδενίζει το παράθυρο μνήμης, καθιστώντας τα ανεπαρκή. Αντιθέτως τα N3 και N4 διατηρούν σταθερές τις HRS και LRS αντιστάσεις τους καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων, επιτρέποντας μας να προβλέψουμε πως ο λόγος τους δε θα γίνει μικρότερος από 100 ακόμη και μετά από μια δεκαετία.

6.7 - Μελέτη της εξάρτησης των επιδόσεων από την αναλογία οξυγόνου-αργού στο θάλαμο εναπόθεσης του οξειδίου του τιτανίου

Έχει ήδη αναφερθεί πως το υμένιο οξειδίου αναπτύχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου με την τεχνική του “reactive (RF magnetron) sputtering”, δηλαδή τα μεταλλικά σωματίδια του στόχου οξειδώνονταν στο θάλαμο πριν εναποτεθούν στο υπόστρωμα. Η ροή του οξυγόνου στο χώρο του πλάσματος επηρεάζει άμεσα την πυκνότητα των οπών οξυγόνου στο υμένιο που σχηματίζεται, αλλάζοντας τις ιδιότητες εναλλαγής αγωγιμότητας της διάταξης, άρα και τη συμπεριφορά της ως ηλεκτρονική μνήμη.

Η ροή του αερίου Αργού στο θάλαμο κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης του υμενίου ήταν κοινή σε όλες τις διατάξεις και ίση με 10 sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute), ενώ η ροή του οξυγόνου ήταν αυτή που διαφοροποιούσε τα τέσσερα προς μελέτη δείγματα, αφού μεταβαλλόταν από 1.5 sccm για το δείγμα A, μέχρι 5.0 sccm για το δείγμα D. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται συγκεντρωμένα τα χαρακτηριστικά κατασκευής για καθένα από τα A, B, C, D οξειδία.

Πίνακας II:

Κωδικός δείγματος	Πάχος Οξειδίου d (nm)	Θερμοκρασία Εναπόθεσης φιλμ TiO _{2-x}	Περιβάλλον Εναπόθεσης Ar : O ₂	Ποσοστό Οξυγόνου (%) στο θάλαμο	Ρυθμός (Å/sec)
A	45	RT	10 : 1.5	13.0	0.02-0.03
B	45	RT	10 : 2.5	20.0	0.01-0.03
C	45	RT	10 : 3.3	24.8	0.01-0.03
D	45	RT	10 : 5.0	33.3	0.01-0.02

Ο σκοπός της σύγκρισης είναι να βρεθεί η αναλογία των αερίων που δίνει τα οξειδία με τον μεγαλύτερο λόγο αντιστάσεων OFF/ON, και ταυτόχρονα διατηρεί τις ιδιότητες του μετά από πολλούς κύκλους λειτουργίας. Και στις τέσσερις διατάξεις υπήρχε ηλεκτρόδιο τιτανίου (4 nm) πάνω στο οξείδιο και πριν το επάνω ηλεκτρόδιο χρυσού (TE 40 nm). Οι χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης έγιναν με το pico-αμπερόμετρο HP4140B εφαρμόζοντας την τάση στο επάνω ηλεκτρόδιο (TE bias), ενώ το κάτω ηλεκτρόδιο ήταν γειωμένο (BE gnd). Στα γραφήματα που ακολουθούν παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης για καθένα από τα τέσσερα δείγματα. Δίνεται σύντομη περιγραφή της διαδικασίας μέτρησης:

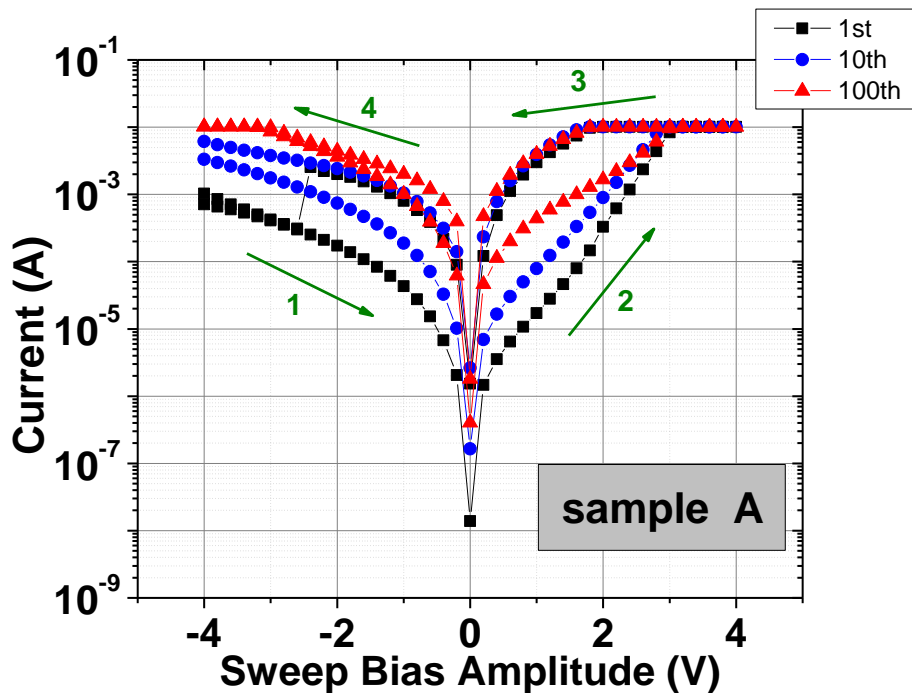
6.7.1 - Μετρήσεις συνεχούς ρεύματος (DC characterization)

Η τάση ξεκινάει από τα -4 V και φτάνει στα 4 V με βήμα 200 mV. Έπειτα επιστρέφει από τα 4 V στα -4 V με το ίδιο βήμα. Όπως έχει επισημανθεί, μια πολύ σημαντική λειτουργική παράμετρος, είναι η αντοχή (endurance), δηλαδή η συμπεριφορά της διάταξης σε αλληπάλληλους κύκλους μεταβολής μεταξύ HRS και LRS. Γι' αυτό παρουσιάζονται σε κοινό διάγραμμα η I-V καμπύλες του πρώτου, του δέκατου, και του εκατοστού σαρώματος της τάσης για κάθε διάταξη (Εικόνες 6.22, 6.23, 6.24, 6.25). Και εδώ, το μέγιστο ρεύμα ήταν περιορισμένο (compliance current – CC) στα 10 mA για να προστατευτεί το οξειδίο από διηλεκτρική καταστροφή (dielectric hard breakdown).

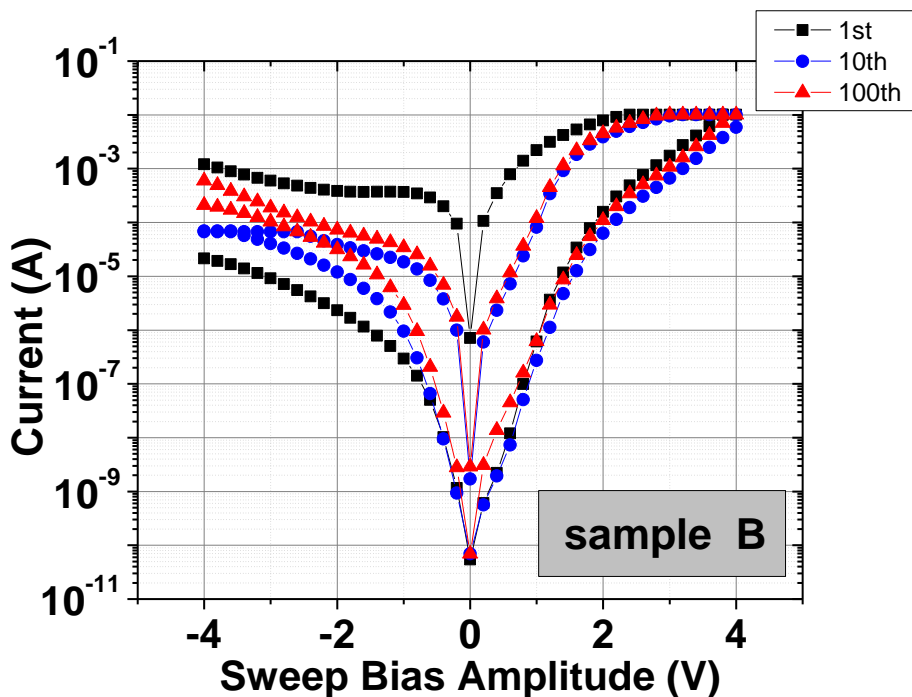
Οι μετρήσεις έδειξαν και στις τέσσερις περιπτώσεις τη συνήθη διπολική συμπεριφορά εναλλαγής αγωγιμότητας, με εμφανή τη μετάβαση από την κατάσταση υψηλής αντίστασης (HRS) στην κατάσταση χαμηλής (LRS). Το ρεύμα αυξάνεται μη-γραμμικά ως προς την τάση, μέχρι να φτάσει στο compliance current, με τη μετάβαση (switching) μεταξύ HRS και LRS να συμβαίνει κάπως βαθμιαία, χωρίς απότομες μεταβολές και “σκαλοπάτια” στις καμπύλες. Όπως και οι υπόλοιπες διατάξεις μας, δε χρειαζόνταν αρχική διαμόρφωση, καθώς το οξειδίο είναι εκ κατασκευής έτοιμο για χρήση ως διηλεκτρικό μεταβλητής αντίστασης, και βρίσκεται στην κατάσταση υψηλής αντίστασης.

Το φτωχό σε οξυγόνο περιβάλλον κατά την ανάπτυξη του δείγματος A οδήγησε στη δημιουργία πλεονάζοντος αριθμού οπών οξυγόνου. Το οξειδίο A ήταν λοιπόν αρκετά μεταλλικό, με αποτέλεσμα τα μεγάλα ρεύματα διαρροής ακόμη και στην HRS. Επιπλέον μέχρι τον εκατοστό κύκλο λειτουργίας, ενώ η χαμηλή τιμή της αντίστασης παρέμεινε σταθερή, η υψηλή αντίσταση μειωνόταν συνεχώς. Οπότε ο λόγος των αντιστάσεων HRS/LRS μειώθηκε σε τέτοιο βαθμό, που σε συνδυασμό με την υψηλή κατανάλωση ρεύματος, καθιστούν τη διάταξη ακατάλληλη.

Το πλουσιότερο σε οξυγόνο περιβάλλον του δείγματος B φαίνεται πως βελτιώνει τη συμπεριφορά του οξειδίου (Εικόνα 6.23). Η συγκέντρωση των οπών μειώνεται, ομοίως και το ρεύμα υπό την ίδια τάση, σε σχέση με το φτωχότερο σε οξυγόνο δείγμα A. Ο λόγος HRS προς LRS, ο οποίος μπορεί να αναφέρεται εφεξής ως “παράθυρο μνήμης”, παραμένει σταθερός στον 100^ο κύκλο λειτουργίας, αν και έχει μειωθεί αρκετά ήδη από τον 10^ο κύκλο.



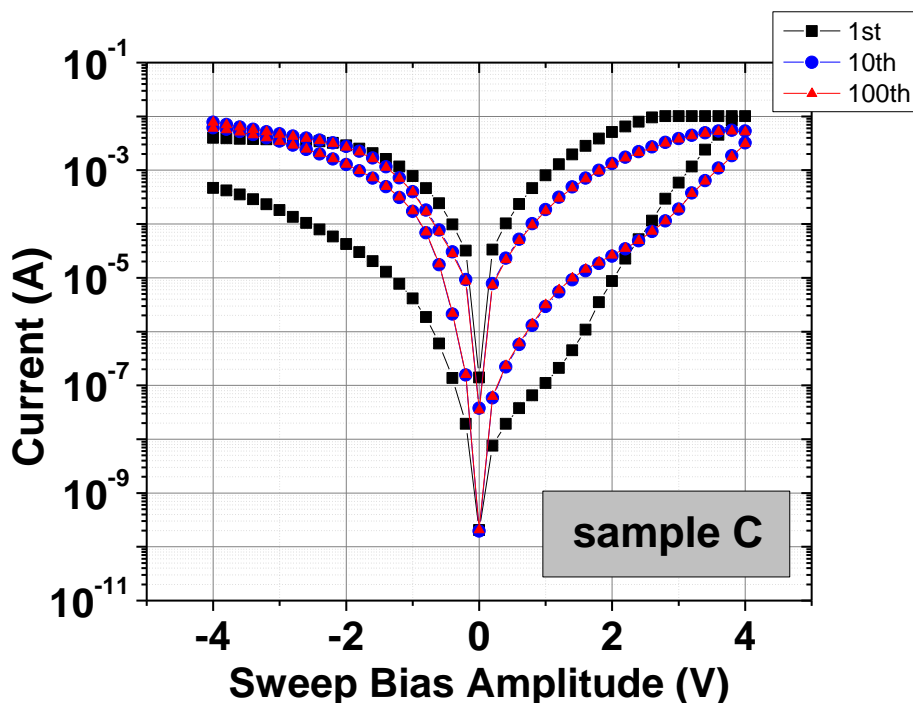
Εικόνα 6.22 - Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος τάσης, σε σάρωση από -4 V σε +4 V και αντίστροφα. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τον 1^ο, τον 10^ο, και τον 100^ο κύκλο σάρωσης για το δείγμα A. Τα βέλη δείχνουν τη χρονική εξέλιξη της μέτρησης. Η διαδικασία 2 είναι το SET και η 4 το RESET. Η διάταξη είναι ασταθής.



Εικόνα 6.23 - Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος τάσης, σε σάρωση από -4 V σε +4 V και αντίστροφα. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τον 1^ο, τον 10^ο, και τον 100^ο κύκλο σάρωσης για το δείγμα B. Συγκριτικά με το A είναι σταθερότερο και οι απόλυτες τιμές των ρευμάτων έχουν μειωθεί, δείγμα της αύξησης της συγκέντρωσης οξυγόνου στο πλέγμα.

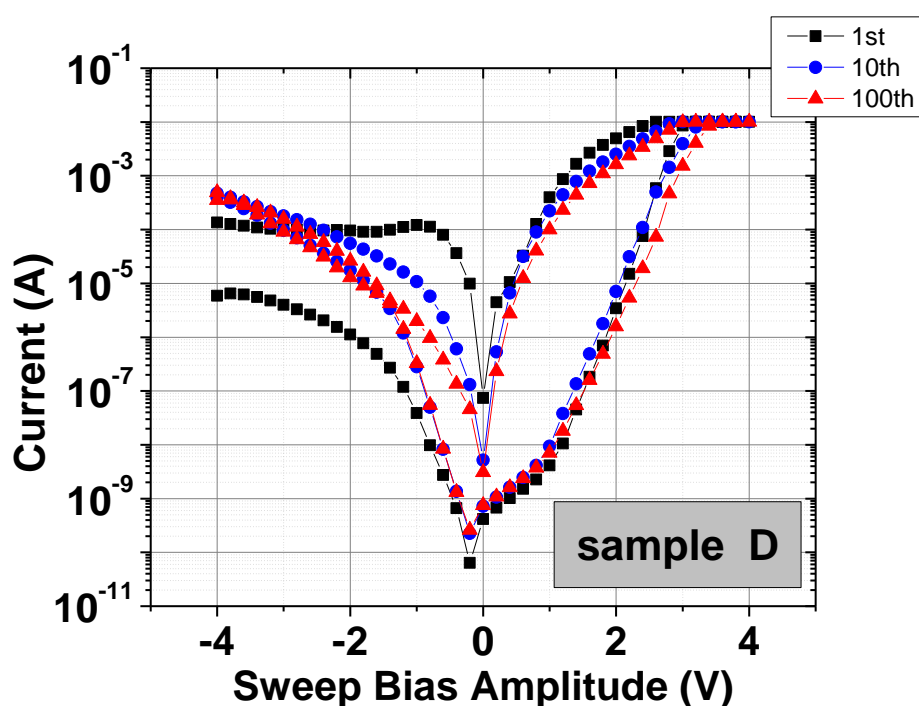
Σε αυτό το σημείο υπενθυμίζεται ότι οι υποψήφιες διατάξεις για εφαρμογές στην ψηφιακή τεχνολογία οφείλουν να εμφανίζουν παράθυρο τουλάχιστον τρεις ή και τέσσερις τάξεις μεγέθους. Γενικά οι διατάξεις μας συμπεριφέρονται πολύ καλύτερα στις θετικές απ' ότι στις αρνητικές τιμές πόλωσης, αλλά συγκεκριμένα στο δείγμα Β η λειτουργία είναι φοβερά ασταθής. Η αγωγιμότητα έχει εμφανή διακύμανση, τόσο στην LRS όσο και στην HRS, και ο λόγος των ρευμάτων μειώνεται δραματικά. Αυτές οι μετρήσεις υποδεικνύουν ότι η αύξηση της ροής οξυγόνου είναι ευεργετική ως προς τις ιδιότητες της διάταξης, αλλά δεν έχει βρεθεί ακόμη η βέλτιστη αναλογία.

Αναμενόμενη είναι η βελτίωση της συμπεριφοράς στο δείγμα C. Η αύξηση του οξυγόνου έκανε το φιλμ πιο μονωτικό και τα ρεύματα χαμηλότερα. Ταυτόχρονα όμως επέτρεπε στην πυκνότητα των οπών να παραμείνει στα επίπεδα που απαιτούνται για εμφανίζεται το φαινόμενο της μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας. Εξαιρετική είναι η αντοχή του δείγματος C στις επανειλημμένες σαρώσεις (endurance). Στο διάγραμμα (Εικόνα 6.24) παρατηρείται απόλυτη ταύτιση της καμπύλης του 10^{ου} κύκλου με αυτήν του 100^{ου}. Το πλέγμα είναι πυκνότερο λόγω των περιορισμένων ατελειών. Η πυκνότητα των πιθανών νημάτων (filaments) που δημιουργούνται, παραμένει σταθερή. Ο λόγος HRS/LRS φτάνει στις πολύ μικρές τάξεις τις τέσσερις τάξεις μεγέθους, αλλά σταθεροποιείται περίπου στις δύο, που δεν είναι ιδιαίτερως ικανοποιητική τιμή.



Εικόνα 6.24 - Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος τάσης, σε σάρωση από -4 V σε +4 V και αντίστροφα. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τον 1^ο, τον 10^ο, και τον 100^ο κύκλο σάρωσης για το δείγμα C. Η διάταξη πλέον είναι απόλυτα σταθερή και η συμπεριφορά της επαναλήψιμη, αν και έχει σχετικά μικρό παράθυρο μνήμης.

Η βέλτιστη αναλογία οξυγόνου-αργού φαίνεται πως βρίσκεται στο δείγμα D, και είναι Ar:O₂ = 10:5 δηλαδή 33.3% οξυγόνο στο θάλαμο. Φαίνεται πως έτσι οι οπές οξυγόνου φτάνουν στην ιδανική πυκνότητα, ώστε να δημιουργούνται και να διατηρούνται επαρκείς αγωγιμοί δρόμοι (filaments), αλλά ταυτόχρονα το οξειδίο στην HRS να είναι επαρκώς μονωτικό. Το αποτέλεσμα μας δεν έρχεται σε συμφωνία με μια αντίστοιχη διάταξη, μικρότερων μεν διαστάσεων,^{[17],[18]} όπου κατασκευάστηκε οξειδίο του τιτανίου με την ίδια τεχνική, αλλά το ποσοστό οξυγόνου ήταν μόλις 23% που αντιστοιχεί σε αναλογία Ar:O₂ = 10:3.



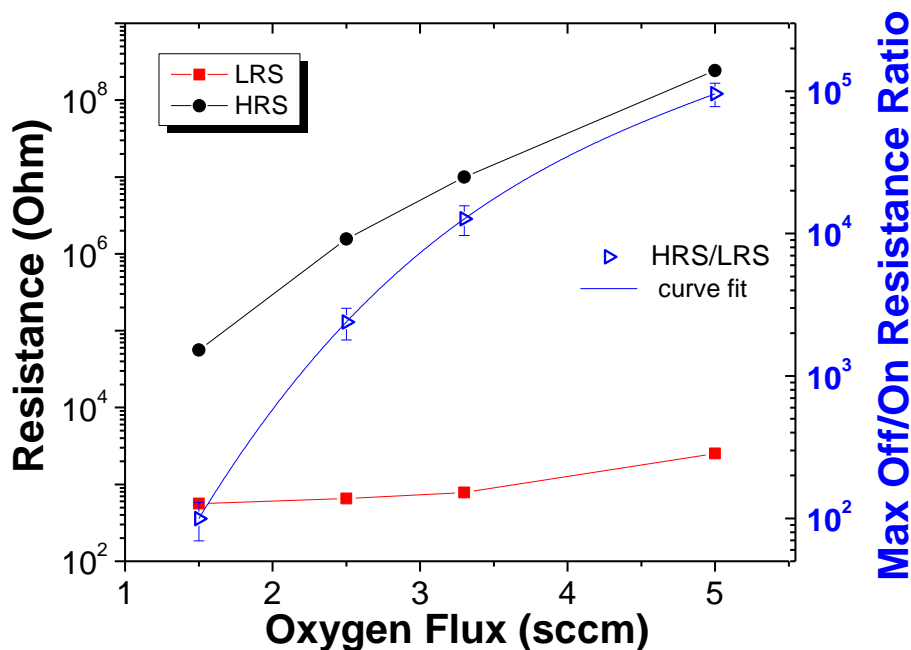
Εικόνα 6.25 - Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος τάσης, σε σάρωση από -4 V σε +4 V και αντίστροφα. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τον 1^ο, τον 10^ο, και τον 100^ο κύκλο σάρωσης για το δείγμα D. Η συμπεριφορά της διάταξης είναι σταθερή και επαναλήψιμη. Επιπλέον το δείγμα D εμφανίζει αρκετά μεγάλο παράθυρο μνήμης. Για τους λόγους αυτούς κρίνεται ως το καλύτερο από όσα κατασκευάστηκαν.

Στο διάγραμμα είναι εμφανές ότι οι τιμές των ρευμάτων έχουν μειωθεί αισθητά, άρα και η κατανάλωση ενέργειας κατά τη λειτουργία (Εικόνα 6.25). Ο λόγος των αντιστάσεων HRS/LRS για ένα μεγάλο εύρος τάσεων (από 0 μέχρι 1.5 V) κυμαίνεται μεταξύ 10⁴ και 10⁵ που είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικές τιμές. Μάλιστα αυτές οι τιμές παρέμειναν και στον 100^ο κύκλο, υποδεικνύοντας πως το οξειδίο έχει εξαιρετική αντοχή.

Φαίνεται λοιπόν ότι υπάρχει μια κρίσιμη συγκέντρωση οξυγόνου που βελτιστοποιεί το φαινόμενο. Η τιμή της δεν ταυτίζεται, φυσικά, με το παραπάνω αποτέλεσμα, αλλά είναι προφανής η εξάρτηση της από τη συγκέντρωση του αερίου οξυγόνου στο θάλαμο. Τα ιόντα είναι αρκετά ώστε να καθιστούν το φιλμ επαρκώς μονωτικό, αλλά όχι τόσα ώστε οι οπές να διατηρούνται σε θεμιτά υψηλά επίπεδα. Μια πιθανή εξήγηση της βελτιωμένης συμπεριφοράς καθώς το φιλμ οξειδώνεται περισσότερο είναι η αποτροπή της συσσωμάτωσης και μετατροπής των σημειακών ατελειών (οπές) σε εκτεταμένες ατέλειες. Επιπλέον, η σχετικά υψηλή συγκέντρωση των οπών σε συνδυασμό με την ομοιόμορφη κατανομή τους στο οξειδίο είναι καθοριστικά μεγέθη για τη λειτουργία τους ως μνήμες μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας, και αυτό γιατί έτσι δεν απαιτείται η διαδικασία του “ηλεκτρο-μορφοποίησης” (electroforming). Δε χρειάζεται δηλαδή η αρχική διάρρηξη ελεγχόμενου αριθμού αγωγίμων δρόμων με υψηλή τάση μέσα στο διηλεκτρικό.

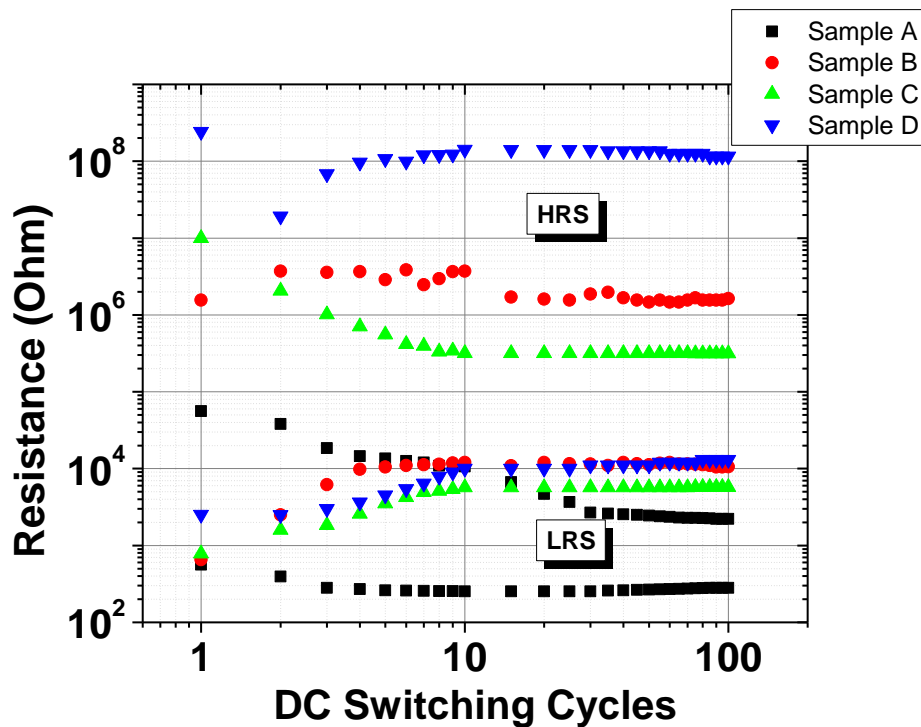
Όσο για την ασυμμετρία μεταξύ των κλάδων θετικής και αρνητικής πόλωσης πρέπει να σημειωθεί πως οι πολύ καλές επιδόσεις παρατηρούνται στις χαμηλές και υψηλές θετικές τάσεις, δηλαδή στις διαδικασίες READ και SET αντίστοιχα. Στις αρνητικές τάσεις η συμπεριφορά της διάταξης δεν είναι συστηματική, γεγονός που δεν μας προβληματίζει ιδιαίτερα, αφού το τελικό αποτέλεσμα (διαδικασία RESET) επαναλαμβάνεται. Φαίνεται πως η θραύση των νημάτων πραγματοποιείται μέσω της μετακίνησης των ιόντων οξυγόνου. Όσο μειώνεται η συγκέντρωση των οπών, τόσο μειώνονται και τα σημεία που υποστηρίζουν τη μετακίνηση. Στο δείγμα A η υψηλή αντίσταση είναι πολύ μεγαλύτερη της χαμηλής, ενώ στα υπόλοιπα ο λόγος τους μειώνεται αισθητά μετά τον πρώτο μόλις κύκλο λειτουργίας. Αυτό σε συνδυασμό με τη διακύμανση των απόλυτων τιμών της αγωγιμότητας, δείχνουν τη μερική και κατά κάπως τυχαίο τρόπο διάσπαση των νημάτων όταν το οξειδίο γίνεται πυκνότερο.

Η αύξηση του οξυγόνου οδηγεί σε μεγάλες τιμές του λόγου των αντιστάσεων OFF/ON. Παρουσιάζονται συγκεντρωμένα τα αποτελέσματα της εξάρτησης των απόλυτων τιμών των αντιστάσεων και του λόγου τους, από τη ροή οξυγόνου στο θάλαμο κατά την εναπόθεση του υμενίου (Εικόνα 6.26). Σημειώνεται ότι οι τιμές τους υπολογίζονται με το νόμο του Ohm για τάση +1V, στη διαδικασία δηλαδή της ανάγνωσης (READ). Η υψηλή αντίσταση είναι σχεδόν ανεξάρτητη της ροής οξυγόνου, γεγονός που ενισχύει την υπόθεση της δημιουργίας νηματοειδών περιοχών πολύ χαμηλότερης αντίστασης από αυτήν του υπόλοιπου οξειδίου, κατά τη μετάβαση (switching). Είναι προφανές πως οι μεταβολές της αντίστασης στους κύκλους λειτουργίας είναι ένα από τα στοιχεία που συνθέτουν μια ανθεκτική μνήμη.



Εικόνα 6.26 - Σε κοινό διάγραμμα βλέπουμε τις τιμές των αντιστάσεων HRS και LRS στον πρώτο κύκλο λειτουργίας, ως συνάρτηση της συγκέντρωσης οξυγόνου στο θάλαμο, με μαύρο και κόκκινο χρώμα αντίστοιχα. Με μπλε χρώμα που αντιστοιχεί στον δεξιό κάθετο άξονα, φαίνεται το μέγιστο παράθυρο μνήμης που εμφάνισε κάθε δείγμα. Η καμπύλη που διέρχεται των σημείων δείχνει πως δεν προβλέπεται περαιτέρω αύξηση αυτού. Όπως φαίνεται από τις τελευταίες μετρήσεις, περισσότερο οξυγόνο ανεβάζει αισθητά την αντίσταση στην κατάσταση LRS.

Στη μελέτη του “endurance”, για κάθε δείγμα έγιναν εκατό χαρακτηριστικές καμπύλες I-V, όπου κάθε μια αντιπροσωπεύει έναν από τους πανομοιότυπους πλήρεις κύκλους λειτουργίας (SET-READ-RESET). Μετρήθηκε και παρουσιάζεται η αντίσταση στις καταστάσεις HRS και LRS με τάση ανάγνωσης +1 V (Εικόνα 6.27). Η απόσταση ανάμεσα σε δύο σημεία HRS και LRS απαντάται, για προφανείς λόγους, με τον όρο “παράθυρο μνήμης”. Μια πρώτη παρατήρηση είναι ότι σε όλα τα δείγματα το παράθυρο μνήμης μειώνεται αισθητά κατά τους πρώτους δέκα κύκλους λειτουργίας. Στα A,B και C πέφτει περίπου στο μισό του αρχικού, ενώ η μείωση στο δείγμα D δεν ξεπερνά το 20%. Στους επόμενους κύκλους το παράθυρο μνήμης μεταβάλλεται με πολύ αργό ρυθμό, τέτοιος που στο δείγμα D μπορεί να θεωρηθεί αμελητέος.



Εικόνα 6.27 - Μετρήσεις endurance: Παρουσιάζονται οι αντιστάσεις του οξειδίου στις δύο καταστάσεις αγωγιμότητας HRS και LRS, για τους πρώτους 100 κύκλους λειτουργίας. Η αντίσταση υπολογίζεται με το νόμο του Ohm μετρώντας το ρεύμα στην τάση ανάγνωσης +1 V. Σημαντικές μεταβολές παρατηρούνται σε όλα τα δείγματα κατά του πρώτους 10 κύκλους, οι οποίες σταματάνε στους υπόλοιπους. Μεγαλύτερο παράθυρο μνήμης εμφανίζει και διατηρεί το δείγμα D, του οποίου η υπεροχή είναι πλέον ξεκάθαρη.

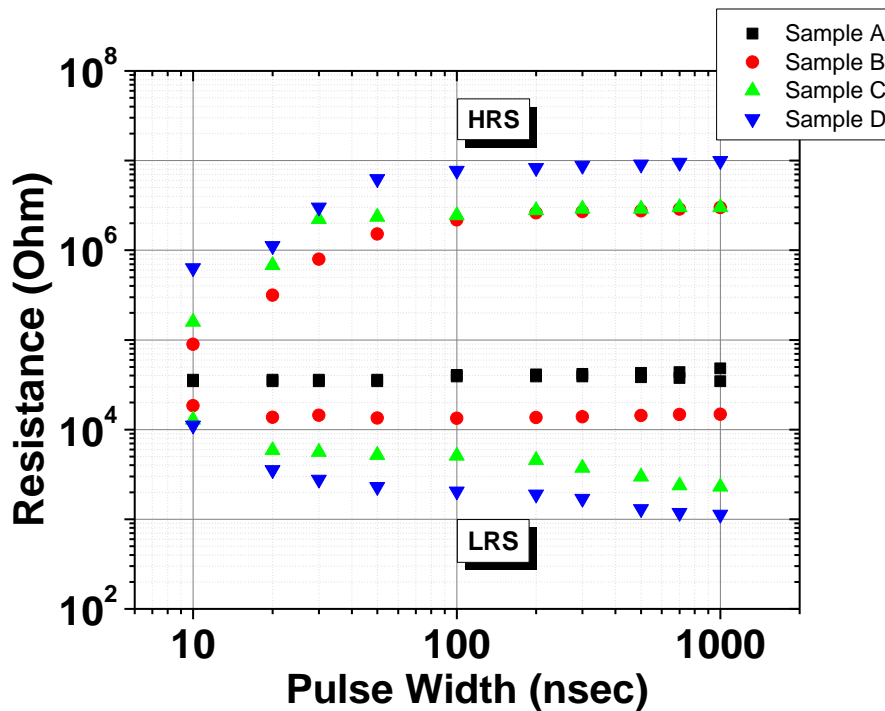
Παρόλο λοιπόν που οι διατάξεις μας δε χρειάζονται “electroforming”, φαίνεται πως περνάνε μια διαδικασία σχηματισμού μέχρι να σταθεροποιηθούν ηλεκτρικά. Σε αυτό το σημείο υπενθυμίζεται πως στην μελέτη της εξάρτησης της ροής οξυγόνου, τα δείγματα έχουν επάνω ηλεκτρόδιο τιτανίου πάχους 4 nm που έχει δειχθεί ότι βελτιστοποιεί τις ηλεκτρικές ιδιότητες (6.6). Όπως έχει ήδη αναφερθεί, κάποια ιόντα οξυγόνου παγιδεύονται στη διεπιφάνεια Ti / TiO_{2-x} κατά τους πρώτους κύκλους λειτουργίας και δεσμεύονται εκεί, οξειδώνοντας το λεπτό υμένιο τιτανίου. Αυτό σε συνδυασμό με τα προηγούμενα περί σχηματισμού νηματοιειδών περιοχών μεταλλικού χαρακτήρα, εξηγούν την αρχική ανομοιομορφία των τιμών της αγωγιμότητας που τελικά σταθεροποιείται.

6.7.2 – Σύγκριση της συμπεριφοράς τους ως διατάξεις μνήμης

6.7.2.a – Παλμική λειτουργία

Όπως έχουμε πει, η διάρκεια και το ύψος των παλμών είναι πολύ σημαντικές παράμετροι, καθώς σχετίζονται άμεσα με την ταχύτητα λειτουργίας και την κατανάλωση ενέργειας. Επειδή οι διατάξεις μας χρειάζονται σχετικά υψηλές τάσεις, οφείλουν να αποκρίνονται αποτελεσματικά σε πολύ μικρό χρόνο. Συγκεκριμένα η διάρκεια κυμάνθηκε από τα 10 μέχρι τα 1000 nsec, ενώ οι παλμοί εγγραφής (ON pulse) και διαγραφής (OFF pulse) ορίστηκαν στα +4 V και -5 V αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα για τα τέσσερα δείγματα A, B, C, D παρουσιάζονται στο ακόλουθο διάγραμμα (Εικόνα 6.28), όπου φαίνονται οι αντιστάσεις HRS και LRS όπως μετρήθηκαν με τη συνήθη τάση ανάγνωσης +1 V, σαν συνάρτηση της χρονικής διάρκειας του παλμού. Ήδη από τον DC χαρακτηρισμό έχουμε αποφανθεί ότι το δείγμα D λειτουργεί καλύτερα από τα υπόλοιπα εξεταζόμενα. Ομοίως και στον παλμικό χαρακτηρισμό είναι ξεκάθαρη η υπεροχή του δείγματος D στο οποίο θα αναφέρονται αποκλειστικά τα συμπεράσματα του παρόντος κεφαλαίου. Το δείγμα A δεν παρουσίασε καν συμπεριφορά μνήμης, ενώ τα B και C είχαν παρόμοια αλλά υποδεέστερη συμπεριφορά από το D.

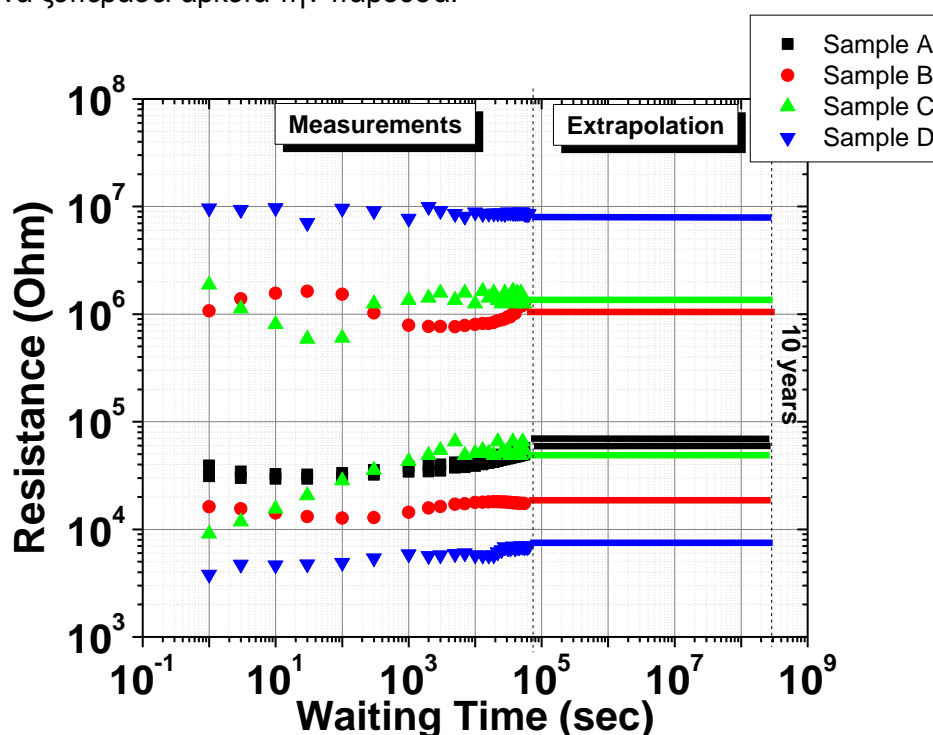


Εικόνα 6.28 - Οι αντιστάσεις των τεσσάρων δειγμάτων ως συνάρτηση της χρονικής διάρκειας του παλμού μετάβασης στην LRS (SET pulse +4 V) και στην HRS αντίστοιχα (RESET pulse -5 V). Οι τιμές τους μετρήθηκαν με την τάση ανάγνωσης +1 V. Παρατηρείται η ικανότητα της διάταξης να μεταβαίνει σε περισσότερες από μια στάθμες (multilevel switching), αλλάζοντας τη χρονική διάρκεια του παλμού. Τα δείγματα B, C, και D αποκρίθηκαν στους παλμούς, και οι επιδόσεις του τελευταίου είναι εμφανώς ανώτερες. Εν αντιθέσει το A δεν παρουσίασε χαρακτηριστικά μνήμης στην παλμική λειτουργία.

Είναι εμφανές ότι το παράθυρο μνήμης εξαρτάται από το χρόνο για τον οποίον εφαρμόζεται η τάση, υποδεικνύοντας ακόμη μια φορά το δυναμικό χαρακτήρα της αλλαγής κατάστασης. Ο χρόνος που χρειάζεται για να μετακινηθούν τα ιόντα-οπές οξυγόνου και να δημιουργήσουν τις αγώγιμες περιοχές φαίνεται πως είναι της τάξης των nanosecond. Στο δείγμα D για χρόνο 10 nsec ο λόγος των αντιστάσεων OFF/ON είναι σχεδόν 10^2 , ενώ για 1000 nsec γίνεται 10^4 . Μπορεί κανείς να εκμεταλλευτεί αυτήν την εξάρτηση για να δημιουργήσει παραπάνω από δύο διακριτές καταστάσεις. Η διάρκεια του παλμού λοιπόν είναι μια ακόμα παράμετρος (εκτός από το compliance current) που επιτρέπει “πολυεπίπεδη λειτουργία” μνήμης (multilevel switching). Ενδεικτικά βλέπει κανείς πως για παλμό 30 nsec ο λόγος γίνεται 10^3 , δηλαδή υπάρχουν δηλαδή τρία διαφορετικά επίπεδα που διαφέρουν μεταξύ τους μια τάξη μεγέθους. Όσο μεγαλώνει η ακρίβεια μέτρησης της αντίστασης, τόσα περισσότερα επίπεδα μπορούν να δημιουργηθούν.

6.7.2.β – Διατήρηση της πληροφορίας (retention)

Έγινε συγκριτική μελέτη για την μη-πτητικότητα των διατάξεων. Οι παλμοί SET (+4 V) και RESET (-5 V) είχαν διάρκεια 100 nsec, που όπως έχει δειχθεί επαρκεί για να δημιουργήσει παράθυρο μνήμης μεγαλύτερο του 10^3 . Μετά τη μετάβαση του οξειδίου σε μια από τις δύο καταστάσεις, και για τα υπόλοιπα 10^5 δευτερόλεπτα (17 ώρες), μετρούταν η αντίσταση ανά τακτά χρονικά διαστήματα με τη συνήθη τάση ανάγνωσης +1 V. Παρόλο που τα δείγματα διατηρούνταν εξ αρχής σε θερμοκρασία δωματίου, ιδιαίτερο ενδιαφέρον θα έχουν οι μελλοντικές μελέτες της εξάρτησης του retention από τη θερμοκρασία, καθώς στις εφαρμογές η θερμοκρασία μιας μνήμης μπορεί να ξεπεράσει αρκετά την παρούσα.



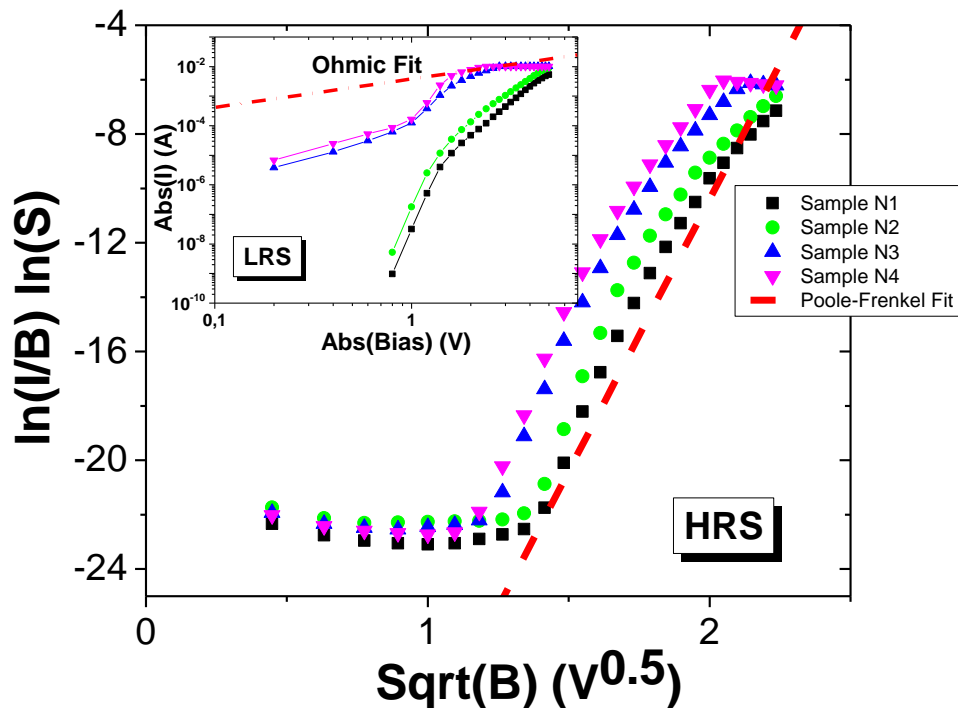
Εικόνα 6.29 - Μετρήσεις retention: Οι τιμές των αντιστάσεων LRS και HRS ως συνάρτηση του χρόνου, μετά τη μετάβαση των διατάξεων μέσω παλμών SET και RESET αντίστοιχα. Οι μετρήσεις έγιναν με την τάση ανάγνωσης +1 V, για τα πρώτα 10^5 sec (17 h). Στο δεξιό τμήμα του διαγράμματος είναι μια πρόγνωση (extrapolation) για τις τιμές τους μετά από 10 χρόνια. Το δείγμα D έχει με διαφορά την καλύτερη επίδοση, ενώ το A δεν έχει παράθυρο μνήμης, καθώς οι μεταβάσεις έγιναν με παλμούς 100 nsec.

Στο διάγραμμα παρουσιάζονται (Εικόνα 6.29) τόσο οι μετρήσεις όσο και η παρέκταση (extrapolation) αυτών, δηλαδή μια εκτίμηση των τιμών των αντιστάσεων για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Ως συνήθως, το extrapolation σταματάει στα 10 χρόνια. Όπως ήταν αναμενόμενο το δείγμα A δεν παρουσίασε συμπεριφορά μνήμης, ενώ τα B, C, και D έδειξαν μεγάλη σταθερότητα. Συγκεκριμένα στο δείγμα D εκτιμάται παράθυρο μνήμης της τάξης του 10^3 ακόμη και μετά από 10 χρόνια, μειωμένο δηλαδή μόλις κατά 10% του αρχικού.

6.8 – Μηχανισμοί αγωγιμότητας

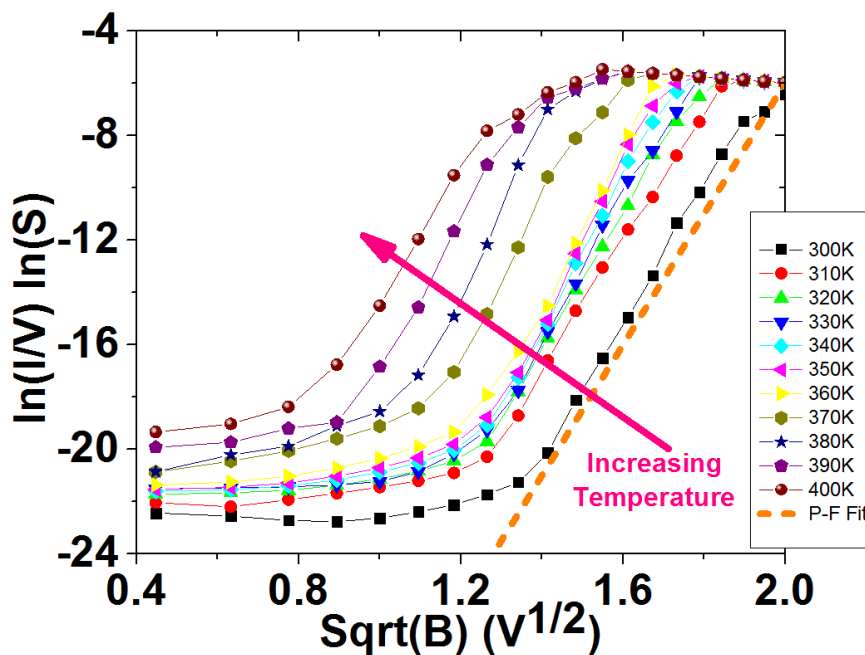
Στο κεφάλαιο 4 αναφέρθηκαν κάποιοι από τους μηχανισμούς αγωγιμότητας στα διηλεκτρικά υλικά. Η εύρεση του επικρατούντος θα μπορούσε να συμβάλει στην εξήγηση του φαινομένου. Η μελέτη είναι σε πρωταρχικό στάδιο και ο στόχος είναι η δημιουργία ενός μοντέλου (πιθανώς ενός συνδυασμού κάποιων μηχανισμών), που να περιγράφει πλήρως τη συμπεριφορά των διατάξεων.

Στο διάγραμμα που ακολουθεί (Εικόνα 6.30), μετασχηματίζοντας κατάλληλα τις τιμές των αξόνων ώστε να προκύψει η γραμμική σχέση του μηχανισμού Poole – Frenkel, βλέπουμε πως περιγράφει επαρκώς ένα τμήμα των χαρακτηριστικών στην κατάσταση HRS. Στο εμβόλιμο φαίνεται πως επικρατεί η ωμική συμπεριφορά, κυρίως όσον αφορά στα δείγματα N3 και N4. Το γεγονός αυτό ενισχύει ακόμα περισσότερο τη θεωρία περί σχηματισμού αγωγίμων δρόμων μεταλλικού χαρακτήρα, που δρουν σαν μικρές αντιστάσεις, συνδεδεμένες παράλληλα.



Εικόνα 6.30 - Διάγραμμα του λογαρίθμου του πηλίκου ρεύματος προς τάση, συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας της τάσης πόλωσης, στην κατάσταση HRS. Οι ποσότητες αυτές έχουν γραμμική εξάρτηση στην αγωγιμότητα Poole-Frenkel (κόκκινη διακεκομμένη γραμμή). Διακρίνεται η περιοχή των καμπύλων που ο μηχανισμός Poole-Frenkel επικρατεί. Στο ένθετο βλέπουμε το ρεύμα συναρτήσει της τάσης για την κατάσταση LRS. Η -πιοστικά- γραμμική σχέση τους υποδεικνύει ωμική συμπεριφορά.

Παρατίθενται επίσης στοιχεία για την εξάρτηση του μηχανισμού αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία λειτουργίας των διατάξεων, στην κατάσταση HRS (Εικόνα 6.31). Η συμπεριφορά τους είναι παρεμφερής, με το μηχανισμό Poole – Frenkel να επικρατεί σε ένα συγκεκριμένο εύρος τάσεων. Η ολίσθηση προς τα υψηλότερα ρεύματα είναι σχετικά προφανής.



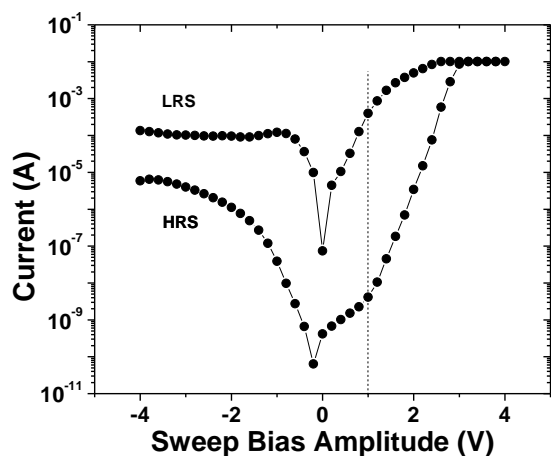
Εικόνα 6.31 - Διάγραμμα των ίδιων ποσοτήτων με την εικόνα 6.30, για διάφορες θερμοκρασίες. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία παρατηρείται ολίσθηση των καμπύλων προς τα αριστερά, υποδηλώνοντας αύξηση των ρευμάτων για ίδιες τιμές τάσης. Η σιγμοειδής συμπεριφορά όμως δεν μεταβάλλεται, όπως και το εύρος της περιοχής που κυριαρχεί ο μηχανισμός Poole-Frenkel.

Σύνοψη

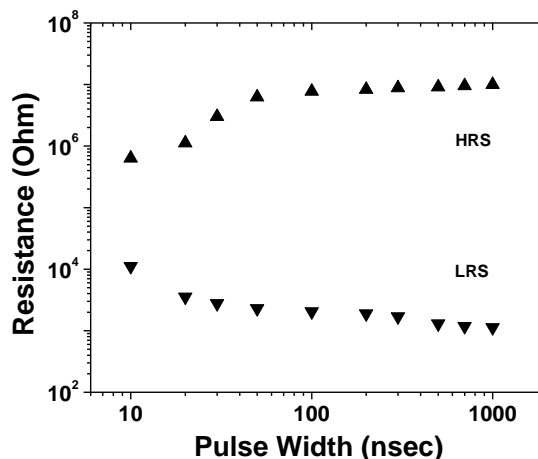
Στα πλαίσια της βελτιστοποίησης της συμπεριφοράς των διατάξεων ως στοιχεία μνήμης πραγματοποιήθηκαν δύο μελέτες. Στην πρώτη εξετάστηκε η επίδραση του πάχους ενός φιλμ τιτανίου ως επάνω ηλεκτρόδιο, αναπτυγμένο ανάμεσα στο οξειδίο και το TE χρυσού. Κατασκευάστηκαν τέσσερα δείγματα με υμένα 0, 2, 4, 8 nm τα οποία υποβλήθηκαν σε συνεχή και παλμικό χαρακτηρισμό. Το υμένο πάχους 4 nm κρίθηκε καταλληλότερο.

Κατανοώντας την καθοριστική σημασία των οπών στο πλέγμα του οξειδίου, μεταβάλαμε τη συγκέντρωση του οξυγόνου στο θάλαμο κατά την ανάπτυξη του φιλμ. Κατασκευάστηκαν τέσσερα ακόμα δείγματα με το ποσοστό οξυγόνου να παίρνει τιμές 13%, 20%, 25%, και 33%. Το υπόλοιπο αέριο είναι αδρανές αργό και χρησιμοποιείται αποκλειστικά για να δημιουργηθεί και να συντηρηθεί το πλάσμα. Σε αυτές τις διατάξεις είχε ήδη τοποθετηθεί το TE τιτανίου πάχους 4 nm. Το δείγμα με τις καλύτερες επιδόσεις ήταν αυτό με αναλογία $Ar:O_2 = 10:5$ δηλαδή ποσοστό 33%.

Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των διατάξεων μας επέτρεψε να αναδείξουμε το δείγμα με τις υψηλότερες επιδόσεις. Προτείνουμε λοιπόν την ανάπτυξη φιλμ οξειδίου του τιτανίου πάχους 45 nm σε περιβάλλον συγκεκριμένης συγκέντρωσης οξυγόνου και τη χρήση επάνω ηλεκτροδίου τιτανίου 4 nm. Στις εικόνες 6.32α και 6.32β συνοψίζονται τα αποτελέσματα του δείγματος με τις καλύτερες επιδόσεις της παρούσας μελέτης.



Εικόνα 6.32 α - Χαρακτηριστική καμπύλη I-V. Διακρίνεται ο βρόχος υστέρησης καθώς και η μετάβαση της διάταξης από την HRS στην LRS. Η διακεκομμένη γραμμή υποδεικνύει το παράθυρο μνήμης στην τάση ανάγνωσης +1 V.



Εικόνα 6.32 β - Παλμική απόκριση. Εξάρτηση των αντιστάσεων HRS και LRS συναρτήσει της χρονικής διάρκειας του παλμού μετάβασης σε καθεμία κατάσταση. Διακρίνεται η ικανότητα της διάταξης να εκτελεί multilevel switching.

Βιβλιογραφικές Αναφορές

- [1] Dmitri B. Strukov, Gregory S. Snider, Duncan R. Stewart & R. Stanley Williams, "The missing memristor found", *Nature*, (2008)
- [2] Deok H. Kwon, et al. "Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO₂ resistive switching memory", *Nature Nanotechnology* (2010)
- [3] (Pt/NiO/Pt):
D. C. Kim, S. Seo, S. E. Ahn, D. S. Suh, M. J. Lee, B. H. Park, and I. K. Yoo, "Electrical observations of filamentary conduction for the resistive memory switching in NiO films", *Applied Physics Letters*, 88, 202102, (2006)
- [4] (Pt/TiO₂/TiO_{2-x}/Pt):
J. Joshua Yang, Matthew D. Pickett, Xuema Li, Douglas A. A. Ohlberg, Duncan R. Stewart and R. Stanley Williams, "Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices", *Nature Nanotechnology* 3, 429 - 433 (2008)
- [5] (Pt/ZrO_x/HfO_x/TiN):
J. Lee, E. M. Bourim, W. Lee, J. Park, M. Jo, S. Jung, J. Shin and H. Hwang, "Effect of ZrO_x/HfO_x bilayer structure on switching uniformity and reliability in nonvolatile memory applications", *Appl. Phys. Lett.* 97, 172105, (2010)
- [6] (Ta/HfO₂/TiN):
Chen YY, Goux L, Clima S, Govoreanu B, Degraeve R, Kar GS, Fantini A, Groeseneken G, Wouters DJ, "Endurance/retention trade-off on HfO₂/metal cap 1T-1R bipolar RRAM", *IEEE Trans Electron Devices*, 60:1114 (2013)
- [7] (Au/SrTiO₃/Ti):
X. Sun, G. Li, L. Chen, Z. Shi and W. Zhang, "Bipolar resistance switching characteristics of Au/SrTiO₃/Ti memory cells", *Nano. Research. Letters* (2011)
- [8] (TiN/WO_x/W/TiN):
Ho C-H, Hsu C-L, Chen C-C, Liu J-T, Wu C-S, Huang C-C, Hu C, Fu-Liang Y, "9 nm half-pitch functional resistive memory cell with <1 μA programming current using thermally oxidized sub-stoichiometric WO_x film", *Electron Devices Meet. San Francisco, CA; 2010:19.1.1–19.1.4, IEEE* (2010)
- [9] (Ti/Al₂O₃/Pt):
C.Y. Lin, D.Y. Lee, S.Y. Wang, C.C. Lin, and T. Y. Tseng, "Effect of thermal treatment on resistive switching characteristics in Pt/Ti/Al₂O₃/Pt devices" *Surf.*

Coat. Technol., vol. 203, pp. 628-631, (2008)

- [10] (Cu/ZnO/n⁺):
Q. Mao, Z. Ji and J. Xi, "Realization of forming-free ZnO-based resistive switching memory", J. Phys. D: Appl. Phys. 43 395104 (5pp), (2010)
- [11] (Au/ZnO/Au):
C.N. Peng, C.W. Wang, T.C. Chan and Y.L. Chueh, "Resistive switching of Au/ZnO/Au resistive memory: an in situ observation of conductive bridge formation", Nanoscale Research Letters, 7:559 (2012)
- [12] (TaN/SiO_x/n⁺):
C.F. Yao, Y.T. Chen, X. Fei, W. Yanzhen, "Study of SiO_x based complementary resistive switching memristor", Device Research Conference, IEEE (2012)
- [13] (IrO_x/GdO_x/WO_x/W):
D. Jana, S. Maikap, T.C. Tien, F.T. Chen, M.J. Kao and M.J. Tsai, "Formation-Polarity-Dependent Improved Resistive Switching Memory Performance Using IrO_x/GdO_x/WO_x/W Structure", Jpn. J. Appl. Phys. 51 04DD17, (2012)
- [14] (Ni/GeO_x/HfON/TaN):
C.H. Cheng, A. Chin, and F.S. Yeh, "Ultralow Switching Energy Ni/GeO_x/HfON /TaN RRAM" Electron Device Letters, IEEE Vol.32, No.3, pp366-368, (2011)
- [15] (Pt/TaO_x/Pt):
Wei, Z. et al., "Highly reliable TaO_x ReRAM and direct evidence of redox reaction mechanism" IEDM Tech. Dig., p. 293-296 (2008)
- [16] (Pt/Ta₂O_{5-x}/TaO_{2-x}/Pt):
M.J. Lee, et al. "A scalable non-volatile memory device made from asymmetric Ta₂O_{5-x}/TaO_{2-x} bilayer structures", Nature Materials 10, 625-630 (2011)
- [17] "Integration of resistive switching devices in crossbar structures", PhD thesis, Christian Nauenheim, Julich, (2009)
- [18] "Resistive Switching in Pt/TiO₂/Pt", PhD thesis, Doo Seok Jeong, Julich (2008)
- [19] Leandro Liborio and Nicholas Harrison, "Thermodynamics of oxygen defective Magnéli phases in rutile: A first-principles study", Phys. Rev. B 77, (2008)
- [20] K. Szot, M. Rogala, W. Speier, Z. Klusek, A. Besmehn and R. Waser, "TiO₂ – A prototypical memristive material", Nanotechnology 22, 254001, IOP, (2011)

Κεφάλαιο 7

- **Επιφανειακός χαρακτηρισμός του υμενίου μέσω της Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων (AFM)**
- **Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός στη νανοκλίμακα (C-AFM)**

7.1 - Τεχνικές μικροσκοπίας πέραν του ορατού φάσματος

Με τον όρο μικροσκοπία αναφερόμαστε σε οποιαδήποτε τεχνική που μετατρέπει ένα αντικείμενο σε ένα είδωλο, σαφώς μεγαλύτερο του αντικειμένου και όσο το δυνατόν απaráλλαχτο. Για τη δημιουργία του ειδώλου στο οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιείται ένας κυρτός φακός συγκεκριμένης εστιακής απόστασης και εκμεταλλεύεται τους νόμους της γεωμετρικής οπτικής. Τοποθετώντας το αντικείμενο σε κατάλληλη απόσταση από το φακό (η οποία εξαρτάται από την εστιακή απόσταση) σχηματίζεται το είδωλο. Η μεγέθυνση ορίζεται ως ο λόγος των μεγεθών του ειδώλου προς του αντικειμένου, και οφείλει να είναι μεγαλύτερη της μονάδας. Αυξάνοντας τη μεγέθυνση αυξάνεται και η παραμόρφωση του ειδώλου, επειδή ο φακός είναι κυρτός και όλα τα σημεία του ειδώλου οφείλουν να ισαπέχουν από το κέντρο του. Αυτό φυσικά δεν είναι θεμιτό και αντιμετωπίζεται με την τοποθέτηση επιπλέον φακών, όπου ο καθένας από αυτούς αποτελεί μια από τις συνολικές βαθμίδες μεγέθυνσης.

Η διακριτική ικανότητα ενός μικροσκοπίου ορίζεται ως η μικρότερη απόσταση δύο σημείων του αντικειμένου τα οποία διακρίνονται ως διαφορετικά σημεία στο είδωλο. Η διακριτική ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων υπόκειται σε διάφορους περιορισμούς, που εν τέλει τα καθιστούν ανίκανα για τη μελέτη ιδιαιτέρως μικρών αντικειμένων. Ακόμη και στην περίπτωση χρήσης ιδανικών φακών χωρίς καμία κατασκευαστική ατέλεια (πράγμα αδύνατον), δεν μπορούν να αποφευχθούν τα περιθλαστικά φαινόμενα. Όταν μια δέσμη διέρχεται από μια σχισμή ή ανακλάται σε μια δομή μεγέθους συγκρίσιμου με το μήκος κύματος του φωτός, τότε εμφανίζονται φαινόμενα περίθλασης. Επιπλέον, χρησιμοποιώντας φωτεινά κύματα είναι αδύνατο να διακριθούν λεπτομέρειες μικρότερες από το μήκος κύματος. Τα παραπάνω συντελούν στην ανικανότητα του οπτικού μικροσκοπίου να μελετήσει αντικείμενα μικρότερα των 400 nm. Σύντομα λοιπόν ήταν προφανής η ανάγκη ανάπτυξης νέων διατάξεων μικροσκοπίας, ικανών να μελετήσουν δομές στη νανοκλίμακα.

Το 1920 στο Βερολίνο, ο Ernst Ruska μελετούσε την επίδραση των μαγνητικών πεδίων πάνω σε δέσμες ηλεκτρονίων. Συγκεκριμένα διαπίστωσε πως ένα μαγνητικό πηνίο μπορεί να λειτουργήσει σαν φακός για τα ηλεκτρόνια. Συνδυάζοντας δύο ηλεκτρονικούς φακούς κατασκεύασε μια διάταξη που μπορούσε να κατευθύνει τη δέσμη ηλεκτρονίων πάνω σε μια επιφάνεια και να συλλέξει πληροφορίες για αυτήν. Η διάταξη εξελίχθηκε και το 1933 κατάφερε να κατασκευάσει το πρώτο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, με πολύ μεγαλύτερη απόδοση από το οπτικό. Το όργανο αυτό δεν είναι άλλο από το ευρέως χρησιμοποιούμενο στις μέρες μας “Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης” γνωστό ως SEM (Scan Electron Microscope). Αργότερα βρέθηκε πως η διακριτική ικανότητα μπορεί να βελτιωθεί με την αύξηση της ταχύτητας (δηλαδή της ενέργειας) των ηλεκτρονίων.

Η λειτουργία του βασίζεται σε ένα από τα αποτελέσματα της αλληλεπίδρασης μιας δέσμης ηλεκτρονίων με την ύλη, τα δευτερογενή ηλεκτρόνια. Είναι τα ηλεκτρόνια που διαφεύγουν προς το μέρος από το οποίο η δέσμη βάλλει το υλικό. Διακρίνονται από τα οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) λόγω της μικρής τους ενέργειας (<50 eV). Αυτά μπορεί να είναι ηλεκτρόνια της δέσμης που το τέλος της τροχιάς τους μέσα στο υλικό τα φέρνει στην επιφάνεια εξασθενημένα από τις πολλαπλές ελαστικές σκεδάσεις ή πιθανότερα είναι ηλεκτρόνια του υλικού στα οποία έχει μεταφερθεί μια μικρή ενέργεια μέσω ενός μηχανισμού ανελαστικής σκέδασης πολύ κοντά στην επιφάνεια. Λόγω της μικρής τους ενέργειας μπορούν να διαφύγουν μόνο αυτά που βρίσκονται σε ελάχιστο βάθος από την επιφάνεια. Αυτά τα ηλεκτρόνια συλλέγονται και χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό του ειδώλου της επιφάνειας στο SEM. Η δέσμη σαρώνει με τη βοήθεια των ηλεκτρονικών φακών την επιφάνεια προς εξέταση, με πολύ μεγάλη χωρική ακρίβεια. Μετρώντας την ποσότητα των δευτερογενών ηλεκτρονίων μπορεί να διακρίνει διαφορές στην τοπογραφία της επιφάνειας. Όπως είπαμε το στρώμα του υλικού από το οποίο προέρχονται τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι πολύ μικρό. Όταν η γωνία δέσμης και επιφάνειας είναι μικρή, τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι περισσότερα από την περίπτωση της μεγάλης γωνίας. Έτσι παίρνει κανείς πληροφορίες για την τοπογραφία (το ανάγλυφο) της επιφάνειας του δείγματος.

Συχνά δεν επαρκεί η μελέτη της επιφάνειας, αλλά απαιτούνται στοιχεία για τη σύσταση ή την κρυσταλλική δομή κάποιου δείγματος. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης μπορεί να πάρει πληροφορίες από τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, τα οποία εν γένει προέρχονται από περιοχές βαθύτερα της επιφάνειας. Μια παραλλαγή του SEM είναι το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης, το TEM (Transmission Electron Microscope). Εδώ το δείγμα οφείλει να είναι πολύ λεπτό, μικρότερο από 100 nm, ώστε οι σκεδάσεις των ηλεκτρονίων να είναι λίγες και ελαστικές, ή και απούσες. Η τεχνική

βασίζεται στην περίθλαση των ηλεκτρονίων, καθώς αυτά διέρχονται από τα πλεγματικά επίπεδα του κρυσταλλικού δείγματος.

Ήδη από το 1910 ο Laue είχε διατυπώσει την υπόθεση ότι αν τα άτομα των κρυστάλλων των μετάλλων και των αλάτων ακολουθούν μια καθορισμένη και σταθερή διάταξη, θα μπορούσαν να λειτουργήσουν οι ίδιοι ως περιθλαστικά φράγματα. Οι ισαπέχουσες σχισμές θα ήταν τα πλεγματικά επίπεδα, και τα κύματα που θα πρέπει να έχουν περίπου το ίδιο μήκος κύματος με τις σχισμές. Σε αυτήν την περίπτωση χρησιμοποιούνται ακτίνες X και έχουμε τη μέθοδο χαρακτηρισμού περίθλασης ακτίνων X, το XRD. Έχοντας στο πίσω μέρος του μυαλού μας τη βασική αρχή δύσμού της ύλης, τα ηλεκτρόνια μπορούν επίσης να περιθλώνται από μια ομάδα πλεγματικών επιπέδων. Στο TEM τα ηλεκτρόνια που ικανοποιούν τη γνωστή ως συνθήκη Bragg, δίνουν τις κηλίδες περίθλασης ή τους δακτυλίους σε περίπτωση που το υλικό είναι πολυκρυσταλλικό. Αυτοί εμφανίζονται σε κάποια απόσταση σε σχέση με τα ηλεκτρόνια που δε σκεδάζονται καθόλου και βρίσκονται στην κατεύθυνση της δέσμης. Η απόσταση αυτή αντιστοιχεί σε μια γωνία περίθλασης, η οποία συνδέεται μέσω της σχέσης του Bragg με την απόσταση μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων. Έτσι λαμβάνονται πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή του δείγματος. Είναι προφανές ότι όλα τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια διατηρούν έναν θάλαμο υπό υψηλό κενό, ώστε να μην αλληλεπιδρά η δέσμη και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια με τα μόρια του αέρα.

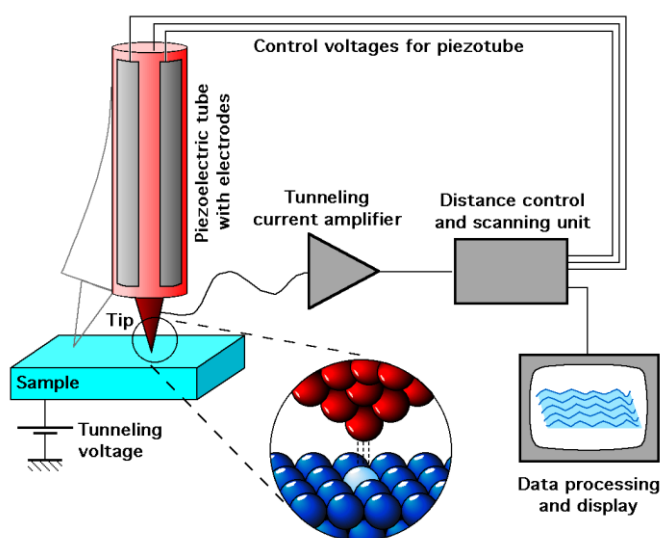
7.2 - Σαρωτική μικροσκοπία ανίχνευσης – SPM (Scanning Probe Microscopy)

7.2.1 - Σαρωτική μικροσκοπία σήραγγας – STM (Scanning Tunneling Microscopy)

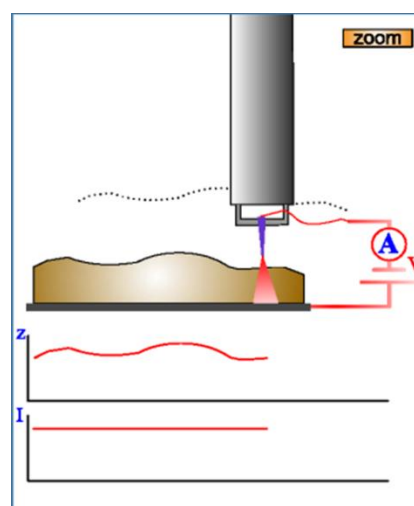
Καθώς η τεχνολογία προχωρούσε σε ακόμα μικρότερες δομές και διατάξεις όπως η σύνθεση νανοσωματιδίων και η ανάπτυξη λεπτών υμενίων, υπήρξε ανάγκη για την ανάπτυξη μιας τεχνικής που θα μπορούσε να μελετήσει τη μορφολογία κάποιου δείγματος με εξαιρετικά μεγάλη ακρίβεια. Οι G. Binnig και H. Rohrer^[1] κατασκεύασαν το 1982 ένα νέο μικροσκόπιο με το όνομα “Scanning Tunneling Microscope”, για το οποίο τιμήθηκαν με το βραβείο Νόμπελ. Η λειτουργία του βασίζεται στο κβαντομηχανικό φαινόμενο σήραγγας. Επιπλέον έδωσαν το έναυσμα για την ανάπτυξη μιας νέας οικογένειας τεχνικών μικροσκοπίας την SPM (Scanning Probe Microscopy). Όπως δηλώνεται και στο όνομα της, γίνεται χρήση μιας αιχμής (probe) η οποία προσεγγίζει το δείγμα σε πολύ μικρές αποστάσεις και αλληλεπιδρά με αυτό.

Μπορεί κανείς να φανταστεί το κβαντομηχανικό φαινόμενο σήραγγας ως εξής. Αν δύο πηγάδια, που χωρίζονται από ένα φράγμα δυναμικού συγκεκριμένου ύψους, βρεθούν αρκετά κοντά, τότε υπάρχει πιθανότητα διέλευσης των ηλεκτρονίων από το ένα πηγάδι στο άλλο, χωρίς αυτά να έχουν την απαραίτητη ενέργεια ώστε να ξεπεράσουν τον φραγμό. Το STM εκμεταλλεύεται ακριβώς αυτό το φαινόμενο. Φέρει μια πολύ αιχμηρή ακίδα (συνήθως βολφραμίου), στην οποία εφαρμόζεται μια ηλεκτρική τάση και κατόπιν προσεγγίζει το δείγμα. Η απόσταση τους γίνεται τόσο μικρή, που το ενεργειακό φράγμα μεταξύ ακίδας και δείγματος είναι -κβαντομηχανικά- προσπελάσιμο, με αποτέλεσμα τη ροή ηλεκτρονίων από την ακίδα στο δείγμα ή αντίστροφα.

Η ακίδα μπορεί να κινείται με μεγάλη ακρίβεια στο επίπεδο που είναι παράλληλο στην επιφάνεια του δείγματος, και με πολύ μεγάλη ακρίβεια στον κάθετο σε αυτό άξονα. Η κίνηση της επιτυγχάνεται μέσω ενός συστήματος πιεζοηλεκτρικών κρυστάλλων, οι οποίοι δρουν κατά το δυνατόν αυτόνομα σε κάθε διάσταση. Όταν συναντάται μια εσοχή στην επιφάνεια, το ρεύμα σήραγγας μειώνεται απότομα καθώς η εξάρτηση του από την απόσταση ακίδας-δείγματος είναι εκθετική. Αντιθέτως, όταν περάσει πάνω από μια προεξοχή, η απόσταση μειώνεται και το ρεύμα αυξάνεται. Το ασθενές σήμα ενισχύεται και είναι η είσοδος σε ένα σύστημα ελέγχου (Εικόνα 7.1α), το οποίο καθορίζει τις τάσεις που εφαρμόζονται στους πιεζοηλεκτρικούς κρυστάλλους.



Εικόνα 7.1 α - Η διάταξη ενός STM και το σύστημα ελέγχου



Εικόνα 7.1 β - Λειτουργία σταθερού ρεύματος

Ως γνωστόν αυτοί οι κρύσταλλοι παράγουν μια ηλεκτρική τάση όταν υπόκεινται σε μια μηχανική παραμόρφωση και αντίστροφα. Επειδή ο στόχος του συστήματος είναι να διατηρεί το ρεύμα σταθερό (Εικόνα 7.1β), οι μεταβολές αυτού καθορίζουν την τάση στους πιεζοηλεκτρικούς. Η παραμόρφωση των κρυστάλλων λόγω της τάσης θεωρείται γνωστή με πολύ μεγάλη ακρίβεια και είναι το σήμα από το οποίο αναπαράγεται η εικόνα που προσομοιάζει την επιφάνεια. Έτσι το όργανο μπορεί να “παρακολουθεί” τις ανωμαλίες της επιφάνειας. Εκτός από τη λειτουργία σταθερού ρεύματος, υπάρχει και η περίπτωση σταθερής απόστασης, όπου μετρούνται οι μεταβολές στο ρεύμα καθώς η ακίδα σαρώνει το δείγμα σε μια σταθερή και προκαθορισμένη απόσταση.

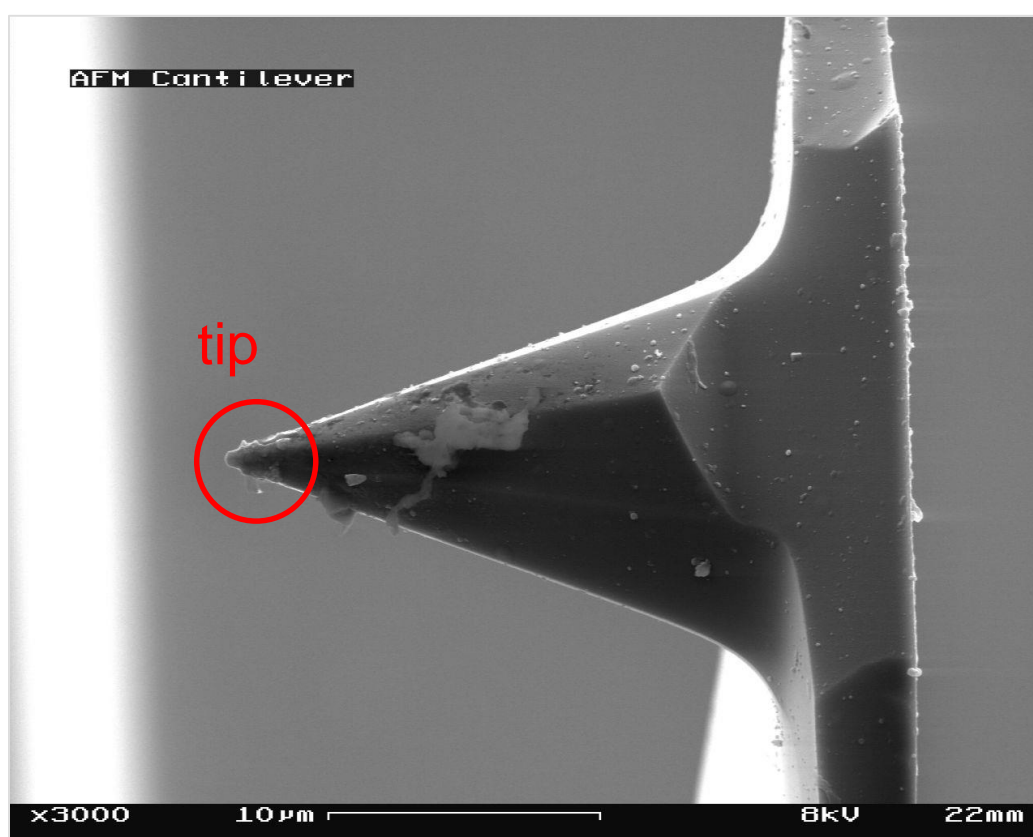
Η ακρίβεια του STM (υπό κενό) μπορεί να φτάσει εντυπωσιακά νούμερα ατομικής κλίμακας και να διακρίνει ανωμαλίες που οφείλονται στην ατομική υφή της επιφάνειας του δείγματος. Για την επίτευξη τέτοιων μετρήσεων απαιτούνται φοβερά αιχμηρές ακίδες και ένα σύστημα απομάκρυνσης των ταλαντώσεων του περιβάλλοντος, όπως είναι η τοποθέτηση του οργάνου σε μια μαγνητική βάση και η αιώρηση του πάνω από έναν υπεραγωγό. Όμως η προϋπόθεση αγωγίμου δείγματος περιορίζει το είδος των υλικών που μπορούν να εξεταστούν με ένα STM. Για παράδειγμα ένα μονωτικό υμένιο ή ένα πολυμερές δεν είναι κατάλληλα για τέτοιου είδους μετρήσεις. Αυτό οδήγησε στην ανάπτυξη ενός άλλου οργάνου της οικογένειας των SPM, το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων AFM.

7.2.2 - Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων – AFM (Atomic Force Microscopy)

Το 1986 ήταν η χρονιά που ο G. Binnig βραβεύτηκε με το Νόμπελ φυσικής για την κατασκευή του STM. Το ίδιο έτος παρουσίασε ^[2] μαζί με τον C.F. Quate μια καινούρια διάταξη μικροσκοπίας ατομικής κλίμακας, που βασίζεται στις ελκτικές και απωστικές δυνάμεις μεταξύ των ατόμων. Μπορεί κανείς να πει ότι πρόκειται για τον συνδυασμό των αρχών λειτουργίας ενός προφίλόμετρου και ενός STM. Μια αιχμηρή ακίδα (probe) προσεγγίζει την επιφάνεια και μετρά τις πολύ μικρές δυνάμεις (<1nN) αλληλεπίδρασης με αυτήν. Θα δούμε παρακάτω πως από αυτές τις δυνάμεις προκύπτουν πληροφορίες για την τοπογραφία και την τραχύτητα της επιφάνειας. Εκτός από τη μελέτη των ιδιοτήτων διάφορων νανοδομών όπως η ποιότητα λεπτών υμενίων και η εναπόθεση νανοσωματιδίων σε ένα υπόστρωμα, το AFM δίνει στοιχεία για τη φθορά, τα αποτελέσματα της τριβής και της λίπανσης στις διεπιφάνειες στερεών. Πρόκειται αδιαμφισβήτητα για ένα εξαιρετικά χρήσιμο όργανο στην επιστήμη των υλικών.

7.2.2.a - Τα στοιχεία ενός AFM

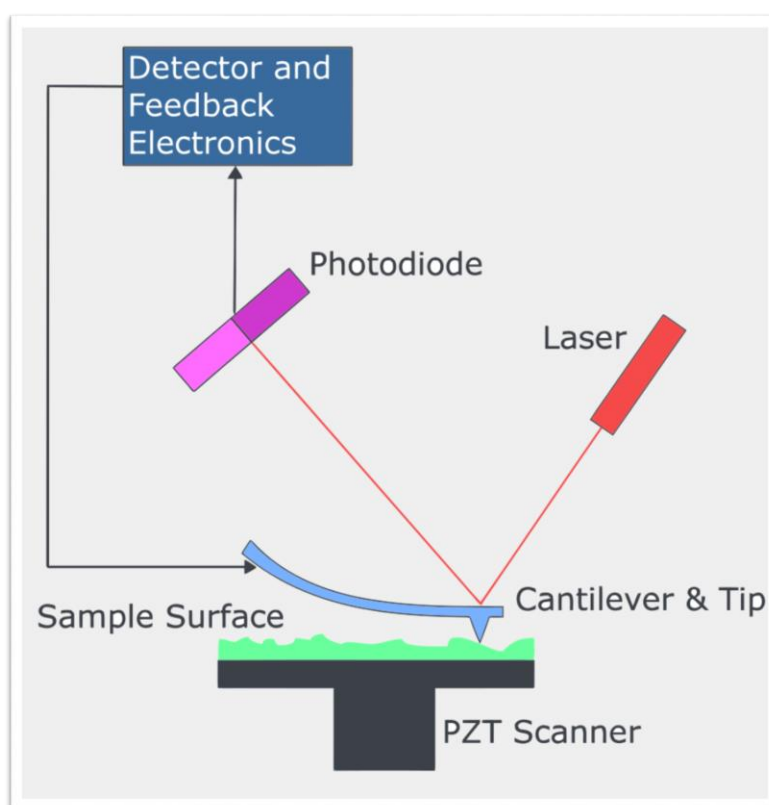
Η ακίδα (tip) βρίσκεται στο ελεύθερο άκρο ενός προβόλου (cantilever), και στη γενική περίπτωση είναι φτιαγμένη από πυρίτιο ή νιτρίδιο του πυριτίου με τεχνικές MEMS από κοινού με τον πρόβολο (Εικόνα 7.2). Συνήθως χρησιμοποιούνται πολύ αιχμηρές ακίδες με ακτίνα καμπυλότητας της τάξης των 10 - 100 nm. Κατασκευάζονται ακόμα πιο μικρά tips ώστε να μεγιστοποιείται η ακρίβεια των μετρήσεων. Το άλλο άκρο του προβόλου είναι πακτωμένο σε ένα ορθογώνιο τσιπ πυριτίου διαστάσεων μερικών χιλιοστών. Το τσιπ με τη σειρά του τοποθετείται σε ένα στήριγμα (chip-holder), η οποία προσαρμόζεται σε μια βάση (cartridge). Η τελευταία εφαρμόζει στην κεφαλή του οργάνου AFM η οποία μπορεί να κινείται στον κάθετο άξονα μέσω κοχλιωτών αξόνων. Η ακρίβεια αυτής της κίνησης δεν επαρκεί για τις μετρήσεις, παρά μόνο για να τοποθετηθεί το δείγμα κάτω από την κεφαλή ή για την αρχική προσέγγιση που είναι χειροκίνητη διαδικασία και γίνεται με τη βοήθεια ενός οπτικού μικροσκοπίου.



Εικόνα 7.2 - Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) μιας ακίδας AFM στο άκρο ενός προβόλου. Οι επικαθήσεις πιθανώς προέρχονται από το εξεταζόμενο υλικό

Το επόμενο βασικό στοιχείο ενός οργάνου AFM είναι ο σαρωτής (Scanner). Αποτελείται από κατάλληλα τοποθετημένους πιεζοηλεκτρικούς κρυστάλλους ώστε να μπορεί να κινείται αυτόνομα στις τρεις διαστάσεις. Το εύρος της περιοχής σάρωσης

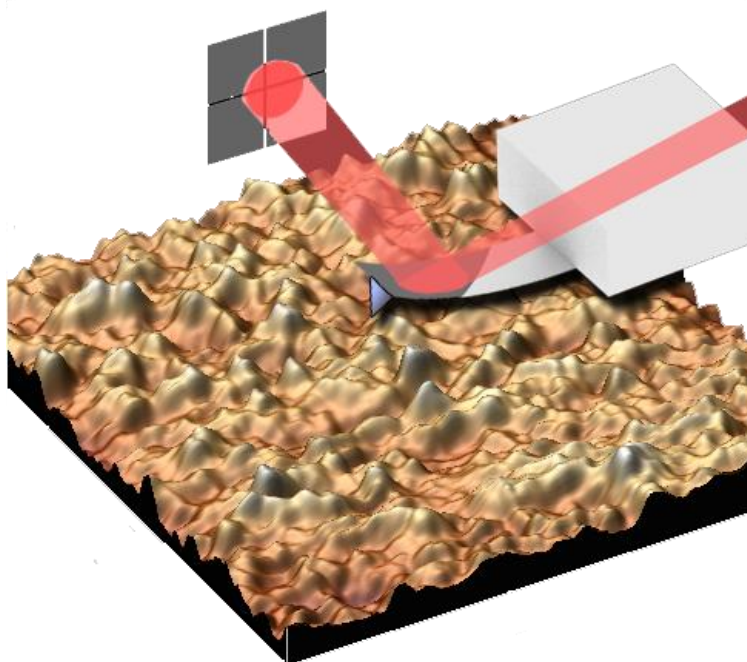
καθορίζεται από τους πιεζοηλεκτρικούς κρυστάλλους και ποικίλει ανάλογα το όργανο. Συνήθως υπάρχουν περισσότεροι από ένας σαρωτές, ώστε να επιλέγεται ο καταλληλότερος για κάθε μέτρηση. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία μπορούσε να σαρώσει μια τετράγωνη περιοχή μέγιστου μεγέθους 5x5 μm . Είναι προφανές ότι η τρίτη διάσταση είναι κάθετη στην επιφάνεια σάρωσης και το εύρος κίνησης των πιεζοηλεκτρικών σε αυτήν σημαντικά μικρότερο. Το εύρος κάθετης κίνησης στον σαρωτή μας περιοριζόταν στα 200 nm. Εδώ εμφανίζεται ο κίνδυνος καταστροφής της ακίδας, αν το εξεταζόμενο υλικό έχει ανωμαλίες μεγαλύτερες αυτής της τιμής. Ο περιορισμός εξέτασης σχετικά επίπεδων δομών αντισταθμίζεται από την εξαιρετική ακρίβεια, που στην κάθετη κίνηση είναι της τάξης του 1 Å ή και μικρότερη. Τέλος να αναφέρουμε ότι το δείγμα προσκολλάται σε ένα μεταλλικό δισκίο, το οποίο συγκρατείται ακίνητο στη μαγνητική βάση του AFM. Ανάλογα τη διάταξη, ο σαρωτής μπορεί να βρίσκεται κάτω από τη βάση του AFM και να την κινεί ως προς την ακίδα που βρίσκεται στην κεφαλή, ή να βρίσκεται πάνω στην κεφαλή του και να την μετακινεί ως προς την ακίνητη βάση.



Εικόνα 7.3 - Τα βασικά στοιχεία μιας διάταξης AFM

Στην Εικόνα 7.3 φαίνονται κάποια από τα περιγραφόμενα αντικείμενα. Μπορεί κανείς να φανταστεί τον πρόβολο σαν έναν εύκαμπτο βατήρα από αυτούς που συναντάμε στις πισίνες. Στην κάτω πλευρά του βρίσκεται η ακίδα και το δείγμα, ενώ η

επάνω επιφάνεια του είναι επιμεταλλωμένη και σημαδεύεται από μια δέσμη laser. Η ανακλώμενη δέσμη προσπίπτει σε μια φωτοδιόδο που παίζει το ρόλο του ανιχνευτή. Συγκεκριμένα πρόκειται για έναν συνδυασμό τεσσάρων φωτοδιοδών ώστε να μπορεί ο ελεγκτής να καταλαβαίνει την κατεύθυνση της εκτροπής συγκρίνοντας την ένταση του φωτός στην καθεμία. Ο συνδυασμός τους είναι ένας πολύ ευαίσθητος ανιχνευτής θέσης. Καθώς λοιπόν η ακίδα σαρώνει την επιφάνεια, οι δυνάμεις που ασκούνται σε αυτήν και προέρχονται από τις ανωμαλίες που συναντά, κάμπτουν τον πρόβολο. Το σύστημα ελέγχου καταλαβαίνει την κάμψη από την εκτροπή της δέσμης του laser, και αποφασίζει ποια θα είναι η τάση που θα εφαρμοστεί στους πιεζοηλεκτρικούς του σαρωτή. Ο στόχος του συστήματος είναι η μεταβολή της απόστασης ακίδας-δείγματος κατάλληλα ώστε να εκμηδενιστεί αυτή η κάμψη, άρα η δύναμη που ασκείται στην ακίδα. Η κάθε τάση που μετακινεί τον σαρωτή στον κάθετο άξονα, αντιστοιχεί σε μια πολύ καλά γνωστή απόσταση, η οποία είναι το σήμα εξόδου του συστήματος. Αυτά τα σήματα στον άξονα z σε συνδυασμό με τις συντεταγμένες x,y κάθε σημείου, συνθέτουν την εικόνα AFM.



Εικόνα 7.4 - Μια εικόνα τοπογραφίας AFM των οξειδίων της παρούσας εργασίας. Διακρίνονται η ακίδα, ο πρόβολος, το τσιπ, η δέσμη του laser, η ανακλώμενη και η κηλίδα της στις τέσσερις φωτοδιοδούς.

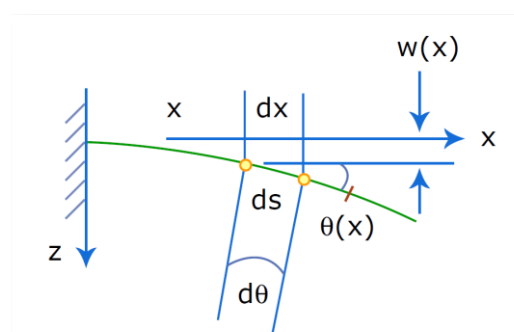
Η Εικόνα 7.4 σε συνδυασμό με ένα απλουστευμένο παράδειγμα μπορεί να ξεκαθαρίσει κάπως τα παραπάνω. Ας επισημάνουμε ότι πριν οποιαδήποτε μέτρηση, η δέσμη laser ρυθμίζεται έτσι ώστε να σημαδεύει τις φωτοδιοδούς ακριβώς στο κέντρο. Αν η ακίδα συναντήσει ένα ύψωμα, ο πρόβολος θα καμφθεί προς τα πάνω. Η κηλίδα θα

μετακινηθεί από το κέντρο με αποτέλεσμα η ένταση στους πάνω ανιχνευτές να αυξηθεί και στους κάτω να μειωθεί. Συγκρίνοντας της εντάσεις ο ελεγκτής καταλαβαίνει ότι η ακίδα βρίσκεται πάνω από μία εξοχή, και αποκρίνεται εφαρμόζοντας μια τάση στους πιεζοηλεκτρικούς κρυστάλλους. Η τιμή της είναι τέτοια ώστε να μετακινηθεί το δείγμα προς τα κάτω, να αποφορτιστεί ο πρόβολος και η δέσμη να επιστρέψει στο κέντρο των φωτοδιόδων. Η μεταβολή της απόστασης θεωρείται ίση με το ύψος της ανωμαλίας. Αυτή η διαδικασία γίνεται σε κάθε σημείο, καθώς η ακίδα σαρώνει την εξεταζόμενη επιφάνεια, με αποτέλεσμα τη σύνθεση της εικόνας AFM.

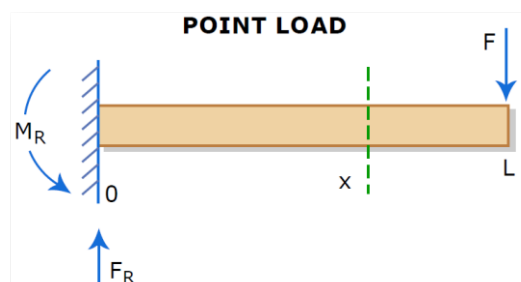
7.2.2.β - Ο πρόβολος (cantilever) και οι μηχανικές του ιδιότητες

Η βασική αρχή λειτουργίας του AFM είναι πρακτικά η μέτρηση των δυνάμεων μεταξύ ακίδας και επιφάνειας δείγματος. Παρακάτω θα αναλύσουμε τη φύση αυτών των δυνάμεων. Προς το παρόν μας ενδιαφέρει το αποτέλεσμα τους. Έχει ήδη γίνει κατανοητό πως η μέτρηση της δύναμης γίνεται έμμεσα. Είναι ουσιώδης λοιπόν η σύνδεση της μετατόπισης του ελεύθερου άκρου του cantilever με την εφαρμοζόμενη δύναμη στο tip. Θα χρησιμοποιήσουμε βασικές γνώσεις μηχανικής των υλικών. Συγκεκριμένα θα συζητήσουμε την κάμψη μονοπρόχουσας δοκού, δηλαδή μιας δοκού που είναι πακτωμένη στο ένα άκρο και ελεύθερη στο άλλο, ακριβώς όπως στην περίπτωση μας.

Εισάγεται η έννοια της ελαστικής γραμμής (Εικόνα 7.5 α). Όταν ασκείται μια δύναμη σε ένα σημείο του προβόλου, δημιουργεί μια ροπή που είναι το γινόμενο της δύναμης επί την απόσταση από το πακτωμένο άκρο. Στην πάκτωση εμφανίζονται η δύναμη και η ροπή αντίδρασης που επιτρέπουν στο σώμα να ισορροπεί (Εικόνα 7.5 β). Όμως επειδή όλα τα υλικά είναι παραμορφώσιμα εμφανίζεται το φαινόμενο της κάμψης. Ας υποθέσουμε πως η δύναμη ασκείται στο ελεύθερο άκρο με φορά προς τα



Εικόνα 7.5 α - Οι γεωμετρικές μεταβολές σχετικές με την κάμψη



Εικόνα 7.5 β - Η αντιδρούσα δύναμη F_R και ροπή M_R ως το αποτέλεσμα σημειακής δύναμης F

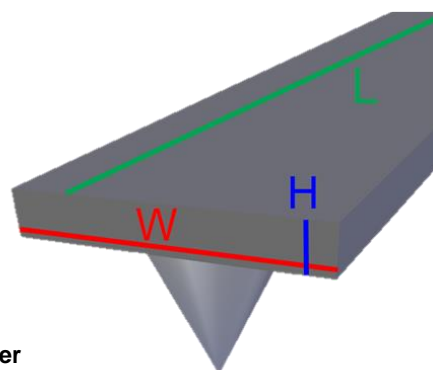
κάτω όπως στις εικόνες. Τότε καθώς η δοκός κάμπτεται, το επάνω μισό εφελκύεται και το κάτω μισό θλίβεται. Η ελαστική γραμμή είναι η νοητή γραμμή που περνάει από το κέντρο της δοκού και συμπίπτει με το σημείο αλλαγής της φόρτισης από εφελκυσμό σε θλίψη. Για μικρές παραμορφώσεις θεωρείται πως δεν αλλάζει το μήκος της. Κάθε στοιχειώδες τμήμα dx της ελαστικής γραμμής μετατρέπεται σε στοιχειώδες τόξο ds το οποίο θεωρείται ότι έχει το ίδιο μήκος με το dx . Λόγω της κάμψης κάθε σημείο σχηματίζει μια γωνία ως προς την αρχική ευθεία που όριζε η δοκός πριν την παραμόρφωση της (Εικόνα 7.5 α). Έτσι σε κάθε σημείο αντιστοιχεί μια μετατόπιση ως προς την αρχική του θέση $w(x)$, που βρίσκεται από την επίλυση της διαφορικής εξίσωσης της κάμψης:

$$\frac{d^2w}{dx^2} = -\frac{M}{EI}$$

όπου x είναι η απόσταση του κάθε σημείου από την πάκτωση, M είναι η ροπή στη δοκό, E το μέτρο ελαστικότητας και I η επιφανειακή ροπή αδράνειας. Το μέτρο ελαστικότητας είναι ιδιότητα του υλικού, και η επιφανειακή ροπή αδράνειας εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του προβόλου. Συγκεκριμένα υπολογίζεται σε μια τομή της δοκού και δίνεται από τη σχέση:

$$I = \frac{1}{12}WH^3$$

με W το πλάτος και H το ύψος (πάχος) αυτής.



Εικόνα 7.6 - Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά ενός cantilever

Στην εικόνα 7.6 βλέπουμε μια αναπαράσταση ενός προβόλου AFM και σημειώνονται τα μεγέθη που μας ενδιαφέρουν στην ανάλυση.

Η ροπή σε ένα σημείο που απέχει x μονάδες μήκους από το πακτωμένο άκρο είναι:

$$M = -F(L - x)$$

όπου L είναι το συνολικό μήκος της δοκού. Η φορά της είναι αντίθετη αυτής της M_R και γι' αυτό το αρνητικό πρόσημο. Για $x=0$ δηλαδή στο σημείο της στήριξης η ροπή μεγιστοποιείται, ενώ για $x=L$ που είναι το σημείο εφαρμογής της δύναμης μηδενίζεται.

Η διαφορική εξίσωση έχει πλέον τη μορφή:

$$\frac{d^2w}{dx^2} = \frac{F}{EI}(L - x)$$

και την επίλυση της χρησιμοποιούνται οι δύο συνοριακές συνθήκες:

$$\left. \frac{dw}{dx} \right|_{x=0} = 0 \quad w(0) = 0$$

που αφορούν το ακλόνητο σημείο της πάκτωσης και επιβάλλουν για προφανείς λόγους μηδενική μετατόπιση και μηδενική κλίση. Η λύση της είναι η εξίσωση συνάρτησης:

$$w(x) = \frac{FL}{2EI}x^2 \left(1 - \frac{x}{3L}\right)$$

Η δέσμη του laser σημαδεύει την άκρη του προβόλου, ακριβώς πάνω από την ακίδα. Ενδιαφερόμαστε για τη μετατόπιση αυτού του σημείου που συμπίπτει με το σημείο εφαρμογής της δύναμης $x = L$. Εκεί η μετατόπιση είναι η μέγιστη:

$$w_{max} = \left(\frac{L^3}{3EI}\right)F$$

Κοιτώντας τη σχέση βλέπουμε πως η δύναμη είναι το γινόμενο μιας σταθεράς και της μετατόπισης. Η δύναμη λοιπόν προκύπτει να είναι τύπου ελατηρίου ($F = ky$), με τη σταθερά ελατηρίου να είναι:

$$k_{cantilever} = \frac{3EI}{L^3} = \frac{EWH^3}{4L^3}$$

και είναι μια παράμετρος που εξαρτάται αποκλειστικά από το υλικό κατασκευής και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του προβόλου (Εικόνα 7.6). Στην αγορά υπάρχουν ακίδες με διάφορες σταθερές ελατηρίου. Ανάλογα την επιφάνεια που καλείται κανείς να μελετήσει, πρέπει να χρησιμοποιήσει τον κατάλληλο πρόβολο.

Αποδείξαμε πως η δύναμη στην ακίδα είναι ανάλογη της μετατόπισης του ελεύθερου άκρου του προβόλου, άρα μπορεί να μετρηθεί άμεσα από την εκτροπή της ανακλώμενης δέσμης laser, γνωρίζοντας απλά τη σταθερά ελατηρίου του κάθε cantilever. Μένει να καταλάβουμε πως αυτές οι δυνάμεις σχετίζονται με την απόσταση μεταξύ της ακίδας και της επιφάνειας.

7.2.2.γ - Δυνάμεις αλληλεπίδρασης - Οι τρόποι (modes) λειτουργίας του AFM

Η έννοια της επαφής δεν είναι τόσο προφανής στον μικρόκοσμο. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας θα σκιαγραφήσουμε το ζήτημα με στόχο την κατανόηση της των βασικών αρχών που διέπουν τη μικροσκοπία AFM και τη διάκριση των τρόπων λειτουργίας της.

Από το σύνολο των αλληλεπιδράσεων που μπορούν να προκύψουν μεταξύ ατόμων και μορίων, άρα και μεταξύ των υλικών που αποτελούνται από αυτά, ο όρος “δυνάμεις van der Waals” συμπεριλαμβάνει ένα σύνολο ελκτικών δυνάμεων που οφείλονται στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ τόσο των μόνιμων όσο και των προσωρινά επαγόμενων διπόλων που βρίσκονται σε αυτά. Μπορούν να διακριθούν σε τρία είδη^[4] ως προς την αιτία που τις προκαλεί, αν και όλες είναι ηλεκτρομαγνητικής φύσεως. Είναι οι αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου (δυνάμεις Keesom), οι αλληλεπιδράσεις διπόλου-επαγόμενου διπόλου (δυνάμεις Debye) και οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των επαγόμενων διπόλων (δυνάμεις London ή διασποράς). Οι δυνάμεις Keesom και Debye εμφανίζονται σε πολικά μόρια, ενώ οι δυνάμεις διασποράς μπορούν να εμφανιστούν σε όλες τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υλικών. Η εξάρτηση των δυναμικών αλληλεπίδρασης αυτών ως προς την απόσταση μεταξύ των μορίων έχει κοινή μορφή

$$U(r) = - \frac{C}{r^6}$$

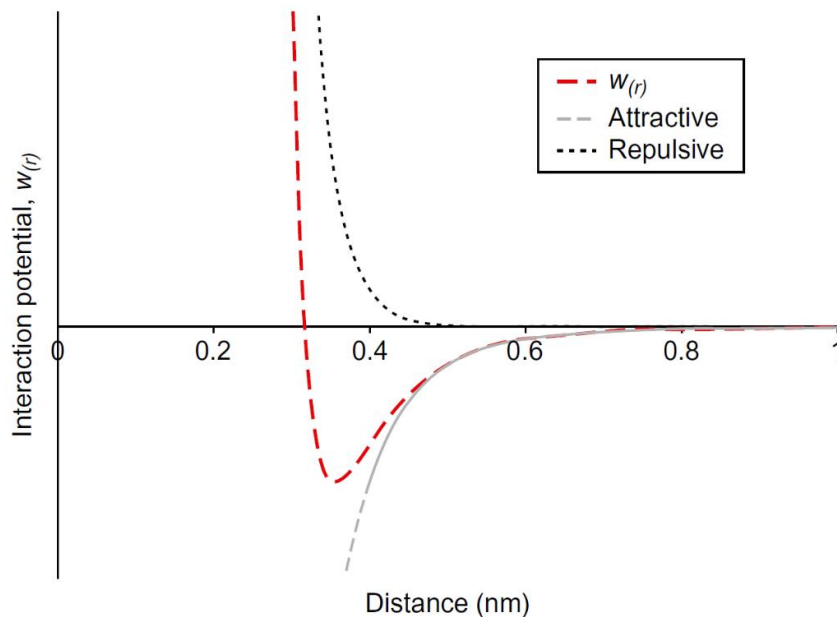
δηλαδή μειώνονται αντιστρόφως ανάλογα της έκτης δύναμης της απόστασης. Η σταθερά C είναι το άθροισμα των επιμέρους σταθερών των παραπάνω αλληλεπιδράσεων. Είναι προφανές ότι μηδενίζονται αρκετά γρήγορα, αυξανόμενης της απόστασης.

Εύλογα προκύπτει η ανάγκη ύπαρξης απωστικών δυνάμεων για να εξισορροπήσουν τις παραπάνω ελκτικές. Όταν δύο άτομα έρθουν αρκετά κοντά, τότε τα ηλεκτρονιακά τους νέφη συγκρούονται και αρχίζουν να επικαλύπτονται. Τότε δημιουργούνται πολύ ισχυρές απωστικές δυνάμεις που εξηγούνται με κβαντομηχανικά επιχειρήματα και συγκεκριμένα με την απαγορευτική αρχή του Pauli. Το δυναμικό αλληλεπίδρασης αυτή τη φορά είναι θετικό και αντιστρόφως ανάλογο της απόστασης υψωμένης στη δωδεκάτη δύναμη. Μια απλή αλλά επαρκής προσέγγιση του συνδυασμού των απωστικών και των ελκτικών δυναμικών συναρτήσει της απόστασης, είναι γνωστή με τον όρο “δυναμικά Lennard-Jones”^[5] προς τιμής αυτού που τα εισήγαγε. Δίνεται από τη σχέση:

$$V_{LJ} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] = \frac{B}{r^{12}} - \frac{A}{r^6}$$

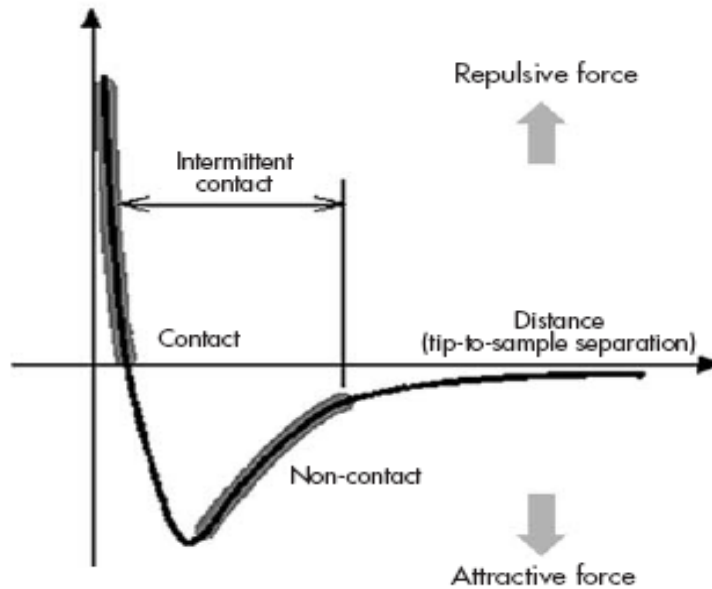
όπου ε είναι το βάθος του πηγαδιού της δυναμικής ενέργειας και σ η απόσταση στην οποία η δυναμική ενέργεια μηδενίζεται. Θέτοντας τις σταθερές ποσότητες $A = 4\varepsilon\sigma^6$ και $B = 4\varepsilon\sigma^{12}$ η έκφραση απλοποιείται περισσότερο.

Μειώνοντας την απόσταση βλέπουμε πως οι ελκτικές δυνάμεις επικρατούν αρχικά, αφού οι απωστικές είναι μηδενικές μέχρι η απόσταση να γίνει πολύ μικρή και να γίνουν ισχυρότερες των ελκτικών. Το άθροισμα τους (Εικόνα 7.7) αποκαλύπτει ένα σημείο ευσταθούς ισορροπίας όπου το δυναμικό αλληλεπίδρασης ελαχιστοποιείται. Ένα ελεύθερο σύστημα ισορροπεί σε αυτήν την απόσταση. Με βάση το παραπάνω διάγραμμα καταλαβαίνουμε ότι στη μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων, τα άτομα στην άκρη της ακίδας είναι αυτά που αλληλεπιδρούν με τα άτομα της επιφάνειας του εξεταζόμενου υλικού. Η σχετική τους απόσταση είναι αυτή που καθορίζει και το είδος των δυνάμεων που μετρούνται από το όργανο.



Εικόνα 7.7 - Τα δυναμικά Lennard-Jones ως προς την απόσταση, σε κοινό διάγραμμα οι επιμέρους όροι και το άθροισμα αυτών. Οι τιμές είναι ενδεικτικές και αναφέρονται σε ένα σύστημα δύο μορίων. [3]

Διακρίνονται δύο βασικοί τρόποι λειτουργίας. Η λειτουργία non-contact και η λειτουργία contact. Υπάρχει και ένας ακόμα τρόπος που απαντάται ως intermittent contact ή και ως tapping mode, αλλά ουσιαστικά πρόκειται για υποκατηγορία του non-contact mode. Στην εικόνα 7.8 βλέπει κανείς το είδος των δυνάμεων που μετράει ο κάθε τρόπος λειτουργίας.

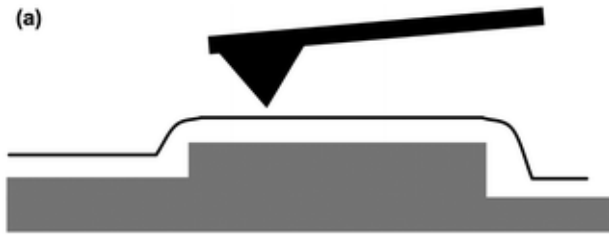


Εικόνα 7.8 - Η απόσταση προσέγγισης σε κάθε τρόπο λειτουργίας

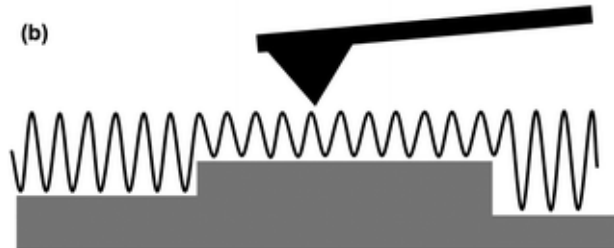
Στο **non-contact** mode η ακίδα προσεγγίζει την επιφάνεια σε απόσταση 1-10 nm. Ο πρόβλος ταλαντώνεται σε σταθερή συχνότητα ελαφρώς υψηλότερη της συχνότητας συντονισμού του. Για να γίνει αυτό, ανάμεσα στο chip-holder και το cartridge (βλ. Τα στοιχεία ενός AFM) υπάρχει ένας ακόμη πιεζοηλεκτρικός κρύσταλλος. Πριν από τη μέτρηση γίνεται μια σάρωση στις συχνότητες που μπορεί να ταλαντωθεί το σύστημα, και μετριέται σε κάθε μια το πλάτος της ταλάντωσης μέσω της εκτροπής της δέσμης του laser. Η συχνότητα που μεγιστοποιεί το πλάτος της ταλάντωσης είναι η συχνότητας συντονισμού. Είναι γνωστό πως ο συντονισμός είναι ένα ευαίσθητο φαινόμενο. Η παραμικρή δύναμη μπορεί να διαταράξει το σύστημα και να πάψει τον συντονισμό. Αυτό ακριβώς εκμεταλλεύεται το non-contact mode. Όταν η ακίδα περάσει πάνω από κάποια ανωμαλία (είτε εσοχή είτε εξοχή), η δύναμη που ασκείται επιφέρει σημαντική αλλαγή στο πλάτος της ταλάντωσης (Εικόνα 7.9 b). Το σύστημα έχει στόχο να διατηρεί το πλάτος της ταλάντωσης αμετάβλητο, οπότε θα αλλάξει την απόσταση ακίδας-δείγματος μέσω των πιεζοηλεκτρικών κρυστάλλων του σαρωτή που ελέγχουν την κάθετη κίνηση. Το σήμα που διορθώνει την απόσταση αντιστοιχεί στο ύψος/βάθος του εμποδίου (Εικόνα 7.9 a).

Εικόνα 7.9

a) Η απεικόνιση της ανωμαλίας



b) Οι μεταβολές στο πλάτος ταλάντωσης



Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η προστασία της ακίδας από τη φθορά. Αν και όταν χρησιμοποιούνται πολύ λεπτές ακίδες η φθορά είναι αναπόφευκτη, το non-contact mode επεκτείνει το χρόνο ζωής της ακίδας. Εκτός από αυτήν προστατεύεται και η επιφάνεια του ίδιου του δείγματος που συχνά είναι επιρρεπής στη φθορά. Είναι η ιδανικότερη μέθοδος για μελέτη μαλακών δειγμάτων όπως πολυμερή και βιολογικά υλικά. Προϋποθέτει όμως υπερκαθαρή επιφάνεια, καθώς ακόμα και η υγρασία αλλοιώνει τις μετρήσεις. Επίσης υποφέρει από την επίδραση πλευρικών δυνάμεων που οδηγούν τον πρόβολο σε στρέψη. Τα παραπάνω θέτουν περιορισμούς στη μέθοδο non-contact.

Ο άλλος βασικός τρόπος λειτουργίας είναι το **contact** mode. Αυτή τη φορά η ακίδα και το δείγμα αλληλεπιδρούν με απωστικές δυνάμεις (Εικόνα 7.8) καθώς η μεταξύ τους απόσταση είναι εξαιρετικά μικρή ($< 5 \text{ \AA}$). Εδώ ο πρόβολος δεν ταλαντώνεται αλλά προσεγγίζει την επιφάνεια μέχρι να ασκηθεί στην ακίδα μια προκαθορισμένη δύναμη αναφοράς. Αυτή η δύναμη είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος της μέτρησης που μπορεί να βελτιστοποιήσει την απεικόνιση αλλά και να καταστρέψει την ακίδα. Το σύστημα διατηρεί την παραμόρφωση του cantilever, δηλαδή την απωστική δύναμη που επιλέγουμε σταθερή, και για να το πετύχει αυτό μεταβάλλει κατάλληλα την απόσταση καθώς σαρώνεται η επιφάνεια. Η εικόνα ως γνωστόν πια, συντίθεται από αυτές τις μεταβολές. Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η εξαιρετική ακρίβεια που μπορεί υπό συνθήκες να φτάσει την ατομική κλίμακα. Επίσης επιτρέπει την πραγματοποίηση των μετρήσεων σε υψηλότερη ταχύτητα από τη μέθοδο non-contact. Όμως η εμφάνιση δυνάμεων τριβής συντελούν στη μεγάλη φθορά τόσο της ακίδας όσο και του δείγματος, γι' αυτό ενδείκνυται για τη μελέτη σκληρών επιφανειών. Η επιλογή προβόλου με μικρή σταθερά ελατηρίου

βοηθάει στη μείωση της φθοράς, και ταυτόχρονα αυξάνει την ακρίβεια στη μέτρηση των δυνάμεων.

Η λειτουργία **intermittent contact** ή αλλιώς **tapping mode** είναι ο συνδυασμός των δύο προηγούμενων, αν και κατά βάση πρόκειται για μια παραλλαγή της λειτουργίας non-contact. Εδώ ο πρόβολος ταλαντώνεται, με τη διαφορά ότι τώρα η συχνότητα είναι ελαφρώς χαμηλότερη από αυτή του συντονισμού, με πλάτος ταλάντωσης της τάξης των nm. Η ακίδα προσεγγίζει την επιφάνεια σε αποστάσεις της τάξης του 1 nm, με αποτέλεσμα να την αγγίζει οριακά στο άκρο της ταλάντωσης. Το σύστημα διατηρεί το πλάτος σταθερό και τα εμπόδια στην επιφάνεια το μεταβάλλουν. Κατά τα γνωστά οι διορθωτικές κινήσεις του συστήματος απεικονίζουν την επιφάνεια. Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η μείωση στο ελάχιστο των επιδράσεων από πλευρικές δυνάμεις και ταυτόχρονα από δυνάμεις τριβής. Είναι ο τρόπος που περιορίζει τα μειονεκτήματα των δύο άλλων μεθόδων, αλλά απαιτεί εμπειρία και δεν είναι πάντα επιτυχής. Εκτός από τη φθορά υπάρχει αυξημένος κίνδυνος σπασίματος της ακίδας.

7.2.2.δ - Αγωγή AFM (C-AFM)

Ένα όργανο AFM μπορεί να κάνει διάφορες μελέτες, όπως είναι η μικροσκοπία πλευρικών δυνάμεων (LFM), η μικροσκοπία μαγνητικών δυνάμεων (MFM) κ.α. Δεν θα αναφερθούμε σε αυτά καθώς δε χρησιμοποιήθηκαν καθόλου στην παρούσα εργασία και ταυτόχρονα είναι πολύ εξειδικευμένες τεχνικές. Μια μελέτη που μπορούν να κάνουν κάποια όργανα AFM είναι ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός στη νανοκλίμακα. Πρόκειται για μια λειτουργία ανεξάρτητη από τη μέτρηση της τραχύτητας μιας επιφάνειας, μόνο που πραγματοποιείται ταυτόχρονα. Αναγκαστικά χρησιμοποιείται η λειτουργία contact mode ώστε να διαφυλάσσεται η συνεχής ηλεκτρική επαφή δείγματος και ακίδας. Η ακίδα και ο πρόβολος φέρουν επικάλυψη που τα καθιστά αγωγή. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι διάφορα κράματα με βάση την πλατίνα, χρυσός, κάποια σπάνια μέταλλα όπως το ρόδιο, ακόμα και ο σχετικά κακός αγωγός άνθρακας με μορφή αδάμαντα (Diamond-like Carbon – DLC) με σημαντική αντοχή στη φθορά.

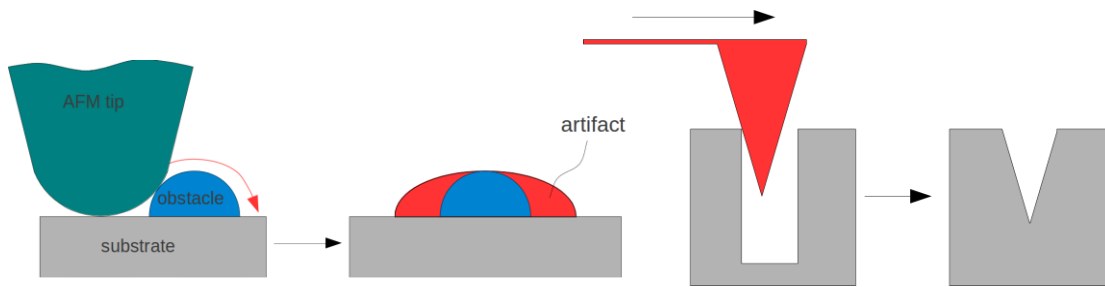
Ανάμεσα στη βάση του AFM και στην ακίδα εφαρμόζεται μια διαφορά δυναμικού, αφού έχει διασφαλιστεί η ηλεκτρική επαφή δείγματος και βάσης. Καθώς η επιφάνεια σαρώνεται από την ακίδα, μπορεί να μετρηθεί το ρεύμα που πιθανόν να διαρρέει από κάθε σημείο της επιφάνειας, λόγω της διαφοράς δυναμικού. Κατασκευάζεται λοιπόν ένας “χάρτης” αγωγιμότητας ο οποίο μπορεί να παρουσιαστεί σε αντιπαραβολή με την απεικόνιση της τοπογραφίας του εξεταζόμενου υλικού.

7.2.2.ε - Artifacts

Ο κύριος λόγος που απαιτείται εμπειρία στη μικροσκοπία AFM είναι η ικανότητα να ξεχωρίζει κανείς μια επιτυχημένη εικόνα από μια λαθεμένη. Κάθε μέτρηση μπορεί να δώσει αποτέλεσμα, αλλά πολλές φορές αυτό το αποτέλεσμα δεν ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα. Το πρόβλημα είναι ότι αν δεν αλλάξουν σημαντικά οι παράμετροι και οι συνθήκες της μέτρησης, η ψευδής απεικόνιση είναι κάτι το επαναλήψιμο. Μάλιστα ο κίνδυνος συστηματικού σφάλματος είναι τόσο μεγάλος που θα πρέπει κανείς να έχει ήδη γνώση της επιφάνειας ή της δομής που μελετάει με AFM ώστε να το διαπιστώσει άμεσα. Οφείλει δηλαδή να συνδυάζεται με άλλες τεχνικές μικροσκοπίας όπως για παράδειγμα το SEM.

Δε θα επεκταθούμε καθόλου στα προβλήματα που προκύπτουν από το λάθος χειρισμό. Υπάρχουν διάφορες παράμετροι όπως η ταχύτητα σάρωσης, το βήμα του σαρωτή, η αρχική απόσταση προσέγγισης και η συχνότητα ταλάντωσης για το non-contact και αντίστοιχα η προκαθορισμένη δύναμη αναφοράς για το contact mode. Υπάρχει δυνατότητα να αλλάζει κανείς αυτές τις παραμέτρους σε πραγματικό χρόνο κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Συνήθως δοκιμάζονται διάφοροι συνδυασμοί μέχρι να βρεθεί ο καταλληλότερος για το συνδυασμό ακίδας και εξεταζόμενης επιφάνειας. Συχνά χρειάζεται να δοκιμαστούν και διαφορετικής σταθερά ελατηρίου πρόβολοι, ώστε να επιλεγεί ο καταλληλότερος, ανάλογα τον τρόπο λειτουργίας και τις ιδιότητες του δείγματος.

Θα αναφέρουμε τους περιορισμούς που εισάγουν τα εξαρτήματα του οργάνου στην ακρίβεια των μετρήσεων. Η πλειονότητα των artifacts οφείλεται στην ακίδα. Όταν βρεθεί πάνω από ένα αντικείμενο μεγέθους συγκρίσιμου με την ακτίνα καμπυλότητας της τότε στην εικόνα αυτό θα φαίνεται μεγαλύτερο από την πραγματικότητα. Στη δεξιά εικόνα 7.10 φαίνεται πολύ ξεκάθαρα το αντικείμενο με μπλε χρώμα και με κόκκινο η απεικόνιση του μέσω AFM. Σε αυτές τις περιπτώσεις οφείλουμε να κάνουμε μια εκτίμηση για το μέγεθος των εμποδίων που πρόκειται να μελετηθούν. Για παράδειγμα αν γνωρίζουμε ότι στην επιφάνεια υπάρχουν διασκορπισμένα νανοσωματίδια συγκεκριμένου μεγέθους, πρέπει να επιλεγεί αρκετά αιχμηρή ακίδα που να εξαλείφει το παραπάνω πρόβλημα. Παρόλα αυτά η ακρίβεια μέτρησης του ύψους του εμποδίου δεν επηρεάζεται.

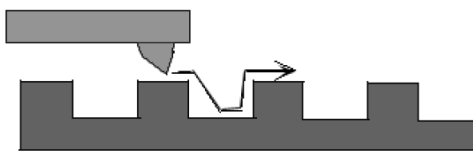


Εικόνα 7.10 - Artifact μεγέθυνσης εμποδίων

Εικόνα 7.11 - Artifact εξομάλυνσης εσοχών και κατοπτρισμός της ακίδας

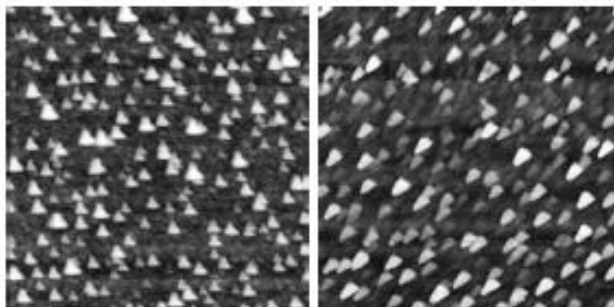
Κάπως ανάλογο είναι και το επόμενο artifact, μόνο που τώρα αφορά την απεικόνιση των εσοχών. Για λόγους αντοχής, η ακίδα του AFM είναι η κορυφή μιας πυραμίδας ή ενός κώνου, των οποίων η βάση είναι ο πρόβολος. Όταν συναντηθεί μια εσοχή αρκετά βαθιά και ταυτόχρονα αρκετά στενή ώστε να χωρέσει όλη η πυραμίδα της ακίδας (Εικόνα 7.11), τότε αυτή εμφανίζεται πιο ρηχή από ότι είναι στην πραγματικότητα. Για την ακρίβεια αυτό που βλέπουμε στην τελική εικόνα είναι ο κατοπτρισμός της ακίδας. Όπως στο παράδειγμα της εικόνας 7.11 όπου ένα βαθύ τετραγωνικό πηγάδι εμφανίζεται σαν μια πιο ρηχή τριγωνική εσοχή.

Όσο μικραίνουν οι διαστάσεις της ακίδας κατά βάση ελαττώνεται και η αντοχή της. Αυτό σε συνδυασμό με λάθη χειρισμού όπως ανώμαλη προσέγγιση της επιφάνειας ή πολύ μεγάλη τραχύτητα, μπορούν να την καταστρέψουν. Συνήθως δεν διαλύεται ολοσχερώς, αλλά φεύγει ένα κομμάτι της από την άκρη της. Επειδή δεν είναι πια αιχμηρή, παύει να “ακολουθεί” τη δομή της επιφάνειας παραμορφώνοντας τα εμπόδια που συναντά (Εικόνα 7.12 α). Το θετικό αυτού του artifact είναι ότι κάνει άμεσα αισθητή την παρουσία του, αφού εμφανίζεται στην εικόνα ένα συγκεκριμένο σχήμα (συνήθως τριγωνικό) και επαναλαμβάνεται σε διαφορετικά ύψη αλλά με πανομοιότυπο προσανατολισμό (Εικόνα 7.12 β). Για την ακρίβεια αυτό το σχήμα είναι ο τρόπος με τον οποίο έχει σπάσει η ακίδα, οποίος αντικατοπτρίζεται στα εμπόδια της επιφάνειας.

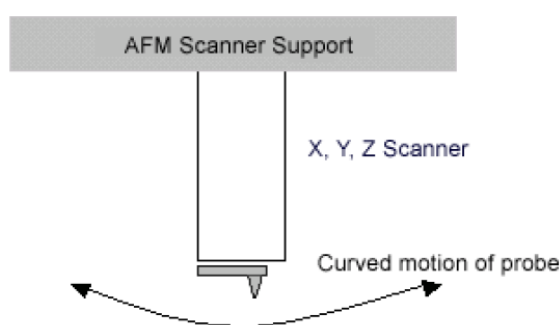


Εικόνα 7.12 α - Σπασμένη ακίδα

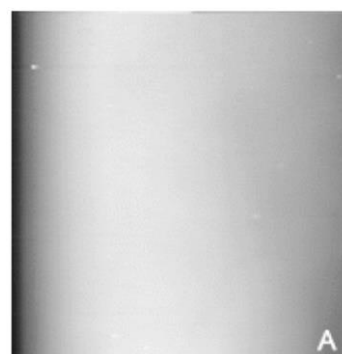
Εικόνα 7.12 β - Εικόνα AFM και ενδείξεις σπασμένης ακίδας →



Υπάρχουν δύο ακόμα βασικά artifacts που οφείλονται στους πιεζοηλεκτρικούς κρυστάλλους το πρώτο προκύπτει από τη μη γραμμικότητα της κίνησης τους. Οι πιεζοηλεκτρικοί κρύσταλλοι αποκρίνονται στην εφαρμοζόμενη τάση αλλάζοντας τις αποστάσεις ανάμεσα στα πλεγματικά τους επίπεδα. Είναι προφανές ότι αυτό το φαινόμενο δεν είναι γραμμικό και αποκλειστικά μονοδιάστατο, με αποτέλεσμα την παραβολική κίνηση της ακίδας πάνω από την επιφάνεια (Εικόνα 7.13 α). Στα όρια της περιοχής σάρωσης η επιφάνεια εμφανίζεται σαν κυρτή καμπύλη (Εικόνα 7.13 β). Το συγκεκριμένο artifact θεωρείται τόσο προφανές, που μια από τις βασικές διαδικασίες που υποστηρίζουν τα λογισμικά επεξεργασίας εικόνων AFM είναι η επιπεδοποίηση (flattening).



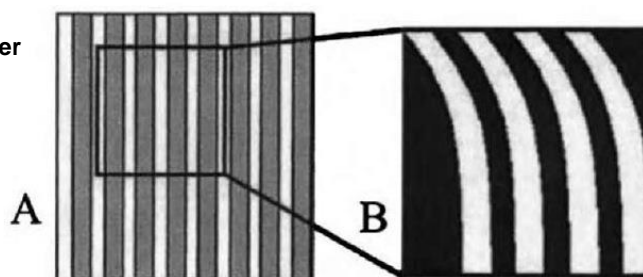
Εικόνα 7.13 α - Μη γραμμική κίνηση πιεζοηλεκτρικών



Εικόνα 7.13 β - Το αποτέλεσμα της στην εικόνα

Το άλλο πρόβλημα που προκαλείται από τους πιεζοηλεκτρικούς κρυστάλλους οφείλεται βασικά στη θερμοκρασία, και ονομάζεται θερμική ολίσθηση (thermal drift). Ο σαρωτής χάνει τη γραμμικότητα του, καθώς το σημείο αναφοράς στον έλεγχο του αλλάζει θέση. Αυτό μπορεί να γίνει κατά τη διάρκεια των μετρήσεων και δημιουργεί θολές εικόνες, με έντονα χαρακτηριστικά παραμόρφωσης, συνήθως προς μια συγκεκριμένη και κοινή κατεύθυνση. Στην εικόνα 7.14 φαίνεται το αποτέλεσμα της ολίσθησης του σαρωτή σε ένα δείγμα βαθμονόμησης που αποτελείται από ισαπέχουσες παράλληλες λωρίδες ίδιου πλάτους. Απεικονίζονται παραμορφωμένες σε καμπύλες.

Εικόνα 7.14 - Αποτέλεσμα του scanner drift σε μια εικόνα AFM

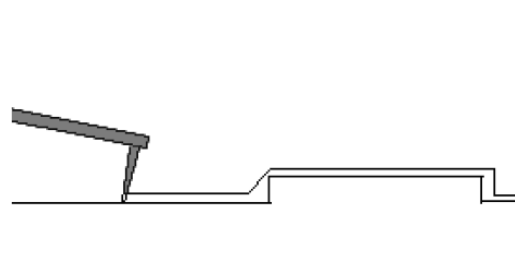


Η ολίσθηση δεν είναι αναγκαστικά καταστροφική για τις μετρήσεις, γιατί συχνά συμβαίνει σε χρονικά διαστήματα μεγαλύτερα της σάρωσης. Συνήθως φαίνεται στην επανάληψη της σάρωσης μιας συγκεκριμένης περιοχής, όπου οι δύο εικόνες μπορεί να είναι ποιοτικά αποδεκτές, αλλά η εξεταζόμενη περιοχή έχει μετακινηθεί. Στις μετρήσεις της παρούσας εργασίας παρατηρήθηκε ολίσθηση της εξεταζόμενης περιοχής της τάξης των 500 nm, ανάμεσα σε δύο πανομοιότυπες σαρώσεις. Μεγαλύτερες ολισθήσεις μπορεί να οφείλονται στις εσωτερικές τάσεις της κόλλας που συγκρατεί το δείγμα πάνω στο μεταλλικό δισκίδιο που τοποθετείται στη βάση. Αυτές οι μετακινήσεις συχνά αφορούν και την κάθετη διάσταση και μπορεί να είναι επικίνδυνες για την ακίδα.

Τέλος θα πρέπει να αναφερθούμε σε δύο ακόμη artifacts, το ένα είναι γνωστό ως overshoot (Εικόνα 7.15 α) και αφορά στην αρχική υπερεκτίμηση του ύψους ενός εμποδίου. Μπορεί να αντιμετωπιστεί μειώνοντας την ταχύτητα σάρωσης ώστε να έχει το σύστημα ελέγχου τον απαιτούμενο χρόνο για να αποκριθεί σωστά. Το άλλο οφείλεται στη γωνία που σχηματίζει ο πρόβολος και η επιφάνεια του δείγματος. Αν αυτή γίνει πολύ μεγάλη, χάνεται η ακρίβεια μέτρησης, καθώς τα εμπόδια παραμορφώνονται κατά την προσέγγιση τους (Εικόνα 7.15 β). Οι κλίσεις συχνά οφείλονται στην κόλλα που προαναφέρθηκε, και αντιμετωπίζονται πριν από τις μετρήσεις, αμέσως μετά την προσέγγιση της επιφάνειας από την ακίδα. Η γωνία αυτή ρυθμίζεται μέσω του συστήματος ελέγχου.



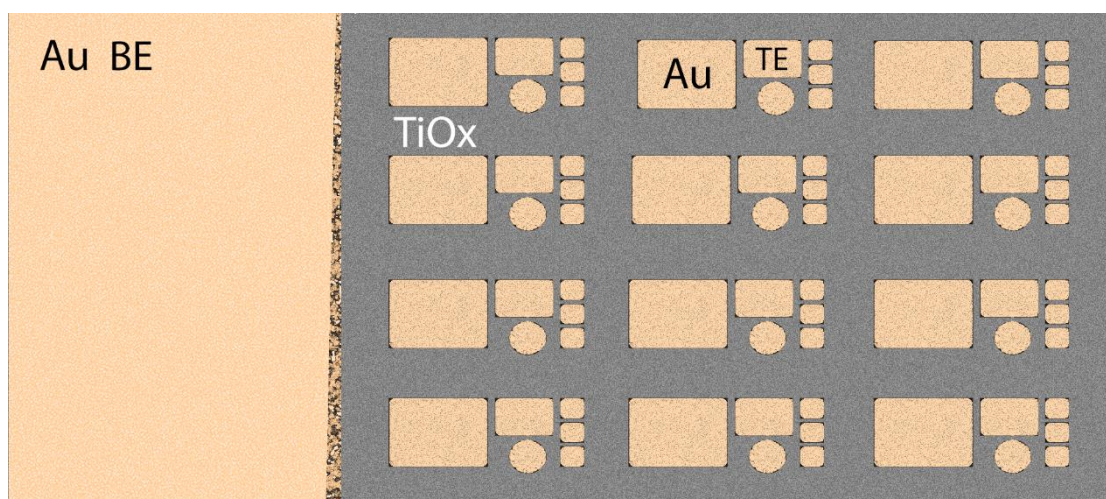
Εικόνα 7.15 α - Overshoot artifact



Εικόνα 7.15 β - Προβλήματα λόγω μεγάλης γωνίας προβόλου-επιφάνειας

7.3 - Μετρήσεις AFM

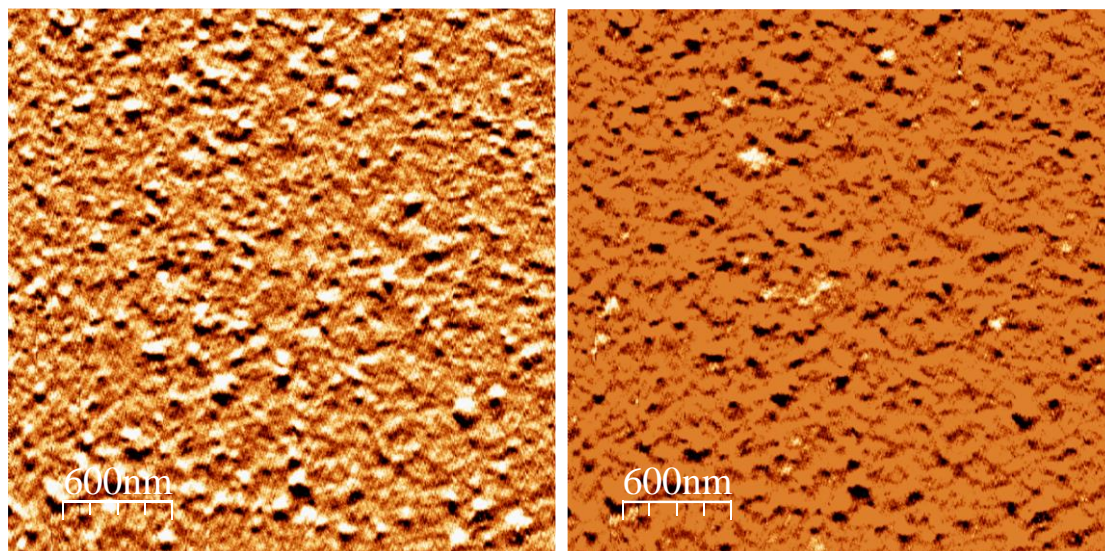
Έχει επισημανθεί η ανάγκη ανάπτυξης υμενίων ομοιόμορφου πάχους σε μια διάταξη MIM που διαρρέεται από ρεύμα. Μια σχετικά μεγάλη εσοχή της τάξης των 10 nm μπορεί να αυξήσει το πεδίο κατά 30%, αφού το συνολικό πάχος των οξειδίων μας είναι 45 nm. Το πιθανότερο αποτέλεσμα μιας τέτοιας κατάστασης είναι η διηλεκτρική καταστροφή του υμενίου. Αν και οι ηλεκτρικές μετρήσεις δεν έχουν δείξει σημάδια καταστροφής, ο επιφανειακός χαρακτηρισμός κρίθηκε απαραίτητος. Οι μετρήσεις AFM έλαβαν χώρα στο ινστιτούτο μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος”, με τη χρήση του μικροσκοπίου CP-II της Veeco. Το δείγμα που εξετάστηκε ήταν το N2, δηλαδή το οξείδιο είχε πάχος 45 nm και είχε εναποτεθεί σε περιβάλλον αναλογίας $Ar:O_2 = 10:2.5$ με το πάχος του επάνω ηλεκτροδίου τιτανίου να είναι αδιάφορο, καθώς η επιφάνεια που χαρακτηρίστηκε είναι το εκτεθημένο οξείδιο του τιτανίου (TiO_x), δηλαδή οι περιοχές ανάμεσα στα επάνω ηλεκτρόδια (Εικόνα 7.16).



Εικόνα 7.16 - Αναπαράσταση της διάταξης. Διακρίνονται τα ηλεκτρόδια Au και το οξείδιο TiO_x .

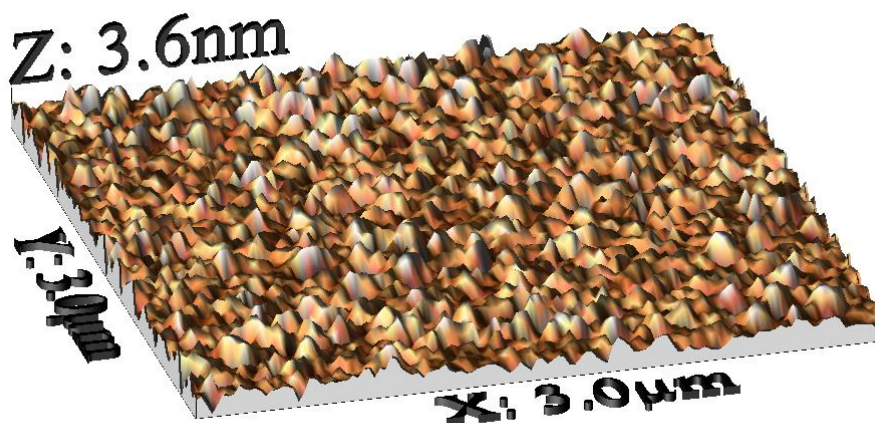
Οι εικόνες αναπαράχθηκαν με τη βοήθεια του λογισμικού WSxM 5.0 Develop 6.5^[6] και παρουσιάζονται παρακάτω. Η περιοχή σάρωσης ορίστηκε στα $3 \times 3 \mu m$ και η χρησιμοποιήθηκε ακίδα πυριτίου, σταθεράς ελατηρίου 25 N/m. Σε αυτές τις μετρήσεις το όργανο λειτουργούσε στο non-contact mode. Έγινε μια σειρά από μετρήσεις σε διάφορες περιοχές πάνω στη διάταξη. Μεταξύ των μετρήσεων μεσολαβούσε χρονικό διάστημα μιας ή περισσότερων ημερών, με τις συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας να μεταβάλλονται. Παρόλα αυτά τα αποτελέσματα των μετρήσεων ήταν ομοιόμορφα, γεγονός που μας επιτρέπει να τα θεωρήσουμε ιδιαίτερα αξιόπιστα και επαναλήψιμα.

Η εικόνα που ακολουθεί είναι η τοπογραφία της επιφάνειας του οξειδίου. Οι φωτεινές περιοχές αντιστοιχούν σε υψώματα και οι σκοτεινές σε εσοχές. Η αριστερά είναι η αρχική εικόνα και η δεξιά είναι επεξεργασμένη ώστε να φαίνονται εντονότερα οι εσοχές.



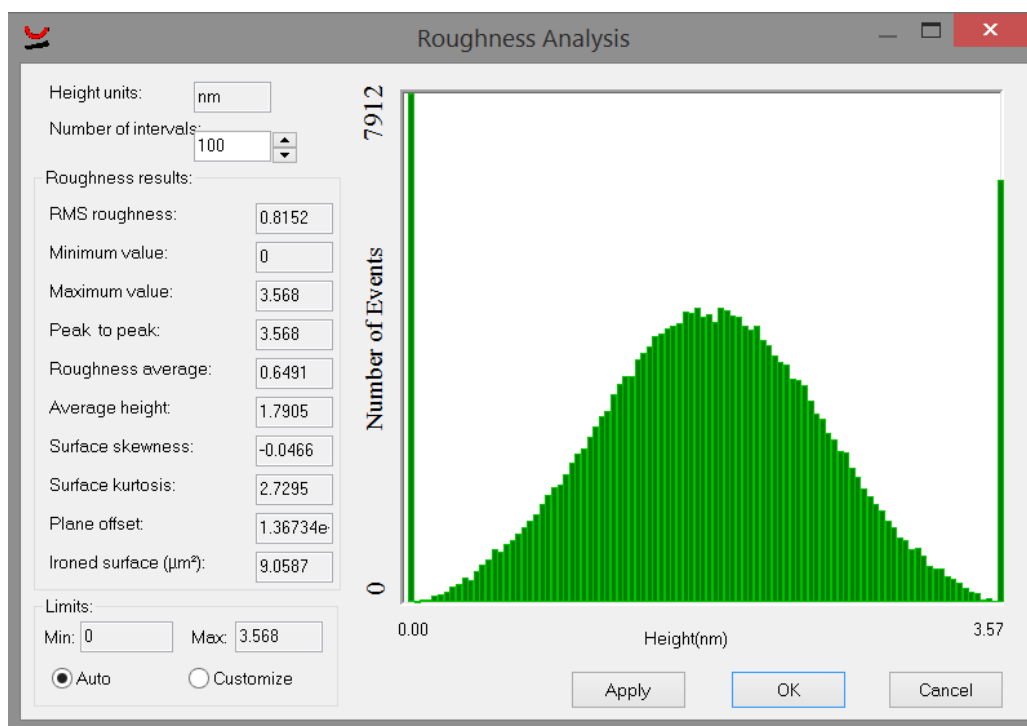
Εικόνα 7.17 - Τοπογραφία AFM της επιφάνειας του οξειδίου. Περιοχή σάρωσης 3x3 μm

Πρόκειται για αναπαραστάσεις στις δύο διαστάσεις, με την πληροφορία της τρίτης διάστασης να δίνεται από τη χρωματική εναλλαγή. Υπάρχει δυνατότητα τρισδιάστατης απεικόνισης (Εικόνα 7.18). Στους άξονες X και Y βλέπουμε τις διαστάσεις της εξεταζόμενης επιφάνειας, ενώ στον άξονα Z σημειώνεται η μέγιστη υψομετρική διαφορά που μετρήθηκε. Η απόσταση από το βαθύτερο στο υψηλότερο σημείο της επιφάνειας είναι ένα χρήσιμο αποτέλεσμα αλλά δεν επαρκεί, καθώς μπορεί να οφείλεται σε μια τοπική ατέλεια και να μη χαρακτηρίζει το υπόλοιπο οξείδιο.



Εικόνα 7.18 - Τρισδιάστατη απεικόνιση της εξεταζόμενης επιφάνειας 3x3 μm

Το λογισμικό υποστηρίζει μια στατιστική μέθοδο για τη μελέτη της τραχύτητας της επιφάνειας, ονομάζεται “Roughness Analysis”. Τα αποτελέσματα μιας μέτρησης τοπογραφίας με AFM, είναι το ύψος κάθε σημείο της επιφάνειας σάρωσης. Κάθε τιμή συνδέεται με τις συντεταγμένες του σημείου και έτσι συντίθεται η εικόνα. Η στατιστική μελέτη της τραχύτητας γίνεται στα δεδομένα του ύψους, ανεξάρτητα από τις συντεταγμένες καθενός. Στα οξείδια μας (Εικόνα 7.19) φαίνεται πως η υφή της επιφάνειας είναι αρκετά ομαλή. Παρατηρείται ξεκάθαρα κανονική κατανομή των μετρήσεων γύρω από το κέντρο. Υπενθυμίζεται πως το ύψος παρατίθεται σε σχέση με το ελάχιστο, δηλαδή το βάθος της μεγαλύτερης εσοχής. Το επίπεδο της επιφάνειας είναι στην κορυφή της γκαουσιανής καμπύλης που περιβάλλει το ιστόγραμμα της εικόνας 7.19. Δεξιά της κορυφής είναι τα υψώματα και αριστερά οι εσοχές.



Εικόνα 7.19 - Roughness analysis για το οξείδιο του δείγματος N2

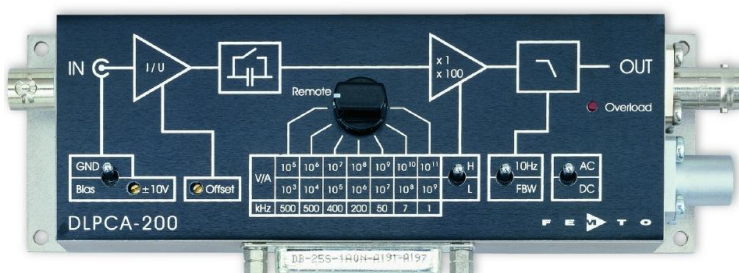
Η ρίζα του μέσου των τετραγώνων (Root Mean Square) των υψομέτρων είναι το αποτέλεσμα που χαρακτηρίζει την τραχύτητα (RMS roughness). Στο οξείδιο του αντιπροσωπευτικού δείγματος N2 υπολογίζεται στα **0.8 nm** (Εικόνα 7.19). Τόσο αυτή η τιμή όσο και η γκαουσιανή κατανομή μας δείχνουν ότι τα οξείδια μας είναι αρκετά ποιοτικά και ομοιόμορφα. Η ιοντοβολή (sputtering) σαν τεχνική, δεν φημίζεται για την ποιότητα των λεπτών υμενίων που παράγει. Το αποτέλεσμα γίνεται εντυπωσιακό αν συνυπολογιστεί ότι η ανάπτυξη έγινε σε θερμοκρασία δωματίου και δεν ακολουθήθηκε από καμία διαδικασία θερμικής ανόπτησης (annealing) όπως συνηθίζεται.

7.4 - Μετρήσεις αγωγιμότητας AFM (C-AFM)

Τον επιφανειακό χαρακτηρισμό των οξειδίων ακολούθησε ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός τους σε τοπική κλίμακα. Το μικροσκόπιο CP-II υποστήριζε λειτουργία αγωγικής μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (Conductive AFM). Στις εικόνες 7.20 α και 7.20 β φαίνονται τα δύο επιπλέον εξαρτήματα της διάταξης ώστε να μπορεί να συλλέγει και να ενισχύει τα ηλεκτρικά σήματα. Το πρώτο είναι ένα ομοαξονικό καλώδιο με τη μία του άκρη συνδεδεμένη στο στήριγμα του τσιπ. Το καλώδιο αυτό συνδεόταν στον ενισχυτή (7.20 β), ο οποίος ήταν μια σχετικά απλή διάταξη τελεστικών ενισχυτών, ο πρώτος εκ των οποίων λειτουργούσε ως μετατροπέας ρεύματος σε τάση. Η τάση μπορούσε να ενισχυθεί σε διάφορες βαθμίδες, ανάλογα με το μέγεθος του ρεύματος που καλούταν να μετρηθεί. Ο ελεγκτής (controller) του οργάνου δεχόταν ως σήμα την τάση εξόδου του ενισχυτή και την μετέτρεπε κατάλληλα σε ρεύμα, αφού δεχόταν ως παράμετρο στο λογισμικό του την επιλεγμένη βαθμίδα ενίσχυσης.



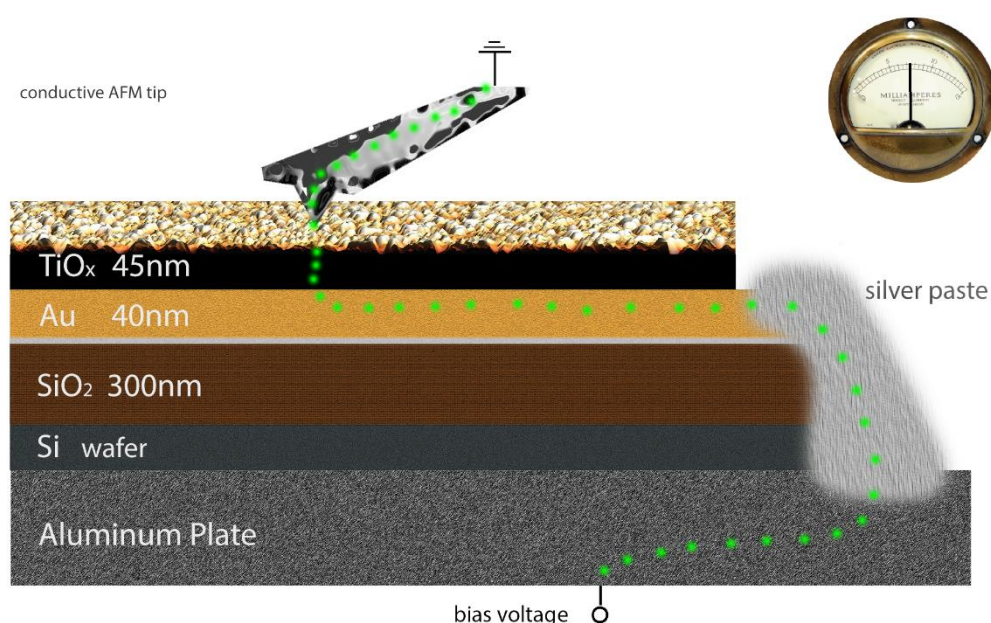
Εικόνα 7.20 α - Ομοαξονικό καλώδιο και chip holder



Εικόνα 7.20 β - Ο τελεστικός ενισχυτής μεταβλητής βαθμίδας

Είναι προφανές ότι το μικροσκόπιο λειτουργούσε σε contact mode, και γινόταν χρήση κατάλληλων ακίδων με επικάλυψη μετάλλου ώστε να καθιστούν αγωγιμες. Ο chip holder ήταν και αυτός μεταλλικός και πάνω του ήταν κολλημένο το ομοαξονικό καλώδιο (7.20 α). Το όργανο ήταν έτσι ρυθμισμένο ώστε η ακίδα να είναι η γείωση, και στη βάση να εφαρμόζεται η τάση. Αυτή η συνδεσμολογία είναι ανάποδη αυτής με την οποία πραγματοποιήθηκαν οι συμβατικές ηλεκτρικές μετρήσεις (Κεφάλαιο 6). Εδώ η τάση εφαρμόζεται στο κάτω ηλεκτρόδιο χρυσού (BE) και η αγωγή ακίδα του AFM που είναι πρακτικά ένα κινούμενο επάνω ηλεκτρόδιο (TE) είναι γειωμένη. Για να μπορούμε να συγκρίνουμε άμεσα τα αποτελέσματα με τις ηλεκτρικές μας μετρήσεις εφαρμόσαμε αντίστροφης πολικότητας τάση στο κάτω ηλεκτρόδιο, κρατώντας το επάνω (το tip) γειωμένο. Ένα ακόμα ζήτημα ήταν η ηλεκτρική επαφή της βάσης και της

διάταξης. Όπως έχει αναφερθεί, η συνολικού πάχους 120 νανόμετρων διάταξη μας έχει αναπτυχθεί σε ένα κομμάτι (chip) πυριτίου, από το οποίο απομονώνεται ηλεκτρικά. Το κάτω ηλεκτρόδιο βρίσκεται στην επάνω πλευρά του (βλ. εικόνες 5.1 & 7.16) ενώ το δισκάκι αλουμινίου εφάπτεται στην κάτω. Η ηλεκτρική τους σύνδεση γίνεται με την έγχυση μιας ειδικής πάστας αργύρου, η οποία στερεοποιείται μετά την έκθεση της στον ατμοσφαιρικό αέρα. Εκτός από την ηλεκτρική επαφή, αυτή η πάστα αντικαθιστά και την κόλλα που χρησιμοποιείται στις συμβατικές μετρήσεις AFM. Το αλουμινένιο δισκάκι τοποθετείται στη βάση και ολοκληρώνεται το κύκλωμα των μετρήσεων. Τα παραπάνω μπορούν να παρουσιαστούν σχηματικά στην εικόνα 7.21 που ακολουθεί.



Εικόνα 7.21 - Αναπαράσταση της διάταξης των ηλεκτρικών μετρήσεων στο Conductive AFM

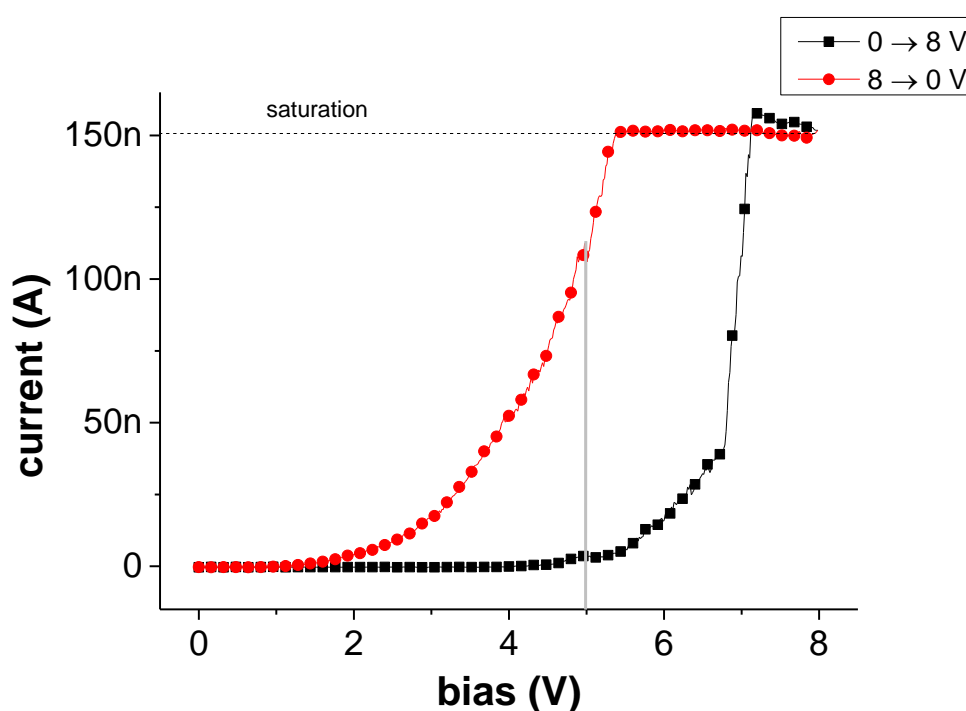
Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές ακίδες. Τα βασικά στοιχεία καθεμίας παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας III:

Εμπορικό όνομα tip	Κατ/στής	Υλικό κατασκευής	Υλικό αγωγίμης επικάλυψης	Σταθερά ελατηρίου προβόλου	Ακτίνα καμπυλότητας
SCM-PIT	Veeco	n-type Si	Pt / Ir	3 N/m	35 nm
DGP 20	ND-MDT	n-type Si	DLC	50 N/m	100 nm
CSG 10	ND-MDT	n-type Si	Au	0.1 N/m	max 10 nm

7.4.1 - Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος τάσης

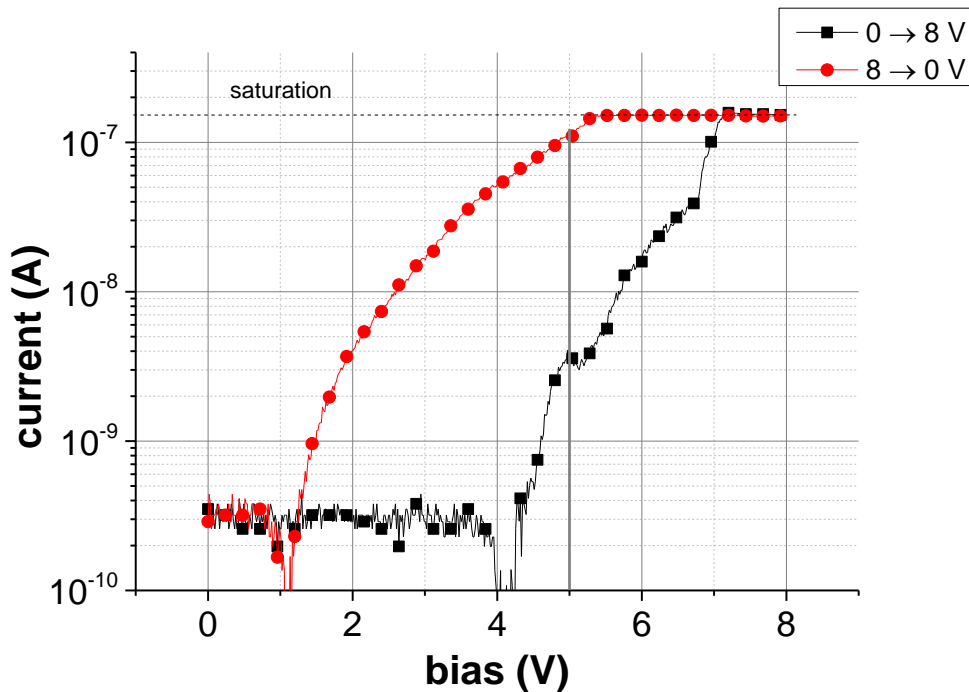
Μια πολύ χρήσιμη λειτουργία του CP-II είναι η διεξαγωγή σημειακών ηλεκτρικών μετρήσεων. Μετά την προσέγγιση της επιφάνειας και την επιλογή της περιοχής σάρωσης, μπορούσε κανείς μέσω του λογισμικού του ελεγκτή να τοποθετήσει την ακίδα σε ένα επιθυμητό σημείο. Ο σαρωτής παρέμενε ακίνητος, ενώ γίνονταν μετρήσεις του ρεύματος ως προς την εφαρμοζόμενη τάση. Ακολουθεί μια τέτοια χαρακτηριστική I-V με τη χρήση της ακίδας SCM-PIT.



Πριν προχωρήσουμε στις παρατηρήσεις πρέπει να επισημάνουμε ότι οι τάσεις είναι στην πραγματικότητα αρνητικές, αλλά έχει αντιστραφεί το πρόσημο τους ώστε να μπορεί να γίνει άμεση σύγκριση με τις χαρακτηριστικές του 6^{ου} κεφαλαίου. Πράγματι αυτό είναι επιτρεπτό αφού αν το επάνω ηλεκτρόδιο είναι γειωμένο και το κάτω έχει τάση -8 V το πεδίο στο οξείδιο είναι το ίδιο με αυτό που θα δημιουργούσε μια τάση +8 V στο TE με το BE γειωμένο.

Αρχικά παρατηρούμε τη γνωστή υστέρηση του φαινομένου μεταβαλλόμενης αντίστασης. Το οξείδιο “λειτούργησε” παρόλο που επάνω ηλεκτρόδιο είναι η επιφάνεια επαφής της ακίδας, που για την SCM-PIT εκτιμάται της τάξης των εκατοντάδων τετραγωνικών νανόμετρων. Υπενθυμίζεται ότι το μικρότερο TE που έχει χρησιμοποιηθεί ως τώρα στην εργασία είναι το τετράγωνο διαστάσεων 100x100 μm².

Συνεχίζουμε παραθέτοντας το ίδιο διάγραμμα σε ημιλογαριθμικό σύστημα αξόνων.

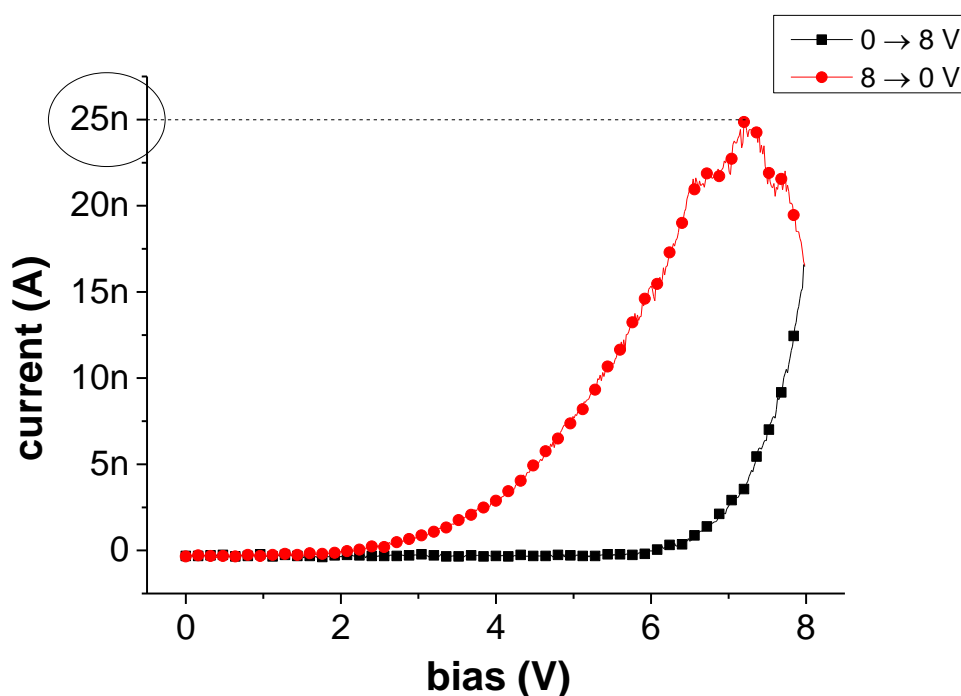


Το παράθυρο μνήμης μετά βίας ξεπερνά τις δύο τάξεις μεγέθους. Υπενθυμίζεται ότι το παράθυρο μνήμης για οξειδιο του δείγματος N2 είχε μετρηθεί στον πρώτο κύκλο λειτουργίας πάνω από 10 φορές μεγαλύτερο, και μάλιστα σε τάση ανάγνωσης +1 V, εν αντιθέσει με την τάση που κάνουμε READ στο AFM, η οποία βλέπουμε ότι αναγκάζεται να ξεπεράσει τα +4 V. Σε αυτό το σημείο πρέπει να γίνει μια διευκρίνιση. Έχουμε συνηθίσει τις ευθείες γραμμές στις κορυφές των χαρακτηριστικών ως ενδείξεις του επιβαλλόμενου Compliance Current. Εδώ δεν έχουμε τη δυνατότητα επιβολής CC. Αυτό που βλέπουμε είναι το φαινόμενο του ψαλιδισμού του τελεστικού ενισχυτή, που όπως ειπώθηκε λειτουργεί ως μετατροπέας ρεύματος σε τάση. Δηλαδή περνάει μεγαλύτερο ρεύμα από 150 nA, αλλά ο ενισχυτής δεν μπορεί να το μετρήσει. Φτάνοντας σε κορεσμό, δεν μπορεί να δώσει μεγαλύτερη τάση ως πληροφορία για το ρεύμα που πέρασε τη διάταξη. Αυτό μπορεί να διορθωθεί ρίχνοντας μια βαθμίδα την ενίσχυση, δηλαδή κάνοντας το μέγιστο ρεύμα που μπορεί να μετρηθεί 1.5μΑ. Το πρόβλημα που προκύπτει τότε είναι η απώλεια ακρίβειας στις μετρήσεις του ρεύματος των χαμηλών τάσεων που εν γένει μας είναι πιο χρήσιμα.

Η δεύτερη παρατήρηση αφορά στην ανάγκη εφαρμογής υψηλότερων τάσεων. Οι τάσεις στη νανοκλίμακα είναι πολύ μεγαλύτερες από τις συνηθισμένες για τις διατάξεις μας. Πιθανός υπαίτιος για αυτό είναι η πολύ μεγάλη αντίσταση επαφής

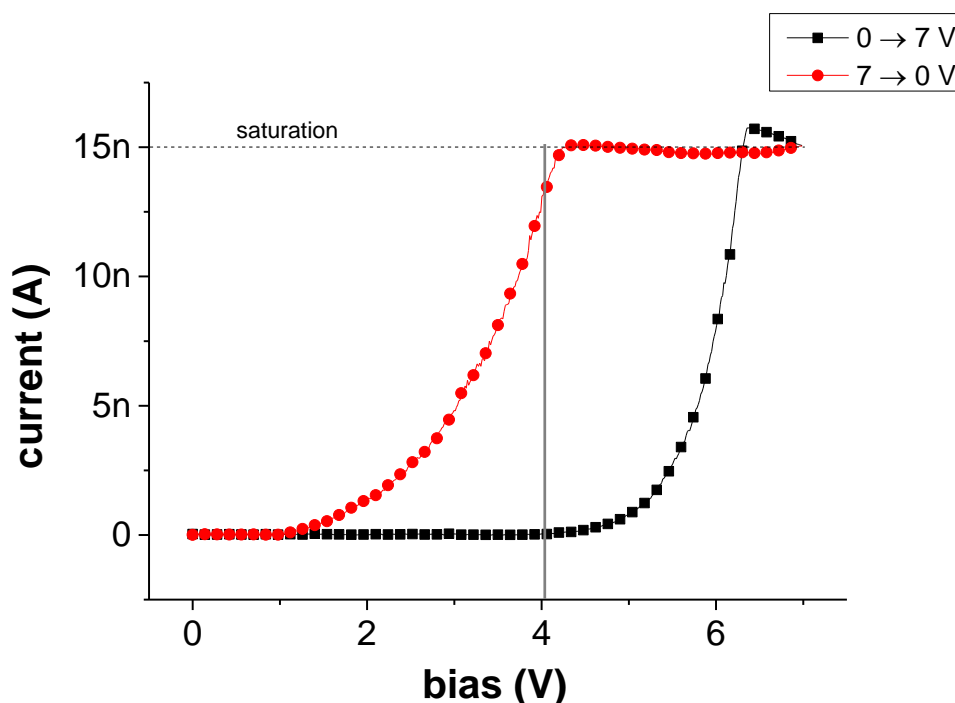
(contact resistance) που εμφανίζεται ανάμεσα στην ακίδα του AFM και στο οξειδίο. Αυτή η αντίσταση είναι σε σειρά με τη διάταξη και προκαλεί σημαντική πτώση τάσης στο κύκλωμα. Έγινε προσπάθεια μέτρησης της συνολικής αντίστασης του κυκλώματος εξαιρουμένου του οξειδίου. Έγινε επαφή της ακίδας στο κάτω ηλεκτρόδιο στο οποίο εφαρμόζοταν η τάση. Αν και δε θεωρείται βραχυκύκλωμα, αφού η τάση επαφής προβλέπεται μεγάλη, δεν καταφέραμε να πάρουμε αξιόπιστη χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος τάσης που να μας επιτρέπει να υπολογίσουμε την αντίσταση. Παρά τη μικρή τάση που εφαρμόστηκε, η ακίδα πρέπει να καταστράφηκε, οπότε δε συνεχίστηκε η προσπάθεια.

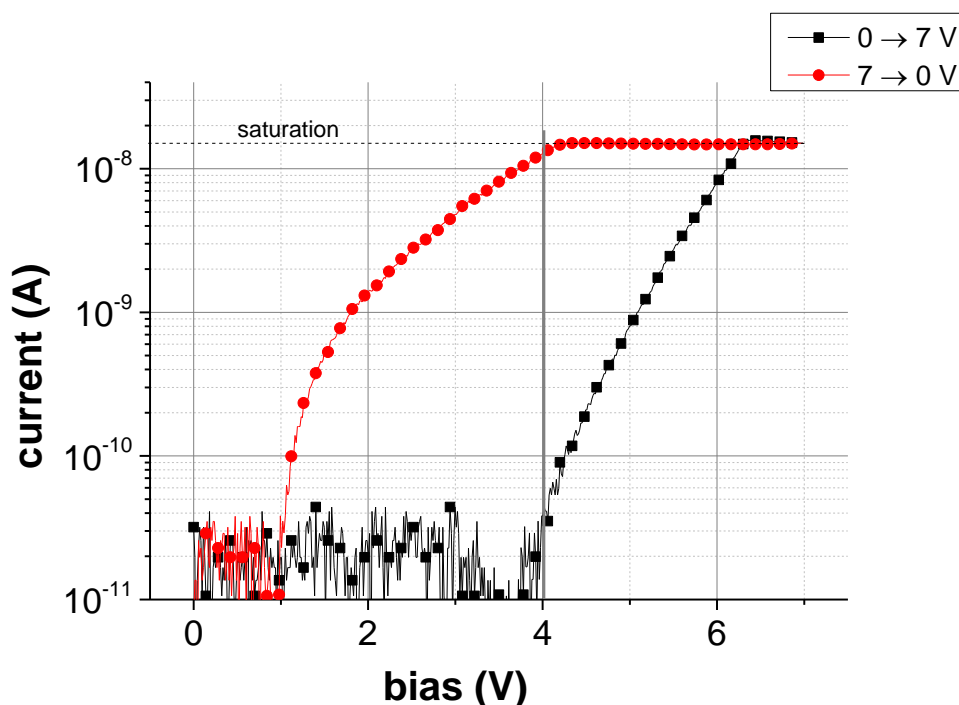
Τα αποτελέσματα του “συμβατικού” ηλεκτρικού χαρακτηρισμού είχαν αξιοσημείωτη ομοιομορφία. Σε οποιοδήποτε από τα εκατοντάδες επάνω ηλεκτρόδια και αν μετρούσαμε, οι διαφορές στη συμπεριφορά ήταν αμελητέες. Κάτι τέτοιο δεν ίσχυε καθόλου στις ηλεκτρικές μετρήσεις μέσω του C-AFM. Υπήρχε μεγάλη διακύμανση του ρεύματος στις διάφορες περιοχές του οξειδίου που μετρήθηκαν. Για παράδειγμα η επόμενη μέτρηση είναι ακριβής αντιγραφή της προηγούμενης. Πρόκειται για την ίδια ακίδα, τις ίδιες τάσεις, την ίδια επιφάνεια και την ίδια δύναμη με την οποία η ακίδα πίεζε το δείγμα (παράμετρος contact AFM). Τα αποτελέσματα όμως είναι πολύ διαφορετικά, καθώς οι τιμές των ρευμάτων είναι κατά πολύ μικρότερες. Παρατηρούμε το μέγιστο ρεύμα μόλις στα 25 nA σε αντίθεση με το προηγούμενο που ήταν σίγουρα μεγαλύτερο των 150 nA, καθώς και το ρεύμα στην τάση +5 V μετά τη διαδικασία SET που είναι μια τάξη και πλέον μεγέθους χαμηλότερο.



Υπάρχουν δύο πιθανές εξηγήσεις. Η μια έχει να κάνει με τις συνθήκες επαφής και η άλλη με τη φθορά της ακίδας. Λόγω του πολύ μικρού μεγέθους της ακίδας, είναι πολύ πιθανή η έντονη εξάρτηση της αντίστασης επαφής από το τοπικό ανάγλυφο της επιφάνειας που έτυχε να προσεγγίσει. Θα δούμε παρακάτω κάποιες εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης με χρησιμοποιημένο tip. Η φθορά κυρίως εμφανίζεται ως απογύμνωση της αγωγίσιμης επικάλυψης της ακίδας, εκθέτοντας το ημιαγώγιμο ντοπαρισμένο πυρίτιο σε άμεση επαφή με την επιφάνεια. Είναι προφανές πως αυτό αυξάνει δραματικά την αντίσταση επαφής.

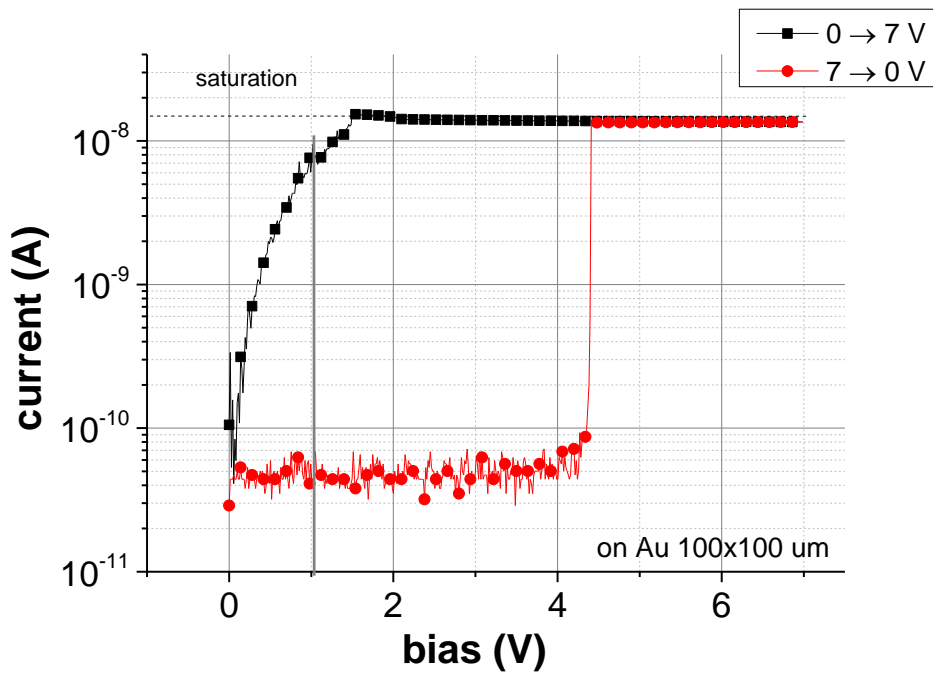
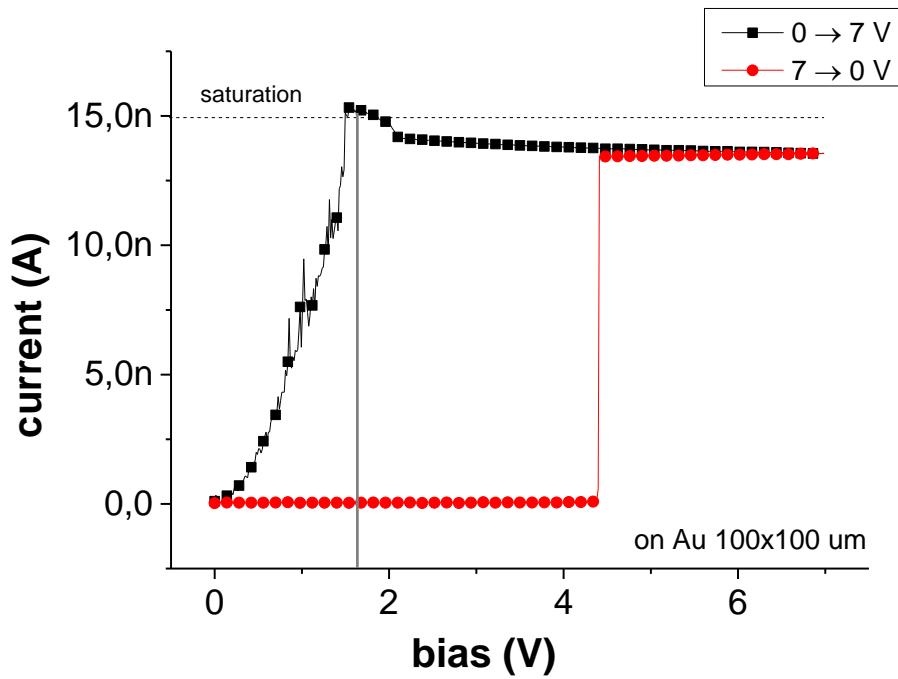
Είχαμε στη διάθεση μας μια πολύ λεπτή ακίδα, ακτίνας καμπυλότητας <10 nm με επικάλυψη χρυσού (CSG-10). Βάσει των προηγούμενων και λόγω του μικρού της μεγέθους, αναμένονταν μικρότερες τιμές ρεύματος για τις ίδιες εφαρμοζόμενες τάσεις, γι' αυτό ο ενισχυτής ρυθμίστηκε μια βαθμίδα χαμηλότερα, δηλαδή μπορούσε να μετρήσει ρεύματα μέχρι 15 nA . Παρατίθεται η χαρακτηριστική I-V σε δεκαδική και λογαριθμική κλίμακα. Η τάση σταμάτησε στα +7 V για να προστατευτεί η ακίδα από υψηλές πυκνότητες ρεύματος.





Η εικόνα είναι σχεδόν ταυτόσημη με αυτήν της ακίδας SCM-PIT. Η πρόβλεψη για μικρότερα ρεύματα ήταν επιτυχής, καθώς τουλάχιστον μέχρι την ολοκλήρωση της λειτουργίας SET, ο ενισχυτής παρέμεινε ακόρεστος. Αν και τα ρεύματα είναι μικρότερα, το παράθυρο μνήμης για τάση ανάγνωσης +4 V ξεπερνάει το 10^2 .

Θεωρήθηκε ότι ένας τρόπος να βεβαιωθεί κανείς για το ρόλο της αντίστασης επαφής είναι να προσεγγίσει την επιφάνεια του επάνω ηλεκτροδίου με την ακίδα του AFM. Όπως θα δούμε αυτή ήταν μια λανθασμένη επιλογή. Για λόγους σύγκρισης, έγινε ακριβής επανάληψη της αμέσως προηγούμενης μέτρησης. Ακολουθεί η χαρακτηριστική καμπύλη σε δεκαδικό και λογαριθμικό άξονα ρευμάτων. Εδώ θέλει λίγη προσοχή να καταλάβουμε ότι αυτό που φαίνεται δεν είναι βρόχος υστέρησης. Η καμπύλη μαύρου χρώματος είναι η διαδικασία SET. Πριν η τάση περάσει τα +2 V, το ρεύμα αυξήθηκε τόσο απότομα που ξεπέρασε κατευθείαν τα όρια του ανιχνευτή. Από ότι φαίνεται ξεπέρασε και τα όρια της ακίδας, αφού το ρεύμα μηδενίζεται στον κλάδο της κατάστασης χαμηλής αντίστασης (κόκκινο χρώμα). Αυτή είναι η ένδειξη ότι η ακίδα και το δείγμα δε βρίσκονται πια σε επαφή, που σημαίνει πρακτικά ότι η ακίδα καταστράφηκε από την υπερβολική πυκνότητα ρεύματος. Αυτό μπορούσε να είχε προβλεφθεί, αφού το ρεύμα που περνάει από το ηλεκτρόδιο είναι τουλάχιστον έξι τάξεις μεγέθους υψηλότερο αυτού που μετρήθηκε με την ακίδα ως πάνω ηλεκτρόδιο.

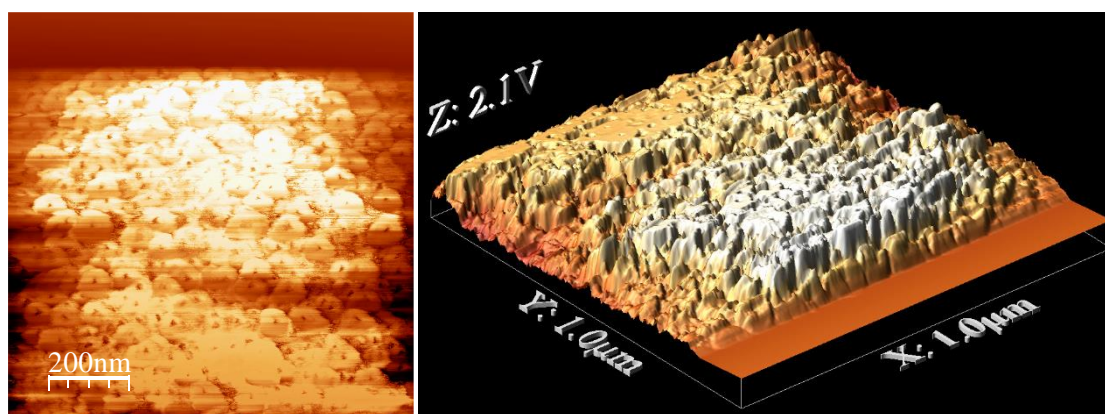


Επειδή οι ακίδες έχουν υψηλό κόστος και είναι περιορισμένης διαθεσιμότητας, δεν έγιναν απόπειρες επανάληψης έστω και σε μικρότερες τάσεις.

7.4.2 - Εικόνες Conductive AFM

Οι καμπύλες ρεύματος–τάσης μας αφήνουν να ισχυριστούμε πως οι ηλεκτρικές ιδιότητες του οξειδίου μπορούν να μεταβληθούν σε πολύ τοπικό επίπεδο. Το επόμενο βήμα στη μελέτη ήταν η εφαρμογή τάσης σε μια περιοχή του δείγματος. Έως τώρα η ακίδα προσέγγιζε ένα σημείο και έμενε ακίνητη κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Το όργανο υποστηρίζει και την εξής λειτουργία. Μπορεί ταυτόχρονα με τη μελέτη τοπογραφίας, να εφαρμόζει συνεχώς μια συγκεκριμένη τάση, και μετρώντας το ρεύμα να κατασκευάζει έναν “χάρτη” αγωγιμότητας, δηλαδή μια εικόνα ακριβώς ίδιων διαστάσεων με την εικόνα AFM που να δείχνει από ποια ακριβώς σημεία της τετράγωνης περιοχής σάρωσης πέρασε ρεύμα, και πόσο ήταν αυτό. Αυτή η τεχνική λέγεται αγωγιμο AFM (βλ. 7.2.2.δ). Έγιναν κάποιες δοκιμαστικές σαρώσεις, όπου χρησιμοποιήθηκε η ακίδα με την επικάλυψη diamond-like carbon. Αν και είχε τη μεγαλύτερη ακτίνα καμπυλότητας (100 nm) δηλαδή τη μικρότερη ακρίβεια, το υλικό επικάλυψης της προσέδιδε μεγάλη αντοχή. Το πρόβλημα της φθοράς στις εικόνες C-AFM είναι τόσο έντονο που συχνά δεν προλαβαίνει να ολοκληρωθεί μια μέτρηση (βλ. 7.4.2.α).

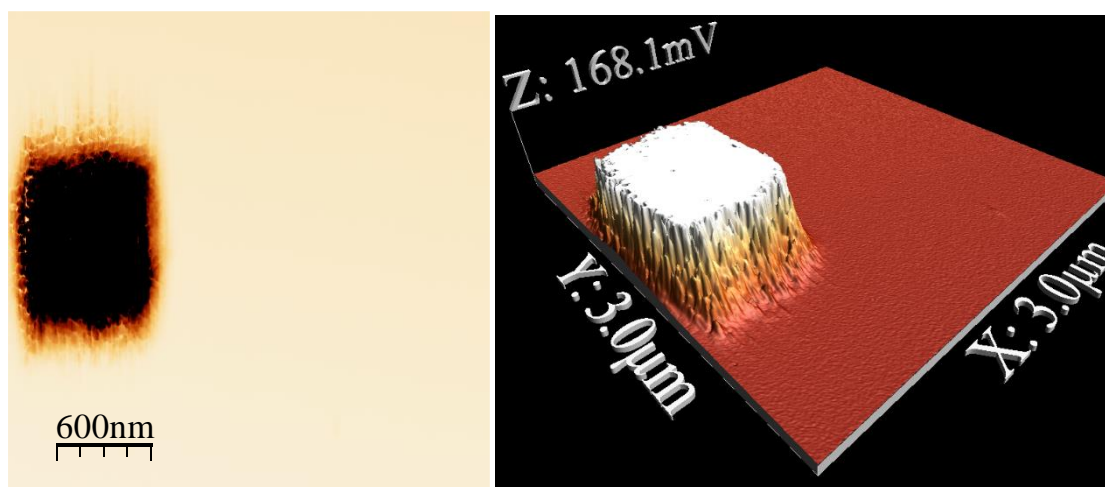
Το πρώτο ικανοποιητικό αποτέλεσμα ήταν η “εγγραφή” μιας περιοχής 1x1 μm με τάση +7 V (Εικόνα 7.22) και με τη χρήση της ακίδας SCM-PIT (R = 35 nm). Οι φωτεινές περιοχές υποδεικνύουν τη ροή ρεύματος. Η ίδια εικόνα παρουσιάζεται και σε τρισδιάστατη απεικόνιση. Εκτός από το χρωματικό κώδικα, στον κάθετο άξονα βλέπουμε τη μέγιστη διαφορά τάσης που μετρήθηκε. Υπενθυμίζεται ότι ο ενισχυτής είναι ένας μετατροπέας ρεύματος σε τάση, που σημαίνει ότι τα αποτελέσματα μετρήθηκαν ως διακυμάνσεις της τάσης. Η τιμή του ρεύματος μπορεί να υπολογιστεί με μια απλή διαίρεση της τάσης με τη βαθμίδα ενίσχυσης, που εδώ είναι 10^7 . Δηλαδή το μέγιστο ρεύμα που μετρήθηκε (υποθέτουμε ελάχιστο το μηδέν) ήταν $2.1 \cdot 10^{-7}$ A δηλαδή 210 nA.



Εικόνα 7.22 - Conductive AFM σε 2 και 3 διαστάσεις. +7 V WRITE σε περιοχή σάρωσης 1x1 μm.

Παρατηρείται σχετικά ομοιόμορφη ροή, με σημαντική πτώση στα όρια της περιοχής σάρωσης. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο ότι καθώς η ακίδα σαρώνει την επιφάνεια, και λόγω των διαστάσεων της σε σχέση με το βήμα της κίνησης της, μετράει ρεύμα και από περιοχές που μόλις έχει μεταβάλλει σε αγώγιμες στο προηγούμενο βήμα. Κάτι τέτοιο δεν μπορεί να συμβεί στα άκρα, και μάλλον γι' αυτό η τιμή του ρεύματος μειώνεται εκεί. Μια ακόμα παρατήρηση είναι η λωρίδα αμελητέου ρεύματος στην πάνω μεριά της 2D και στην κάτω δεξιά μεριά της 3D εικόνας αντίστοιχα. Αυτή υπάρχει γιατί η τάση αυξανόταν σταδιακά από το μηδέν κατά τη διάρκεια της σάρωσης και μέχρι να παρατηρηθεί αγωγιμότητα. Απότομη εφαρμογή τάσης μπορεί να επιφέρει καταστροφικό για την ακίδα ρεύμα.

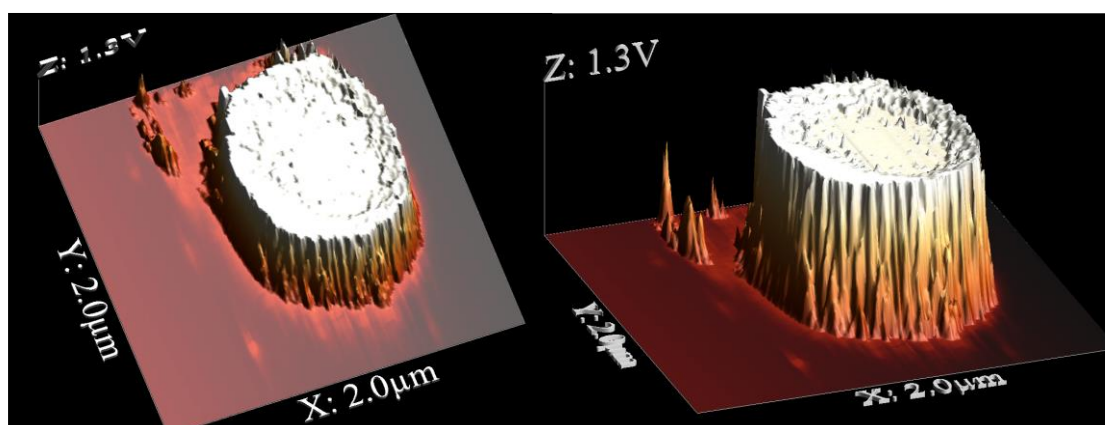
Πρακτικά όμως, η πληροφορία της εικόνας 7.22 δεν μας είναι και τόσο χρήσιμη. Για να γίνει κατανοητό το αποτέλεσμα αυτής μεγάλωσε η περιοχή σάρωσης σε $3 \times 3 \mu\text{m}$, και η τάση μειώθηκε στα $+4 \text{ V}$. Αυτό που έγινε ήταν η λειτουργία READ. Από την εμπειρία μας στις ηλεκτρικές μετρήσεις, μας είναι ξεκάθαρο πλέον ότι οι περιοχές του οξειδίου που έχουν υποβληθεί σε διαδικασία SET, δηλαδή έχει εφαρμοστεί επάνω τους μια υψηλή τάση επαρκής για τη μετάβαση από την HRS στην LRS, άγουν για πολύ μικρότερες τιμές τάσης από τις υπόλοιπες. Αυτό ακριβώς εκμεταλλεύεται η λειτουργία READ, η οποία οδήγησε στο πρώτο σημαντικό αποτέλεσμα της μελέτης με C-AFM. Βλέπουμε πως ξεχωρίζει η περιοχή που μετατρέψαμε σε αγώγιμη με την προηγούμενη διαδικασία εγγραφής. Η τάση των $+4 \text{ V}$ δεν επαρκεί για μετρήσιμο ρεύμα στην περιοχή σάρωσης, παρά μόνο εκεί που έχει ήδη αλλάξει η αγωγιμότητα του οξειδίου. Κάνοντας ξανά την απλή διαίρεση με 10^7 βλέπουμε πως ρεύμα στην αγώγιμη περιοχή ήταν 17 nA . Αυτό έρχεται σε συμφωνία με τις καμπύλες I-V (βλ. 7.4.1) όπου με τάση ανάγνωσης $+4 \text{ V}$ μετριέται ρεύμα 100 pA στην HRS και 15 nA στην LRS.



Εικόνα 7.23 - C-AFM με τάση $+4 \text{ V}$ READ σε περιοχή $3 \times 3 \mu\text{m}$. Διακρίνεται η περιοχή LRS.

Η τοπογραφική ακρίβεια της μέτρησης είναι αρκετά υψηλή. Παρατηρούμε πως το σχήμα της εγγεγραμμένης περιοχής αποδίδεται ακριβώς στην εικόνα ανάγνωσης. Είναι ορθογώνιο παραλληλόγραμμο επειδή η περιοχή εγγραφής ήταν $1 \times 0.8 \mu\text{m}$ (Εικόνα 7.22), αφού στη λωρίδα πλάτους 200 nm η τάση δεν επαρκούσε για μετάβαση.

Δοκιμάστηκε επανάληψη της προηγούμενης μέτρησης, με ελαφρώς διαφορετικές παραμέτρους και την ακίδα DCP-20 ($R = 100 \text{ nm}$). Η τάση εγγραφής ήταν $+7.5 \text{ V}$ και δοκιμάστηκε ανάγνωση με σχετικά υψηλή τάση $+5 \text{ V}$. Ο στόχος ήταν να μετρηθούν μεγάλες τιμές ρεύματος από την αγώγιμη περιοχή για να δημιουργηθεί μια εικόνα με μεγάλη αντίθεση. Πράγματι το ρεύμα έφτασε στα 130 nA με την εγγεγραμμένη περιοχή να διακρίνεται ξεκάθαρα. Παρατηρούμε ότι το σχήμα της είναι ελαφρώς οβάλ, πράγμα που οφείλεται στην κακή χωρική διακριτική ικανότητα της ακίδας. Λόγω των αυξημένων διαστάσεων της βρισκόταν σε επαφή ταυτόχρονα σε οξειδίο LRS και HRS, με αποτέλεσμα την παραμόρφωση της εικόνας στα σύνορα των δύο περιοχών. Μια ακόμα παρατήρηση είναι η μέτρηση κάποιων ρευμάτων που δεν προβλέπονταν στο επάνω αριστερά μέρος της εικόνας 7.24. Αυτά οφείλονται στη μεγάλη τάση ανάγνωσης, η οποία τοπικά επαρκούσε για τη μετάβαση του οξειδίου. Είναι το πρώτο σημάδι μη-αναμενόμενης συμπεριφοράς, και το πιο πιθανόν είναι να οφείλεται σε τοπική μείωση της αντίστασης επαφής. Αν σκεφτεί κανείς την άκρη της ακίδας σα μια σφαίρα, τότε μπορεί σε κάποια σημεία η επιφάνεια να είναι έτσι ώστε να έρχεται σε επαφή (επαρκή για τη ροή ρεύματος) με περισσότερο υλικό, μειώνοντας την πτώση τάσης λόγω επαφής (contact resistance) και αυξάνοντας αυτήν που τελικά εφαρμόζεται στο οξειδίο.

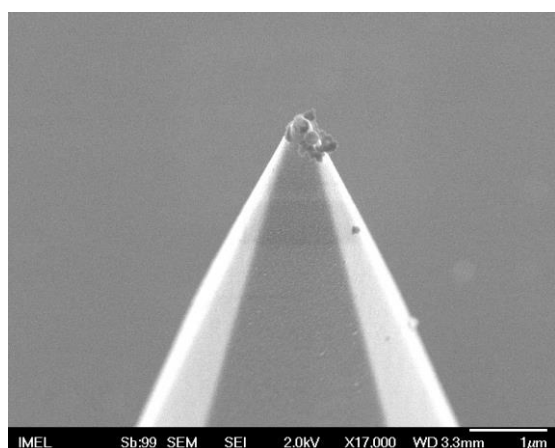


Εικόνα 7.24 - READ με $+5 \text{ V}$ σε περιοχή $2 \times 2 \mu\text{m}$. Είχε προηγηθεί $+7.5 \text{ V}$ WRITE σε $0.8 \times 0.8 \mu\text{m}$.

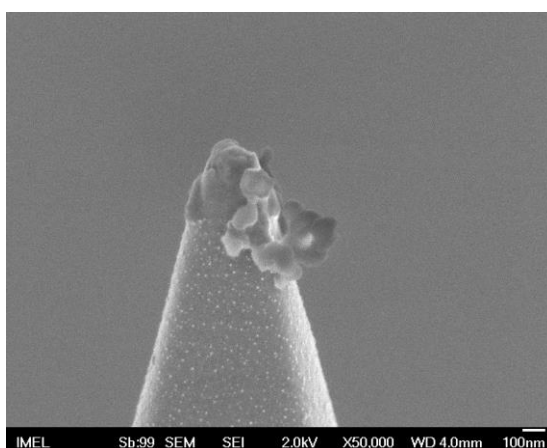
7.4.2.α - Φθορά σε ακίδα C-AFM

Αυτή η μικρή σε έκταση παράγραφος παραθέτει κάποιες ενδείξεις για τη φθορά των αγώγιμων ακίδων κατά τις μετρήσεις C-AFM. Έχει ήδη αναφερθεί ότι αυτό που συμβαίνει κατά βάση, είναι η απογύμνωση της αγώγιμης επικάλυψης του tip με αποτέλεσμα τη δραματική αύξηση της αντίστασης επαφής. Τις περισσότερες φορές η φθορά είναι τόσο εκτεταμένη που καθιστά τη μέτρηση αδύνατη.

Μια από τις ακίδες που χρησιμοποιήθηκαν στις δοκιμαστικές μετρήσεις εξετάστηκε με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) του τμήματος μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος». Δοκιμάστηκαν διάφοροι συνδυασμοί μεγέθυνσης και γωνίας λήψης.

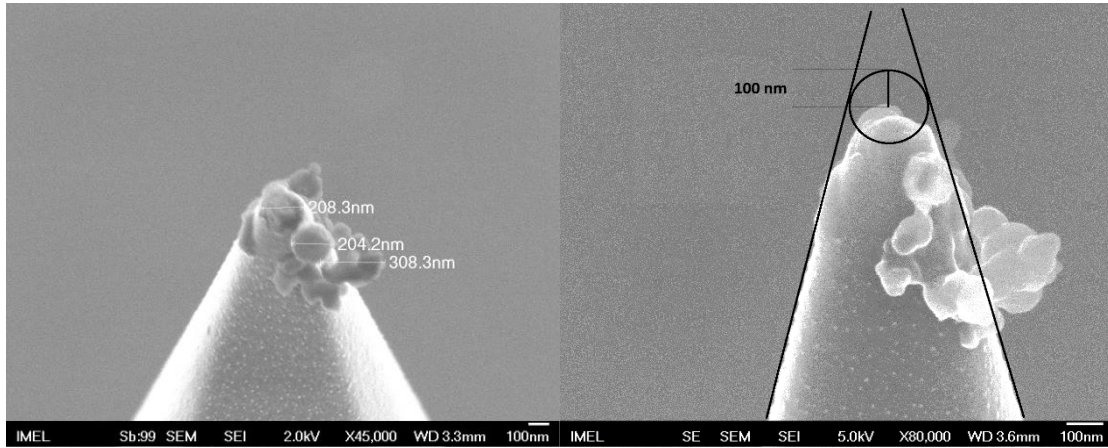


Εικόνα 7.25 α



Εικόνα 7.25 β

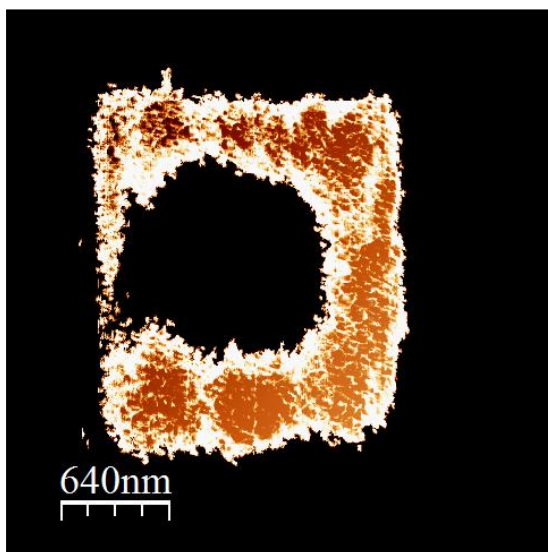
Η ακίδα είναι τοποθετημένη ανάποδα από ότι κατά τη χρήση της και βλέπουμε μόνο ένα τμήμα της άκρης της (Εικόνα 7.25 α). Ήδη διακρίνονται κάποιες επικαθήσεις γύρω από την κορυφή. Μεγεθύνοντας βλέπουμε ξεκάθαρα την απογύμνωση της αγώγιμης επικάλυψης και τις παρακείμενες επικαθήσεις που πιθανότατα να είναι κόκκοι οξειδίου του τιτανίου οι οποίοι προσκολλήθηκαν σε αυτήν κατά τη σάρωση. Αλλάζοντας τη γωνία της ακίδας ως προς τη δέσμη των ηλεκτρονίων οι κόκκοι γίνονται πιο ευδιάκριτοι και μπορεί να εκτιμηθεί το μέγεθος τους (Εικόνα 7.25 γ). Η φθορά όμως δεν περιορίζεται στο DLC στρώμα, αλλά και στο κυρίως υλικό του tip. Αυτό είναι αναπόφευκτο σε μετρήσεις contact AFM και ειδικά σε περιπτώσεις μελέτης σκληρών ή τραχειών επιφανειών. Στην τελευταία εικόνα (7.25 δ) γίνεται μια εκτίμηση για το αρχικό σχήμα της ακίδας, όπου φαίνεται πως έχει χαθεί σημαντική ποσότητα υλικού. Είναι προφανές ότι με μια τέτοια ακίδα δεν μπορεί κανείς να πάρει ούτε ηλεκτρικές μετρήσεις, ούτε απαλλαγμένες από artifacts εικόνες τοπογραφίας.



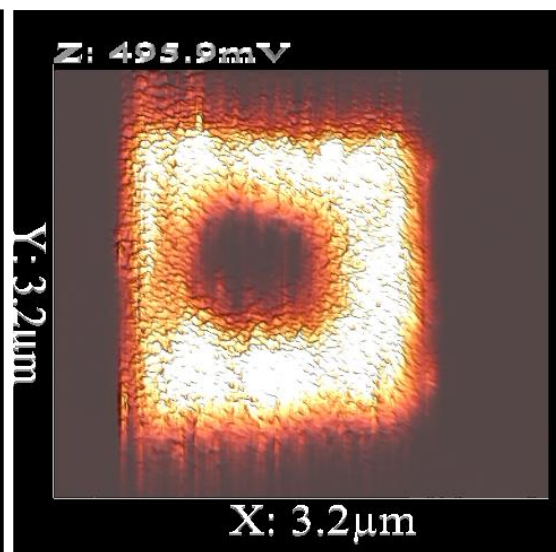
Εικόνα 7.25 γ

Εικόνα 7.25 δ

Μια απόδειξη ότι η φθορά είναι τόσο έντονη που κατά τη διάρκεια της μέτρησης που να μην προλάβει να την ολοκληρώσει, είναι το παρακάτω αποτέλεσμα (Εικόνες 7.26 α και 7.26 β). Εδώ βλέπουμε μια απόπειρα READ σε μια περιοχή που έχει προηγηθεί WRITE και ERASE (βλ. 7.4.4). Η σάρωση γινόταν στον Y άξονα (7.26 β) με βήματα από τα δεξιά στα αριστερά του άξονα X. Η μέτρηση θα θεωρούταν επιτυχής αν στο σημείο της αριστερής πλευράς του τετραγώνου δεν σταματούσε η ομοιόμορφη ροή ρεύματος, λόγω μεγάλης αύξησης της αντίστασης επαφής. Αντιμετωπίστηκε με αύξηση της τάσης ανάγνωσης σε πραγματικό χρόνο αλλά δεν υπήρξε ουσιαστικό αποτέλεσμα. Πιθανότητα ανεπιτυχούς εγγραφής της συγκεκριμένης περιοχής αποκλείστηκε, αφού μετά το πέρας της σάρωσης έγινε μια τοπική μέτρηση I-V που επιβεβαίωσε την καταστροφή της ακίδας.



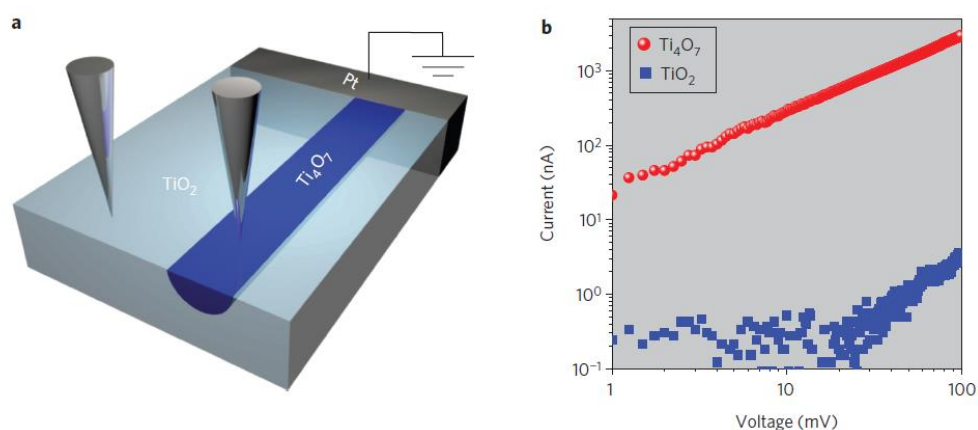
Εικόνα 7.26 α - 2D εικόνα C-AFM



Εικόνα 7.26 β - 3D εικόνα C-AFM

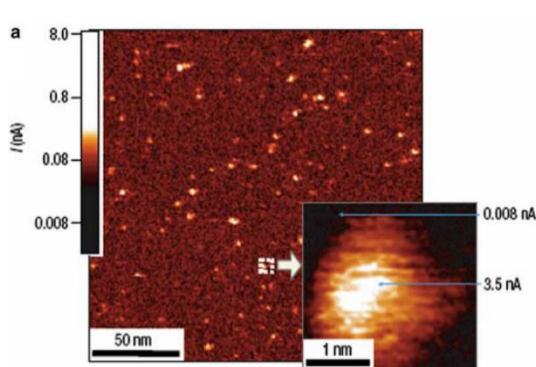
7.4.3 - Ενδείξεις αγωγίων δρόμων (filaments) σε εικόνες C-AFM

Η θεωρία των filaments ως εξήγηση του φαινομένου της μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας ενισχύεται από μελέτες που έχουν γίνει σε ίδια ^[7] ή παρόμοια ^[8] μεταλλικά οξειδία. Στο κεφάλαιο 6.4 είχε γίνει ένας άτυπος ενστερνισμός της θεωρίας με σκοπό την εξήγηση των ηλεκτρικών μετρήσεων. Στην εργασία που υποστηρίζει τον σχηματισμό της φάσης Magnéli ^[7], χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της αγωγίμης μικροσκοπίας για την ανίχνευση πιθανών filaments. Στην εικόνα 7.27 φαίνεται πως κάποιες περιοχές έχουν σημαντικά διαφορετικές καμπύλες I-V χωρίς φυσικά η τάση να φτάνει σε επίπεδα επαρκή για να μεταβεί το οξείδιο σε άλλη κατάσταση. Οι συγκεκριμένες μετρήσεις έγιναν σε τομή της διάταξης, οπότε δεν ανιχνεύονταν οι κορυφές, αλλά τα κυρίως σώματα των filaments (Εικόνα 7.27).

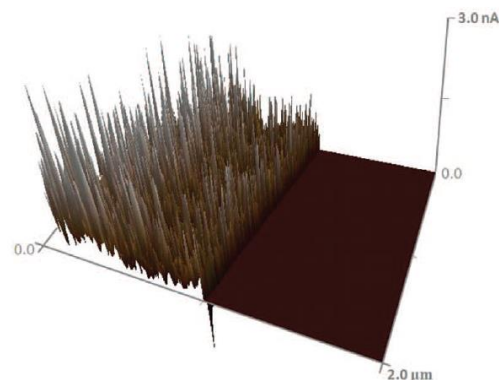


Εικόνα 7.27

Ενδείξεις τοπικά αγωγίων περιοχών σε επιφάνειες (όχι τομές) απαντώνται στη βιβλιογραφία. Ενδεικτικά παρουσιάζονται κάποια ^[8] (Εικόνες 7.28 α & 7.28 β).

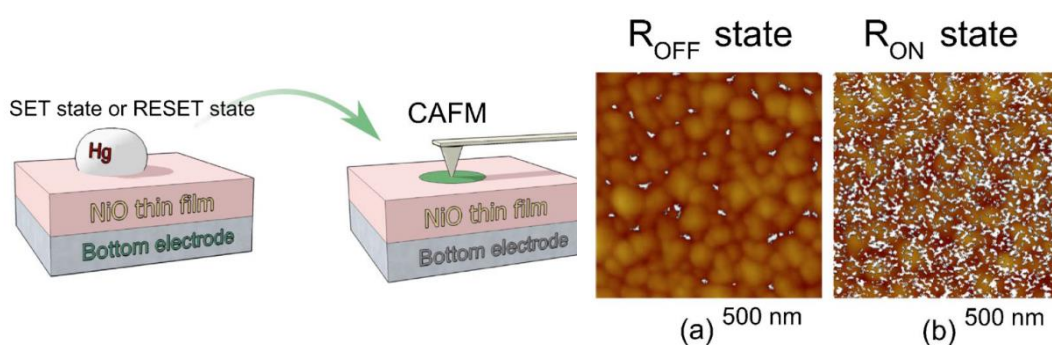


Εικόνα 7.28 α



Εικόνα 7.28 β

Σε μια ακόμη αξιοσημείωτη εργασία, το επάνω ηλεκτρόδιο ήταν μια σταγόνα υδραργύρου. Μέσω αυτής εκτελούσαν τη διαδικασία SET ή RESET στα οξειδία τους που ήταν από νικέλιο^[9]. Έπειτα αφαιρούσαν αυτή η σταγόνα και έκαναν μετρήσεις C-AFM με χαμηλή τάση (Εικόνα 7.29). Τα αποτελέσματα τους παρουσιάζονται ως μείγμα εικόνας τοπογραφίας AFM και εικόνας C-AFM. Αυτό φανταζόμαστε έγινε φτιάχνοντας νέες εικόνες που περιέχουν μόνο τις φωτεινές κορυφές των εικόνων C-AFM, οι οποίες υπερτίθενται στις τοπογραφίες (Εικόνα 7.30). Η παρατήρηση τους είναι ότι πριν τη διαδικασία SET η αγωγιμότητα περιορίζεται στα σύνορα μεταξύ των κόκκων του υλικού (grain boundaries), ενώ μετά το SET εμφανίζονται κορυφές τυχαία διασπαρμένες σε όλη την επιφάνεια του υλικού.



Εικόνα 7.29

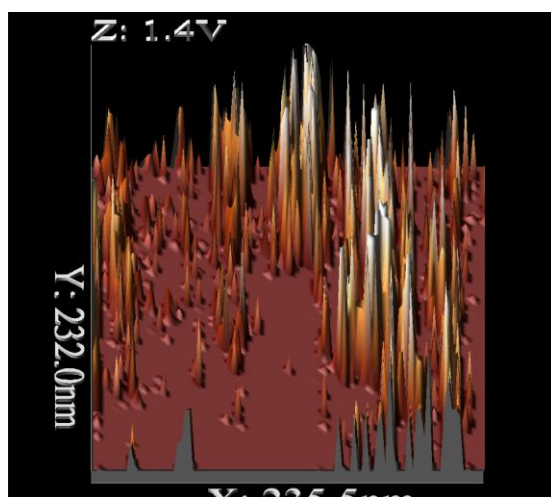
Εικόνα 7.30

Το κοινό σε αυτές τις παραπάνω μετρήσεις είναι ότι οι ακίδες που χρησιμοποιήθηκαν είχαν πολύ μικρή ακτίνα καμπυλότητας. Σε όσες δίνουν στοιχεία για τις μετρητικές διατάξεις, οι ακίδες έχουν ακτίνες μικρότερες ή ίσες από 10 nm. Σε μερικές μάλιστα αναφέρεται πως ενδείξεις διακριτών κορυφών δεν διαφαίνονται με τη χρήση μεγαλύτερων tip. Φαίνεται πως αν όντως σχηματίζονται αυτά τα filaments, η διάμετρος τους στην επιφάνεια είναι της τάξης του nm.

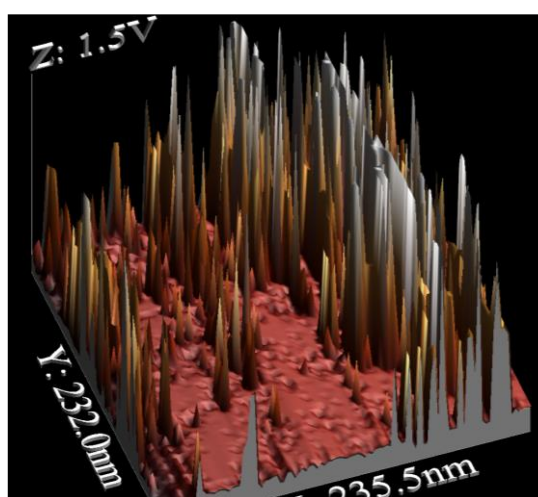
Είχαμε στη διάθεση μας μια πολύ λεπτή ακίδα (NT-MDT CSG 10), με ακτίνα καμπυλότητας <10nm και επικάλυψη χρυσού. Δεν ήταν όμως καινούρια, με ότι αυτό συνεπάγεται στην ποιότητα των εικόνων. Έγινε απόπειρα ανάλογων μετρήσεων με την τάση ανάγνωσης στα +3.5 V. Η μέτρηση δεν ολοκληρώθηκε επιτυχώς, αφού για λόγους που ποτέ δεν έγιναν ξεκάθαροι και σχετίζονται είτε με λάθος χειρισμούς είτε με φυσιολογική φθορά, δεν καταφέραμε να πάρουμε ούτε μια ολόκληρη εικόνα C-AFM. Ένα τμήμα αυτής της μέτρησης παρατίθεται (Εικόνα 7.31 α και 7.32 β υπό γωνία) και δείχνει αδιαμφισβήτητα τη διάκριση μεταξύ αγωγίμων και μονωτικών περιοχών. Εδώ η ενίσχυση ήταν 10^8 δηλαδή το μέγιστο ρεύμα ήταν 15 nA. Όμως έχουμε πει ότι ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα της τεχνικής του AFM είναι η δυσκολία που

αντιμετωπίζει κανείς στην προσπάθεια να διακρίνει τα πραγματικά φαινόμενα από τα artifacts. Στα πλαίσια της καχυποψίας εξετάζουμε το γεγονός της κακής επαφής ακίδας-δείγματος. Ο πρόβολος του συγκεκριμένου tip είχε σταθερά ελατηρίου μόλις 0.1 N/m, πράγμα που σημαίνει ότι είναι υπερευαίσθητο στις μεταβολές της δύναμης. Η δύναμη με την οποία προσεγγίζει την επιφάνεια είναι πολύ μικρή και παίζει σημαντικό ρόλο στην επαφή. Μπορεί η τιμή που είχαμε επιλέξει να μην ήταν σωστή, με αποτέλεσμα το tip να “χοροπηδάει” πάνω στην επιφάνεια, δίνοντας ένα καρφί ρεύματος κάθε φορά που ακουμπούσε επαρκώς.

Η μοναδικότητα αυτής της μέτρησης και το γεγονός ότι δε συνοδεύταν από ποιοτική εικόνα τοπογραφίας, δεν μας επιτρέπουν να θεωρήσουμε τη μέτρηση επιτυχή και να στηρίξουμε επίσημα τη θεωρία σχηματισμού filaments. Εκτός αυτού η ακίδα ήταν ήδη χρησιμοποιημένη και δεν μπορούσε πλέον να δώσει ποιοτικές εικόνες AFM. Μετά από αυτήν τη μέτρηση που άφησε ουσιαστικά ημιτελή, χρησιμοποιήθηκε για τοπικές χαρακτηριστικές I-V. Επειδή σε αυτές η ακίδα παραμένει ακίνητη, μπορεί κανείς να αυξήσει τη δύναμη με την οποία πιέζει την επιφάνεια σε απαγορευτικά για σάρωση επίπεδα, και έτσι να διασφαλίσει την επαρκή επαφή ακόμα και μιας ταλαιπωρημένης ακίδας. Παρόλα αυτά είδαμε πως μετά από δύο μόλις μετρήσεις η ακίδα καταστράφηκε ολοσχερώς.



Εικόνα 7.31 α

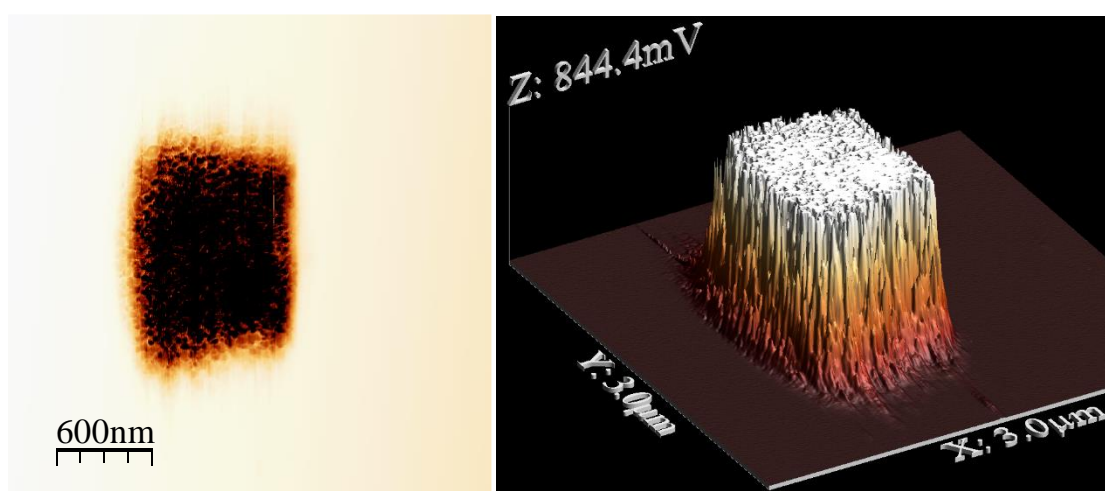


Εικόνα 7.31 β

Έχουμε δει ότι και οι εικόνες C-AFM με τη χρήση ακίδων SCM-PIT ($R = 35 \text{ nm}$) έχουν μια νηματοειδή υφή, αλλά ποτέ δεν είχαμε αντιμετωπίσει τέτοια διάκριση μεταξύ των αγώγιμων περιοχών. Αν υπάρχουν, είναι προφανές ότι το μέγεθος της ακίδας SCM-PIT είναι τέτοιο που σε κάθε σημείο μετράει τη συνεισφορά ρεύματος από περισσότερους του ενός δρόμους. Σαρώσεις με ακίδες εξαιρετικά μικρών διαστάσεων εκτιμάται ότι θα έδιναν σημαντικές πληροφορίες για την εξήγηση του φαινομένου.

7.4.4 - Λειτουργία μνήμης σε μικρές διαστάσεις

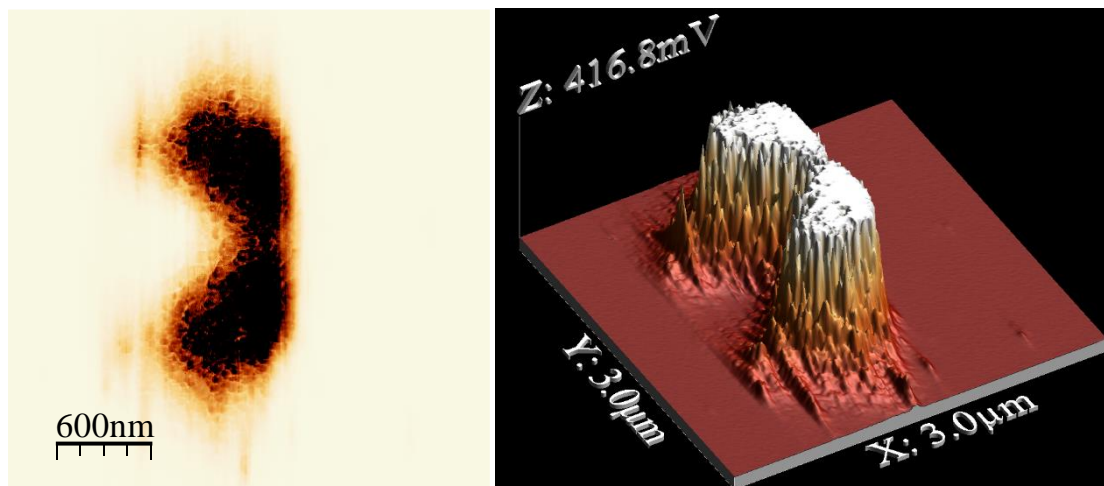
Μέχρι στιγμής είδαμε επιτυχημένες προσπάθειες εγγραφής και ανάγνωσης σε πολύ μικρή κλίμακα. Εκτός αυτών έγιναν απόπειρες διαγραφής (ERASE) δηλαδή υποβολής του οξειδίου στη διαδικασία RESET. Αυτό ως γνωστόν γίνεται με την εφαρμογή μιας υψηλής τάσης αντίστροφης πολικότητας από αυτή που απαιτείται για το SET. Έγινε μια μέτρηση σαν αυτές του κεφαλαίου 7.4.2, δηλαδή μια σάρωση με σχετικά υψηλή τάση +6.5 V μιας περιοχής 0.8x0.8 μm και αμέσως μετά μια σάρωση με χαμηλότερη τάση +3.5 V μιας αρκετά μεγαλύτερης περιοχής 3x3 μm με σκοπό την ανάδειξη της εγγεγραμμένης περιοχής. Αυτή η διαδικασία έχει επαναληφθεί πολλές φορές και είναι συστηματικώς επιτυχημένη. Στην εικόνα 7.32 βλέπουμε τα αποτελέσματα σε δύο και τρεις διαστάσεις. Στην 2D εικόνα ο χρωματικός κώδικας είναι αντίστροφος της 3D, δηλαδή οι σκοτεινές περιοχές αντιστοιχούν σε αγώγιμες και οι φωτεινές σε μονωτικές.



Εικόνα 7.32 - +3.5 V READ σε περιοχή 3x3 μm. Έχει προηγηθεί WRITE +6.5 V σε 0.8x0.8 μm.

Στη συνέχεια έγινε προσπάθεια διαγραφής της πληροφορίας σε τοπικό επίπεδο. Μια περιοχή 0.5x0.5 μm σαρώθηκε με υψηλή αρνητική τάση -8.5 V και στη συνέχεια έγινε επανάληψη της διαδικασίας ανάγνωσης, με ακριβώς τις ίδιες παραμέτρους. Τα αποτελέσματα είναι στην εικόνα 7.33, όπου βλέπουμε την μερικώς επιτυχημένη προσπάθεια μετάβασης μέρους του οξειδίου πίσω στην κατάσταση HRS. Οφείλουν να γίνουν κάποιες παρατηρήσεις πάνω σε αυτήν τη πρώτη προσπάθεια. Ο αρχικός στόχος ήταν ένα μονωτικό τετράγωνο μέσα σε ένα αγώγιμο τετράγωνο και όλο αυτό μέσα σε ένα μονωτικό τετράγωνο. Ήδη από την εικόνα 7.32 είχαμε δει πως η LRS περιοχή δεν ήταν απολύτως κεντραρισμένη στην εικόνα όπως όφειλε. Ομοίως η μικρή HRS περιοχή είχε “σημαδευτεί” για να βρίσκεται μέσα στην προηγούμενη. Αυτό που συνέβη είχε προλογιστεί στα artifacts (7.2.2.ε) και είναι η θερμική ολίσθηση (drift)

των πιεζοηλεκτρικών κρυστάλλων με αποτέλεσμα την μεταβολή του σημείου αναφοράς του σαρωτή. Αυτό όμως δεν υποβαθμίζει ιδιαίτερα τη μέτρηση, αφού η λειτουργία ERASE εκτελέστηκε επιτυχώς.



Εικόνα 7.33 - +3.5 V READ σε περιοχή 3x3 μm. Έχει προηγηθεί WRITE +6.5 V σε 0.8x0.8 μm και ERASE -8.5 V σε περιοχή 0.5x0.5 μm. Εμφανής η ολίσθηση του κέντρου.

Κάτι που δεν δικαιολογείται άμεσα είναι ο υποδιπλασιασμός του ρεύματος. Διαιρώντας τις αναγραφόμενες τιμές με την ενίσχυση 10^7 βλέπουμε πως στο πρώτο READ το μέγιστο ρεύμα μετρήθηκε 84 nA ενώ στο δεύτερο μόλις 42 nA παρόλο που η τάση παρέμεινε στα ίδια επίπεδα. Η διαφορά αυτή οφείλεται κατά πάσα πιθανότητα (ακόμα μια φορά) στη φθορά της ακίδας. Η συγκεκριμένη είχε εκτελέσει και άλλες σαρώσεις, πολλές εκ των οποίων ήταν σε αρκετά μεγάλες περιοχές 3x3 μm. Αυτή η υπόθεση ενισχύεται από τη μείωση της διακριτικής ικανότητας, αφού εύκολα βλέπει κανείς παραμορφώσεις του αρχικού τετραγώνου σε οβάλ, κατά τον άξονα σάρωσης. Η φθαρμένη ακίδα μεγαλώνει την αντίσταση επαφής και μειώνει το ρεύμα. Θα μπορούσε κανείς να πει ότι κατά το RESET της μικρής περιοχής, επηρεάζεται η αγωγιμότητα της παρακείμενης περιοχής του οξειδίου. Κάτι τέτοιο δεν φαίνεται να ισχύει όμως, αφού ακολούθησαν επιτυχημένες μετρήσεις με καινούριο tip.

Έγιναν κάποιες επαναλήψεις της παραπάνω μέτρησης με μεταβολές τόσο στην περιοχή, όσο και στην ταχύτητα σάρωσης. Φαίνεται πως το κύκλωμα ενίσχυσης δεν είναι αρκετά γρήγορο και αλλοιώνει τις εικόνες στον άξονα σάρωσης. Τα ρεύματα έχουν αυτές τις χαρακτηριστικές ουρές που μειώνοντας την ταχύτητα σάρωσης εξαφανίζονται. Επίσης μεγεθύνοντας ελαφρώς την περιοχή εγγραφής και διαγραφής εξαφανίζονται οι περιορισμοί που επιβάλλει η διακριτική ικανότητα της ακίδας. Η

βελτιστοποίηση αυτών των παραμέτρων οδήγησε στη λήψη της παρακάτω εικόνας C-AFM (Εικόνα 7.34). Παρουσιάζεται αρχικά σε δύο διαστάσεις, συνοδευόμενη από χρωματική κλίμακα. Η ακίδα ήταν που έκανε αυτές τις μετρήσεις ήταν καινούρια και ρυθμίστηκε να προσεγγίζει την επιφάνεια με σχετικά υψηλή δύναμη, πράγμα που εν γένει μειώνει την αντίσταση επαφής. Σε αυτούς τους λόγους οφείλεται το υψηλό ρεύμα που μετρήθηκε στην εγγεγραμμένη περιοχή κατά την ανάγνωση. Η 7.34 είναι η 2D εκδοχή της 7.35 β.

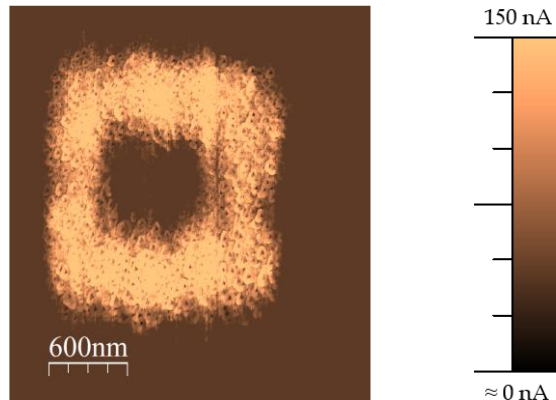
Εικόνα 7.34 -

READ +3.5 V σε περιοχή 3x3 μm.

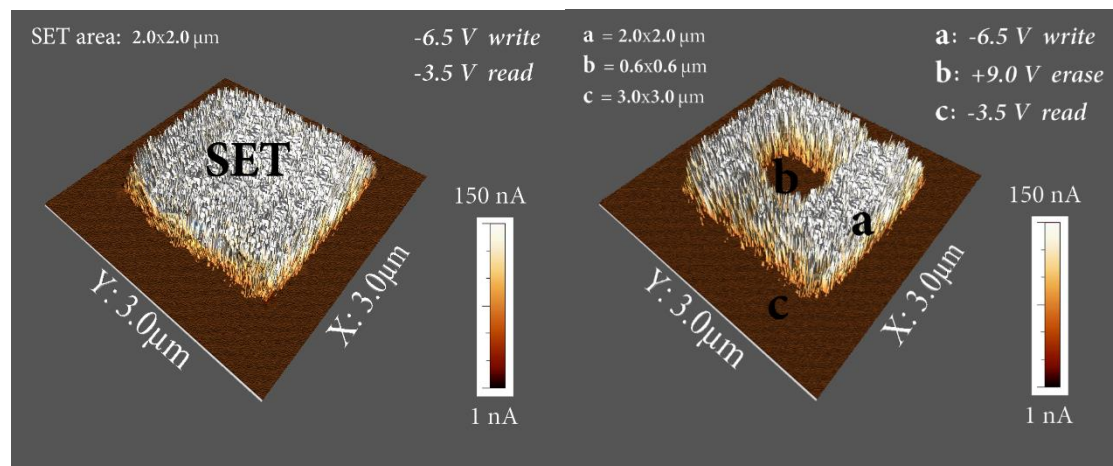
Έχουν προηγηθεί:

WRITE +6.5 V σε 2x2 μm

ERASE -9.0 V σε 0.6x0.6 μm



Ακολουθούν οι πολύ σημαντικές εικόνες 7.35 α και 7.35 β.



Εικόνα 7.35 α -

READ +3.5 V σε περιοχή 3x3 μm.

Έχει προηγηθεί:

WRITE +6.5 V σε 2x2 μm

Εικόνα 7.35 β -

READ +3.5 V σε περιοχή 3x3 μm.

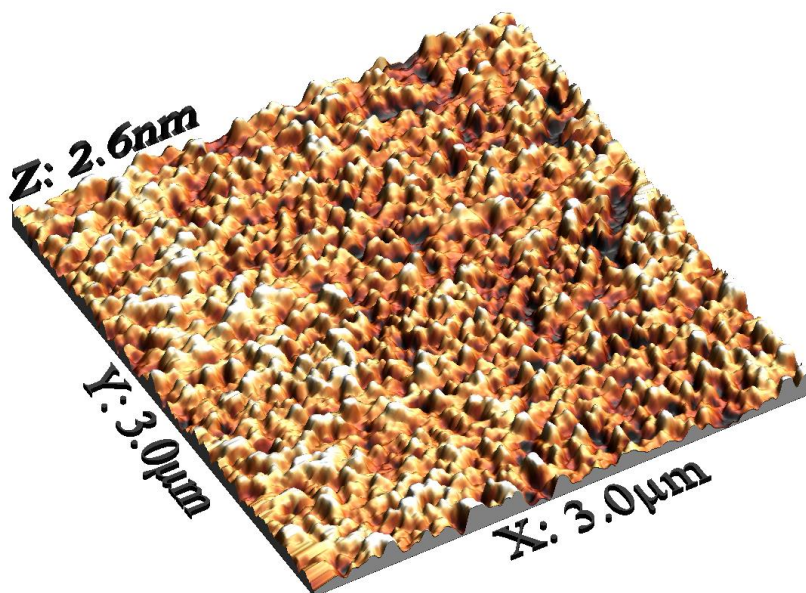
Έχουν προηγηθεί:

WRITE +6.5 V σε 2x2 μm

ERASE -9.0 V σε 0.6x0.6 μm

Μπορεί κανείς να ισχυριστεί ότι σε αυτές τις δύο εικόνες ολοκληρώνεται όλη η C-AFM μελέτη των οξειδίων των διατάξεων μας. Πράγματι κρύβουν πολλές πληροφορίες για συμπεριφορά του οξειδίου ως μνήμη. Οι εικόνες συνοδεύονται από ακριβές υπόμνημα και χρωματική κλίμακα. Τα πρόσσημα στις τάσεις φαίνονται να είναι αντίθετα από αυτά που συζητάμε και από αυτά που δίνονται στην περιγραφή τους. Είναι έτσι για να συνοδεύουν την εικόνα 7.21 που αναπαριστά μια τομή της διάταξης κατά τη λήψη εικόνων C-AFM. Υπενθυμίζεται η σύμβαση που κάναμε στην αρχή της παρουσίασης των αποτελεσμάτων. Το θετικό πρόσσημο εφαρμόζεται στη βάση, άρα στο κάτω ηλεκτρόδιο (BE) των διατάξεων, αφού η ακίδα παίζει το ρόλο της γείωσης. Έχουμε αντιστρέψει το πρόσσημο ώστε να συγκρίνονται άμεσα με τις μετρήσεις που εφαρμόζοταν το θετικό πρόσσημο στο επάνω ηλεκτρόδιο (TE) αυτών.

Μια τελευταία αλλά σημαντικότερη εικόνα είναι αυτή της τοπογραφίας του οξειδίου που ελήφθη ταυτόχρονα με την 7.35 β. Είναι από τις πιο ποιοτικές που πήραμε, και αυτό γιατί μέσω των επαναλήψεων είχαν βελτιστοποιηθεί οι παράμετροι της μικροσκοπίας και ταυτόχρονα χρησιμοποιήθηκε καινούρια ακίδα. Βλέπουμε μια εξαιρετικά επίπεδη επιφάνεια, μέγιστης υψομετρικής διαφοράς μόλις 2.6 nm και τραχύτητα (RMS roughness) ίση με 0.5 nm. Αν και τα ηλεκτρικά της χαρακτηριστικά τη χωρίζουν σε τρεις περιοχές, δεν υπάρχει καμία ένδειξη αυτών στην τοπογραφία. Ότι συμβαίνει και αλλάζει την αγωγιμότητα δεν επηρεάζει καθόλου την επιφάνεια.



Εικόνα 7.36 - Τοπογραφία AFM περιοχής 3x3 μm, αντιστοιχεί στην 7.35 β

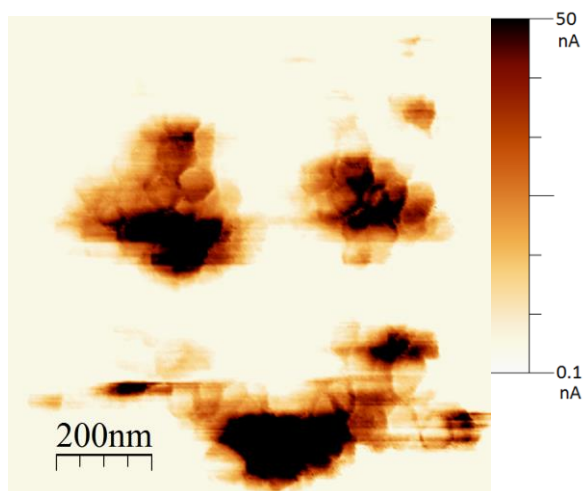
7.4.5 - Λειτουργία μνήμης στη νανοκλίμακα

Η τελευταία παράγραφος έχει κάπως ανάλαφρο ύφος και είναι αφιερωμένη στην παρουσίαση μιας μέτρησης, που μπορεί να έγινε για λόγους διασκέδασης, αλλά είναι εξαιρετικά σημαντική για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των οξειδίων. Η μελέτη είχε ξεκινήσει με τη λήψη τοπικών χαρακτηριστικών καμπύλων I-V. Το μηχάνημα πρώτα σάρωνε μια συγκεκριμένη περιοχή και εμφάνιζε την εικόνα τοπογραφίας. Έπειτα σε άφηνε να επιλέξεις σε ποιο ακριβώς σημείο θα πάει να κάτσει η ακίδα για να πάρει τις μετρήσεις I-V. Έχοντας πλέον την εμπειρία της διαδικασίας ανάγνωσης και του πως αυτή ανιχνεύει και εμφανίζει τις αγώγιμες περιοχές δοκίμασα να πάρω κάποιες ακόμα καμπύλες ρεύματος-τάσης αλλά αυτή τη φορά όχι σε τυχαία σημεία. Σχεδίασα σε ένα απορροφητικό χαρτί τη φιγούρα της εικόνας 7.37 α και το κόλλησα μπροστά στην οθόνη του ελεγκτή. Μπορούσα λοιπόν να τοποθετώ την ακίδα στα μαρκαρισμένα σημεία. Κατά τη λήψη μιας χαρακτηριστικής I-V κάνω πρακτικά WRITE σε μια μικρή περιοχή. Υποθέτω ότι αυτή είναι ίση ή λίγο μεγαλύτερη από την επιφάνεια επαφής της ακίδας SCM-PIT με το οξείδιο, δηλαδή μερικά τετραγωνικά νανόμετρα. Η απόδοση της φιγούρας στον χάρτη αγωγιμότητας είναι μια πραγματική πρόκληση για το οξείδιο, και θα αποδείξει ότι μπορούν να αποθηκεύσουν και να διακρίνουν την πληροφορία σε περιοχές που ανήκουν ξεκάθαρα στη νανοκλίμακα. Στην εικόνα 7.37 β είναι το αποτέλεσμα της ανάγνωσης.



Εικόνα 7.37 α - Η φιγούρα

Εικόνα 7.37 β - C-AFM +3 V READ
σε περιοχή 1x1 μm



Βιβλιογραφικές Αναφορές

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, "Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy" *Physical Review Letters*, 49, 57 (1982)
- [2] G. Binnig and C.F. Quate, "Atomic Force Microscope", *Physical Review Letters*, Vol 56, 90 (1986)
- [3] Atomic Force Microscopy in Process Engineering - Nidal Hilal, Daniel Johnson, W. Richard Bowen and Paul M. Williams, "Measurement of Particle and Surface Interactions Using Force Microscopy", Elsevier, (2009)
- [4] Intermolecular and surface forces - J.N. Israelachvili, Academic Press, London, (1992)
- [5] J.E. Lennard-Jones, Cohesion, *Proc. Phys. Soc.* 43 (5) 461–482 (1931)
- [6] WSxM 5.0 Develop 6.5 - I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, and A.M. Baro, *Review of Scientific Instruments* 78, 013705 (2007)
- [7] Yuanmin Du, Amit Kumar, Hui Pan, Kaiyang Zeng, Shijie Wang et al., "The resistive switching in TiO₂ films studied by conductive atomic force microscopy and Kelvin probe force microscopy", *AIP Advances* 3, 082107 (2013)
- [8] Thin Film Metal-Oxides, Fundamentals and Applications in Electronics and Energy – Shriram Ramanathan (editor), Springer, (2010)
- [9] J. Y. Son and Y.-H. Shin, "Direct observation of conducting filaments on resistive switching of NiO thin films", *Appl. Phys. Lett.* 92, 222106 (2008)

Συμπεράσματα

Είδαμε πως τα υποστοιχειομετρικά οξειδία του τιτανίου είναι κατάλληλα την κατασκευή διατάξεων μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας και μπορούν να λειτουργήσουν ως στοιχεία μη-πτητικών ηλεκτρονικών μνημών. Μπορούν να κατασκευαστούν παθητικά ηλεκτρονικά στοιχεία που φαίνεται να είναι θεμελιώδη. Αναπτύξαμε λεπτά υμένια οξειδίου μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας και τα χαρακτηρίσαμε ως προς τις ηλεκτρικές και επιφανειακές τους ιδιότητες. Φτιάχτηκαν διατάξεις όπου κάθε μια από αυτές ήταν μια δομή MIM, κατασκευασμένη από λεπτά φιλμ χρυσού στο ρόλο των ηλεκτροδίων και οξειδίου του τιτανίου για μονωτή. Είδαμε ότι υπό τις κατάλληλες συνθήκες ο μονωτής μπορεί να αλλάξει την αγωγιμότητα του έως και έξι τάξεις μεγέθους.

Τα αποτελέσματα των χαρακτηριστικών καμπύλων ρεύματος-τάσης και οι μετρήσεις αντοχής (endurance) του οξειδίου σε επανειλημμένους κύκλους “εγγραφής” (μετάβασης στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης) και “διαγραφής” (επιστροφή στην κατάσταση υψηλής αντίστασης), ήταν ικανοποιητικά. Υπάρχει επαρκές για τις τεχνολογικές εφαρμογές “παράθυρο μνήμης” και βρέθηκε ότι μπορεί να μεταβαίνει μεταξύ περισσότερων από ένα διακριτά επίπεδα αγωγιμότητας (multilevel switching). Αυτά σε συνδυασμό με τη δυναμική απόκριση της μνήμης σε παλμική λειτουργία καθώς και η ικανότητα της να διατηρεί την αποθηκευμένη πληροφορία στο πέρασμα του χρόνου (retention), καθιστούν το οξείδιο μας υποψήφιο για εφαρμογή σε νέας γενιάς μη πτητικές ηλεκτρονικές μνήμες μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας (ReRAM).

Το ότι δεν υπάρχει εδραιωμένη εξήγηση του φαινομένου όσον αφορά τις μεταβολές που συμβαίνουν στο πλέγμα του οξειδίου, υιοθετήθηκε η θεωρία της δημιουργίας αγωγίμων δρόμων μέσα στον όγκο του υμενίου, οι οποίοι έχουν μεταλλικό χαρακτήρα και νηματοειδή μορφή. Αυτά ενώνουν τα δύο ηλεκτρόδια δρώντας σαν αντιστάσεις σε σειρά. Πιστεύεται ότι οι οπές οξυγόνου μέσα στο πλέγμα του μετακινούνται με την εφαρμογή κατάλληλης τάσης στα άκρα του και δημιουργούνται αυτά τα filaments.

Η συγκέντρωση και η κατανομή των οπών O_2 στο οξείδιο είναι μια κατασκευαστική παράμετρος και υπάρχει συγκεκριμένη τιμή τους που βελτιστοποιεί το φαινόμενο της μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας. Με τη βοήθεια ηλεκτρικών μεθόδων χαρακτηρισμού δείξαμε την ανάγκη ελέγχου των συνθηκών του περιβάλλοντος που αναπτύσσεται το υμένιο. Προτείνουμε ανάπτυξη με τη μέθοδο της ιοντοβολής

(sputtering) με τη χρήση στόχου καθαρού τιτανίου και την ταυτόχρονη ροή αερίου οξυγόνου στο θάλαμο, ώστε να οξειδώνεται σε πραγματικό χρόνο κατά την δημιουργία του. Αποδείξαμε ότι υπάρχει μια τιμή ροής οξυγόνου στο θάλαμο, που ενισχύει τις επιδόσεις της διάταξης ως μνήμη και ταυτόχρονα δεν προαπαιτεί την ιδιότροπή για τις εφαρμογές διαδικασία ηλεκτρομορφοποίησης (electroforming). Και αυτό γιατί η φύση της τεχνικής εναπόθεσης των υμενίων ήταν τέτοια που μας επιτρέπει να επιβάλλουμε τη συγκέντρωση αλλά και την κατανομή των οπών οξυγόνου ελέγχοντας κατάλληλα την αναλογία των αερίων και το ρυθμό εναπόθεσης. Παρόλα αυτά, είναι άγνωστη η συγκέντρωση του οξυγόνου στο πλέγμα του TiO_x .

Οι επιδόσεις είδαμε πως εξαρτώνται και από το πάχος ενός λεπτού υμενίου Ti, που παίζει το ρόλο του επάνω ηλεκτροδίου. Δεχόμενοι ότι η δημιουργία των αγωγίμων δρόμων στο οξειδίο είναι το αποτέλεσμα της μετακίνησης ιόντων οξυγόνου και οπών πιστεύουμε ότι κάποια ιόντα οξυγόνου παγιδεύονται στη διεπιφάνεια Ti / TiO_{2-x} κυρίως κατά τους πρώτους κύκλους λειτουργίας και δεσμεύονται εκεί, οξειδώνοντας το λεπτό υμένιο τιτανίου. Είδαμε πως αυτό σταθεροποιεί σημαντικά τη συμπεριφορά τους σε επαναλαμβανόμενη λειτουργία, και ταυτόχρονα μεγιστοποιεί το παράθυρο μνήμης μεγιστοποιείται. Εκ του αποτελέσματος προτείνεται μια ιδανική τιμή πάχους του ηλεκτροδίου από τιτάνιο. Για να μην οξειδώνεται από το περιβάλλον προστατεύεται κάτω από ένα υμένιο χρυσού πανομοιότυπο με το κάτω ηλεκτρόδιο.

Τέλος εξετάστηκε η επιφάνεια των οξειδίων με τη χρήση μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (AFM) που έδειξε πως τα υμένια μας είναι ποιοτικά, ομοιόμορφα και έχουν χαμηλή τραχύτητα. Δείξαμε πως το οξειδίο λειτούργησε ως μνήμη στη μικρο- και νανοκλίμακα με τη χρήση αγωγίμης μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (C-AFM). Τα αποτελέσματα μας επιτρέπουν να προτείνουμε τα οξειδία για χρήση σε στοιχεία μνημών πολύ μεγάλης πυκνότητας ολοκλήρωσης, απαραίτητης για οποιαδήποτε υποψήφια νέα τεχνολογία.

Μελλοντικά Σχέδια

Η εργασία που παρουσιάστηκε είναι ένα τμήμα μιας ιδιαίτερως εκτεταμένης μελέτης των διατάξεων μνήμης μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας που έγινε και κυρίως πρόκειται να γίνει στο εργαστήριο νανοτεχνολογίας του τομέα Φυσικής του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Επιγραμματικά αναφέρονται οι επόμενοι στόχοι του project:

- Έχει προγραμματιστεί η κατασκευή διατάξεων με χρήση άλλων υλικών στη θέση του χρυσού, όπως το νιτρίδιο του τιτανίου. Επίσης θα γίνει εκτεταμένη μελέτη των επιδόσεων της μνήμης σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η αντοχή (endurance) και η διατήρηση της πληροφορίας (retention) είναι εξαιρετικά σημαντικά μεγέθη για τις εφαρμογές, στις οποίες η θερμοκρασία συχνά ξεπερνάει αισθητά αυτήν του δωματίου.
- Έπειτα από τα θετικά αποτελέσματα της μικροσκοπίας τα οξειδία είναι έτοιμα για ανάπτυξη διατάξεων πολύ μικρής κλίμακας. Τέτοιες διαδικασίες προϋποθέτουν εξειδικευμένες τεχνικές λιθογραφίας με τη χρήση δέσμης ηλεκτρονίων (e-beam). Αν και δε διαθέτουμε τέτοιο εξεζητημένο και ακριβό όργανο, επαρκώς μικρές δομές είναι εφικτό να λιθογραφούν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης του τομέα που προσομοιάζει τη λειτουργία του e-beam. Θα αναπτυχθούν αυτές οι δομές crossbar που αναφέρθηκαν στο 2^ο κεφάλαιο.
- Το γεγονός ότι η θερμοκρασία δεν ξεπερνά σε κανένα στάδιο κατασκευής τη θερμοκρασία δωματίου, ανοίγει νέους δρόμους για την ανάπτυξη αυτών πάνω σε λεπτά πολυμερικά υποστρώματα (π.χ. πολυιμίδιο), ακολουθώντας τη ροή της έρευνας προς τα εύκαμπτα ηλεκτρονικά (flexible electronics).
- Το επόμενο βήμα θα είναι η τοποθέτηση μεταλλικών νανοσωματιδίων στο εσωτερικό του φιλμ οξειδίου. Αυτό θα ενισχύσει το πεδίο τοπικά, γεγονός που αναμένεται να χαμηλώσει την απαιτούμενη για μετάβαση ηλεκτρική τάση.
- Παράλληλα με τις πειραματικές μελέτες έχουν ξεκινήσει υπολογισμοί από πρώτες αρχές για να ξεκαθαριστεί ο τρόπος με τον οποίο μετασχηματίζεται το οξείδιο όταν υπόκειται σε μεταβολή της αγωγιμότητας του.

Ευχαριστίες

Τελειώνοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους συνέβαλλαν και όσους με βοήθησαν στην εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας. Πρώτο και κυριότερο τον υποψήφιο διδάκτορα του ΕΜΠ, κύριο Παναγιώτη Μπούσουλα. Η ανάπτυξη και ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των διατάξεων δεν θα είχαν γίνει χωρίς τις πειραματικές του γνώσεις, την εμπειρία και τον επαγγελματισμό που επέδειξε. Η εργασία αυτή είναι ένας προπομπός της διδακτορικής του διατριβής με θέμα τις διατάξεις μνήμης εναλλαγής αγωγιμότητας.

Φυσικά τίποτα δε θα είχε γίνει χωρίς τον ηγέτη και συντονιστή της ομάδας, τον Καθηγητή του ΕΜΠ κύριο Δημήτρη Τσουκαλά, στον οποίο θέλω να εκφράσω την απεριόριστη ευγνωμοσύνη μου, όχι μόνο για προσφορά του στην παρούσα εργασία αλλά και για τις πολύτιμες συμβουλές και υποδείξεις του που καθόρισαν την ακαδημαϊκή μου πορεία.

Ευχαριστώ τους καθηγητές του ΕΜΠ, κύριο Ιωάννη Ράπτη και κύριο Λεωνίδα Τσέτσερη, μέλη της τριμελούς επιτροπής που είναι υπεύθυνη για την αξιολόγηση της παρούσας εργασίας. Εκτός αυτού, οι συζητήσεις με τον κύριο Τσέτσερη ήταν τουλάχιστον εποικοδομητικές. Χρησιμοποιώντας την αξιοσημείωτη αντίληψη και τη δημιουργική φαντασία που τον διακρίνουν, μου δημιούργησε, αν μη τι άλλο, επιθυμητούς προβληματισμούς γύρω από την εξήγηση του φαινομένου της μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας

Όπως διαπιστώθηκε, ένα πολύ μεγάλο μέρος της εργασίας έγινε στο Τμήμα Μικροηλεκτρονικής του Ινστιτούτου Προηγμένων Υλικών, Φυσικοχημικών Διεργασιών, Νανοτεχνολογίας και Μικροσυστημάτων, στο Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών “Δημόκριτος”. Δε θα μπορούσα παρά να ευχαριστήσω τον ερευνητή του τμήματος μικροηλεκτρονικής κύριο Κωνσταντίνο Γιαννακόπουλο που με εισήγαγε στο χώρο της μικροσκοπίας και με εκπαίδευσε στην εξειδικευμένη και ιδιαίτερως απαιτητική τεχνική της μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων.

