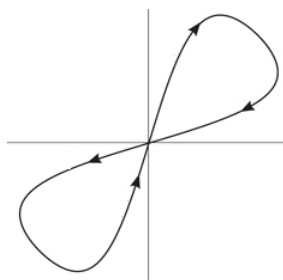




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
Δ.Μ.Π.Σ ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

## Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός και προσομοίωση μνημών εναλλαγής



ΑΣΗΜΙΝΑ ΚΑΡΑΓΕΩΡΓΙΟΥ  
ΕΠ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : δρ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΤΣΟΥΚΑΛΑΣ  
ΑΘΗΝΑ 2015

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	2
ABSTRACT .....	2
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....</b>	<b>3</b>
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	4
1.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΜΝΗΜΩΝ ΜΕΤΑΓΩΓΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ .....	5
1.3 ΜΟΝΟΠΟΛΙΚΗ ΚΑΙ ΔΙΠΟΛΙΚΗ ΜΕΤΑΓΩΓΗ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ .....	8
1.4 ΕΝΑΛΛΑΓΕΣ ΜΕΤΑΞΥ ΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΚΑΙ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΗΣ ΦΑΣΗΣ ΑΓΩΓΙΜΩΝ ΔΡΟΜΩΝ .....	10
1.6 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ ΣΤΗ ΜΕΤΑΓΩΓΗ .....	12
1.7 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ .....	13
1.6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	17
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....</b>	<b>19</b>
2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ .....	20
2.2 ΤΟ $TiO_{2-x}$ ΩΣ ΕΝΕΡΓΟ ΥΛΙΚΟ.....	21
2.3 ΔΟΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ $TiO_2/TiO_{2-x}$ .....	22
2.4 ΣΥΣΤΗΜΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ.....	24
2.5 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	26
2.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	28
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....</b>	<b>30</b>
3.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....	31
3.1.1 Μετρήσεις χωρητικότητας-τάσης .....	31
3.1.2 Σχόλια και συγκριτικές παρατηρήσεις .....	46
3.1.3 Μετρήσεις χωρητικότητας-συχνότητας, αγωγιμότητας-τάσης και αγωγιμότητας-συχνότητας .....	57
3.1.4 Σχόλια και συγκριτικές παρατηρήσεις .....	67
3.1.5 Μετρήσεις εμπέδησης .....	68
3.1.6 Σχόλια και συγκριτικές παρατηρήσεις .....	73
3.2 ΙΣΟΔΥΝΑΜΑ ΚΥΚΛΩΜΑΤΑ .....	74
3.3 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ COMSOL.....	77
3.4 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΕΤΑΙΡΩ ΜΕΛΕΤΗ .....	83
3.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	85
<b>~ ΤΕΛΟΣ ~ .....</b>	<b>87</b>

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε κατά το χρονικό διάστημα Οκτώβριος 2014- Ιούνιος 2015 στο εργαστήριο ηλεκτρικών μετρήσεων του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, υπό την επίβλεψη του Δρ. Δημήτριου Τσουκαλά, Καθηγητή του Τομέα Φυσικής στην σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Ευχαριστώ τον επιβλέποντα καθηγητή μου για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου για την εκκίνηση αυτής της συνεργασίας αλλά και για το γεγονός ότι ήταν διαθέσιμος να βοηθήσει κάθε φορά που του ζητούνταν. Ευχαριστώ ιδιαίτερα θερμά τον κ. Παναγιώτη Μπούσουλα, υποψήφιο διδάκτορα του Τομέα Φυσικής στην σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, για την ανάθεση του θέματος, τη σταδιακή προετοιμασία, την ανελλιπή παρακολούθηση, τη συστηματική παροχή βοήθειας και τη καθοριστική συμβολή εν τέλει για την υλοποίηση αυτής της εργασίας. Ευχαριστώ επίσης τον Δρ. Γεώργιο Κόκκορη, Συνεργαζόμενο ερευνητή του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής του Ε.ΚΕ.Φ.Ε «Δημόκριτος», για τις πολύτιμες και αναντικατάστατες συμβουλές που έδωσε για το πρόγραμμα προσομοίωσης COMSOL, χωρίς τις οποίες η υλοποίηση του θα ήταν πολλαπλώς δυσκολότερη. Τον Διονύσιο Σακελλαρόπουλο, προπτυχιακό φοιτητή της σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, τον ευχαριστώ καταρχάς για τις I-V και R-V μετρήσεις που πραγματοποίησε στα πλαίσια της διπλωματικής του εργασίας από τις οποίες μπόρεσα επιλεκτικά να παρουσιάσω κάποιες για βοηθητικούς λόγους και καταρχήν για το φιλικό και συνεργατικό κλίμα που εξασφάλισα μαζί του. Τέλος, ευχαριστώ τον Πάτρικ Ασένοβ, προπτυχιακό φοιτητή του τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, που στα πλαίσια της πρακτικής του στο εργαστήριο ηλεκτρικών μετρήσεων, βοήθησε στο κομμάτι της προσομοίωσης στηρίζοντας παράλληλα φιλικά την ερευνητική προσπάθεια του εργαστηρίου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν δομές εναλλαγής μνήμης: TiN/Ti/TiO<sub>2</sub>/Au/SiO<sub>2</sub>/p-Si με και χωρίς νανοσωματίδια πλατίνας στο ενεργό οξείδιο, με τη διάμετρο ή την πυκνότητά αυτών να διαφέρει. Το δείγμα αναφοράς είναι αυτό χωρίς καθόλου νανοσωματίδια κατά τη μελέτη, ενώ για τα υπόλοιπα δείγματα ισχύει πως οι διάμετροι των νανοσωματιδίων είναι 2nm ή 5nm και χαμηλής συγκέντρωσης ή 3nm και υψηλής συγκέντρωσης. Τα νανοσωματίδια εμφυτεύτηκαν με τη μέθοδο DC magnetron sputtering κατά τρόπο που να βρίσκονται στο επίπεδο του μέσου του ενεργού στρώματος. Οι δομές μελετήθηκαν ηλεκτρικά εξάγοντας χαρακτηριστικές C-V/C-f/G-V/G-f και εξετάστηκαν ως προς την εμπέδηση βάσει των οποίων παρουσιάστηκαν τα ισοδύναμά τους κυκλώματα. Τα αποτελέσματα παρουσίασαν από μικρές διαφοροποιήσεις σε σχέση με το δείγμα αναφοράς έως και εντελώς διαφορετική συμπεριφορά, καθιστώντας την παρουσία των νανοσωματιδίων σημαντικής διαμέτρου και πυκνότητας καθοριστικό παράγοντα. Για κάθε δείγμα προτείνεται σχεδόν ένα διαφορετικός μηχανισμός μεταγωγής λόγω των ηλεκτρικών αποτελεσμάτων, ενώ παράλληλα παρουσιάζεται για σύγκριση και μία προσομοίωση COMSOL για τις δομές αυτές, στα πλαίσια της οποίας το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε αφορά στη μεταγωγή που βασίζεται στη μεταπήδηση ηλεκτρονίων δια μέσω κενών θέσεων οξυγόνου.

## ABSTRACT

The subject of this thesis is the study of TiN/Ti/TiO<sub>2</sub>/Au/SiO<sub>2</sub>/p-Si resistive memory structures, with and without implanted platinum nanoparticles in the active dielectric layer, whose diameter or density is varied. The reference sample has no nanoparticles, whereas the rest of the samples have been implanted with nanoparticles of 2nm or 5nm diameter size and of low density or of 3nm diameter size and of high density. The nanoparticles have been implanted with the DC magnetron sputtering method so that they exist in the surface of the dielectric layer's middle. All the samples have been electrically characterized, extracting C-V/C-f/G-V/G-f characteristics, and they have been examined regarding their impedance response based on which the corresponding equivalent circuits have been proposed. Some results presented similar behavior compared to that of the reference sample, while other presented a total different behavior. The latter means that the diameter size of the nanoparticles and their density play a determinant role, thus an almost different mechanism of switching has been proposed for every sample, while a COMSOL simulation for the very same samples - whose model supports that the mechanism of switching is a result of electron hopping through oxygen vacancies - accompanies these results.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η τεχνολογία επιτάσσει συνεχώς με την πάροδο του χρόνου οι ηλεκτρονικές συσκευές να είναι γρήγορες, φορητές, μεγάλης απόδοσης, μικρής κατανάλωσης ισχύος και μικρού όγκου. Όσο αφορά στον όγκο των συσκευών, η βιομηχανία των ημιαγωγών ακολουθούσε και προσπαθεί να ακολουθεί το νόμο του Moore - που θέλει τα τρανζίστορ να μειώνονται σε μέγεθος κάθε δύο χρόνια - με διάφορους τρόπους, όπως τη χρήση διαφορετικών υλικών, την ανάπτυξη της λιθογραφίας, την τεχνολογία αυτό-ευθυγράμμισης (self-aligned), την αύξηση μεγέθους των υποστρωμάτων (wafer) κτλ. Η μείωση του μεγέθους όμως με τέτοιους τρόπους δεν μπορεί να συνεχιστεί συνεχώς, επιβάλλοντας την παράθεση άλλων τεχνολογικών προτάσεων, καθώς δεν μπορούν να ξεπεραστούν οι εγγενείς φυσικοί περιορισμοί κατά τη σμίκρυνση.

Οι μνήμες FLASH, από τη δεκαετία του '80 μειώνονταν συνεχώς σε μέγεθος με βάσει τις απαιτήσεις που κυριαρχούν στην βιομηχανία των ημιαγωγών, εξασφαλίζοντας ταυτόχρονα μεγάλα κέρδη. Καθώς προσεγγίζονται τα φυσικά όρια των δομών αυτών, έχουν προταθεί την τελευταία δεκαετία τεχνολογίες μνημών ως πιθανοί αντικαταστάτες. Μεταξύ των προτάσεων είναι οι τρισδιάστατες δομές FLASH, τα πολλαπλά επίπεδα κελιών (multiple level cell) και οι δομές RRAM που αποτελούν μια πιο προχωρημένη πρόταση. Η παρούσα εργασία περιλαμβάνει τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό τέτοιων διατάξεων και συνεπώς η θεωρητική ανάλυση που θα ακολουθήσει θα αφορά στις αντίστοιχες διατάξεις.

Αν και η πρώτη αναφορά τέτοιων διατάξεων RRAM χρονολογείται το 1960 [1], το ενδιαφέρον ως προς αυτές έχει αυξηθεί μόνο πρόσφατα για τους λόγους που αναφέρονται. Η βασική αρχή τέτοιων μνημών στηρίζεται στη μεταγωγή της αντίστασης, το οποίο σημαίνει πως το ενεργό στρώμα της διάταξης έχει την ιδιότητα να αλλάζει την τιμή της αντίστασής του (ή αλλιώς την πυκνότητα ρεύματος που το διαπερνά) μετά την εφαρμογή τάσης ή ρεύματος. Ξεκινώντας από μια υψηλή τιμή αντίστασης (που είναι τυπική για έναν μονωτή), το υλικό μπορεί να μεταβεί σε μια κατάσταση χαμηλής αντίστασης (που είναι τυπική για ένα μέταλλο). Η μετάβαση αυτή ως προς την αγωγιμότητα είναι αντιστρεπτή, δημιουργώντας έτσι δύο καταστάσεις αντίστασης (υψηλή και χαμηλή), οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αποθήκευση πληροφορίας.

Οι διατάξεις αυτές περιλαμβάνουν ένα μεγάλο εύρος υλικών, αλλά και μοντέλων που αφορούν στην εξήγηση του μηχανισμού μεταγωγής, καθώς τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα δεν έχουν κατανοηθεί πλήρως. Ωστόσο, προς χάρη διευκρίνισης, έχουν προταθεί εννιά διαφορετικοί βασικοί μηχανισμοί και διατάξεις ανά κατηγορίες και οι αντίστοιχες μνήμες είναι οι εξής : i. Μοριακή μνήμη ii. Νανομηχανική μνήμη iii. Μνήμη μετάβασης φάσης iv. Μνήμη ηλεκτροχημικής μεταλλοποίησης v. Μνήμη μαγνητοαντίστασης vi. Θερμοχημική Μνήμη vii. Μνήμη ηλεκτροστατικών/ηλεκτρονιακών φαινομένων viii. Φεροηλεκτρική μνήμη ix. Μνήμη αλλαγής ζώνης σθένους [2]. Όλες οι παραπάνω περιπτώσεις είναι αρκετά υποσχόμενες, εκτός από τις δύο πρώτες. Για τις υπόλοιπες περιπτώσεις λοιπόν, το φαινόμενο μεταγωγής ως προς την αντίσταση στηρίζεται στην εφαρμογή ηλεκτρικού ερεθίσματος, το οποίο μπορεί να παράγει στο ενεργό στρώμα της διάταξης φαινόμενα θερμικά, χημικά, ηλεκτρονικά ή ηλεκτροστατικά κατατάσσοντας τον αντίστοιχο μηχανισμό μεταγωγής θερμικό, ή ηλεκτρονικό. Οι διαδικασίες δε, που σχετίζονται με χημικά ή θερμικά φαινόμενα έχουν παρόμοιους μηχανισμούς, αφού στηρίζονται σε αντιδράσεις οξειδωσης και οι αντίστοιχες μνήμες λέγονται συγκεντρωτικά Redox-Ram.

Η μεταγωγή αντίστασης που παρουσιάζεται σε υλικά που αλλάζουν τη συμπεριφορά αγωγιμότητάς τους από συμπεριφορά οξειδίου σε συμπεριφορά μετάλλου αντιστρεπτά, λέγονται TMO (transition metal oxides materials). Ανάμεσα στα υλικά τέτοιου είδους που έχουν προσελκύσει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον, είναι τα  $TiO_2$  [3-6],  $NiO$  [7,8],  $Nb_2O_5$ [9] και διάφοροι περοβσκίτες όπως τα  $SrZrO_3$  [10,11],  $Pb(Zr,Ti)O_3$  [12] και  $SrTiO_3$  [13]. Η παρούσα εργασία δε, μελετά ηλεκτρικά δομές

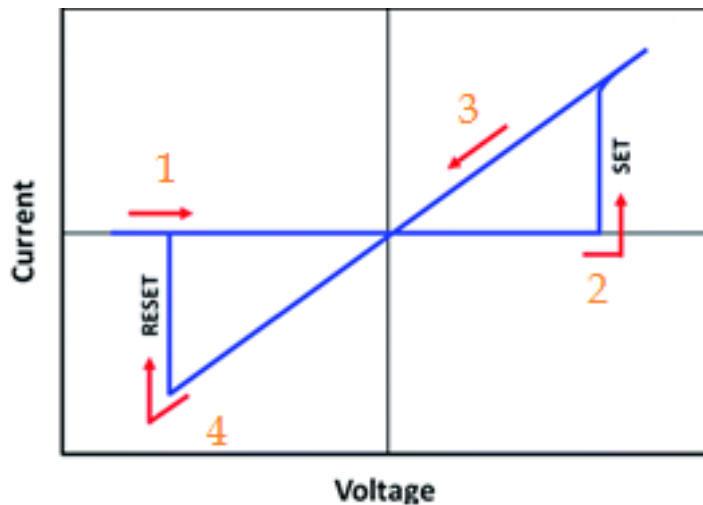
μετάλλου/οξειδίου/μετάλλου με οξείδιο το υποστοιχειομετρικό  $TiO_2$ . Στα πλαίσια της προσπάθειας να εξηγηθούν οι μηχανισμοί της μεταγωγής αυτών των υλικών, έχει επικρατήσει αυτός ο μηχανισμός της δημιουργίας και της καταστροφής των λεγόμενων αγώγιμων δρόμων [3,5,12], οι παρουσία των οποίων ενισχύεται με τη βοήθεια μεθόδων μικροσκοπίας – AFM / STM - που δίνουν ενδείξεις για τον πραγματικό σχηματισμό τους [4,12]. Όσο αφορά στη συμπεριφορά της μεταγωγής τους, αυτή μπορεί να διακριθεί σε μονοπολική (URS) και διπολική (BRS). Η πρώτη περίπτωση, παρατηρείται συνήθως σε TMO των δύο ενώσεων (πχ  $TiO_2$ ,  $NiO$ ,  $Nb_2O_5$ ), ενώ η δεύτερη περίπτωση συνήθως σε περοβσκίτες και σε νοθευμένα με κατιόντα άμορφα υλικά (πχ Cu doped  $SiO_x$  [14]). Επιπλέον κατά την πρώτη περίπτωση (URS), η πόλωση της τάσης που εφαρμόζεται δεν παίζει ρόλο για τη μεταγωγή, αρκεί η τιμή της τάσης να είναι η λεγόμενη τάση μεταγωγής. Κατά την περίπτωση (BRS), η μεταγωγή εξαρτάται και από την πόλωση της τάσης. Έτσι, αν η διαδικασία SET (μετάβαση από την κατάσταση υψηλής αντίστασης σε κατάσταση χαμηλής αντίστασης) συμβεί για μία τάση δεδομένης πόλωσης, η αντίστροφη διαδικασία του RESET (μετάβαση από την κατάσταση χαμηλής αντίστασης σε κατάσταση υψηλής αντίστασης) θα συμβεί για τάση αντίθετης πόλωσης. Οι παραπάνω μηχανισμοί θα αναφερθούν με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στα πλαίσια του κεφαλαίου αυτού.

Ο σκοπός της εργασίας αυτής είναι να μελετήσει δομές βασισμένες σε οξείδιο του τιτανίου ( $TiO_{2-x}$ ), οι οποίες λειτουργούν ως μνήμες αντίστασης κάνοντας μια προσπάθεια επεξήγησης του σχετικού μηχανισμού μετάβασης, συνοδευόμενη και από την αντίστοιχη προσομοίωση. Όπως σημειώνεται και πιο πάνω, το οξείδιο είναι υποστοιχειομετρικό για λόγους που θα εξηγηθούν ακολούθως, όπως επίσης και η αναλυτική διαδικασία προετοιμασίας του δείγματος. Επιπλέον, βάσει του τρόπου προετοιμασίας εκτιμάται πως στο μέσο του οξειδίου έχουν νοθευτεί στο ίδιο περίπου επίπεδο νανοσωματίδια, εκτός από το δείγμα της αναφοράς. Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός που θα ακολουθήσει λοιπόν στο αντίστοιχο κεφάλαιο γίνεται συναρτήσει του μεγέθους και της πυκνότητας των εμφυτευμένων νανοσωματιδίων και αποτελεί κάτι που δεν περιλαμβάνεται στην ομόχρονη βιβλιογραφία τέτοιων διατάξεων.

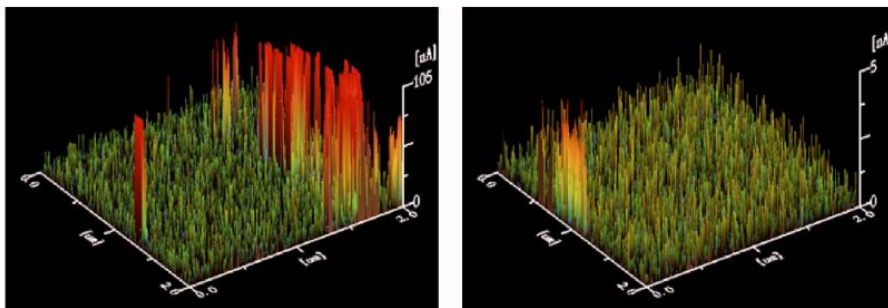
## 1.2 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΜΝΗΜΩΝ ΜΕΤΑΓΩΓΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ

Όπως αναφέρθηκε στα πλαίσια της εισαγωγής, τα TMO είναι υλικά που παρουσιάζουν διττή συμπεριφορά ως προς την αγωγιμότητά τους υπό συνθήκες κατάλληλης τάσης αλλά και πόλωσης αν αυτό είναι απαραίτητο. Στην Εικόνα 1 φαίνεται ένα αντιπροσωπευτικό διάγραμμα μιας τέτοιας συμπεριφοράς και ειδικά μίας διπολικής συμπεριφοράς. Η σάρωση γίνεται ξεκινώντας με τις αρνητικές τιμές της τάσης προς τις θετικές τιμές, ακολουθώντας τα βέλη 1 και 2. Το ενεργό στρώμα βρίσκεται σε κατάσταση υψηλής αντίστασης, εφόσον παρουσιάζει τις χαμηλότερες τιμές ρεύματος. Για κάποια τάση που στο εξής θα λέγεται  $V_{set}$ , σηματοδοτείται η μετάβαση στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης και τότε περνάει δια μέσω του ενεργού στρώματος ρεύμα υψηλότερης τιμής. Η διαδικασία της μετάβασης αυτής, λέγεται SET. Η αντίθετη διαδικασία περιλαμβάνει τη μετάβαση από την κατάσταση χαμηλής αντίστασης στην κατάσταση υψηλής αντίστασης και λέγεται RESET, ενώ η αντίστοιχη τάση  $V_{reset}$ . Ο επικρατέστερος μηχανισμός αγωγιμότητας των TMO και συνεπώς και του υποστοιχειομετρικού  $TiO_{2-x}$  που χρησιμοποιείται ως οξείδιο σε αυτή την εργασία, είναι η δημιουργία και η καταστροφή των αγώγιμων δρόμων. Οι αγώγιμοι αυτοί δρόμοι σχηματίζονται στον όγκο του οξειδίου με την εφαρμογή τάσης στο πάνω ηλεκτρόδιο της διάταξης και συγκεκριμένα κατά τη διαδικασία SET. Μέσω των δρόμων αυτών υποστηρίζεται πως διαρρέει το ρεύμα στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης. Αντίθετα, οι δρόμοι αυτοί καταστρέφονται ώστε κατά το RESET να μην μπορεί να περάσει ρεύμα μέσω του διηλεκτρικού όπως πριν, με αποτέλεσμα τη μείωση του ρεύματος και την αύξηση της αντίστασης στη φάση αυτή. Στην Εικόνα 1a φαίνονται τέτοιοι αγώγιμοι δρόμοι, όπως έχουν αποτυπωθεί με τη βοήθεια της

μικροσκοπίας αγώγιμης ατομικής δύναμης (C-AFM), στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης. Αντίστοιχα, στην Εικόνα 1b οι ίδιοι αγώγιμοι δρόμοι φαίνεται πως παρουσιάζουν μικρότερο ύψος στην κατάσταση υψηλής αντίστασης, πράγμα το οποίο σημαίνει πως πρακτικά έχουν καταστραφεί. Ακόμα και αν δεν έχουν καταστραφεί πλήρως, το μικρότερο ύψος τους σημαίνει πως δεν μπορούν να ενώσουν αγώγιμα το πάνω και το κάτω ηλεκτρόδιο, συνεπάγοντας μεγαλύτερη αντίσταση.



Εικόνα 1 Χαρακτηριστική I-V για διπολική μεταγωγή της αντίστασης

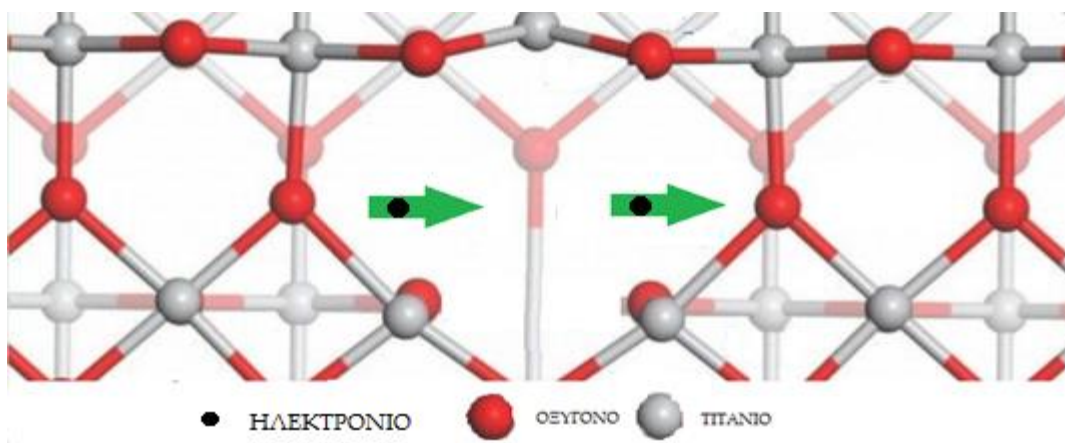


Εικόνα 2 Μικροσκοπία C-AFM για την a. LRS b. HRS κατάσταση σε μνήμη Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13]

Οι αγώγιμοι δρόμοι εικάζεται πως φτιάχνονται από κενές θέσεις οξυγόνου στις περισσότερες περιπτώσεις τέτοιων διατάξεων μνημών μεταγωγής αντίστασης. Ο λόγος λοιπόν που σε αυτή την εργασία το οξείδιο είναι υποστοιχειομετρικό TiO<sub>2-x</sub>, όπως πρωτοαναφέρθηκε στην εισαγωγή, είναι γιατί εξασφαλίζεται μέσω της υποστοιχειομετρίας πως στον όγκο του οξειδίου θα υπάρχει μικρότερο ποσοστό οξυγόνου από ότι προβλέπεται. Οι θέσεις που θα έπρεπε να καταλαμβάνονται από οξυγόνο, αλλά αντ' αυτού είναι κενές, αποτελούν αυτές τις κενές θέσεις οξυγόνου, οι οποίες μπορεί να θεωρηθούν πως έχουν υπόσταση όπως έχουν οι οπές που αποτελούν κενές θέσεις ηλεκτρονίων. Αν ισχύει όντως λοιπόν πως οι αγώγιμοι δρόμοι φτιάχνονται από τις κενές θέσεις οξυγόνου, τότε οι κενές θέσεις οξυγόνου που εξασφαλίζονται μέσω της υποστοιχειομετρίας θα πρέπει να βοηθούν στην μεταβολή της κατάστασης της αντίστασης δημιουργώντας αυτούς τους αγώγιμους δρόμους μέσα στον όγκο του ενεργού υλικού. Η κρυσταλλική δομή του TiO<sub>2</sub> που χρησιμοποιείται σε αυτή την εργασία είναι το ρουτίλιο. Για αυτή την κρυσταλλική δομή έχει υπολογιστεί πως μια κενή θέση οξυγόνου δημιουργεί μια κατάσταση-παγίδα που τοποθετείται ενεργειακά μέσα στο χάσμα του ενεργού υλικού. Για τη διατήρηση της ουδετερότητας του όγκου του ρουτιλίου, η κενή αυτή θέση καταλαμβάνεται από δύο ηλεκτρόνια, αφού το φορτίο ενός ιόντος οξυγόνου είναι μείον δύο φορτία ηλεκτρονίου. Κατά



αντιστοιχία, εξάγεται εύκολα πως το φορτίο μιας κενής θέσης οξυγόνου είναι συν δύο φορτία ηλεκτρονίου για τον ίδιο λόγο και εφόσον οι κενές θέσεις αντιμετωπίζονται ως σωματίδια στον όγκο του υλικού. Επιπλέον, οι κενές θέσεις οξυγόνου έχει υπολογιστεί πως είναι εντοπισμένες σε τροχιακά 3d των κοντινότερων σε αυτές, άτομα τιτανίου [14]. Αν δημιουργηθεί μία αλυσίδα από τέτοιες κενές θέσεις οξυγόνου, αναμένεται πως τα ηλεκτρόνια θα απεντοπιστούν, αυξάνοντας σημαντικά την πιθανότητα να μεταπηδούν κατά μήκος των αγώγιμων δρόμων, οδηγώντας στην κατάσταση της χαμηλής αντίστασης. Μια τέτοια περίπτωση αποτυπώνεται στην Εικόνα 3, όπου αναπαριστά αρχικά μία κενή θέση οξυγόνου και το πώς μέσω αυτής γίνεται η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων σε άλλη διπλανή θέση. Πέρα όμως από αγώγιμους δρόμους που οφείλουν την υπόστασή τους σε κενές θέσεις οξυγόνου, υπάρχουν και αναφορές που αποδίδουν την υπόστασή τους σε περίσσεια μεταλλικών ατόμων (π.χ. Ni) στον όγκο του ενεργού υλικού (π.χ. NiO) που μετακινούνται δια μέσω παγίδων και ατελειών του πλέγματος, όπως για παράδειγμα στις ατέλειες μεταξύ των κρυσταλλικών περιοχών των πολυκρυσταλλικών ενεργών υλικών (grain boundaries) [15]. Η διερεύνηση για το είδος των αγώγιμων δρόμων γίνεται στην ομόχρονη βιβλιογραφία μέσω μετρήσεων εμπέδησης και μετρήσεων αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Εικόνα 3 Πλέγμα ρουτιλίου που αναπαριστά κενή θέση οξυγόνου και τον απεντοπισμό των ηλεκτρονίων

Ανεξάρτητα από το είδος των αγώγιμων δρόμων ωστόσο, στις περισσότερες περιπτώσεις της βιβλιογραφίας αναφέρεται ως απαραίτητη προϋπόθεση για να ξεκινήσει το φαινόμενο της μεταγωγής, μία διαδικασία που λέγεται ηλεκτροσχηματισμός (electroforming). Η διαδικασία αυτή είναι ουσιαστικά η πρώτη διάτρηση του διηλεκτρικού που λαμβάνει χώρα με εφαρμογή μιας μεγάλης σχετικά τάσης. Μετά την πρώτη εφαρμογή το σύστημα μπορεί να μεταβαίνει από κατάσταση σε κατάσταση, με την τάση μεταγωγής να είναι μικρότερη από αυτή της τάσης που εφαρμόστηκε κατά τον ηλεκτροσχηματισμό. Έχει αναφερθεί, πως η διάτρηση του διηλεκτρικού SiO<sub>2</sub> έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση ατόμων οξυγόνου στο διηλεκτρικό, δημιουργώντας το αντίστοιχο υποστοιχειομετρικό οξείδιο με χαμηλότερο ενεργειακά χάσμα σε σχέση με προηγούμενως, αλλά και παγίδες που είναι ενδιάμεσες ενεργειακά αυτών των καταστάσεων. Αυτό σε συνδυασμό με το φαινόμενο Joule Heating λόγω του υψηλού ρεύματος που πέρασε κατά μήκος των δρόμων διάτρησης, έχει σαν αποτέλεσμα την αποσύνδεση των ατόμων του οξυγόνου [16]. Κάτι παρόμοιο φαίνεται να συμβαίνει και στα διηλεκτρικά μετάλλου (πχ TiO<sub>2</sub>) [17], με αποτέλεσμα να έχει παγιωθεί ο ηλεκτροσχηματισμός ως μια διαδικασία δημιουργίας κενών θέσεων οξυγόνου λόγω του υψηλού πεδίου, το οποίο με την αύξηση της θερμοκρασίας εξασφαλίζουν πως αυτές δημιουργούνται και ολισθαίνουν προς το κάτω ηλεκτρόδιο (κάθοδος), δημιουργώντας τον πρώτο αγώγιμο δρόμο που ενώνει τα δύο παράλληλα ηλεκτρόδια. Η άλλη όψη του νομίσματος για την ίδια διαδικασία, είναι πως τα ιόντα οξυγόνου κατευθύνονται προς το πάνω ηλεκτρόδιο (άνοδος), όπου αντιδρούν με το μέταλλο. Αντίστοιχα, για την περίπτωση που οι δρόμοι είναι μεταλλικοί, τα ισχυρά πεδία έχουν ως αποτέλεσμα τα άτομα του οξυγόνου να

κατευθύνονται προς την άνοδο, αφήνοντας πίσω μόνο τα μεταλλικά άτομα σε μορφή αγώγιμων δρόμων.

Σε αυτό το σημείο μένει να τονιστούν δύο κύρια σημεία. Το πρώτο σημείο είναι πως μετά τη διάτρηση του ηλεκτροσχηματισμού που σχηματίζεται ο πρώτος αγώγιμος δρόμος, όταν ακολουθεί η διαδικασία RESET φαίνεται πως μόνο οι κενές θέσεις οξυγόνου που βρίσκονται κοντά στην άνοδο, μπορούν να επαναπροσλάβουν τα ιόντα οξυγόνου, σε αντίθεση με κάποιο τμήμα του αγώγιμου δρόμου που είναι απομακρυσμένο και κοντά στην κάθοδο. Έτσι, δημιουργείται μια εικονική κάθοδος που αποτελεί αυτό το μη επανασυνδεδεμένο τμήμα του αγώγιμου δρόμου από οξυγόνο. Συνεπώς, τόσο η  $V_{reset}$ , όσο και η αντίσταση της HRS συνηθίζεται να παρουσιάζουν μικρότερες τιμές μετά τον ηλεκτροσχηματισμό. Το δεύτερο σημείο είναι πως σε κάθε περίπτωση, δεν είναι επιθυμητές οι μεγάλες τιμές τάσης για την επίτευξη του ηλεκτροσχηματισμού, και για αυτό αναζητούνται διατάξεις που δεν απαιτούν αυτή την εισαγωγική διαδικασία. Μεταξύ των προτάσεων για την επίτευξη μείωσης ή την εξάλειψη του ηλεκτροσχηματισμού, είναι η χρήση λεπτών στρωμάτων οξειδίου [18], και ο έλεγχος της θερμοκρασίας ανόπτωσης κατά την εναπόθεση για το σχηματισμό υποστοιχειομετρικών οξειδίων [19]. Στην παρούσα εργασία τα δείγματα που διαπραγματεύονται, έχουν δείξει σε πλαίσιο παλαιότερων μετρήσεων πως δεν απαιτείται καθόλου ηλεκτροσχηματισμός χάρη στο υποστοιχειομετρικό του οξείδιο και στον τρόπο παρασκευής και ίσως λόγω και της παρουσίας των νανοσωματιδίων που αναμένεται να δημιουργούν πιο ισχυρά πεδία στον όγκο του διηλεκτρικού, ενώ η συμπεριφορά τους είναι διπολική ως προς το είδος μεταγωγής.

## 1.3 ΜΟΝΟΠΟΛΙΚΗ ΚΑΙ ΔΙΠΟΛΙΚΗ ΜΕΤΑΓΩΓΗ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ

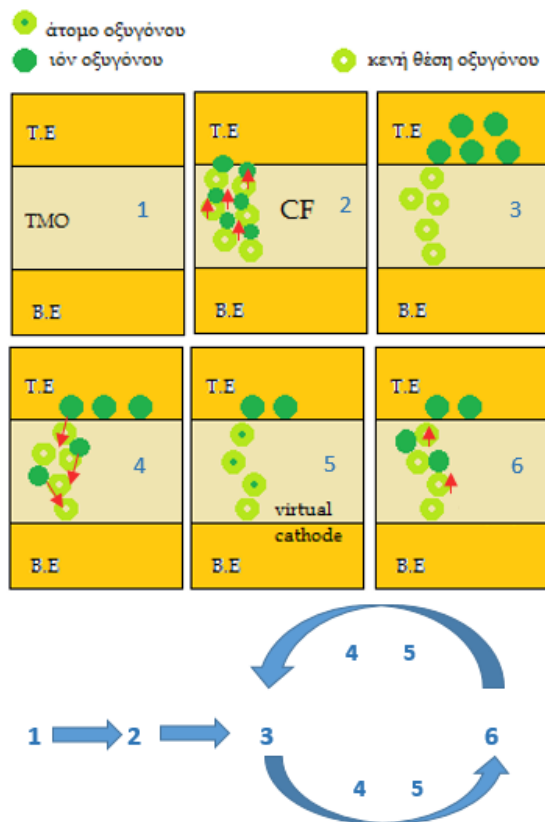
Με βάση τα παραπάνω θεωρούμε πως έχει γίνει ο ηλεκτροσχηματισμός, εφόσον αυτός είναι απαραίτητος. Μετά τον ηλεκτροσχηματισμό και εφόσον έχει εξασφαλιστεί με αυτό τρόπο η περίσσεια κενών θέσεων οξυγόνου, ξεκινάει η διαδικασία της μεταγωγής και μάλιστα κατ' επανάληψη λόγω της αντιστρεψιμότητας του φαινομένου. Συγκεκριμένα, μετά τον ηλεκτροσχηματισμό το σύστημα έχει μεταβεί πλέον στην κατάσταση της χαμηλής αντίστασης, που σημαίνει πως μια αλυσίδα κενών θέσεων οξυγόνου εκτείνεται κατά μήκος του οξειδίου με τα ηλεκτρόνια να μεταπηδούν μέσω αυτών προς το θετικό πάνω ηλεκτρόδιο. Ταυτόχρονα, τα αρνητικά ιόντα φαίνεται να έχουν δημιουργήσει κοντά την άνοδο μια «αποθήκη», αφού συσσωρεύτηκαν εκεί κατά τη διαδικασία του SET, και είναι έτοιμα να «ξαναχρησιμοποιηθούν» για τη διαδικασία RESET. Σημειώνεται πως αυτή η «αποθήκη», μπορεί να είναι ένα ενδιάμεσο υποστοιχειομετρικό στρώμα λόγω της αντίδρασης των ιόντων του οξυγόνου με τα άτομα του πάνω ηλεκτροδίου όταν αυτό είναι δυνατό. Το σύστημα στη συνέχεια τίθεται σε διαδικασία ώστε να μεταβεί και πάλι σε κατάσταση υψηλής αντίστασης. Κατά τη διπολική μεταγωγή αρκεί η εφαρμογή μίας αρνητικής τάσης στο πάνω ηλεκτρόδιο.

Κατά την εφαρμογή αρνητικής τάσης στο πάνω ηλεκτρόδιο τα αρνητικά ιόντα οξυγόνου κατευθύνονται από τη διεπιφανειακή αποθήκη προς τον όγκο του οξειδίου, όπου επανασυνδέονται με τις παγίδες. Έτσι, η διπολική μεταγωγή αφορά μόνο την καταστροφή και τη δημιουργία των αγώγιμων δρόμων λόγω αυτής της μετακίνησης των ιόντων που συμβαίνει με την αλλαγή της πόλωσης.

Όσο αφορά στην μονοπολική μεταγωγή αντίστασης, η διαδικασία του RESET αποδίδεται στη θερμική διάλυση των αγώγιμων δρόμων, που είναι αποτέλεσμα των φαινομένων Joule λόγω διαρροής μεγάλης πυκνότητας ρεύματος. Κατά το SET, ο μεταλλικός δρόμος εξασφαλίζεται αρχικά μέσω μίας διαδικασίας διάτρησης, κατά την οποία τα ιόντα οξυγόνου απομακρύνονται, αφήνοντας πίσω τους μεταλλικά μονοπάτια. Κατά το RESET, οι αγώγιμοι δρόμοι καταστρέφονται τοπικά, μεταλίπτοντας σε

μία φάση μεγάλης αντίστασης, τέτοιας ώστε η συνολική αντίσταση να είναι και αυτή αρκούντως υψηλή. Αυτό συμβαίνει με την οξείδωση και πάλι των μεταλλικών δρόμων, που πραγματοποιείται λόγω της διάχυσης των ιόντων από το πάνω ηλεκτρόδιο και των χημικών διεργασιών που ακολουθούν. Η διάχυση και τα χημικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα, πυροδοτούνται λόγω της τοπικής αύξησης της θερμοκρασίας. Το αιγνιματικό σημείο που αφορά σε αυτό τον τρόπο μεταγωγής είναι πως ενώ σχετικές εργασίες υποδεικνύουν πως το τοπικό σημείο της διάλυσης των αγώγιμων δρόμων είναι το σημείο της ανόδου [20], οι θεωρητικές μελέτες καταδεικνύουν πως το σημείο στο μέσο του αγώγιμου δρόμου, αφού αυτός αποτελεί θερμικό απαγωγό, θα σημειώνει τη μεγαλύτερη θερμοκρασία και άρα θα αποτελεί σημείο εκκίνησης της antifuse διαδικασίας – της διαδικασίας δηλαδή της δημιουργίας του αγώγιμου δρόμου [21]. Η διαδικασίες αυτές ως εκ τούτου είναι αντιστρεπτές και παρομοιάζουν περισσότερο με φαινόμενα που σχετίζονται με μεταβάσεις φάσεων.

Στην Εικόνα 4 που ακολουθεί, αναπαρίσταται σχηματικά ο μηχανισμός μεταγωγής μιας γενικότερης περίπτωσης. Συγκεκριμένα το βήμα 1 αφορά στο δείγμα πριν αυτό υποστεί οποιαδήποτε ηλεκτρική διεργασία, δηλαδή όσο δεν εφαρμόζεται σε αυτό καμία τάση. Το βήμα 2 αφορά στην προαιρετική διαδικασία του ηλεκτροσχηματισμού θεωρώντας πως εφαρμόζεται στο πάνω ηλεκτρόδιο θετική τάση και το βήμα 3 αναπαριστά την κατάσταση χαμηλής αντίστασης. Στο βήμα 4 συνεχίζει να εφαρμόζεται θετική τάση αν πρόκειται για μονοπολική μεταγωγή και αρνητική τάση αν πρόκειται για διπολική μεταγωγή αντίστασης. Έτσι στην πρώτη περίπτωση η μετακίνηση των ιόντων οφείλεται στο φαινόμενο της διάχυσης και στη δεύτερη περίπτωση στο φαινόμενο της ολίσθησης. Συνεπώς, το βήμα 5 αναπαριστά την κατάσταση υψηλής αντίστασης και την εμφάνιση μιας εικονικής καθόδου, η παρουσία της οποίας δεν αποτελεί γενική περίπτωση. Στο βήμα 6, εφαρμόζεται πάλι θετική τάση ή αντίστοιχα απλά μεταβάλλεται καταλλήλως για την μονοπολική περίπτωση, ώστε να πραγματοποιηθεί η διαδικασία SET για τη δημιουργία αγώγιμου δρόμου. Από το σημείο αυτό και έπειτα τα βήματα 3 έως 6 μπορούν να επαναλαμβάνονται κυκλικά.



Εικόνα 4 Σχηματικό διάγραμμα μιας γενικής περίπτωσης μεταγωγής αντίστασης

## 1.4 ΕΝΑΛΛΑΓΕΣ ΜΕΤΑΞΥ ΜΕΤΑΛΛΙΚΗΣ ΚΑΙ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΗΣ ΦΑΣΗΣ ΑΓΩΓΙΜΩΝ ΔΡΟΜΩΝ

Με βάσει τα παραπάνω έγινε κατανοητό πως οι αγώγιμοι δρόμοι διακρίνονται ως προς διάφορες παραμέτρους, μία εκ των οποίων είναι το είδος των σωματιδίων που τα απαρτίζουν. Αν ο δρόμος απαρτίζεται από κενές θέσεις οξυγόνου μέσω των οποίων μετακινούνται ηλεκτρόνια, η φάση του αγώγιμου δρόμου θεωρείται ημιαγώγιμη. Αντίστοιχα, αν ο αγώγιμος δρόμος αποτελείται από μεταλλικά άτομα, μετά την απομάκρυνση των ιόντων του οξυγόνου στον όγκο του οξειδίου προς το πάνω ηλεκτρόδιο, η φάση του θεωρείται μεταλλική. Στο πλαίσιο αυτό αναφέρθηκε ακόμα πως ένας τρόπος για την εξαγωγή συμπεράσματος, ως προς το είδος των αγώγιμων δρόμων, είναι οι μετρήσεις αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, η αντίσταση ενός μεταλλικού δρόμου αυξάνεται γραμμικά με τη θερμοκρασία όπως υποδεικνύεται από την παρακάτω εξίσωση 1.1, όπου τα  $T_0$ ,  $R_0$ ,  $a$  είναι η θερμοκρασία δωματίου, η αντίσταση σε θερμοκρασία δωματίου και ο συντελεστής αντίστασης αντίστοιχα.

$$R = R_0(1 + a(T - T_0)) \quad [1.1]$$

Αντίστοιχα, η αντίσταση των αγώγιμων δρόμων της ημιαγώγιμης φάσης μειώνεται εκθετικά με την αύξηση της θερμοκρασίας σύμφωνα με την εξίσωση 1.2, όπου τα  $T$ ,  $R_0$ ,  $E_a$ ,  $C$ ,  $k$  είναι η θερμοκρασία, η προέκταση της αντίστασης για άπειρο  $T$ , η ενέργεια ενεργοποίησης για την αγωγιμότητα και η σταθερά Boltzmann. Όσο αφορά στην ενέργεια ενεργοποίησης για την αγωγιμότητα, αυτή αντικατοπτρίζει τη διαφορά μεταξύ της ζώνης Fermi και της ζώνης αγωγιμότητας ή σθένους αντίστοιχα. Στα πλαίσια της αναφοράς [23] που παρατηρήθηκε αυτή η εναλλαγή φάσης, προτάθηκε ως μηχανισμός αγωγιμότητας, ο μηχανισμός Poole-Frenkel. Το δεδομένο αυτό υποστηρίχθηκε και από το γεγονός ότι οι εξισώσεις 1.3 και 1.4 έχουν την ίδια μορφή με την εξίσωση 1.2 εκφράζοντας πως η πυκνότητα των φορέων σε ένα νοθευμένο ημιαγωγό (στη ζώνη αγωγιμότητας ή σθένους), και πως η αγωγιμότητα λόγω του μηχανισμού Poole-Frenkel, έχουν την ίδια εκθετική εξάρτηση από τη θερμοκρασία, όπως αντίσταση. Το παραπάνω δεν θα μπορούσε να σημαίνει απαραίτητα πως για οποιαδήποτε περίπτωση που παρουσιάζεται εναλλαγή φάσης, ο μηχανισμός αγωγιμότητας είναι ο Poole-Frenkel και αυτό γιατί όπως θα φανεί στο χωρίο 1.7 που πραγματεύεται τους μηχανισμούς αγωγιμότητας, υπάρχουν και άλλοι μηχανισμοί με παρόμοια εξάρτηση.

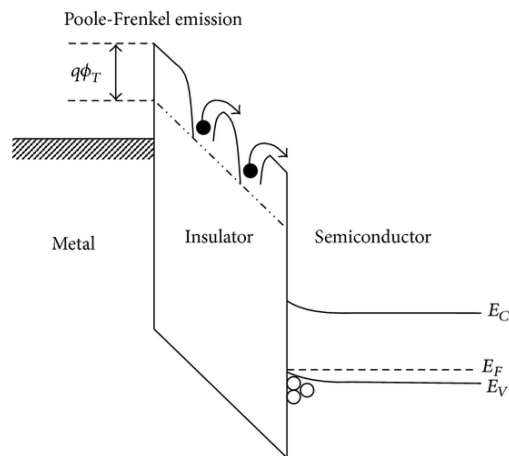
$$R = R_0 \left( e^{\frac{E_a C}{kT}} \right) \quad [1.2]$$

$$n_0 = B \left( e^{\frac{E_a}{kT}} \right) \quad [1.3]$$

$$J \propto E_i \left( e^{\frac{-q\phi_B - \sqrt{qE_i/\pi\epsilon_i}}{kT}} \right) \quad [1.4]$$

Αν και για τα είδη των μηχανισμών αγωγιμότητας θα γίνει νύξη παρακάτω, προς το παρόν μπορεί να αναφερθεί πως 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. Συγκεκριμένα, αφορά την αγωγή ρεύματος σε μονωτές μέσω παγίδων που βρίσκονται στο χάσμα και κυρίως κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας του μονωτή. Με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου συμβαίνει 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. Οι φορείς μπορούν στη συνέχεια να μεταπηδήσουν στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού που γειτνιάζουν [22]. Στην Εικόνα 5 φαίνεται μια διάταξη η οποία άγει με το μηχανισμό που μόλις περιεγράφηκε, ενώ τα  $E_i$ ,  $q$ ,  $\phi_B$ ,  $\epsilon_i$  της εξίσωσης [1.4] είναι το εφαρμοσμένο ηλεκτρικό πεδίο, το φορτίο του ηλεκτρονίου, το φράγμα δυναμικού και η διηλεκτρική σταθερά αντίστοιχα. Ο συγκεκριμένος

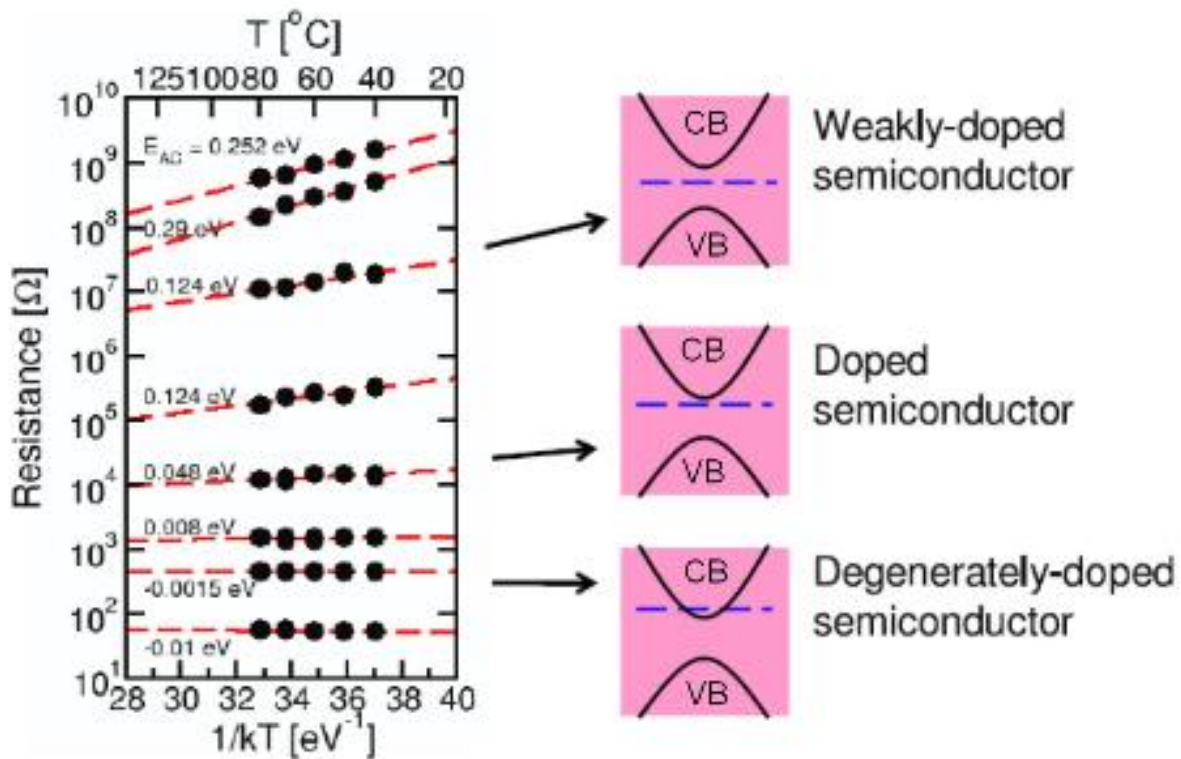
μηχανισμός αγωγιμότητας μπορεί να εμφανιστεί και στην περίπτωση των ημιαγωγών όταν αυτοί παρουσιάζουν μεγάλο αριθμό παγίδων ή ακανόνιστες δομές λόγω της εκθετικής αύξησης των φορέων με την θερμοκρασία κατά την [1.3] [23].



Εικόνα 5 Μηχανισμός αγωγιμότητας Poole-Frenkel σε διάταξη μετάλλου/μονωτή/ημιαγωγού

Διαγράμματα Arrhenius, βάσει των οποίων εξάγεται η ενέργεια ενεργοποίησης της αγωγιμότητας που αναφέρθηκε, έχουν δείξει πως είναι πιθανή η μετάβαση από μια μεταλλική φάση σε μια ημιαγωγική φάση για τους αγωγίμους δρόμους. Συγκεκριμένα, έχει φανεί πως οι αγωγίμοι δρόμοι των χαμηλών αντιστάσεων είναι μεταλλικοί και των υψηλών αντιστάσεων είναι ημιαγωγίμοι [23]. Όπως φαίνεται από την Εικόνα 6, η αύξηση της αντίστασης συνοδεύεται συγκεκριμένα από αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης, το οποίο μαρτυρά την μετατόπιση της ζώνης Fermi σε σχέση με τη ζώνη αγωγιμότητας. Η μετατόπιση αυτή μπορεί να οφείλεται σε μια μεταβλητή συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου ή στην παρουσία υποκατάστατων (substitutional) μεταλλικών στοιχείων (στοιχείων διαφορετικών από τα στοιχεία του όγκου του υλικού) γιατί δημιουργούν μεταξύ τους μεταλλικούς δεσμούς [24]. Έτσι, στην περίπτωση των υψηλών αντιστάσεων (της ημιαγωγικής φάσης) η μετατόπιση αυτής της ενέργειας ενεργοποίησης θα οφείλεται στο ότι οι μεταβλητές συγκεντρώσεις των στοιχείων που αναφέρθηκαν (κενές θέσεις οξυγόνου/υποκατάστατα μεταλλικά στοιχεία), μπορούν να παίξουν το ρόλο της νόθευσης και συγκεκριμένα p τύπου, με αποτέλεσμα η ζώνη Fermi να μετατοπίζεται προς τη ζώνη αγωγιμότητας. Στην περίπτωση των χαμηλών αντιστάσεων (της μεταλλικής φάσης), η πυκνότητα των παγίδων είναι αυξημένη και έτσι ο αγωγίμος δρόμος μπορεί να θεωρηθεί πως εκφυλίζεται και αποτελεί έναν νοθευμένο ημιαγωγό με την ζώνη Fermi να τοποθετείται πολύ κοντά, ακόμα και μέσα στην ζώνη αγωγιμότητας (ή σθένους ανάλογα με τον τύπο της νόθευσης). Στην περίπτωση που η Fermi είναι πάνω από τη ζώνη αγωγιμότητας (κάτω από τη ζώνη σθένους), η συγκέντρωση των φορέων είναι πρακτικά σταθερή, ενώ η περεταίρω αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει την ευκινησία ολίσθησης ( $\sigma = n_0 q \mu_e$ ). Αυτή η μείωση της ευκινησίας είναι που προσδιορίζει τη φάση ως μεταλλική σε αυτή την περίπτωση. Αντίστοιχη συμπεριφορά – μετάβαση από θετική ενέργεια ενεργοποίησης σε αρνητική) έχει παρατηρηθεί και σε SOI MOS τρανζίστορ [25].





Εικόνα 6 Διάγραμμα Arrhenius για CF διαφορετικών καταστάσεων αντίστασης (αριστερά) και τα αντίστοιχα διαγράμματα ζωνών (δεξιά) [23]

## 1.6 Η ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ ΣΤΗ ΜΕΤΑΓΩΓΗ

Στην ομόχρονη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές αναφορές όσο αφορά και στην επίδραση του ηλεκτροδίου για τα ιδιαίτερα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά που θα παρουσιάσουν οι δομές μνημών αντίστασης: μέταλλο-μονωτής-μέταλλο [6, 26-27]. Αυτό συμβαίνει διότι στις περισσότερες περιπτώσεις, το φαινόμενο της μεταγωγής δεν είναι αποτέλεσμα μίας ιδιαίτερης ιδιότητας που χαρακτηρίζει εξολοκλήρου το μονωτή της δομής, αλλά αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης μεταξύ του οξειδίου και του ηλεκτροδίου.

Τα ηλεκτρόδια μπορούν να κατανεμηθούν σε δύο κατηγορίες και συγκεκριμένα στα ευγενή και στα μη ευγενή μέταλλα. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν μέταλλα όπως : Pt, Au, Ru κτλ, ενώ στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν μέταλλα όπως: Ti, Al, Cu, Ni, W, TiN, TaN κτλ. Στην εργασία αυτή, το μέταλλο του ηλεκτροδίου είναι το Ti, ενώ τα νανοσωματίδια που έχουν εμφυτευτεί στο οξείδιο είναι από Pt. Σε κάθε περίπτωση, η ειδοποιός διαφορά για τα μέταλλα της κάθε κατηγορίας είναι πως τα πρώτα δεν οξειδώνονται, ενώ τα δεύτερα ίσως οξειδωθούν κατά τη διαδικασία της μεταγωγής. Η οξείδωση του ηλεκτροδίου συμβαίνει όταν με την εφαρμογή θετικής τάσης, τα αρνητικά ιόντα οξυγόνου κατευθύνονται προς την άνοδο με αποτέλεσμα κοντά στη διεπιφάνεια με το μέταλλο να συμβαίνουν και κάποιες αντιδράσεις που να το οξειδώνουν σε περιορισμένο βάθος προς τη δημιουργία ενός διεπιφανειακού στρώματος. Αυτό το στρώμα ίσως να μπορέσει να λειτουργήσει στη συνέχεια και ως ένα φραγμό για διάχυση, αφού η έλλειψη θερμοβαθμίδας ιόντων οξυγόνου στην διεπιφάνεια δεν προκαλεί την αποχώρηση αυτών από την «αποθήκη» προς τον όγκο του οξειδίου μέσω θερμικής ενεργοποίησης. Αναφέρεται ακόμα πως τα μέταλλα που είναι μη ευγενή δίνουν χαρακτηριστικές με

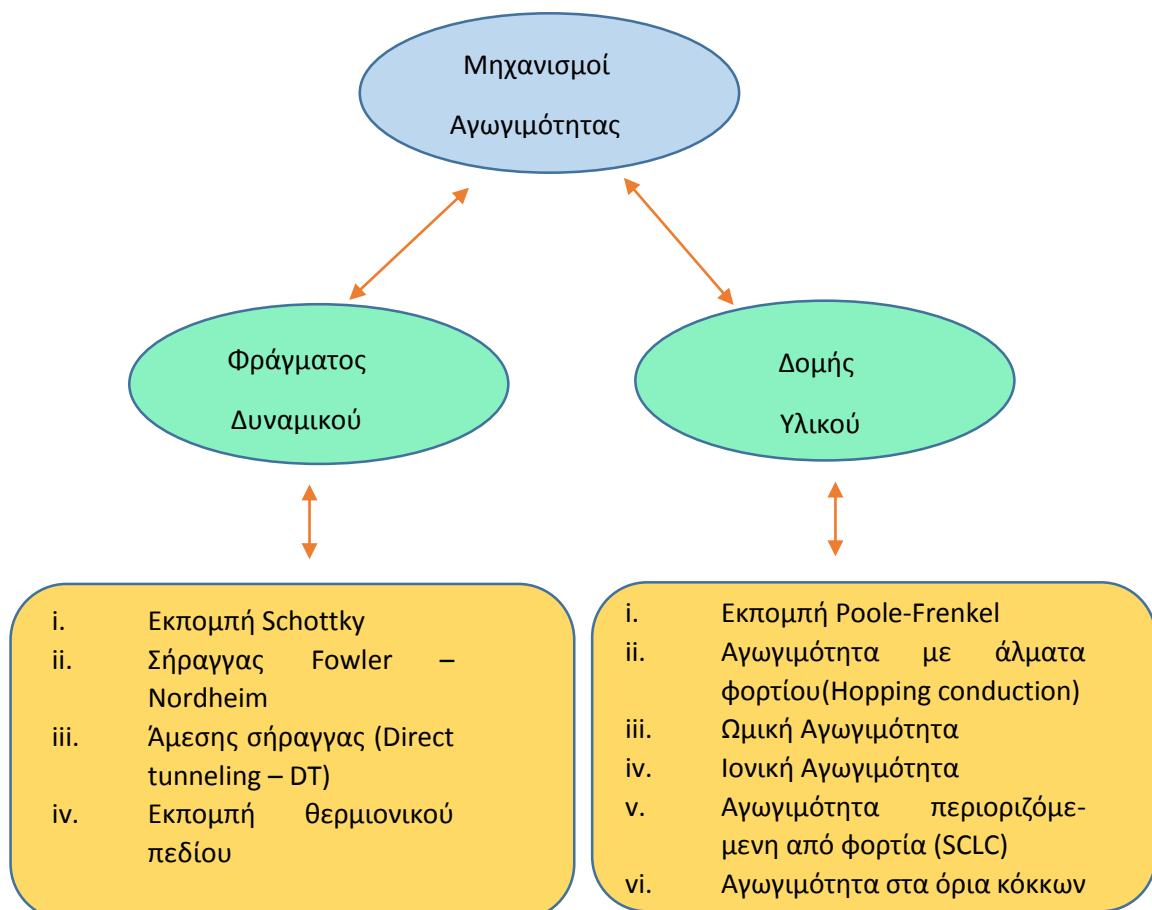
διπολική μεταγωγή, ενώ στην περίπτωση των ευγενών μετάλλων οι χαρακτηριστικές είναι μονοπολικές [28,29]. Οι ηλεκτρικές μετρήσεις του δείγματος της παρούσας εργασίας επιβεβαίωσαν αυτή την τάση.

## 1.7 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

Στους μονωτές, κάτω από ορισμένες συνθήκες είναι δυνατό να παρατηρηθεί μεταφορά φορτίου όταν τα μονωτικά υλικά τοποθετηθούν ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια, όπως στην περίπτωση των διατάξεων μνήμης της εργασίας αυτής, που αντιπροσωπεύουν δομές μέταλλου-μονωτή-μέταλλο. Οι μηχανισμοί αγωγιμότητας που περιγράφουν αυτή τη μεταφορά φορτίου διακρίνονται σε αυτούς που περιορίζονται από φράγματα δυναμικού (barrier – limited) και αναπτύσσονται στην εγγύτητα της διεπιφάνειας μεταξύ του μονωτή και των ηλεκτροδίων και σε αυτούς που περιορίζονται από τη δομή του υλικού (bulk – limited). Η εξακρίβωση του κυρίαρχου μηχανισμού αγωγιμότητας είναι σημαντική για την κατανόηση και την επεξήγηση των αντίστοιχων ηλεκτρικών μετρήσεων. Έτσι, στο διάγραμμα που ακολουθεί φαίνονται οι μηχανισμοί αγωγιμότητας ανά κατηγορία, ενώ κάποιιοι από αυτούς θα περιγραφούν εκτενέστερα.

### ι. Εκπομπή Poole-Frenkel

Το είδος της αγωγιμότητας αυτής αφορά σε ηλεκτρόνια που βρίσκονται παγιδευμένα σε κέντρα ενεργειακά ενός διηλεκτρικού. Η δυναμική ενέργεια -Coulomb potential energy- μπορεί να μειωθεί εφόσον εφαρμοστεί ένα πεδίο κατά μήκος του διηλεκτρικού. Η θερμική ενέργεια που χαρακτηρίζει το ηλεκτρόνιο είναι πλέον περισσότερο υπολογίσιμη, ώστε να αυξάνονται οι πιθανότητες το σωματίδιο να διεγερθεί θερμικώς από το κέντρο παγίδευσης προς τη ζώνη αγωγιμότητας του διηλεκτρικού. Εφόσον υπάρχει δυναμικό Coulomb λόγω της έλξης ηλεκτρονίων και παγίδων, η πυκνότητα ρεύματος δίνεται από την εξίσωση 1.4. Από τη στιγμή που η εκπομπή του ηλεκτρονίου οφείλεται σε θερμική ενεργοποίηση, ο μηχανισμός αυτός συνήθως παρατηρείται σε



Πίνακας 1 Απεικόνιση όλων των μηχανισμών αγωγιμότητας ανά κατηγορία

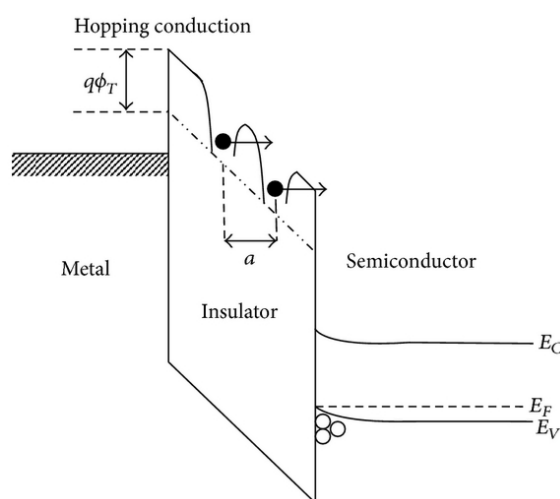
υψηλές θερμοκρασίες και υψηλά πεδία. Για το συγκεκριμένο μηχανισμό η ποσότητα  $\ln(J/E)$  συναρτήσσει της ποσότητας  $E^{1/2}$  δίνει γραμμική εξάρτηση, ενώ το ύψος του φραγμού της παγίδας υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας. Τέλος, η Εικόνα 5 αναπαριστά το ενεργειακό διάγραμμα της εκπομπής Poole-Frenkel για μια διάταξης μετάλλου-μονωτή-ημιαγωγού [22].

### ii. Αγωγιμότητα με άλματα φορτίου

Αυτό το είδος αγωγιμότητας οφείλεται στο φαινόμενο σήραγγας που πραγματοποιούν τα ηλεκτρόνια για να «μεταπηδήσουν» από μία παγίδα εντός του διηλεκτρικού, σε μια άλλη παγίδα. Η Εικόνα 7 δείχνει το ενεργειακό διάγραμμα αυτού του είδους μηχανισμού, ενώ η εξίσωση 1.5 δίνει την αντίστοιχη πυκνότητα ρεύματος, όπου το  $a$  είναι η μέση απόσταση της μεταπήδησης (δηλαδή μεταξύ των παγίδων), το  $n$  είναι η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας του διηλεκτρικού, το  $\nu$  είναι η συχνότητα της θερμικής ταλάντωσης των ηλεκτρονίων στις παγίδες και το  $E \propto$  είναι η ενέργεια ενεργοποίησης, δηλαδή η ενέργεια από το επίπεδο των παγίδων μέχρι τον πάτο της ζώνης αγωγιμότητας. Οι άλλοι όροι έχουν ακριβώς όπως έχουν οριστεί παραπάνω.

$$J = qan\nu e^{\left(\frac{qaE}{kT} - \frac{E\phi}{kT}\right)} \quad [1.5]$$

Ενώ στο μηχανισμό P-F που αναλύθηκε προηγουμένως οι φορείς υπερπηδούν το φραγμό της παγίδας μέσω θερμιονικού μηχανισμού, εδώ οι ενέργεια των φορέων είναι μικρότερη από τη μέγιστη ενέργεια του δυναμικού φράγματος ανάμεσα σε δυο παγίδες. Σε αυτή την περίπτωση οι φορείς μεταφέρονται κβαντομηχανικά μέσω του φαινομένου σήραγγας. Τα πειραματικά δεδομένα μπορούν για κάποια εύρη θερμοκρασιακά να ταυτιστούν με τα δεδομένα της προσομοίωσης του μοντέλου, όταν τα πεδία κυμαίνονται σε χαμηλές τιμές. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, μπορεί να εκτιμηθεί η μέση απόσταση μεταξύ των παγίδων μέσω του ευθύγραμμου τμήματος του γραφήματος  $\log(J)$  συναρτήσσει του  $E$ . Η ίδια γραφική παρουσίαζει ένα μοναδικό χαρακτηριστικό σε σχέση με τις άλλες περιπτώσεις και αυτό είναι η παρουσία της υψηλότερης πυκνότητας ρεύματος στην υψηλότερη θερμοκρασία [22].



Εικόνα 7 Ενεργειακό διάγραμμα μηχανισμού αγωγιμότητας με άλματα φορτίου σε διάταξη μετάλλου/μονωτή/ημιαγωγού [22]

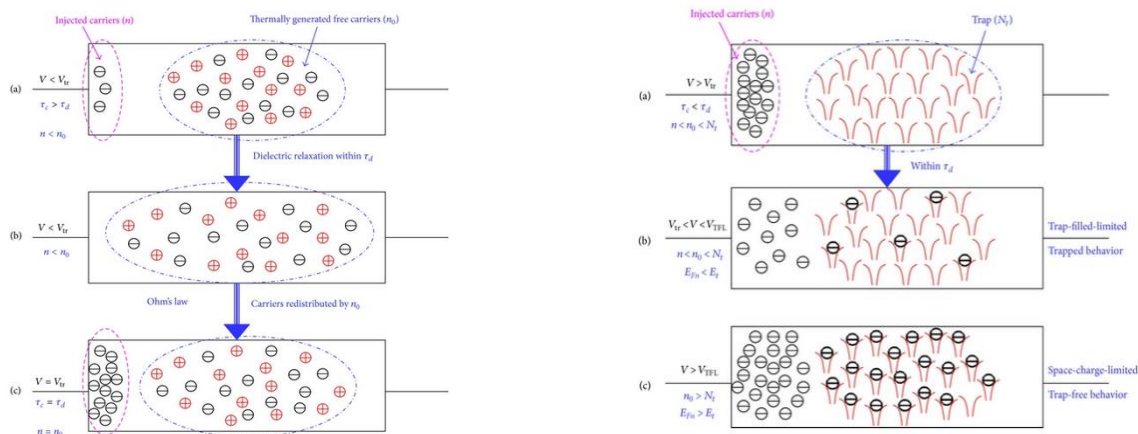


### iii. Αγωγιμότητα περιοριζόμενη από φορτία χώρου (SCLC)

Σε αυτό το είδος μηχανισμού, ο μονωτής με ή χωρίς παγίδες θεωρείται μέρος ενός πυκνωτή. Στα χαμηλά πεδία ή στις υψηλές θερμοκρασίες, θερμικώς ενεργοποιημένο ωμικό ρεύμα κυριαρχεί στη συνεισφορά της αγωγιμότητας. Στα υψηλά πεδία ή στις χαμηλές θερμοκρασίες επικρατεί η αγωγιμότητα περιοριζόμενη από φορτία χώρου. Σε έναν τέλειο μονωτή που αναμένεται να μην έχει καθόλου παγίδες, η αγωγιμότητα SCL παρουσιάζει εξάρτηση από την τάση καθώς όταν αυτή αυξάνεται, αυξάνεται και το φορτίο των ηλεκτροδίων. Σε αυτή την περίπτωση, η πυκνότητα ρεύματος δίνεται από την εξίσωση 1.6. Στην περίπτωση που ο μονωτής περιέχει πολλές παγίδες, το φορτίο των ηλεκτροδίων μοιράζεται με τις παγίδες. Όσο οι παγίδες συνεχίζουν να γεμίζουν με ηλεκτρόνια που εγχέονται από το πάνω ηλεκτρόδιο όταν η τάση είναι υψηλή, η ζώνη Fermi αυξάνει το ύψος και προωθείται έτσι καλύτερα η μετάβαση των ηλεκτρονίων προς τη ζώνη αγωγιμότητας του μονωτή. Σε αυτή την περίπτωση η έκφραση του ρεύματος δίνεται από την εξίσωση 1.7. Οι ποσότητες  $\epsilon_i, \mu, V, d, T, T_c$  των εξισώσεων, είναι η διηλεκτρική σταθερά του μονωτή, η ευκινησία των φορέων, η εφαρμοζόμενη τάση, η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων του πυκνωτή και μία ποσότητα που εξαρτάται από την κατανομή των παγίδων στο χάσμα και την κατανομή της ενέργειάς τους. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί πως η μετάβαση από την πρώτη περίπτωση, που κυριαρχούν οι θερμικώς ενεργοποιημένοι ελεύθεροι φορείς για την αγωγιμότητα, στη δεύτερη περίπτωση, που κυριαρχούν οι εγχεόμενοι φορείς, προϋποθέτει εφαρμογή κατάλληλης τάσης που να εξασφαλίζει πως ο χρόνος διέλευσης των εγχεόμενων ηλεκτρονίων είναι το πολύ περίπου ίσως με το χρόνο χαλάρωσης του διηλεκτρικού. Έτσι στην περίπτωση που η τάση είναι μικρότερη από την τάση μετάβασης, ο χρόνος διέλευσης είναι μεγαλύτερος και αυτό σημαίνει πως τα εγχεόμενα ηλεκτρόνια είναι λιγότερα από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και θα πρέπει να κατανεμηθούν στον όγκο καταλλήλως, σε χρόνο της τάξης του χρόνου χαλάρωσης του διηλεκτρικού για να εξασφαλίσουν την ουδετερότητα του όγκου, χωρίς να προλαβαίνουν να φτάσουν στην άλλη άκρη του μονωτή. Για τάση που είναι μεγαλύτερη από την τάση μετάβασης, ο χρόνος χαλάρωσης είναι μεγαλύτερος από το χρόνο διέλευσης και έτσι περισσότερα ηλεκτρόνια εγχέονται πριν προλάβουν να «χαλαρώσουν» από τους ελεύθερους φορείς. Τότε και μόνο τότε, ανεβαίνει η ζώνη Fermi και κάποια στιγμή που όλες οι παγίδες γεμίζουν με φορτίο, τα υπόλοιπα εγχεόμενα ηλεκτρόνια που περισσεύουν κινούνται σαν ελεύθεροι φορείς. Τέλος οι Εικόνες 8 και 9 αναπαριστούν σχηματικά για διάφορες καταστάσεις τάσης, την εικόνα που επικρατεί μέσα στον όγκο του οξειδίου. [22]

$$J = \frac{8\epsilon_i \mu V^2}{9d^3} \quad [1.6]$$

$$I \propto V \left( \frac{T}{T_c} + 1 \right) \quad [1.7]$$



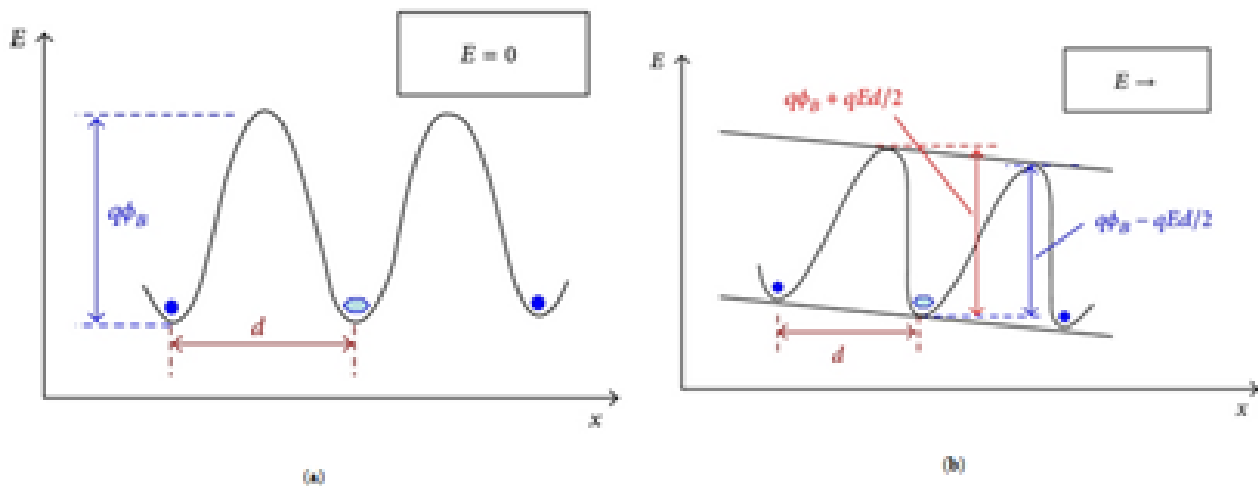
Εικόνα 9 Σχηματική αναπαράσταση των φορέων στον όγκο ενός ημιαγωγού στην περίπτωση της SCL αγωγιμότητας όταν α. εφαρμόζεται τάση μικρότερη της τάσης μετάβασης, b. πραγματοποιείται διηλεκτρική χαλάρωση, c. εφαρμόζεται η τάση χαλάρωσης [22]

Εικόνα 8 Σχηματική αναπαράσταση των φορέων στον όγκο ενός ημιαγωγού στην περίπτωση της SCL αγωγιμότητας όταν α. εφαρμόζεται τάση μεγαλύτερη της τάσης μετάβασης, b. κάποιες παγίδες και όλες οι παγίδες στο χάσμα έχουν καταληφθεί από εγχεόμενους φορείς [22]

#### iv. Ιονική Αγωγιμότητα

Αυτό το είδος αγωγιμότητας είναι αποτέλεσμα κίνησης των ιόντων υπό την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Η μετακίνηση αυτή μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη ατελειών του πλέγματος του διηλεκτρικού. Λόγω του ότι επηρεάζει το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο το ενεργειακό επίπεδο των παγίδων, τα ιόντα μπορούν να πηδήξουν πάνω από τα ενεργειακά φράγματα μιας παγίδας προς μία άλλη παγίδα. Η Εικόνα 10 αναπαριστά σχηματικά το ενεργειακό διάγραμμα της ιονικής αγωγιμότητας με και χωρίς την εφαρμογή εξωτερικής τάσης, ενώ η εξίσωση δίνει την έκφραση της πυκνότητας ρεύματος. Τα  $J_0, q\phi_B, d, E$  είναι μια σταθερά αναλογίας, το ύψος του φράγματος δυναμικού, η απόσταση μεταξύ των δύο σημείων υπερπήδησης και το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Συνήθως πάντως λόγω της μεγάλης τους μάζας, ο μηχανισμός αυτός δεν λαμβάνεται υπόψη [22].

$$J = J_0 e^{\left( \frac{-(q\phi_B)}{kT} - \frac{-(Eqd)}{2kT} \right)} \quad [1.8]$$



Εικόνα 10 Σχηματική αναπαράσταση του ενεργειακού διαγράμματος της ιονικής αγωγιμότητας a. με και b. χωρίς την εφαρμογή εξωτερικής τάσης [22]

Τέλος, ο Πίνακας 2 παρουσιάζει συγκεντρωτικά για κάθε είδος μηχανισμού αγωγιμότητας την αντίστοιχη έκφραση για την πυκνότητα ρεύματος.

ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ	ΕΚΦΡΑΣΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΡΕΥΜΑΤΟΣ
Εκπομπή Schottky	$J \sim AT^2 \exp\left(\frac{-e(\phi_B - \sqrt{eE/4\pi\epsilon_i})}{kT}\right)$
Σήραγγας Fowler Nordheim	$J \sim E^2 \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m^*}(e\phi_B)^{3/2}}{3e\hbar E}\right)$
Άμεσης σήραγγας(Direct tunneling – DT)	$J \sim V \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m^*}(e\phi_B)^{3/2}}{3\hbar e E} - \frac{3V}{2\phi_s}\right)$

Εκπομπή Poole-Frenkel	$J \propto Ei \left( e^{\frac{-q\phi_B - \sqrt{qEi/\pi\epsilon i}}{kT}} \right)$
Αγωγιμότητα με άλματα φορτίου (Hopping conduction)	$J \frac{C_1 e N_t P_2}{D} [DX_1 - \ln \left( \frac{1 + P_2 \exp(DX_1)}{1 + P_2} \right)]$
Ωμική Αγωγιμότητα	$J = \sigma E = nq\mu E$
Ιονική Αγωγιμότητα	$J = J_0 e^{\frac{-(q\phi_B)}{kT} - \frac{-(Eqd)}{2kT}}$
Εκπομπή θερμιοονικού πεδίου	$J = \frac{8\epsilon\mu V^2}{9d^3}$
Αγωγιμότητα περιοριζόμενη από φορτία (SCLC)	$J = \frac{q^2 \sqrt{m}(kT)^{1/2} E}{8\hbar^2 \pi^{5/2}} \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right) \exp\left[\frac{\hbar^2 q^2 E^2}{24m(kT)^3}\right]$
Αγωγιμότητα στα όρια κόκκων	$\Phi_B = q\phi_B = \frac{nb^2}{2EN}$

Πίνακας 2 Συγκεντρωτικός πίνακας όλων των μηχανισμών αγωγιμότητας ανά κατηγορία

## 1.6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] S. R. Ovshinsky, “Reversible electrical switching phenomena in disordered structures,” Phys. Rev. Lett., vol 21, p. 1450, 1968
- [2] R. Waser and M. Aono, “Nanoionics-based resistive switching memories,” Nature mater., vol 6, pp. 833-840, 2007
- [3] F. Argall, Solid-State Electron. 11, 535 (1968)
- [4] B. J. Choi, D. S. Jeong, S. K. Kim, C. Rohde, S. Choi, J. H. Oh, H. J. Kim, C. S. Hwang, K. Szot, R. Waser, B. Reichenberg, and S. Tiedke, J. Appl. Phys. 98, 033715 (2005)
- [5] D.S Jeong, H. Schroder, and R. Waser, Appl. Phys. Lett. 89, 082909 (2006)
- [6] J. F Gibbons and W.E Beadle, Solid-State Electron. 7, 785 (1964)
- [7] C. B. Lee, B. S. Kang, M. J. Lee, S. E Ahn, G. Stefanovich, W. X. Xianyu, K. H. Kim, J. H. Hur, H. X. Yin, Y. Park, I. K. Yoo, J.-B. Park, and B. H. Park, App. Phys. Lett. 91, 082014 (2007)
- [8] T. W. Hickmott, J Vac. Sci. Tech 6, 828 (1969)
- [9] C. Rossel, G. I. Meijer, D. Bremaud, and Widmer, J. Appl. Phys. 90, 2892 (2001)
- [10] H. – S. Lee, J. A. Bain, S. Choi, and P.A Salvador, Appl. Phys. Lett. 90, 202107 (2007)
- [11] J.R Conteras, H. Kohlstedt, U. Poppe, R. Waser, C. Buchal, and N. A. Pertsev , App. Phys. Lett. 83, 4594 (2003)
- [12] C. Schindler, S. C. Puthen Thermadam, M. N. Kozicki, and R. Waser, IEEE Trans Electron Dev.

- [13] Kyung Min Kim, Byung Joon Choi, Bon Wook Koo, Seol Choi, Doo Seok Jeong<sup>a</sup> and Cheol Seong Hwang Resistive Switching in Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Ru Stacked Structures (2006)
- [14] Park, S-G., Kope, B.M, Nishi, Y.: First-principles study of resistance switching in rutile TiO<sub>2</sub> with Oxygen vacancy. In : NVMTS 2008. 9<sup>th</sup> Annual Monterey, CA, p. 1 (2008)
- [15] Park, G-S., Li, X.-S, Kim, D.-C., Jung, R. -J, Lee, M-J, Se, S : Observation of electric-field induced Ni filament channels in polycrystalline NiOx film. Appl. Phys. Lett. 91, 222103 (2007)
- [16] Li, X., Tung, C.H, Pey, K.L. : The nature of dielectric breakdown. Appl. Phys. Lett. 93, 072903 (2008)
- [17] Yang, J.J., Miao, F., Pickett, M.D., Ohlberg, D.A.A., Stewart, D.R., Lau, C.N., Williams, R.S.: The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches. Nanotechnology 20, 215201 (2009)
- [18] Lee, H.Y., Chen, S., Wu, T.Y., Chen, Y.S., C.C., Tzeng, J., Lin, C.H., Chen, F., Lien, C.H, Tsai, M.—J.: Low power and high speed bipolar switching with a thin reactive Ti buffer layer in robust HfO<sub>2</sub> based RRAM. In: Electron devices meeting, 2008. IEDM 2008. IEEE International, San Francisco, CA, p. 297 (2008)
- [19] Goux, , L., Lisoni, J.G., Wang, X.P., Jurczak, M. Wouters, D.J : Optimized Ni oxidation in 80-nm contact holes for integration of forming –free and low power Ni/NiO/Ni memory cells. IEEE Trans. Electron Devices 56, 2363 (2009)
- [20] K. M. Kim, B. J. Choi, Y. C. Shin, S. Choi, C. S. Hwang, Appl. Phys. Lett. 91, 012907 (2007)
- [21] Doo Seok Jeong, McS : Resistive switching in Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt (2008)
- [22] Fu-Chien Chiu, A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films, (2014)
- [23] F. Nard, D. Ielmini, phd thesis: Electrical characterization and physical modeling of unipolar/bipolar resistive switching materials (2011)
- [24] H. D. Lee, B. M. Kope, and Y. Nishi, "Model of metallic filament formation and rupture in NiO for unipolar switching," Phys. Rev.B , vol. 81, p. 193202 (2010)
- [25] G. Groeseneken, J.-P. Colinge, H. E. Maes, J. C. Alderman, and S. Holt, "Temperature dependence of n-type MOS transistor," IEEE Electron Device Lett., vol. 11, p. 329 (1990)
- [26] Seo, S., Lee, M.J., Kim D.C., Ahn S.E Park, B.—H., Kim, Y.S., Yoo, I.K Byum, I.S., Hwang, I.R., Kim, S.H Kim, J.-S., Choi, J.s., Lee, J.H., Jeon, S.H., Hong, S.H, Park, B.H.: Electrode dependence of resistance switching in polycrystalline NiO films. Appl. Phys. Lett. 87, 263507 (2005)
- [27] Xu, N., Liu, L.F., Sun, X. Chen, C., Wang, Y., Han D.D., Liu, X.Y., Han, R.Q., Kang, J.F., Yu, B.: Bipolar switching behavior in TiN/ZnO/Pt resistive nonvolatile memory with fast switching and long retention. Semicond. Sci. Technol. 23, 075019 (2008)
- [28] Chang, W.Y., Lai, Y.-C., Wu, T-B., Wang, Y. Y., Han R.Q., Kang J.F., Yu, B.: Characteristics and mechanism of conduction/set process in TiN/ZnO/Pt resistance switching random-access memories. Appl. Physics. Lett. 92, 232112 (2008)
- [29] Seo, S., Lee, M.J., Seo, D.H., Jeung, E.J., Suh D. –S., Joung, Y.S., Yoo, I.K., Hwang, I.R., Kim, S.H., Byum, I.S., Kim, J.-S., Choi, S., Park, B.H. : Reproducible resistance switching in polycrystalline NiO films. Appl. Phys. Lett. 85, 5655 (2004)

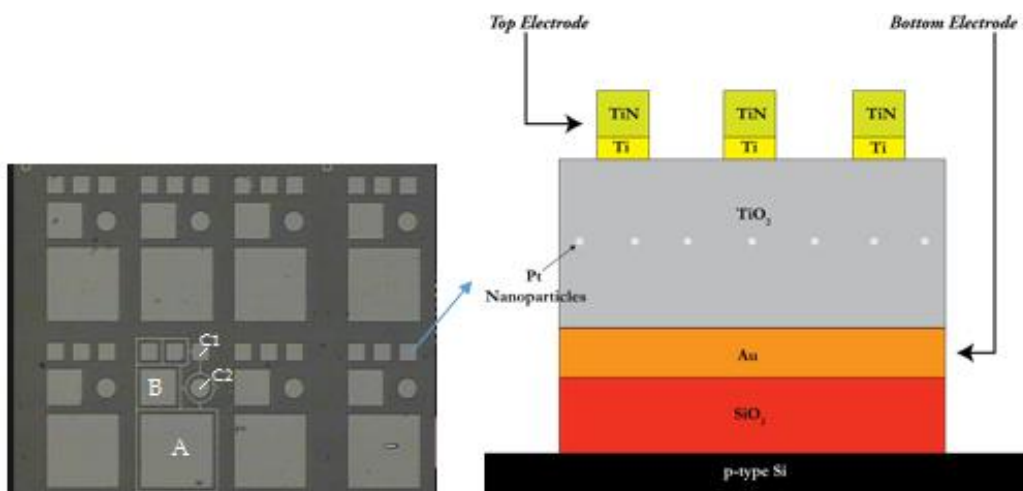
# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Στα πλαίσια του κεφαλαίου αυτού θα γίνει αναφορά στη διαδικασία κατασκευής του δείγματος και σε κάποιες ειδικές δομικές και φυσικές ιδιότητες του οξειδίου που χρησιμοποιήθηκε, αφού σε αυτό λαμβάνονται χώρα τα φαινόμενα που μελετά το φαινόμενο της μεταγωγής, όπως επίσης και η περιγραφή της πειραματικής διάταξης, με την οποία πραγματοποιήθηκαν οι πειραματικές μετρήσεις που παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο.

## 2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Το δείγμα το οποίο θα μελετηθεί ηλεκτρικά και θα εκτιμηθεί στο επόμενο κεφάλαιο, είναι το TiN/Ti/TiO<sub>2</sub>/Au/SiO<sub>2</sub>/p-Si, το οποίο περιέχει –εκτός από το δείγμα αναφοράς -εμφυτευμένα νανοσωματίδια Pt στον όγκο του διηλεκτρικού TiO<sub>2</sub>. Η πειραματική ανάπτυξη των δειγμάτων έλαβε χώρα στον καθαρό χώρο του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» και συνεχίστηκε στον καθαρό χώρο του κτηρίου Φυσικής του Ε.Μ.Π. Η Εικόνα 11 δείχνει ένα από τα δείγματα της εργασίας αυτής και στο εσωτερικό διάγραμμα αναπαρίσταται η τρισδιάστατη μορφή αυτής της δομής υλικών, που αποτελεί ουσιαστικά ένα από τα πολλά κελιά (πυκνωτές) του κάθε υποστρώματος.

Όλα τα δείγματα κατασκευάστηκαν πάνω σε δισκίο p-Si, κρυσταλλογραφικής κατεύθυνσης (100), με ειδική αντίσταση  $\rho = 2 - 5 \Omega \text{ cm}$ , πάνω από τα οποία κατασκευάστηκε ένα SiO<sub>2</sub>, πάχους 30nm με τη μέθοδο της υγρής θερμικής οξείδωσης. Η οξείδωση έγινε σε φούρνο στους 850 °C, υπό ροή μοριακού οξυγόνου O<sub>2</sub> και με διάρκεια ψήσιματος περίπου 10 min. Κατά την οξείδωση, όπως είναι γνωστό, δημιουργούνται παγίδες στη διεπιφάνεια p-Si/SiO<sub>2</sub> και ατέλειες στον όγκο του οξειδίου. Για τη μείωση αυτών των παγίδων ακολούθησε ανόπτηση στους 920 °C. Το Si/SiO<sub>2</sub> καθαρίστηκε όπως προβλέπεται από το πρωτόκολλο ακολουθώντας τη διαδικασία Piranha, η οποία περιλαμβάνει εμβάπτιση σε μίγμα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> και H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, σε αναλογία 2:1, για περίπου 10 λεπτά, ώστε να απομακρυνθούν τυχόν μικροσωματίδια και οργανικά υπολείμματα από την επιφάνεια του δισκιδίου. Αμέσως μετά πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη ενός ενιαίου φιλμ από χρυσό, πάχους 40 nm με την τεχνική της εξάχνωσης με δέσμη ηλεκτρονίων η οποία έγινε σε συνθήκες υψηλού κενού ( $6 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ ) με σκοπό να επιτύχουμε όσο το δυνατόν μεγαλύτερη καθαρότητα. Εδώ πρέπει να σημειωθεί πως στη διεπιφάνεια χρυσού και διοξειδίου του πυριτίου εμφανίζονται εν γένει επιφανειακές τάσεις που παραμορφώνουν το υμένιο, με πιθανή τη δημιουργία κυματισμών και ρωγμών. Ο Au αποτελεί για αυτή τη διάταξη το κάτω ηλεκτρόδιο (bottom electrode) της μέτρησης. Εν συνεχεία, κάνοντας χρήση της τεχνικής της ιοντοβολής (sputtering) αναπτύχθηκε το μεταλλικό οξείδιο TiO<sub>2</sub> ύψους 22.5nm και συγκεκριμένα με RF magnetron sputtering σε ισχύ 200 W, μέσα σε θάλαμο υπέρ-υψηλού κενού (Ultra-High-Vacuum), όπου ο στόχος ήταν το καθαρό τιτάνιο (99.9%), με ταυτόχρονη διοχέτευση αέριου οξυγόνου στο θάλαμο ούτως ώστε τα άτομα του τιτανίου που αποκολλούσε το plasma να οξειδώνονταν κατά την πορεία τους προς το υπόστρωμα.



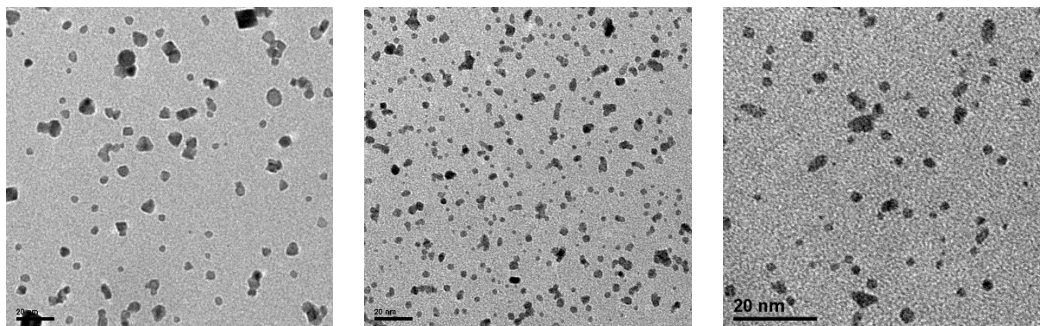
Εικόνα 11 Η κάτοψη του συνόλου των πυκνωτών, με εμβαδό: (A)400x400  $\mu\text{m}^2$ , (B)200x200  $\mu\text{m}^2$  (C1,C2)100x100  $\mu\text{m}^2$  και η εν τω βάθει δομή κάθε πυκνωτή



Μέχρι εδώ η διαδικασία γινόταν από κοινού για τέσσερα διαφορετικά υποστρώματα. Στη συνέχεια, έχοντας ήδη δημιουργήσει κενό στο σύστημα εναπόθεσης DC magnetron sputtering της τάξεως των  $10^{-5}$  mbar, έλαβε χώρα η διαδικασία της εναπόθεσης των νανοσωματιδίων μέσα στο οξείδιο  $\text{TiO}_2$  για τα τρία από τα τέσσερα υποστρώματα. Το υπόστρωμα για το οποίο δεν εμφυτεύτηκαν καθόλου νανοσωματίδια αποτελεί το δείγμα αναφοράς της παρούσας εργασίας. Το δείγμα αυτό θα αναφέρεται στο εξής ως δείγμα 1. Για τα υπόλοιπα υποστρώματα χρησιμοποιήθηκαν μεταλλικά νανοσωματίδια πλατίνας διαφορετικών μεγεθών και σε διαφορετικούς χρόνους εναπόθεσης, ώστε να προκύψουν διαφοροποιήσεις και ως προς το μέγεθος και ως προς την πυκνότητα. Στον Πίνακα 3 παρατίθενται τα τέσσερα δείγματα και η αντίστοιχη πληροφορία ως προς το είδος των νανοσωματιδίων που περιέχει το καθένα. Η ιδιαίτερη ονομασία τους αποδίδεται στο γεγονός ότι ο καθαρός αριθμός αφορά στη διάμετρο των νανοσωματιδίων και τα γράμματα στη χαμηλή (low ή l) ή υψηλή (high ή h). Στην Εικόνα 12 φαίνονται οι αντίστοιχες εικόνες TEM (υψηλής ανάλυσης μικροσκόπιο διέλευσης) για τις διαφορετικές περιπτώσεις πυκνότητας, όπως αποτυπώνονται στον αντίστοιχο Πίνακα 3.

ΔΕΙΓΜΑ	ΜΕΣΗ ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ( $\text{np}/\text{cm}^2$ )
1	0	0
2l	2.1nm	χαμηλή( $0.6\text{E}12$ )
3h	3nm	υψηλή( $1.5\text{E}12$ )
5l	5nm	χαμηλή( $0.7\text{E}12$ )

Πίνακας 3 Συγκεντρωτικός πίνακας ονοματολογίας δειγμάτων βάσει των κατασκευαστικών χαρακτηριστικών τους



Εικόνα 12 Από τα αριστερά προς τα δεξιά : Απεικόνιση TEM για το δείγμα 5l,3h,2l

Στη συνέχεια, αφού ολοκληρώθηκε η διαδικασία της εμφύτευσης των νανοσωματιδίων, πραγματοποιήθηκε επιμετάλλωση για το στρώμα Ti με τη μέθοδο της ιοντοβολής με πάχος 4 nm και στη συνέχεια ακολούθησε η δημιουργία του στρώματος  $\text{TiN}$  όπου αποτελεί και το πάνω ηλεκτρόδιο της δομής, για όλα τα δείγματα. Η δημιουργία των πυκνωτών, όπως αυτοί φαίνονται στην Εικόνα 11, προέκυψαν με τη μέθοδο της λιθογραφίας. Στο παράρτημα, στο τέλος αυτού του κεφαλαίου, παρατίθενται οι αρχές λειτουργίας των βασικών μεθόδων διεργασίας που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δειγμάτων.

## 2.2 ΤΟ $\text{TiO}_{2-x}$ ΩΣ ΕΝΕΡΓΟ ΥΛΙΚΟ

Η συμπεριφορά της μεταβλητής αντίστασης διατάξεων MIM (μέταλλο-μονωτής-μέταλλο) έχει απορροφήσει μεγάλο ενδιαφέρον, ενώ το φαινόμενο της μεταγωγής μελετάται όπως αυτό προκύπτει για διαφορετικά ενεργά υλικά (οξείδια), όπως έχει ήδη αναφερθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο. Μέσα από τη συνεχή μελέτη, αν και ο μηχανισμός της μεταγωγής δεν έχει καταφέρει να ερμηνευτεί πλήρως, έχει εξασφαλιστεί μια σχετική εποπτεία ως προς τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των διαφόρων υπό

μελέτη ενεργών υλικών, ώστε να παγιωθούν κατά κάποιον τρόπο τα ζητούμενα από ένα ενεργό υλικό με στόχο τον προσδιορισμό του ιδανικού ενεργού υλικού, την αναζήτησή του και τέλος την καθιέρωσή του στην τεχνολογία των μνήμων μεταβλητής αντίστασης. Παράδειγμα τέτοιων παρατηρήσεων από σχετικές μελέτες αποτελεί λόγου χάρη, ότι οι μνήμες μεταβλητής αντίστασης των οποίων το ενεργό υλικό δεν παρουσιάζει μετάβαση φάσης, παρουσιάζει την πιθανότητα πολύ υψηλής ολοκλήρωσης και χαμηλής κατανάλωσης ισχύος. Στο σημείο αυτό τονίζεται πως η αλλαγή φάσης σε αυτή την περίπτωση δεν τίθεται με την έννοια του προηγούμενου κεφαλαίου (μεταλλικός αγώγιμος δρόμος ή ημιαγώγιμος αγώγιμος δρόμος), αλλά με την ολοκληρωτική αλλαγή φάσης του ενεργού υλικού από άμορφη (HRS συνήθως) σε κρυσταλλική (LRS συνήθως), με την εφαρμογή θερμικού παλμού λόγω ροής ρεύματος. Συνεπώς, η απουσία μίας τέτοιας μετάβασης θα πρέπει να θεωρείται προϋπόθεση ενός ιδανικού ενεργού υλικού. Επίσης, λόγω του ότι οι περισσότερες μνήμες αντίστασης για να καθιερωθούν πρέπει ιδανικά να λειτουργούν για τάσεις μικρότερες του 1V, τα μικρότερα φυσικά πάχη θεωρούνται κατάλληλα αφού ανταποκρίνονται σε μικρότερες τάσεις λειτουργίας. Συνεπώς, το επιθυμητό ενεργό υλικό θα πρέπει να παρουσιάζει καλές ιδιότητες και για μικρά πάχη. Στην περίπτωση του  $\text{TiO}_{2-x}$ , που έχει χρησιμοποιηθεί ως ενεργό υλικό σε αυτή την εργασία, φαίνεται πως υπάρχει αυτή η δυνατότητα σμίκρυνσης [1].

Γενικά παρόμοιες μελέτες έχουν δείξει πως το  $\text{TiO}_{2-x}$  παρουσιάζει συνολικά μία μεγάλη σειρά από πλεονεκτήματα, αν και τα αποτελέσματα εμφανίζονται ως γνωστό πάντα συναρτήσει και άλλων παραμέτρων της διάταξης (π.χ. πάχη των δομών, τα υπόλοιπα υλικά της διάταξης, τεχνικές διεργασίας κτλ.). Συγκεκριμένα, το  $\text{TiO}_{2-x}$  παρουσιάζει i. μεγάλη χωρητικότητα φορτίου για μεγάλη διάρκεια λειτουργίας [2], ii. γρηγορότερη μεταγωγή σε σχέση με άλλα «ανταγωνιστικά» του ενεργά υλικά :  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$  [2], iii. μεγάλη διηλεκτρική σταθερά ( $k= 86-170$ , ανάλογα με την κρυσταλλική διεύθυνση και για συχνότητα 1 MHz), με αποτέλεσμα τη μεγάλη τιμή της χωρητικότητας και άρα την μεγάλη δυνατότητα αποθήκευσης και για διατάξεις μικρής κλίμακας [3,4,5], iv. μεγάλο χάσμα (3 eV για το ρουτίλιο που αφορά στην παρούσα εργασία) οδηγώντας σε μικρότερο ρεύμα μεταγωγής (current level switching) και ρεύμα συμμόρφωσης (compliance current), συγκριτικά με μονωτές μικρότερου χάσματος [6], vi. ενθαρρυντικά αποτελέσματα ως προς την ηλεκτρική ανθεκτικότητα (endurance) [7,8], vii. χαμηλή ενέργεια ισχύος [9,10] και απουσία απαραίτητου ηλεκτροσχηματισμού [10].

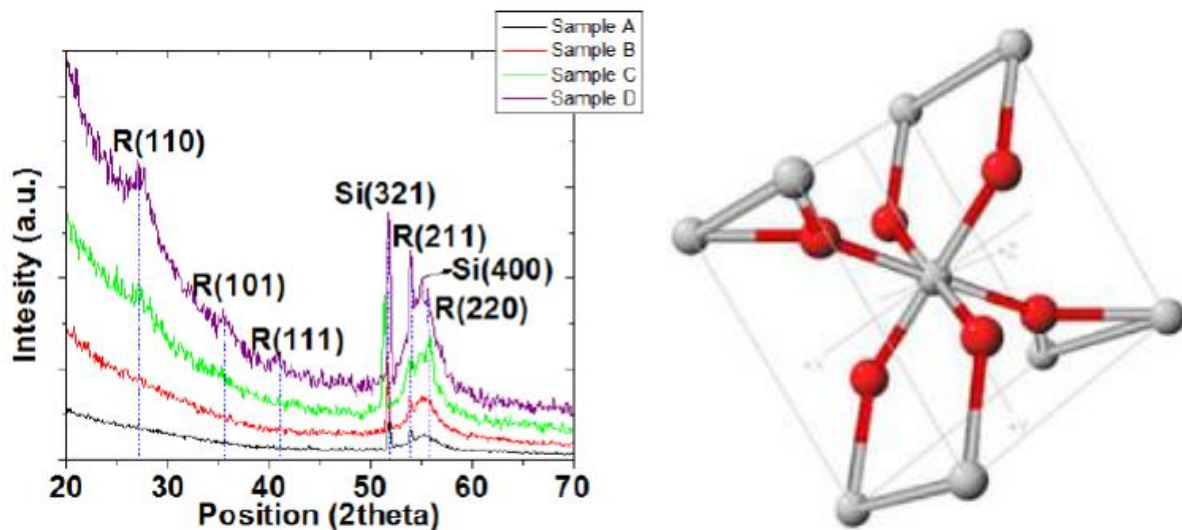
Εκτός από τα παραπάνω θετικά χαρακτηριστικά του  $\text{TiO}_{2-x}$ , έχουν καταγραφεί και πιο ενδιαφέρουσες ιδιότητες που αφορούν στο συγκεκριμένο ενεργό στρώμα και συνιστούν ότι τέτοιες διατάξεις εκτός από δομές μνήμης-αντίστασης παρουσιάζουν και χωρητικές και επαγωγικές ιδιότητες [11]. Συνεπώς, ένα τέτοιο ενεργό υλικό μπορεί να δώσει τα δυνατότητα αυτά τα χαρακτηριστικά να προγραμματιστούν ταυτόχρονα, ώστε να παρουσιάζουν ουσιαστικά έναν συνδυασμό φαινομένων μνήμης-αντίστασης (memristive), χωρητικής μνήμης (memcapacitive) και επαγωγικής μνήμης (meminductive).

## 2.3 ΔΟΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ $\text{TiO}_2/\text{TiO}_{2-x}$

Το διοξείδιο του τιτανίου έχει έντεκα συνολικά πολυμορφισμούς, εκ των οποίων οι τρεις συναντώνται στη φύση: ρουτίλιο, ανατάσης και ο μπρουκίτης, με το ρουτίλιο να είναι ο πιο συνήθης και γνωστός πολυμορφισμός. Το ρουτίλιο είναι και ο πολυμορφισμός του ενεργού στρώματος των δειγμάτων της παρούσας εργασίας. Ο τρόπος παρασκευής του ενεργού υλικού συμπίπτει με τρόπο προηγούμενης εργασίας [12], στα πλαίσια της οποίας η μέθοδος περίθλασης ακτίνων-X (X-Ray Diffraction), πιστοποίησε πως πρόκειται για πολυκρυσταλλικά λεπτά υμένα δομής ρουτιλίου. Η Εικόνα 13 δείχνει το αντίστοιχο διάγραμμα XRD για τέσσερα δείγματα διαφορετικής συγκέντρωσης οξυγόνου σε διατάξεις Au/Ti/ $\text{TiO}_{2-x}$ /Au/Ti/ $\text{SiO}_2$ /p-type-Si και την κρυσταλλική δομή του ρουτιλίου. Συμπερασματικά, το ενεργό υλικό των δειγμάτων της παρούσας εργασίας θα είναι εξίσου πολυκρυσταλλικό και υποστοιχειομετρικό ρουτίλιο.

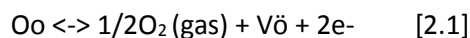


Το στοιχειομετρικό ρουτίλιο αφορά στο  $\text{TiO}_2$ , ενώ για το υποστοιχειομετρικό  $\text{TiO}_{2-x}$  ισχύει ότι το "x" αποδίδει συγκεκριμένα το βαθμό της υποστοιχειομετρίας, ενώ αυτή αποδίδεται σε σημειακές ατέλειες (point defects), οι οποίες συνήθως κατηγοριοποιούνται σε δύο τύπους : i. κενές θέσεις οξυγόνου (oxygen vacancies) ii. διάμεσες θέσεις τιτανίου (titanium interstitials) [13,14]. Συγκεκριμένα, στο πλέγμα του  $\text{TiO}_2$ , κάθε άτομο οξυγόνου περιβάλλεται από τρία άτομα τιτανίου. Όταν απουσιάζει ένα άτομο οξυγόνου από την κανονική του θέση προκύπτουν τρεις «αιωρούμενοι» δεσμοί (dangling bonds), με αποτέλεσμα τρία γειτονικά άτομα Ti να μετατοπίζονται σε σχέση με την αρχική τους θέση λόγω ισχυρότερης έλξης από τους «μη αιωρούμενους δεσμούς». Επιπλέον, λόγω της απουσίας του οξυγόνου αυξάνεται η αγωγιμότητα λόγω της μεγαλύτερης

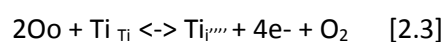
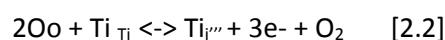


Εικόνα 13 XRD για τέσσερα δείγματα διαφορετικής συγκέντρωσης οξυγόνου διατάξεων  $\text{Au/Ti/TiO}_{2-x}/\text{Au/Ti/SiO}_2/p\text{-type-Si}$  (αριστερά) και η κρυσταλική δομή του ρουτίλιου (δεξιά) [12]

συγκέντρωσης ελεύθερων ηλεκτρονίων που προκύπτουν από τους «αιρούμενους δεσμούς» [14,15]. Οι κενές θέσεις οξυγόνου θεωρούνται διπλά θετικά φορτισμένοι ευκίνητοι φορείς και μπορούν να καταλάβουν το πολύ δύο ηλεκτρόνια, ενώ συμβολίζονται ως  $\text{V}_\text{O}$  (Kröger–Vink notation). Αν καταλάβουν ένα ηλεκτρόνιο είναι κατά ένα φορτίο θετικά φορτισμένοι  $-\text{V}_\text{O}^\bullet$  και αν καταλάβουν δύο είναι ουδέτεροι  $-\text{V}_\text{O}$  [30]. Αντίστοιχα, τα ιόντα οξυγόνου του πλέγματος συμβολίζονται ως  $\text{O}_\text{O}$ . Συνεπώς, όλα τα παραπάνω συγκεντρώνονται στην εξίσωση 2.1 και η Εικόνα 14 τα αναπαριστά σχηματικά.



Αν και η υπερισχύουσα βιβλιογραφία υποστηρίζει – όπως άλλωστε έγινε και στο Κεφάλαιο 1 αυτής της εργασίας - ότι οι αγωγάμοι δρόμοι είναι αποτέλεσμα δημιουργίας δρόμων από κενές θέσεις οξυγόνου, υπάρχουν και αναφορές που υποστηρίζουν πως στην περίπτωση του οξειδίου του τιτανίου τουλάχιστον, είναι τα διάμεσα Ti στα οποία οφείλεται το φαινόμενο της μεταγωγής [16,17]. Συγκεκριμένα, τα αποτελέσματα της προσομοίωσής τους που αφορούσαν την κατανομή του ηλεκτρονιακού φορτίου έδειξαν πως η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων μέσα σε υποστοιχειομετρικό πλέγμα είναι σημαντικά μεγαλύτερη γύρω από ιόντα Ti, σε σχέση με τη συγκέντρωση ηλεκτρονίων σε μη-υποστοιχειομετρικό πλέγμα. Κατ' αυτόν τον τρόπο προωθείται η δημιουργία ενός μεταλλικού δρόμου μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων [17,18]. Τέτοιες διάμεσες ατέλειες παγίδες μπορεί να έχουν τριπλό ή τετραπλό θετικό φορτίο και προκύπτουν από αντιδράσεις, όπως εκφράζουν οι εξισώσεις 2.2 και 2.3 [13]. Τα  $\text{Ti}_\text{Ti}^{\bullet\bullet\bullet}$ ,  $\text{Ti}_\text{Ti}^{\bullet\bullet}$  είναι οι διάμεσες παγίδες θετικού φορτίου τριπλού και τετραπλού αντίστοιχα, ενώ το  $\text{Ti}_\text{Ti}$  είναι το ουδέτερο ιόν τιτανίου του πλέγματος.

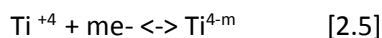


Κατά το SET ή το RESET το ενεργό υλικό αναγέται (απελευθερώνοντας ιόντα οξυγόνου) ή οξειδώνεται (προσλαμβάνοντας ιόντα οξυγόνου από τη διεπιφάνεια μετάλλου/ημιαγωγού). Τα διαγράμματα φάσεων των

αντίστοιχων αναφορών, δείχνουν πως υπάρχουν πολλές ενδιάμεσες φάσεις για το ενεργό υλικό που μπορούν να λάβουν χώρα κατά την παραπάνω διεργασία του SET και του RESET και συμβολίζονται ως  $Ti_nO_{2n-1}$  (π.χ.  $Ti_2O$ ,  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_5$ ,  $Ti_4O_7$  κτλ.). Οι φάσεις αυτές είναι γνωστές ως Magneli [14,15] και η παραπάνω διαδικασίες μπορούν να εκφραστούν μέσω της εξίσωσης 2.4.

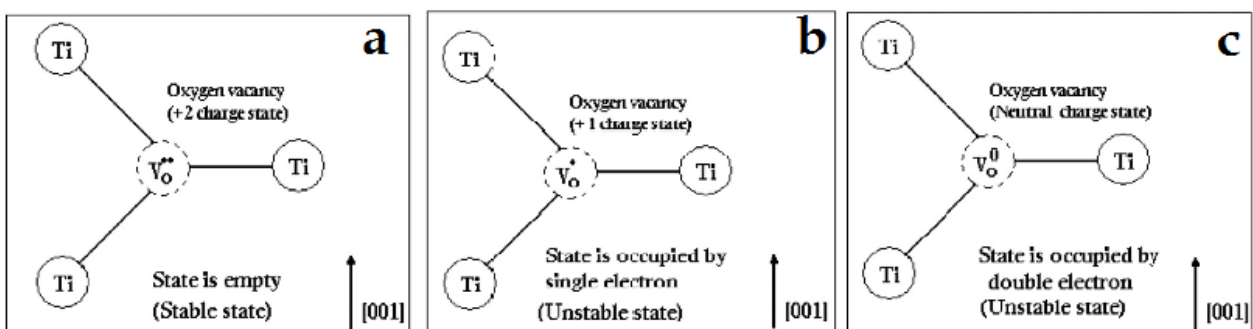


Με βάση την εξίσωση 2.1 τα ηλεκτρόνια απελευθερώνονται κατά τη δημιουργία των κενών θέσεων οξυγόνου. Έτσι, όταν εφαρμοστεί μια υψηλή σχετικά τάση τα ηλεκτρόνια προσφέρονται από αυτές τις κενές θέσεις αφού αποχωρούν τα πλεγματικά οξυγόνα λόγω της τάσης. Τα ηλεκτρόνια αυτά μπορούν να συλληφθούν από διάμεσες θέσεις τιτανίου, όπως φαίνεται στην εξίσωση 2.5.



Με βάση τα παραπάνω προκύπτει εύκολα πως καθώς μειώνονται οι διάμεσες θέσεις του τιτανίου λόγω της 2.5, αυξάνεται ο πληθυσμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων γιατί δεν υπάρχουν άλλες διάμεσες θέσεις για να παγιδευτούν εκεί και το γεγονός αυτό αυξάνει την αγωγιμότητα του ενεργού υλικού. Επαρκείς συγκεντρώσεις κενών θέσεων οξυγόνου (διπλό θετικό φορτίο) μέσα στο ενεργό υλικό, επηρεάζουν την κατάσταση σθένους των θετικών κατιόντων του μετάλλου μετάβασης (του αγωγίμου δρόμου) και αυτό μπορεί να οδηγήσει σε αλλαγή της αγωγιμότητας του στρώματος, αυξάνοντας και άλλο την αγωγιμότητα.

Ένα τμήμα της τρέχουσας βιβλιογραφίας προωθεί την ιδέα ότι μνήμες αντίστασης διαφορετικού ενεργού υλικού (π.χ.  $ZnO$ ) στηρίζουν το φαινόμενο της μεταγωγής σε κενές θέσεις οξυγόνων, ενώ στην περίπτωση του οξειδίου του τιτανίου παίζουν σημαντικό ρόλο τόσο οι κενές θέσεις οξυγόνου, όσο και οι διάμεσες θέσεις τιτανίου. Συγκεκριμένα, υποστηρίζεται ότι στις μικρότερες τάσεις SET/RESET κυριαρχούν οι κενές θέσεις οξυγόνου, ενώ οι διάμεσες θέσεις τιτανίου κυριαρχούν στη δημιουργία μεταλλικών αγωγίμων δρόμων που συμβαίνουν σε υψηλότερες τάσεις SET και RESET (19-23).



Εικόνα 14 Σχηματική αναπαράσταση κενής θέσης οξυγόνου με *a.* διπλό, *b.* μονό θετικό φορτίο και *c.* χωρίς φορτίο [2]

## 2.4 ΣΥΣΤΗΜΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ

Οι ηλεκτρικές μετρήσεις των τεσσάρων δειγμάτων, που παρουσιάστηκαν στην αρχή του κεφαλαίου, πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο ηλεκτρικού χαρακτηρισμού του τομέα Φυσικής ΕΜΠ και σε συνθήκες δωματίου (ατμοσφαιρική πίεση, θερμοκρασία κτλ.). Τα δείγματα τοποθετούνταν στη βάση της μετρητικής διάταξης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 15a, όπου για να συγκρατεί το δείγμα ακίνητο διέθετε η ίδια η βάση ένα σύστημα κενού. Πάνω από τη βάση υπήρχαν λεπτές ακίδες βολφραμίου (W-probes) ακτίνας καμπυλότητας 20  $\mu m$ , οι οποίες μπορούσαν να μετακινούνται με μεγάλη ακρίβεια μέσω βερνιέρων. Χρησιμοποιήθηκαν δυο ακίδες, με τη μία να είναι μονίμως στοχευμένη στο κάτω ηλεκτρόδιο της διάταξης, και την άλλη σε κάποιον

επιθυμητό πυκνωτή προς μέτρηση. Η συγκεκριμένη ακίδα μετακινούνται καταλλήλως με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου, ώστε να γίνει η στόχευση κάποιου συγκεκριμένου πυκνωτή του υποστρώματος. Στην παρούσα εργασία μετρήθηκαν αποκλειστικά πυκνωτές τύπου C1, όπως φαίνονται στην Εικόνα 11, ενώ μετρήθηκε μια πληθώρα τέτοιων πυκνωτών, ώστε να σαρωθεί ηλεκτρικά η μεγαλύτερη επιφάνεια του υποστρώματος. Κάθε ακίδα λειτουργούσε σαν ακροδέκτης και συνδεόταν με ομοαξονικό καλώδιο με τα μετρητικά όργανα. Η διάταξη που περιεγράφηκε ως εδώ ήταν τοποθετημένη μέσα σε έναν μεταλλικό κλωβό, ώστε να προστατεύεται από τον εξωτερικό θόρυβο, καθώς αυτός λειτουργεί ως κλωβός Faraday.

Το μετρητικό όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένας αναλυτής σύνθετης αντίστασης τύπου Agilent 4284A (pF). Με το συγκεκριμένο όργανο λήφθηκαν οι μετρήσεις χωρητικότητας, διαγωγιμότητας συναρτήσεως της εφαρμοζόμενης συνεχούς τάσης και της συχνότητας όπως επίσης και μετρήσεις εμπέδησης συναρτήσεως της συχνότητας για δεδομένη συνεχή τάση. Το εύρος συχνοτήτων εναλλασσόμενου ρεύματος για το οποίο πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις ήταν από 20kHz έως 1 MHz, ενώ τα εύρη της συνεχούς τάσης προσαρμοζόντουσαν καταλλήλως. Θα παρουσιαστούν στο επόμενο κεφάλαιο για χάρη πληρότητας, σε συνδυασμό με τις προαναφερθείς μετρήσεις, και ορισμένες μετρήσεις ρεύματος συναρτήσεως τάσης που πραγματοποιήθηκαν λίγο παλαιότερα στο ίδιο εργαστήριο. Οι μετρήσεις αυτές έγιναν με το 4140B pA meter/DC Voltage Source της Hewlett – Packard.

Όπως αναφέρθηκε, η σύνδεση των ακίδων και της βάσης με τα όργανα μέτρησης γίνεται με ομοαξονικά καλώδια BNC (Bayonet Neill Concelman, ενώ τα όργανα είναι συνδεδεμένα με ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω θύρα GPIB (General Purpose Interface Bus). Κατά αυτό τον τρόπο, με τη βοήθεια του προγράμματος LabView™ 7.0 της National Instruments καθορίζονταν κάθε φορά οι συνθήκες του πειράματος με το αντίστοιχο σήμα να περνάει μέσα από τα ομοαξονικά καλώδια.



Εικόνα 15 α. Σύστημα probe του εργαστηρίου ηλεκτρικών μετρήσεων στον Τομέα Φυσικής, ΕΜΠ β. αναλυτής σύνθετης αντίστασης τύπου Agilent 4284A (pF) γ. Θύρα GPIB

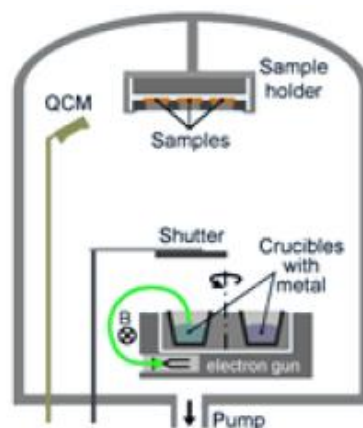
Το σύνολο των μετρήσεων παρουσιάζεται στο επόμενο κεφάλαιο, όπου γίνεται η συνεκτίμηση των αποτελεσμάτων. Ταυτόχρονα, για τις μετρήσεις εμπέδησης θα παρουσιαστεί η προσαρμογή των πειραματικών καμπύλων με θεωρητικές καμπύλες όπου αντιστοιχούν σε ισοδύναμα κυκλώματα με την υποστήριξη του λογισμικού EIS SPECTRUM ANALYSER. Τέλος, θα παρουσιαστούν και αποτελέσματα προσομοίωσης που

αφορούν το μηχανισμό της μεταγωγής σε αντίστοιχες δομές με αυτές της πειραματικής διαδικασίας. Η προσομοίωση έγινε με τη χρήση του λογισμικού COMSOL Multiphysics 4.4.

## 2.5 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### i. Εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (e-gun evaporation)

Η μέθοδος αυτή, αποτελεί μέθοδο ανάπτυξης μεταλλικών υμενίων. Η διάταξη συνίσταται από έναν θάλαμο κενού, όπου υπάρχει μια υδρόψυκτη θήκη από επινικελωμένο χαλκό, στην επιφάνεια της οποίας τοποθετείται ο στόχος, ενώ στο πάνω μέρος του θαλάμου τοποθετείται το υπόστρωμα. Στο λεγόμενο “κανόνι” ηλεκτρονίων, υπάρχει ένα νήμα Βολφραμίου που διαρρέεται από μεγάλο ρεύμα και η θερμοκρασία αυξάνεται σε επίπεδα που επιτρέπουν τη θερμοϊονική εκπομπή ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια που προκύπτουν 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. 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. Στην Εικόνα που ακολουθεί φαίνεται η διάταξη της μεθόδου [12].



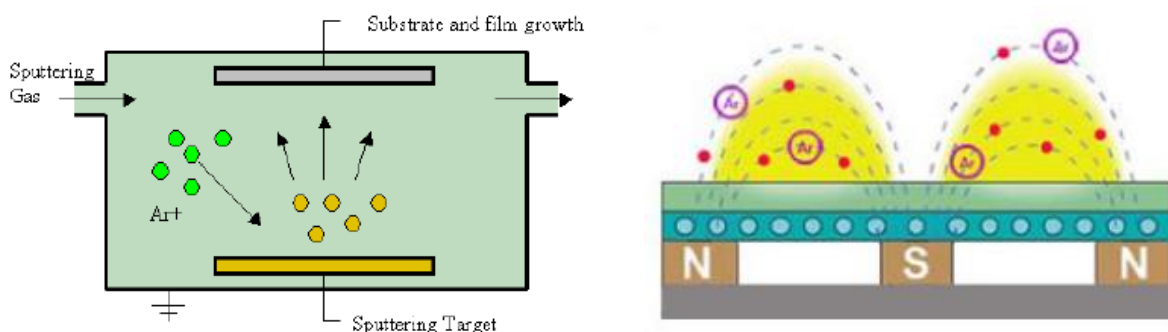
Εικόνα 16 Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου e-gun evaporation [12]

### ii. Ιοντοβολή (sputtering)

Η ιοντοβολή αφορά σε μια διαδικασία φυσικής εναπόθεσης ατμών (Physical Vapor Deposition – PVD) και μπορεί να λειτουργήσει σε διάφορες θερμοκρασίες ανάλογα την εφαρμογή. 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 -αποκόλληση και εκπομπή επιφανειακών ατόμων στόχου (ιόντα ή ουδέτερα) οπισθοσκέδαση, εκπομπή ακτίνων - X και φωτονίων χαμηλότερης ενέργειας, εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων, εμφύτευση ιόντων στο στόχο). Μέσω των συγκρούσεων των ιόντων με το στόχο 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. Ως προς την εφαρμοζόμενη τάση, μπορεί κανείς να τα διακρίνει την ιοντοβολή σε DC και RF sputtering, ενώ με η συμβολή ενός μαγνητικού πεδίου την καθιστά magnetron sputtering. Κατά το DC sputtering 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. 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. Έτσι, στην περίπτωση των μονωτικών υλικών, εφαρμόζεται η τεχνική του RF sputtering. Η τάση ανάμεσα στα ηλεκτρόδια στόχου και υποστρώματος πλέον είναι εναλλασσόμενη στα 13.56 MHz. Αυξάνοντας τη συχνότητα, τα ηλεκτρόνια αρχίζουν και ταλαντώνονται υπό την επίδραση του εναλλασσόμενου πεδίου και να 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. Αυτή η ασυμμετρία δημιουργεί μια εξάρτηση των δυναμικών στα δύο ηλεκτρόδια από τις επιφάνειες τους. Κατά 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. 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. 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. Έτσι, 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, 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. Το μαγνητικό πεδίο της μεθόδου εφαρμόζεται 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 17 Σχηματική αναπαράσταση α. της διαδικασίας εναπόθεσης στο sputtering και β. του μαγνητικού πεδίου που αναγκάζει την κίνηση των φορέων στο magnetron sputtering [12]

## 2.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Resistive switching mechanism of TiO<sub>2</sub> thin films grown by atomic-layer deposition (2005)
- [2] D. Acharyya, A. Hazra, P. Bhattacharyya, A journey towards reliability improvement of TiO<sub>2</sub> based Resistive Random Access Memory: A review (2014)
- [3] Kim KM, Jeong DS, Hwang CS. Nanofilamentary resistive switching in binary oxide system; a review on the present status and outlook. Nanotechnology (2011)
- [4] Kim SK, Kim KM, Jeong DS, Jeon W, Yoon KJ, Hwang CS. Titanium dioxide thin films for next-generation memory devices. J Mater Res (2013)
- [5] Frohlich K. TiO<sub>2</sub>-based structures for nanoscale memory applications. MaterSci Semicond Process (2013)
- [6] Diebold U. The surface science of titanium dioxide. Surface Sci Report (2003)
- [7] J. J. Yang, M. X. Zhang, J. P. Strachan, F. Miao, M. D. Pickett, R. D. Kelley, G. Medeiros-Ribeiro, and R. S. Williams, Appl. Phys. Lett. 97,232102 (2010)
- [8] M.-J. Lee, C. B. Lee, D. Lee, S. R. Lee, M. Chang, J. H. Hur, Y.-B. Kim, C.-J. Kim, D. H. Seo, S. Seo et al., Nature Mater.10, 625 (2011)
- [9] J. P. Strachan, A. C. Torrezan, G. Medeiros-Ribeiro, and R. S. Williams, Nanotechnology 22, 505402 (2011).
- [10] F. Miao, J. P. Strachan, J. J. Yang, M.-X. Zhang, I. Goldfarb, A. C. Torrezan, P. Eschbach, R. D. Kelley, G. Medeiros-Ribeiro, and R. S. Williams, Adv. Mater.23, 5633 (2011)
- [11] Li Qingjiang,, Ali Khiat, Iulia Salaoru, Christos Papavassiliou, Xu Hui & Themistoklis Prodromakis, Memory Impedance in TiO<sub>2</sub> based Metal-Insulator-Metal Devices (2014)
- [12] Acharyya D, Hazra A, Dutta K, Gupta RK, Bhattacharyya P. Highly repeatable multilevel resistive switching characteristics of an Au/TiO<sub>2</sub>/Ti memory device. Semicond Sci Technol (2013)
- [13] Diebold U. The surface science of titanium dioxide. Surface Sci Report (2003)
- [14] Kwon DH, Kim KM, Jang JH, Jeon JM, Lee MH, Kim GH, et al. Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO<sub>2</sub> resistive switching memory. Nat Nanotechnol (2009)
- [15] Choi BJ, Jeong DS, Kim SK, Rohde C, Choi S, Oh JH, et al. Resistive switching mechanism of TiO<sub>2</sub> thin films grown by atomic-layer deposition. J Appl Phys (2005)
- [16] Janotti A, Varley JB, Rinke P, Umezawa N, Kresse G, Van de Walle CG. Hybrid functional studies of the oxygen vacancy in TiO<sub>2</sub>. Phys RevB (2010)
- [17] Yang JJ, Borghetti J, Murphy D, Stewart DR, Williams RS. A family of electronically reconfigurable nanodevices. Adv Mater (2009)
- [18] I. Giannopoulos, D. Tsoukalas, McS : Characterization and development of ReRAMs (2014)
- [19] Gu T. Role of oxygen vacancies in TiO<sub>2</sub>-based resistive switches. J Appl Phys (2013)
- [20] Li D, Li M, Zahid F, Wang J, Guo H. Oxygen vacancy filament formation in TiO<sub>2</sub>: a kinetic Monte Carlo study. J Appl Phys (2012)

- [21] Sunga MG, Kim SJ, Joo MS, Roh JS, Ryu C, Hong S, et al. Effect of the oxygen vacancy gradient in titanium dioxide on the switching direction of bipolar resistive memory. *Solid-State Electronics* (2011)
- [22] Dong R, Lee DS, Pyun MB, Hasan M, Choi HJ, Jo MS, et al. Mechanism of current hysteresis in reduced rutile TiO<sub>2</sub> crystals for resistive memory. *Appl. Phys. A* (2008)
- [23] Waser R, Dittmann R, Salanga M, Wuttig M. Function by defects at the atomic scale – new concepts for non-volatile memories. *Solid-state Electronics* (2010)

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3



Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι ηλεκτρικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν ανά δείγμα και η μεταξύ τους σύγκριση. Οι μετρήσεις έγιναν όλες σε συνθήκες περιβάλλοντος και σε πυκνωτές διαστάσεων 100μm x 100μm. Οι μετρήσεις επικεντρώνονται στην ιδιότητα της διάταξης να εμφανίζει και χωρητική υστέρηση, πέρα από την υστέρηση που εμφανίζει όταν διαρρέεται από διαφορετική πυκνότητα ρεύματος, όπως έχει φανεί παράλληλη μελέτη.

## 3.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

### 3.1.1 Μετρήσεις χωρητικότητας-τάσης

Η ανάλυση του κεφαλαίου θα ξεκινήσει με την παρουσίαση των αποτελεσμάτων για κάθε ένα δείγμα ξεχωριστά, ενώ στη συνέχεια θα παρουσιαστούν τα συγκριτικά διαγράμματα μεταξύ των δειγμάτων για τις ίδιες μετρήσεις. Στις Εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι μετρήσεις χωρητικότητας που πραγματοποιήθηκαν συναρτήσει της συνεχούς τάσης για κάποια τιμή εναλλασσόμενης τάσης. Το εύρος της συνεχούς τάσης ήταν i. από -1 V ως 1 V και από 1 V ως -1 V για το κλείσιμο το βρόχου, ii από -2 V ως 2 V και από 2 V ως -2 V, iii. από -3 V ως 3 V και από 3 V ως -3 V και iv. από -4 V ως 4 V και από 4 V ως -4 V. Το βήμα κατά τη σάρωση της συνεχούς τάσης, είναι για όλες τις περιπτώσεις  $|0.05|V$ , ενώ η εναλλασσόμενη τάση ήταν 0.025 V, 0.050 V, 0.075 V και 0.100 V. Η τιμή της συχνότητας ήταν πάντα σταθερή και ίση με 1 MHz.

Για κάθε δείγμα θα παρουσιάζεται στην ανάλυση που ακολουθεί θα γίνεται αναφορά στα εξής μεγέθη: μέγιστη τιμή της χωρητικότητας, την τιμή της μετατόπισης, της υστέρησης, καθώς και το φορτίο αποθήκευσης. Η τιμή της μέγιστης χωρητικότητας δεν απαιτεί κάποια περαιτέρω εξήγηση, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα μεγέθη. Λόγω της μορφής των χαρακτηριστικών που προκύπτουν, αλλά και της συμμετρικής διαφοράς δυναμικού που σαρώνεται, ως μετατόπιση θα δηλώνεται στο εξής η ποσότητα dV, κατά την οποία η χαρακτηριστική έχει μεταφερθεί σε σχέση με μια πανομοιότυπη χαρακτηριστική της προς μελέτης χαρακτηριστικής, που είναι συμμετρική όμως ως προς το σημείο 0(0,0).

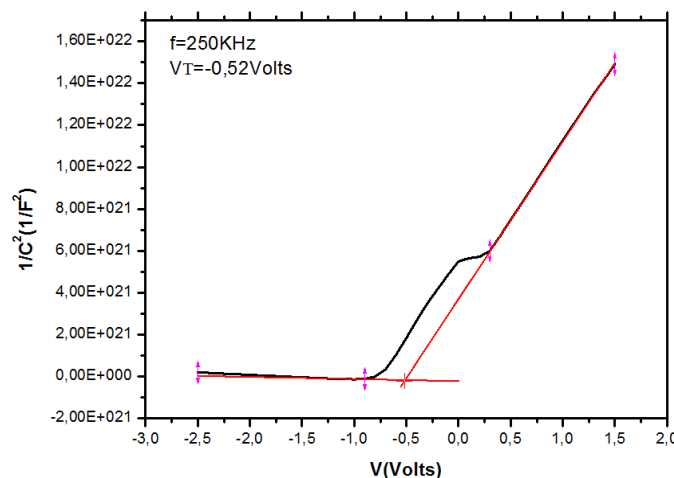
Κατά τη θεωρία MOS η μετατόπιση των χαρακτηριστικών αυτών, αλλά και η τάση  $V_{fb}$  επιπέδων ζωνών υποδηλώνουν την κίνηση των φορτίων μέσα στο οξειδίο. Σημειώνεται πως η αντίστοιχη τάση, για δείγμα που ο αγωγίμος δρόμος του είναι μεταλλικός και άρα στηρίζεται στη μετακίνηση ιόντων έχει τιμή -1.7 V [1]. Άρα, τιμές αντίστοιχες δεν πρέπει να μην λαμβάνονται υπόψη. Σε κάθε περίπτωση, τα θετικά φορτία μπορεί να είναι τα ιόντα του Ti και οι κενές θέσεις οξυγόνου, ενώ αρνητικά μπορεί να είναι τα ιόντα του οξυγόνου. Κατά τη μέθοδο λαμβάνονται στα υπόψη οποιοδήποτε φορτίο, οπότε θα πρέπει να προσμετρούνται και τα ηλεκτρόνια, όπως επίσης και τυχόν διεπιφανειακό φορτίο. Σημειώνεται πως η αρνητική τιμή της τάσης συνεπάγεται μετακίνηση θετικών ιόντων και η θετική τιμή τη μετακίνηση αρνητικών ιόντων. Η μέθοδος για τον υπολογισμό της τάσης επιπέδων ζωνών στηρίζεται σε γραφικό τρόπο, όπου, αφού γίνουν τα διαγράμματα  $1/C^2-V$ , εντοπίζεται το σημείο τομής των εφαπτομένων των περιοχών χαμηλής και υψηλής συγκέντρωσης, όπου αποτελεί την τιμή της τάσης επιπέδων ζωνών. Για εναλλασσόμενη τάση 0.025 V, πραγματοποιήθηκαν τα αντίστοιχα διαγράμματα για όλα τα δείγματα, ενώ στην Εικόνα 18 φαίνεται ένα αντιπροσωπευτικό γράφημα-παράδειγμα της μεθόδου αυτής για έναν MOS πυκνωτή.

Όλες οι χαρακτηριστικές – για όλα τα δείγματα – σαρώθηκαν ξεκινώντας από την αρνητική μέγιστη τάση (πρώτος αρνητικός κύκλος) και στη συνέχεια σαρώθηκαν κατά την αντίθετη φορά (δεύτερος θετικός κύκλος). Ο δεύτερος θετικός κύκλος φαίνεται από τις χαρακτηριστικές πως ορισμένες φορές συμπίπτει με τον πρώτο κύκλο και άλλες φορές σημειώνει μεγαλύτερη τιμή στη χωρητικότητα. Συγκεκριμένα, κατά τον αρνητικό κύκλο, στην περίπτωση των αγωγίμων δρόμων, τα αρνητικά ιόντα απωθούνται προς το κάτω ηλεκτρόδιο, αφήνοντας πίσω κενές θέσεις με αποτέλεσμα να συμβαίνει αγωγή ρεύματος λόγω μεταπήδησης ηλεκτρονίων μέσω των θέσεων αυτών. Αυτό αποτελεί ουσιαστικά διάτρηση του μέσου. Στην περίπτωση Magnéli η απομάκρυνση ιόντων οξυγόνου του πλέγματος αλλάζει τη φάση του υλικού μετατρέποντας το σε αγωγίμο μέσο. Αν και

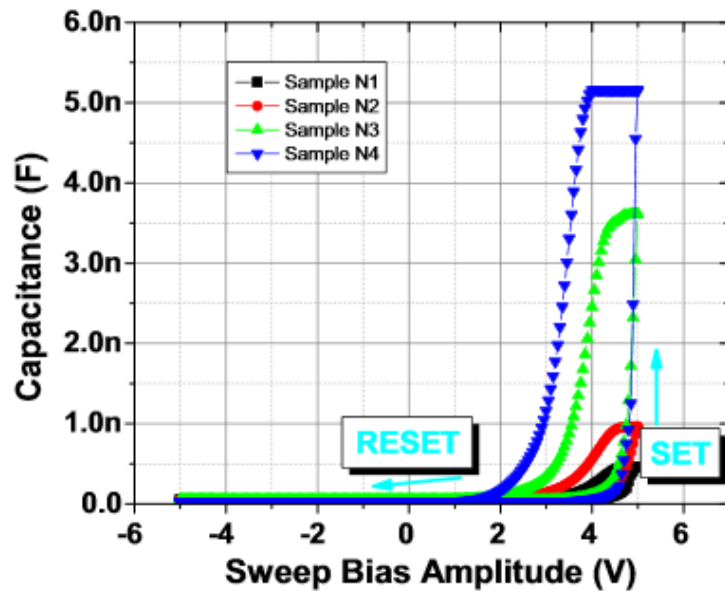
εφόσον, οι διαδικασίες αυτές αφήνουν «μόνιμα» ίχνη αγωγιμότητας κατά τον πρώτο κύκλο, αυτά θα είναι διακριτά στον δεύτερο κύκλο που θα παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές χωρητικότητας. Έτσι για παράδειγμα, στην περίπτωση των αγώγιμων δρόμων αυτό μπορεί να σημαίνει πως μικρά αγώγιμα «κομμάτια» δεν επανέρχονται πλήρως σε μονωτική κατάσταση ή κάποια «κομμάτια» στην περίπτωση Magnéli δεν καταφέρνουν να ξαναλλάξουν την κρυσταλλική τους φάση. Το χάσμα αυτό μεταξύ των δύο κύκλων είναι λοιπόν το μέγεθος της υστέρησης που αναφέρθηκε και πιο πάνω, ενώ λέγεται διαφορετικά και παράθυρο μνήμης γιατί ουσιαστικά εκφράζει μία ποσότητα φορτίου (ηλεκτρόνια ή μεταλλικά ιόντα ανάλογα με το είδος του αγώγιμου δρόμου) που δεν μπορεί να εκδιωχθεί από το εφαρμοζόμενο πεδίο. Από την τιμή της υστέρησης αυτής για δεδομένη χωρητικότητα, μπορεί να υπολογιστεί με βάση την εξίσωση 3.1 η πυκνότητα του φορτίου αυτού [1]. Τα  $\Delta V$ ,  $CLRS$ ,  $q$ ,  $A$  είναι το πλάτος της υστέρησης, η τιμή της χωρητικότητας στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης (μέγιστη χωρητικότητα), το φορτίο του ηλεκτρονίου και το εμβαδό του πυκνωτή που μετρήθηκε. Το φορτίο αυτό είναι η τέταρτη ποσότητα που θα αναφέρεται στον σχολιασμό.

$$Ncharge = \frac{\Delta V CLRS}{qA} \quad [3.12]$$

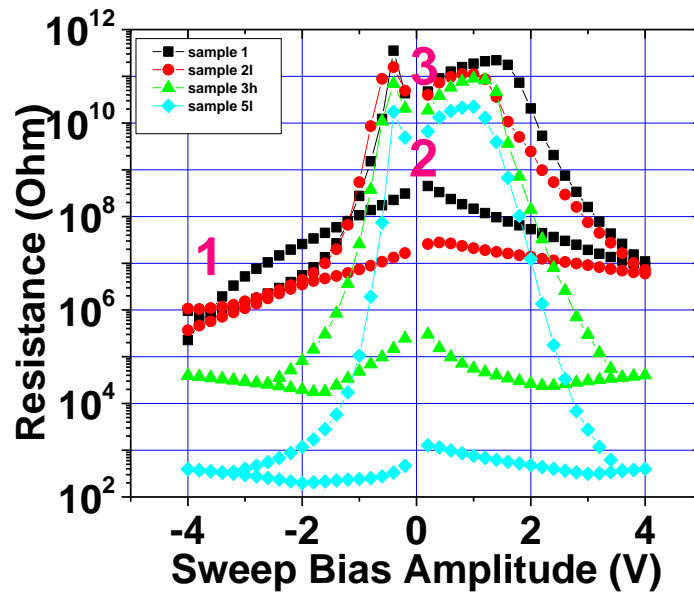
Η υπό εξέταση δομή είναι TiN/Ti/TiO<sub>2</sub>/Au/SiO<sub>2</sub>/p-Si με ή χωρίς νανοσωματίδια στο ενεργό οξείδιο. Ωστόσο, όπως θα φανεί και παρακάτω, η γενική μορφή των χαρακτηριστικών είναι ίδια συναρτήσει όλων των εναλλασσόμενων και συνεχών τάσεων που έχουν εφαρμοστεί. Το ενδιαφέρον σημείο είναι πως η μορφή των χαρακτηριστικών αυτών διαφέρει από αυτές των δομών Au/Ti/TiO<sub>2</sub>/Au/SiO<sub>2</sub>/p-Si (χωρίς νανοσωματίδια) της αναφοράς [2]. Οι δομές της αναφοράς [2], όπως και μια πληθώρα χαρακτηριστικών της βιβλιογραφίας, παρουσιάζει μια μοναδική κατάσταση χαμηλής χωρητικότητας (HCS) και μια υψηλής χωρητικότητας (LCS) κατά τον αρνητικό κύκλο. Το ίδιο συμβαίνει και για τον θετικό κύκλο, με τις OFF τιμές και τις ON τιμές να συμπίπτουν για την συγκεκριμένη αναφορά, χωρίς αυτό να είναι πάντα απαραίτητο [4]. Το αντίστοιχο διάγραμμα μάλιστα φαίνεται στην Εικόνα 19. Στην περίπτωση των δειγμάτων της εργασίας αυτής, το δείγμα παρουσιάζει κατά τον αρνητικό κύκλο αρχικά μια κατάσταση υψηλής χωρητικότητας (LCS) η οποία μεταβαίνει σε κατάσταση χαμηλής χωρητικότητας (HCRS) για αντίθετου προσήμου τάση αλλά ίδιας πολικότητας. Αυξάνοντας και άλλο την τάση αλλά κατά τον αρνητικό κύκλο και πάλι, το σύστημα μεταβαίνει σε κατάσταση υψηλής χωρητικότητας (LCS) και πάλι και μάλιστα ίδιας τιμής με την προηγούμενη. Κατά τον θετικό κύκλο, παρουσιάζει μια κατάσταση υψηλής χωρητικότητας (LCS), που συμπίπτει με αυτή του αρνητικού κύκλου, μεταβαίνει σε κατάσταση χαμηλής χωρητικότητας (HCS), αλλά υψηλότερης τιμής σε σχέση με τον προηγούμενο κύκλο και τέλος μεταβαίνει πάλι σε κατάσταση υψηλής χωρητικότητας (LCS), που συμπίπτει με τις προηγούμενες καταστάσεις. Συνεπώς παρουσιάζονται τρεις διαφορετικές καταστάσεις χωρητικότητας, όπως έχει παρατηρηθεί σε αντίστοιχες MIM διατάξεις για μετρήσεις I-V πολλαπλά στην βιβλιογραφία [3]. Στην περίπτωση της εργασίας αυτής, το θετικό είναι πως οι η συμπεριφορά είναι συμμετρική και καμία πόλωση δεν είναι περισσότερο επιθυμητή σε σχέση με την άλλη. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να υποδηλώνει τη συνύπαρξη δύο μηχανισμών εκ των οποίων μόνο ο ένας αφήνει ίχνη και δημιουργεί αυτή την υστέρηση (ενδιάμεση κατάσταση). Η ύπαρξη των τριών καταστάσεων επιβεβαιώνεται από τα αντίστοιχα διαγράμματα R-V, για κάθε δείγμα της εργασίας, στην Εικόνα 20.



Εικόνα 18 Η γραφική παράσταση  $(1/C^2) - V_G$  για δομή MOS δείγμα τύπου p Al (350 nm)/SiO<sub>2</sub>(8.5 nm)/p-Si για συχνότητα της ac τάσης 250 kHz και ο γραφικός υπολογισμός της τάσης επιπέδων ζωνών  $V_{FB}$  (-0.52 Volts).



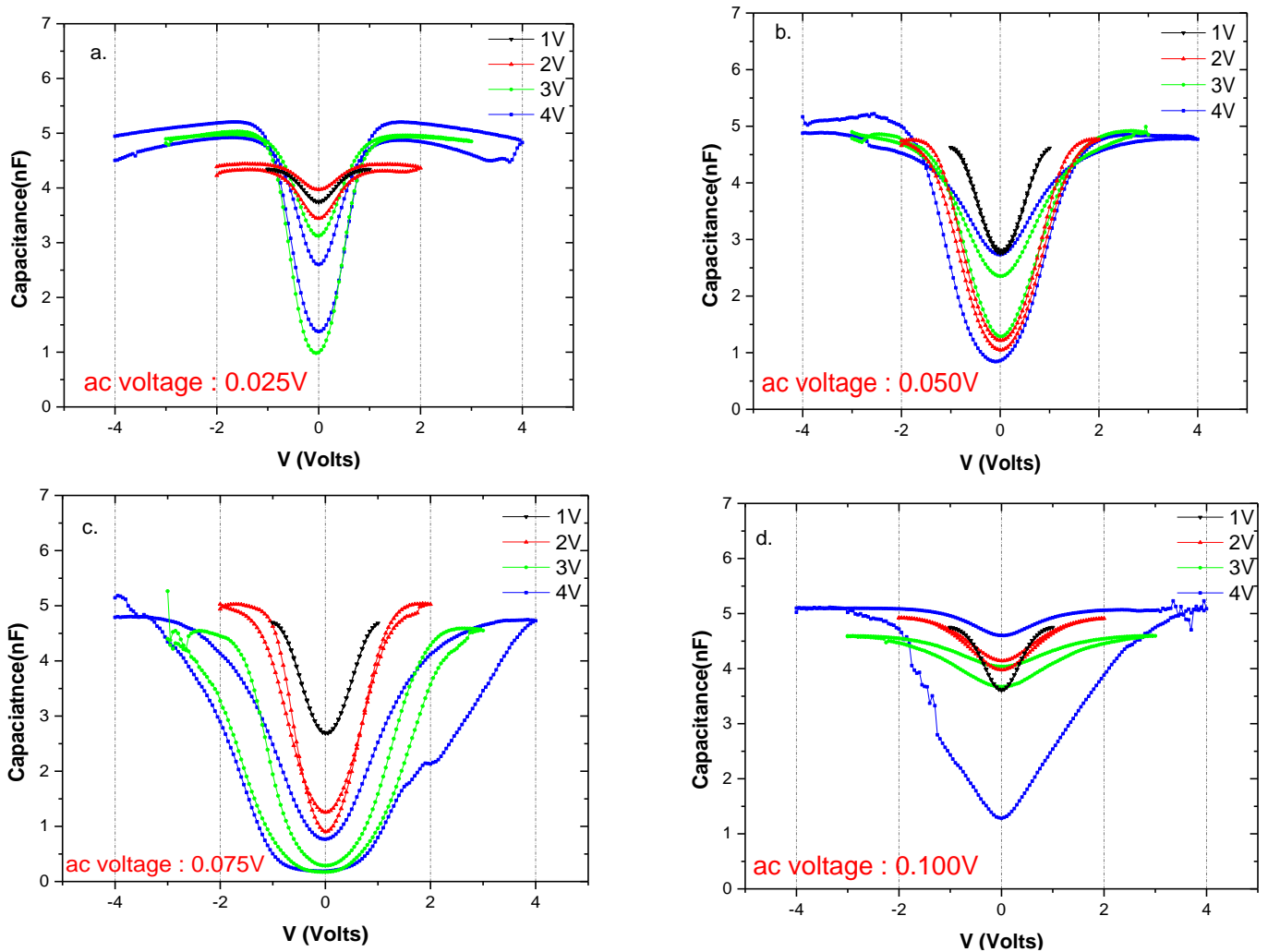
Εικόνα 19 C-V δομών Au/Ti/TiO<sub>2</sub>/Au/SiO<sub>2</sub>/p-Si [2]



Εικόνα 20 R-V των δειγμάτων 1,2I,3h,5I

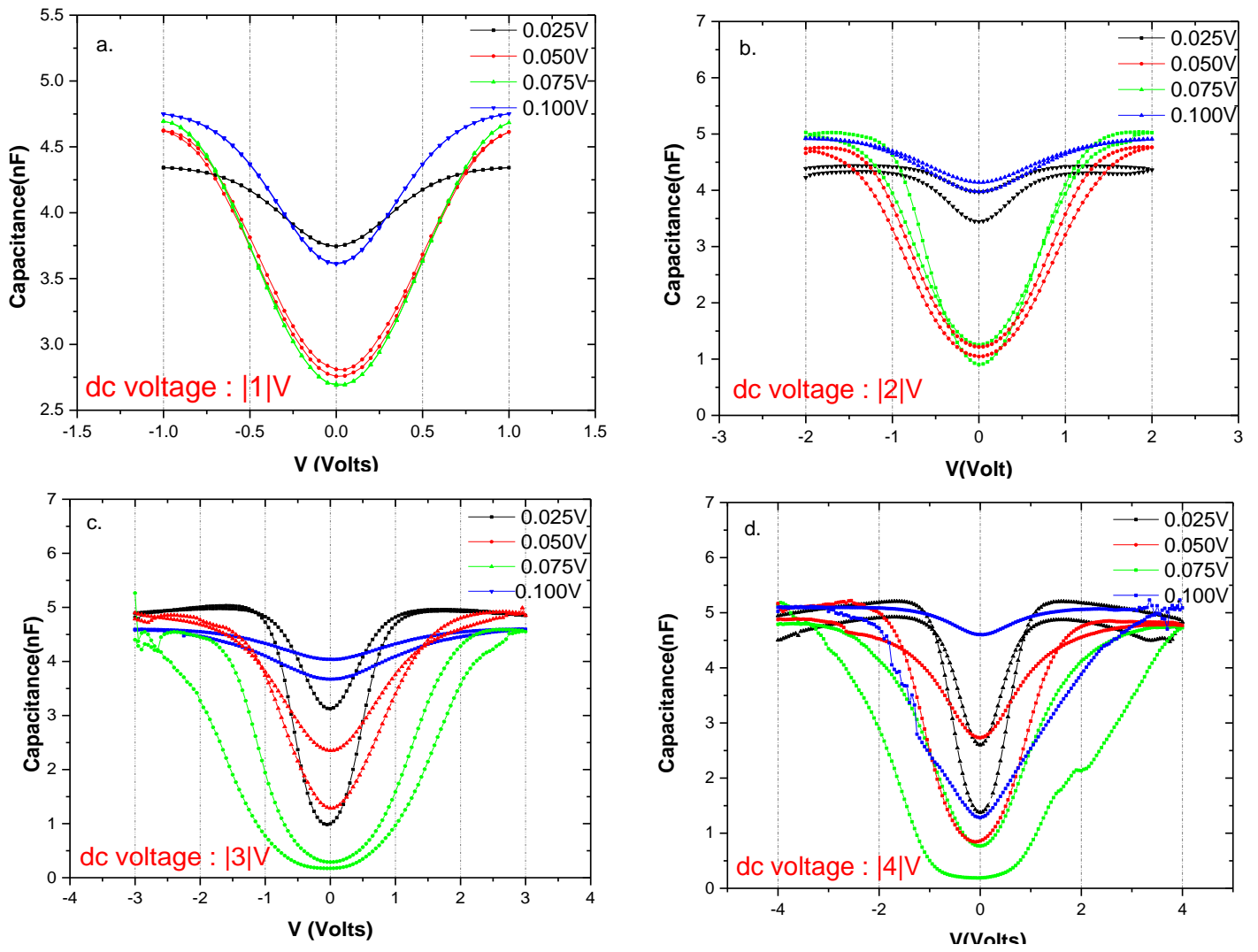
Τελικά για κάθε δείγμα θα παρουσιάζονται λοιπόν τα αντίστοιχα διαγράμματα χωρητικότητας-τάσης για διαφορετικά εύρη συνεχούς τάσης με σταθερή την εναλλασσόμενη τάση, και τα ίδια διαγράμματα παρουσιασμένα για σταθερά εύρη συνεχούς τάσης συναρτήσε της εναλλασσόμενης τάσης και τα διαγράμματα για τον υπολογισμό της τάσης επιπέδων ζωνών. Το τελευταίο διάγραμμα, όπως θα φανεί παρακάτω, δεν παρουσιάζει τη μορφή της Εικόνας 18 και αυτό γιατί μέσα από το οξειδίο του περνάνε τόσο θετικοί όσο και αρνητικοί φορείς, ανάλογα με την τάση που εφαρμόζεται και μοιάζει με έναν λόφο. Συγκεκριμένα, επειδή οι σαρώσεις της δικιάς περίπτωσης είναι δύο, εμφανίζεται ένας μεγάλος λόφος (για τον αρνητικό κύκλο) πάνω από έναν μικρότερο λόφο (για τον θετικό κύκλο). Κάθε κεκλιμένη του λόφου δίνει από μία εφαιπόμενη που δίνει από μία τιμή τάσης επιπέδων ζωνών. Το σκεπτικό είναι να γίνει σύγκριση μεταξύ των δύο τιμών, αφού σχετίζονται αναλόγως με την πυκνότητα θετικών και αρνητικών ευκίνητων φορτίων. Παρακάτω, γίνεται ο υπολογισμός αυτών των τιμών για το μεγάλο λόφο μόνο.

## i. Δείγμα 1

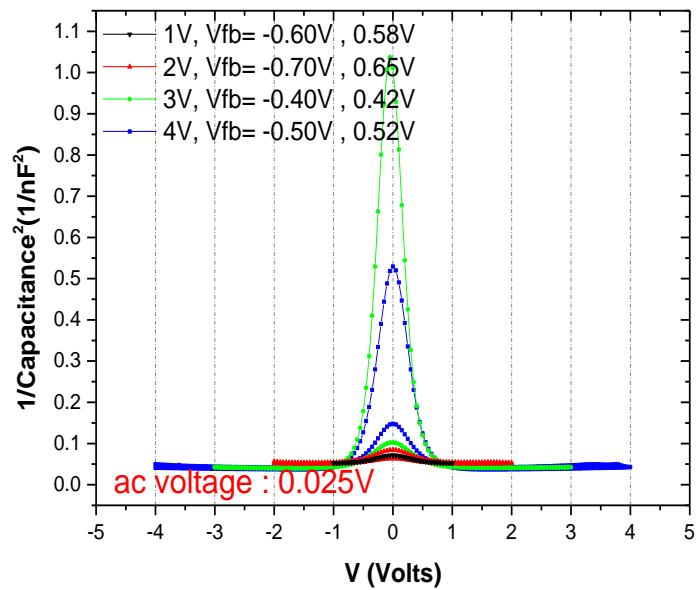


Εικόνα 21 Χαρακτηριστικές C-V για διαφορετικά εύρη dc τάσης με σταθερή παράμετρο την ac τάση για το δείγμα 1

Εν γένει οι μέγιστες τιμές της χωρητικότητας είναι σχεδόν σταθερές, αφού οι τιμές κυμαίνονται από 2.54nF έως 5.21nF. Αυτές οι διαφοροποιήσεις μπορεί να οφείλονται στην ιδιαιτερότητα του κάθε πυκνωτή, αλλά και στην ηλεκτρική καταπόνηση που έχουν υποστεί. Για το «απόλυτο ύψος» των χαρακτηριστικών που διαφέρει θα πρέπει κατά κύριο λόγο να οφείλεται η καταπόνηση – ιδιαίτερα εφόσον ο κάθε κύκλος αφήνει «ίχνη» - και συνεπακόλουθα είναι πιθανό να αυξάνεται η χωρητικότητα σε κάθε μέτρηση. Το επόμενο ενδιαφέρον σημείο είναι πως η υστέρηση φαίνεται να αυξάνεται με την εφαρμοζόμενη τάση, ενώ για τάση 1 V και 2 V μπορεί να θεωρηθεί σχεδόν αμελητέα. Για ίδιο εύρος τάσεων, όπου μεταβάλλεται η παράμετρος της εναλλασσόμενης τάσης, δε φαίνεται κάποια συγκεκριμένη εξάρτηση, παρά μονάχα μια πιθανή τάση η υστέρηση να μειώνεται με την αύξηση της εναλλασσόμενης τάσης. Το συγκεκριμένο ζήτημα μένει να αναλυθεί στο τέλος του συγκεκριμένου χωρίου. Σημειώνεται ακόμα πως δεν παρατηρείται μετατόπιση της γραφικής, αφού είναι συμμετρική γύρω από το μηδέν για όλες τις περιπτώσεις, αλλά σημειώνονται παρεμφερείς τιμές τάσεων επιπέδων ζωνών για όλες τις τιμές συνεχούς τάσης και για 0.025 V εναλλασσόμενης τάσης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 21. Οι τιμές της τάσης επιπέδων ζωνών κυμαίνονται από  $|0.4|$  V έως  $|0.7|$  V, ενώ συμπίπτουν ελαφρώς οι τιμές τους. Με άλλα λόγια φαίνεται να υπάρχει μια κίνηση θετικών ιόντων μέσα στο οξείδιο, χωρίς αυτό να επιβεβαιώνει ή να εξασφαλίζει κάποιον μηχανισμό ή είδος αγωγικού δρόμου, πριν την ολοκλήρωση της μελέτης, αφού η συνεισφορά αυτή μπορεί να είναι αμελητέα ακόμα και αν είναι αληθής. Τέλος, οι τιμές του αποθηκευμένου φορτίου κυμαίνονται από  $1E18$  VF/Cm<sup>2</sup> VF/Cm<sup>2</sup> (2 V) έως  $4E18$  VF/Cm<sup>2</sup> VF/Cm<sup>2</sup> (4 V). Στο τέλος του χωρίου θα παρουσιαστεί αντίστοιχο διάγραμμα για την κατανόηση της εξάρτησής του από τις πειραματικές παραμέτρους.

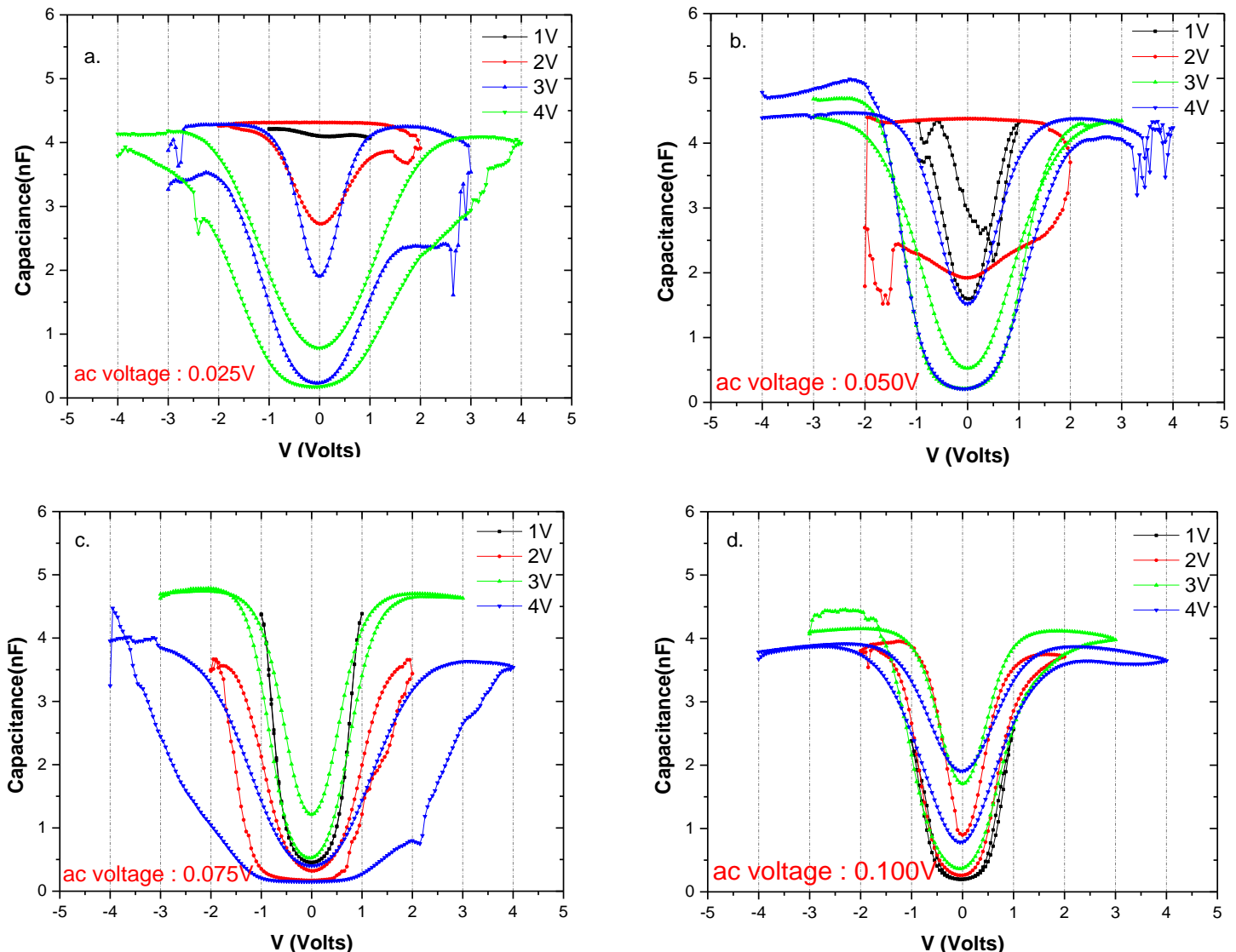


Εικόνα 22 Χαρητηριστικές C-V για διαφορετική ac τάση με σταθερή παράμετρο την dc τάση για το δείγμα 1



Εικόνα 23 Διάγραμμα  $1/C^2-V$  για το δείγμα 1

## ii. Δείγμα 2I



Εικόνα 24 Χαρακτηριστικές C-V για διαφορετικά εύρη dc τάσης με σταθερή παράμετρο την ac τάση για το δείγμα 2I

Οι παρατηρήσεις ως προς την αύξηση της υστέρησης με την αύξηση της συνεχούς τάσης συνεχίζουν να ισχύουν. Μάλιστα ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι γιατί το μεγαλύτερο εύρος τάσεων αναπτύσσει μεγαλύτερα πεδία με αποτέλεσμα να έλκονται και να απωθούνται περισσότεροι φορείς αντίστοιχα. Κατά αυτό τον τρόπο προκύπτουν περισσότερες κενές θέσεις οξυγόνου που εξασφαλίζουν μεγαλύτερη πιθανότητα να αποθηκευτεί «μόνιμα» περισσότερο φορτίο δημιουργώντας τη μεγαλύτερη υστέρηση. Οι τιμές της μέγιστης χωρητικότητας κυμαίνονται μεταξύ 3.89 nF και 4.88 nF, ενώ σημειώνονται διακυμάνσεις στο ύψος των χαρακτηριστικών – λόγω αυτών που προαναφέρθηκαν – αλλά και αυξημένος θόρυβος κατά περιπτώσεις. Η μετατόπιση των χαρακτηριστικών διατηρείται μηδενική και τιμές του αποθηκευμένου φορτίου υπολογίστηκαν για συγκεκριμένες χωρητικότητας να είναι από  $1E18$  VF/Cm<sup>2</sup> (1 V) έως  $6E18$  VF/Cm<sup>2</sup> (4 V). Οι τάσεις επιπέδων ζωνών είναι μεταξύ  $|0.70|$  V και  $|0.95|$  V για κάθε κλάδο. Η τιμή της τάσης επιπέδων ζωνών είναι μάλιστα για κάθε τάση σχεδόν ίδια κατά απόλυτη τιμή. Αυτό σημαίνει πως κινείται ίδιας πυκνότητας θετικό και αρνητικό φορτίο αντίστοιχα για κάθε κλάδο, δηλαδή κατά την εφαρμογή αρνητικής και θετικής τάσης αντίστοιχα. Αρχικά, αν συγκρίνουμε τις τιμές αυτές με αυτές του προηγούμενου δείγματος, σημειώνεται πως η επέμβαση των νανοσωματιδίων φαίνεται να αυξάνει την ύπαρξη ευκίνητων ιόντων στο οξείδιο. Κατά δεύτερον, όπως έχει ειπωθεί, οι υπολογισμοί αυτοί για τις τάσεις επιπέδων ζωνών γίνονται στον αρνητικό κύκλο. Αυτό σημαίνει πως αρχικά εφαρμόζεται αρνητική τάση, το οποίο συνεπάγεται - στην περίπτωση των αγώγιμων δρόμων -



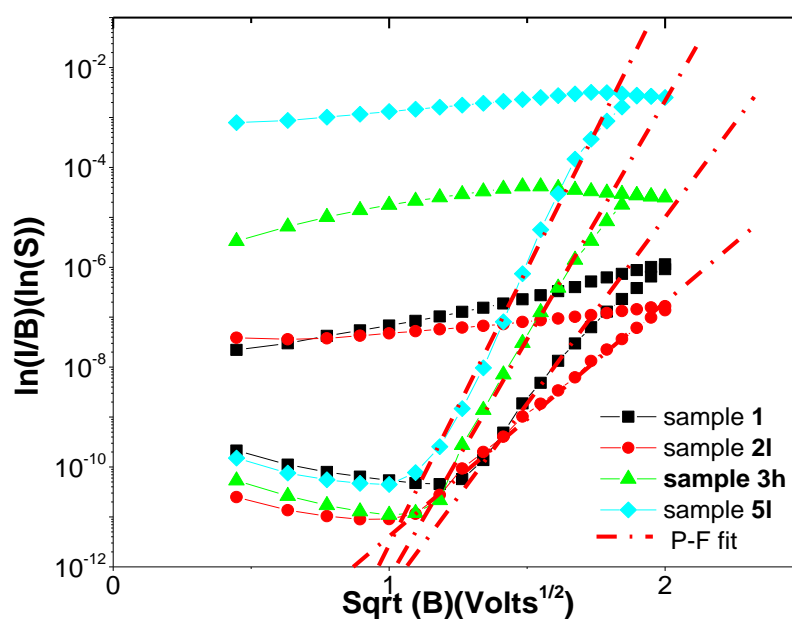
απώθηση των αρνητικών ιόντων οξυγόνου (ή αλλιώς έλξη θετικών κενών θέσεων οξυγόνου) και ηλεκτρονίων. Το ευκίνητο φορτίο βρέθηκε να είναι θετικού φορτίου – λόγω αρνητικών τιμών τάσεων επιπέδων ζωνών -που θα μπορούσε να σημαίνει πως το φορτίο αυτό είναι το φορτίο των κενών θέσεων οξυγόνου. Στις θετικές τάσεις αντίστοιχα θα πρέπει να έλκονται ηλεκτρόνια και αρνητικά ιόντα οξυγόνου (να απωθούνται δηλαδή οι θετικές κενές θέσεις οξυγόνου). Οι κενές θέσεις οξυγόνου είναι περισσότερες αρχικά λόγω υποστοιχειομετρίας (για  $t=0s$ ) αλλά μετά, εφόσον εφαρμόζεται κατάλληλη τάση, η «παραγωγή» επιπλέον θετικών θέσεων οξυγόνου είναι ένα προς ένα με την «παραγωγή» ιόντων οξυγόνου. Από τις τιμές των τάσεων επιπέδων ζωνών του δεύτερου κλάδου φαίνεται να επικρατεί αρνητικό φορτίο, ενώ όπως ειπώθηκε η πυκνότητα του θετικού φορτίου πρέπει να είναι σταθερά μεγαλύτερη λόγω της αρχικής μεγαλύτερης τιμής. Οι απόλυτες τιμές όμως των τάσεων επιπέδων ζωνών είναι παρόμοιες και αυτό συνιστά παρόμοια συγκέντρωση θετικού και αρνητικού φορτίου.

Η αντιστάθμιση του θετικού φορτίου από το αρνητικό φορτίο και στη συνέχεια η επαύξηση του αρνητικού φορτίου σε σχέση με το θετικό φορτίο μπορεί να γίνει με την έλξη ηλεκτρονίων. Όμως κίνηση ηλεκτρονίων συμβαίνει και κατά τον πρώτο κλάδο και δεν υπάρχει λόγος να είναι μεγαλύτερη η πυκνότητά τους στον δεύτερο κλάδο σε σχέση με τον πρώτο κλάδο, χωρίς να σημαίνει όμως πως δεν μπορεί να συμβαίνει κάτι τέτοιο.

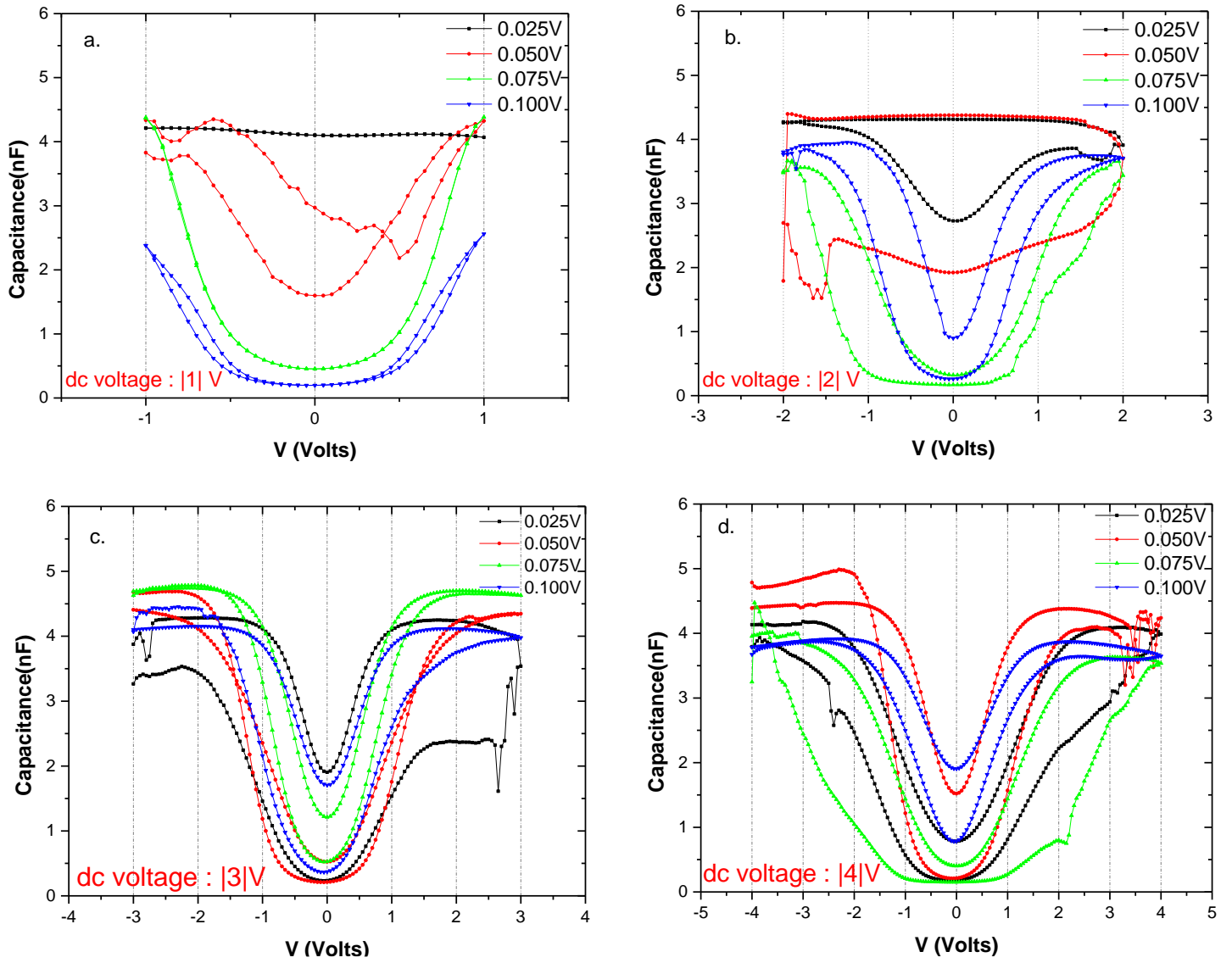
Αν όντως δεν υπάρχει λόγος να συμβαίνει το παραπάνω, επιβεβαιώνεται πως η μέθοδος δεν προσμετρά τις κενές εικονικές θέσεις οξυγόνου και το θετικό φορτίο που πρέπει να αποδοθεί αλλού και συγκεκριμένα θα πρέπει να αντιστοιχεί σε ευκίνητα ιόντα τιτανίου.

Σε κάθε περίπτωση πάντως, από αντίστοιχες μετρήσεις I-V επιβεβαιώνεται πως γίνεται μεταφορά επιπλέον ηλεκτρονίων από τα ηλεκτρόδια προς το ενεργό υλικό. Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται από το γράφημα που ακολουθεί, η μέθοδος αγωγιμότητας για την περίπτωση αυτή είναι η μέθοδος Poole-Frenkel. Το ίδιο ισχύει για όλα τα δείγματα, αλλά παρουσιάζεται αντιπροσωπευτικά το αντίστοιχο διάγραμμα I-V μόνο για το δείγμα, εφόσον δεν αφορά στη μελέτη στις παρούσες εργασίες, αλλά παρουσιάζεται μόνο για λόγους επιβεβαίωσης.

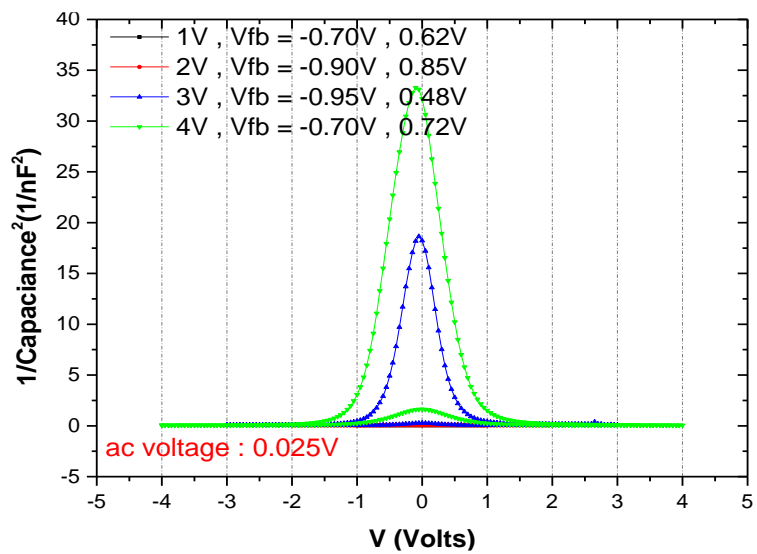
Φυσικά η πιο πάνω μέθοδος αφορά σε δομές MOS και τα αποτελέσματα δεν μπορούν να ερμηνευτούν κατά αντιστοιχία. Αυτό που λαμβάνεται στα υπόψη είναι το γεγονός ότι πρέπει να λαμβάνει χώρα κάποιο φαινόμενο αντιστάθμισης φορτίου.



Εικόνα 25 Διάγραμμα  $\ln(I/B)$ - $\sqrt{B}$  πειραματικών δεδομένων και fitting P-F για τα δείγματα 1,2I,3h,5I



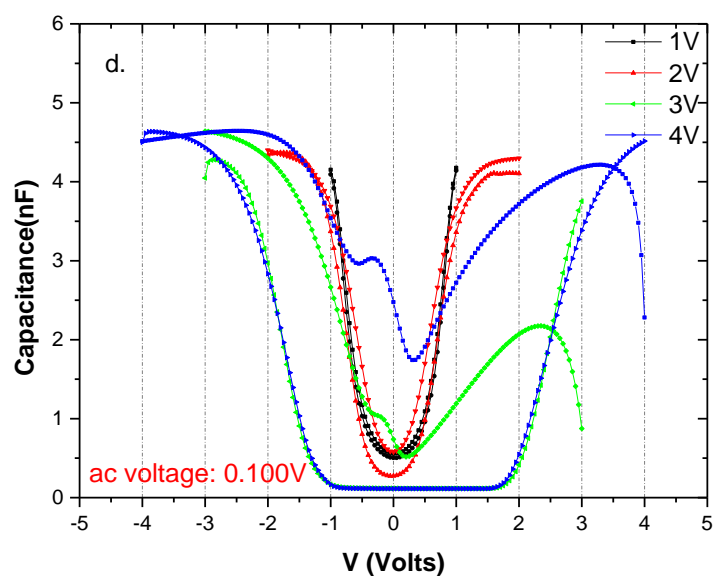
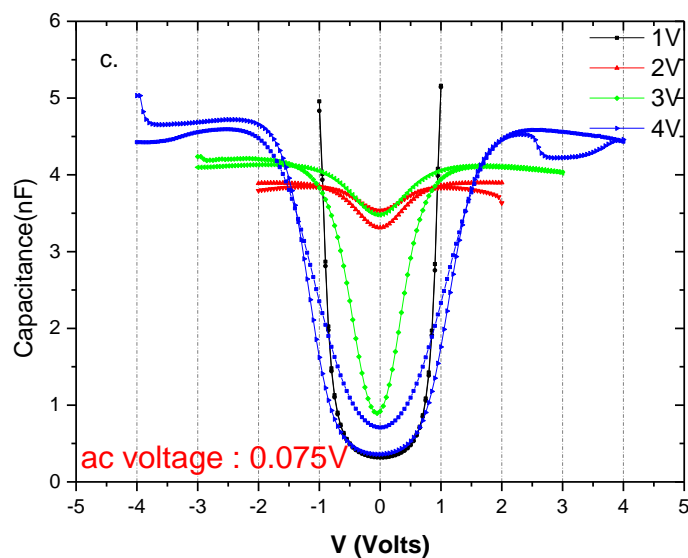
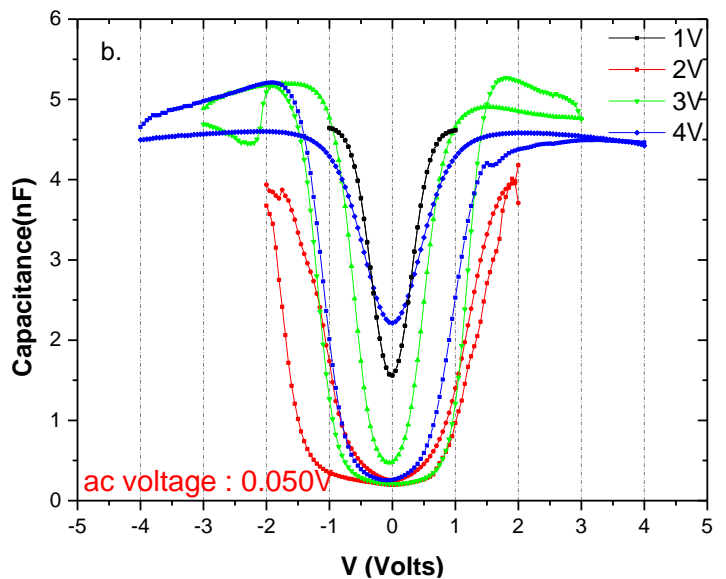
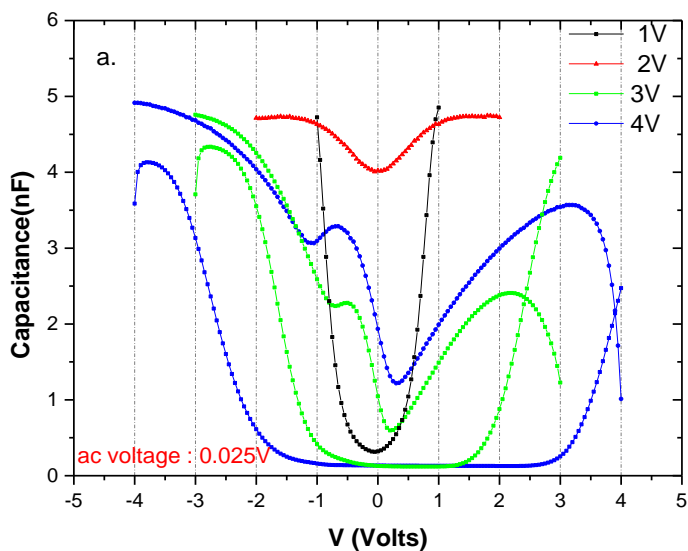
Εικόνα 26 Χαρηκτηριστικές C-V για διαφορετική ας τάση με σταθερή παράμετρο την dc τάση για το δείγμα 2I



Εικόνα 27 Διάγραμμα  $1/C^2$ -V για το δείγμα 2I



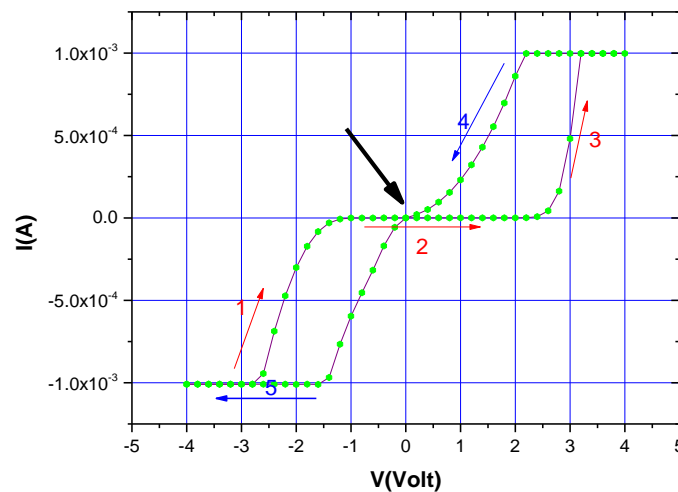
## iii. Δείγμα 5I



Εικόνα 28 Χαρακτηριστικές C-V για διαφορετικά εύρη dc τάσης με σταθερή παράμετρο την ac τάση για το δείγμα 5I

Για τα διαγράμματα του δείγματος 5I αν και συνεχίζει να φαίνεται πως η αύξηση της υστέρησης προκύπτει από την αύξηση της συνεχούς τάσης, σημειώνονται δύο σημαντικά σημεία. Το πρώτο σημείο είναι πως εμφανίζεται ένα χαρακτηριστικό σκαλοπάτι για τάσεις 3 V και 4 V. Η εμφάνιση γίνεται μόνο για τις εναλλασσόμενες τάσεις 0.025 V και 0.100 V, αλλά η έντονη επαναληψιμότητα του φαινομένου αυτού για αυτές τις εναλλασσόμενες τάσεις το καθιστά ένα συστηματικό φαινόμενο. Σημειώνεται πως τέτοια σκαλοπάτια συναντιούνται σε κάποιες διόδους στις χαρακτηριστικές I-V τους. Το σκαλοπάτι αυτό της Εικόνας 28 εμφανίζεται για τις ίδιες τάσεις που στην αντίστοιχη χαρακτηριστική I-V παρατηρείται μια αντίστοιχη μορφή «λοφίσκου». Μια αντιπροσωπευτική χαρακτηριστική I-V του δείγματος αυτού φαίνεται παρακάτω, στην Εικόνα 29. Τα χαρακτηριστικά αυτά αποδίδονται στη δημιουργία υψηλών πεδίων, τα οποία προκαλούν εσωτερικά ένα είδος κατάρρευσης στο εσωτερικό του στρώματος και στη γειτνίαση αυτού εμφανίζεται η λεγόμενη αρνητική διαφορική αντίσταση (η αύξηση της τάσης μειώνει το ρεύμα), ενώ διατηρεί την παθητικότητα (γίνεται μόνο κατανάλωση). Η ανάπτυξη ισχυρότερου ηλεκτρικού πεδίου έχει άμεση εξάρτηση από τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων στο ενεργό στρώμα. Ο τρόπος με τον οποίον φαίνεται να επηρεάζουν τα νανοσωματίδια τα ηλεκτρικά πεδία που προκύπτουν θα εξεταστεί παρακάτω, αλλά ήδη είναι εμφανές πως το δείγμα αυτό αναπτύσσει στην περιοχή γύρω από τα νανοσωματίδια το ισχυρότερο πεδίο συγκριτικά με το δείγμα 2I και προφανώς με το δείγμα 1 που δεν έχει καθόλου νανοσωματίδια .

Η δεύτερη παρατήρηση αφορά στο ότι οι χαρακτηριστικές εμφάνισαν κάποια μετατόπιση, αλλά για τις ίδιες χαρακτηριστικές που εμφανίζεται σκαλοπάτι, δηλαδή αναπτύσσουν μεγαλύτερα πεδία, παρατηρείται ως επί το πλείστον εντονότερη μετατόπιση των χαρακτηριστικών και συγκεκριμένα προς τις αρνητικές τάσεις. Η μετατόπιση μετρήθηκε και έδωσε τιμές 0.7 V (4 V - 0.075 V), 0.6 V (4 V - 0.025 V), 0.4 V (2 V - 0.050 V) και 0.3 V (4 V - 0.100 V, 3 V - 0.100 V, 3 V - 0.025 V), 0.1 V (1 V - 0.050 V). Εν γένει, η μετατόπιση των χαρακτηριστικών σχετίζεται με την μετατόπιση της τάσης επιπέδων ζωνών, από τη βιβλιογραφία για MOS πυκνωτές, και αποδίδεται στην παρουσία θετικού φορτίου – όταν η μετατόπιση συμβαίνει προς τα αριστερά - στην διεπιφάνεια μετάλλου/μονωτή (για την περίπτωση των m1m) κατά αντιστοιχία με τους MOS πυκνωτές. Το φορτίο αυτό χαρακτηρίζεται ως σταθερό φορτίο (fixed) με την έννοια ότι μένει εκεί μόνιμα ή για κάποιο διάστημα. Μέχρι τώρα έχει ειπωθεί πως από τη διεπιφάνεια με μηχανισμό P-F μεταφέρονται ηλεκτρόνια προς το ενεργό στρώμα με την εφαρμογή κατάλληλης τάσης. Τα ηλεκτρόνια είναι πιθανό να αφήνουν, κατά την έξοδο τους, ιονισμένα θετικά άτομα Ti του ηλεκτροδίου που βρίσκονται στη διεπιφάνεια ή/και η εφαρμογή αρνητικής τάσης μπορεί να έλκει περισσότερα θετικά ιόντα τιτανίου προς την διεπιφάνεια από το ενεργό στρώμα. Ο λόγος που πιθανώς αυτό δεν είναι εμφανές για τα άλλα δείγματα – η έντονη δηλαδή μετατόπιση – έχει να κάνει με το κατά πόσο ισχυρό είναι το πεδίο που αναπτύσσεται λόγω της ύπαρξης των νανοσωματιδίων. Συγκεκριμένα, για πιο ισχυρά πεδία θα έλκονται στη γειννίαση των νανοσωματιδίων (τα νανοσωματίδια βρίσκονται στο μέσο περίπου του ενεργού στρώματος) περισσότερα θετικά ιόντα τιτανίου, τα οποία από εκεί μπορούν να προωθηθούν ευκολότερα στην διεπιφάνεια ή/και έλκονται αντίστοιχα περισσότερα ηλεκτρόνια από το μέταλλο της διεπιφάνειας προς τον όγκο του οξειδίου ιονίζοντας περισσότερα άτομα του Ti.



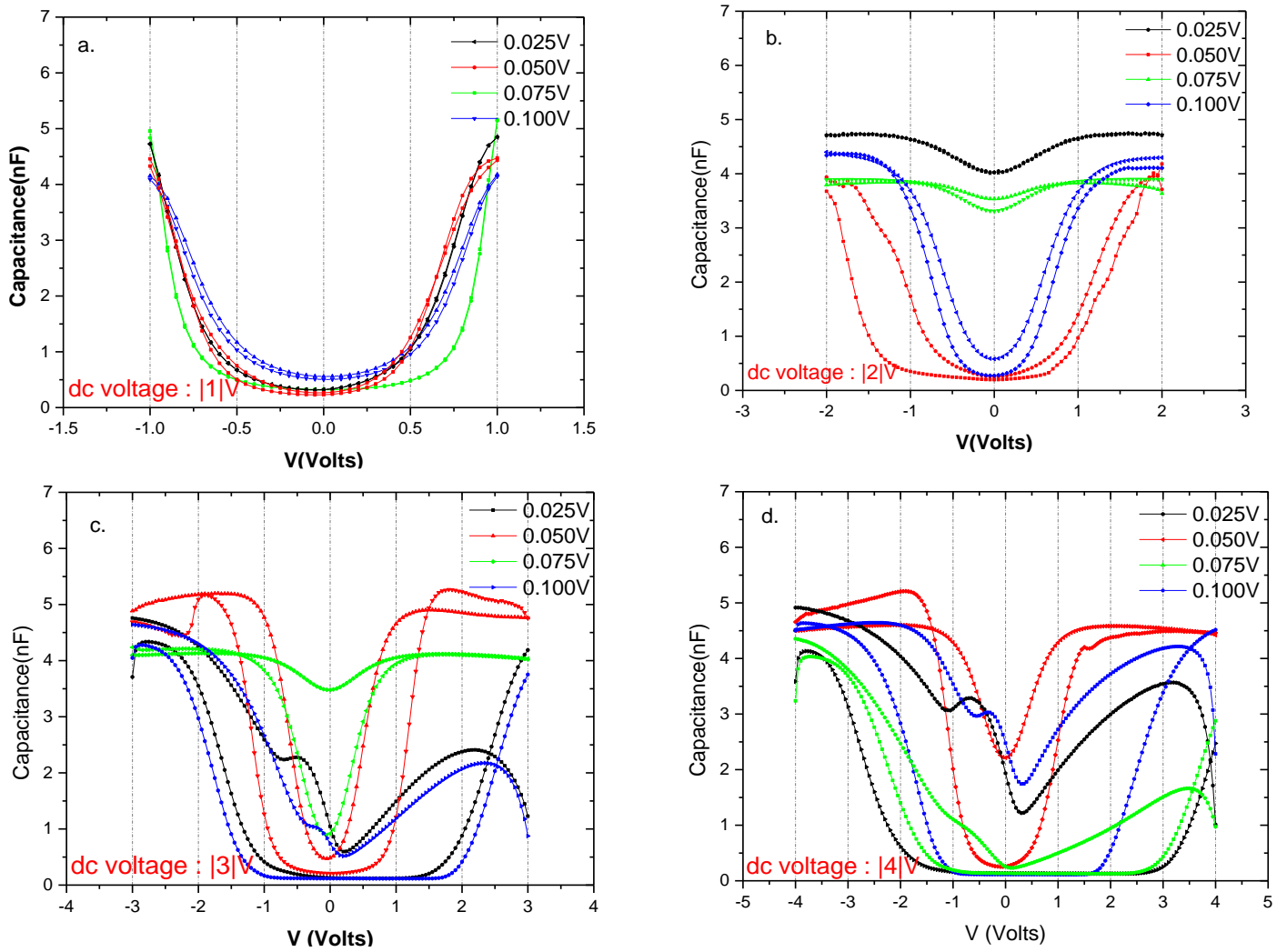
Εικόνα 219 I-V δείγματος 5I για εύρος τάσεων -4 V -> 4 V

Η ύπαρξη του σκαλοπατιού συνοδεύεται υπολογιστικά και με περισσότερο αποθηκευμένο φορτίο. Καταρχήν, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η αύξηση της συνεχούς τάσης αυξάνει την υστέρηση και συνεπώς το αποθηκευμένο φορτίο. Άρα, η εμφάνιση σκαλοπατιών που συνάδουν με μεγαλύτερα ακόμα πεδία θα αυξάνουν περαιτέρω τη συγκέντρωση του φορτίου αυτού. Συγκεκριμένα οι τιμές του φορτίου για τις τάσεις αυτές -3 V και 4 V- είναι λίγο παραπάνω από  $9E18$  VF/Cm<sup>2</sup>, δηλαδή σχεδόν μια τάξη πάνω από τις προηγούμενες περιπτώσεις. Μια ακόμα διαφορά που σημειώνεται για αυτό το δείγμα είναι οι έντονες διαφοροποιήσεις μεταξύ των τάσεων επιπέδων ζωνών διαφορετικού κλάδου, αλλά ίδιας τάσης. Η εντονότερη μάλιστα διαφοροποίηση εμφανίζεται και πάλι για τις τάσεις 3 V και 4 V. Σημειώνεται πως οι κλάδοι για τους οποίους έχουν γίνει οι υπολογισμοί, είναι οι κλάδοι του αρνητικού κύκλου όπου δεν εμφανίζεται το σκαλοπάτι. Αυτό κάνει την ανάλυση πιο εύκολη. Σε κάθε περίπτωση η διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων είναι δεδομένη και πιθανώς οφείλεται στην μετέπειτα εμφάνιση του σκαλοπατιού. Η τάση επιπέδων ζωνών είναι πολύ μεγαλύτερη για το κλάδο που θεωρητικά αντιπροσωπεύει τη συγκέντρωση αρνητικού φορτίου στο οξείδιο για τάσεις θετικές και φτάνει μέχρι και την απόκλιση 88% σε σχέση με τη συγκέντρωση θετικού. Αυτό που πρέπει να σημειωθεί εδώ, είναι το αρνητικό φορτίο αυτό που κυριαρχεί στις θετικές τάσεις δεν μπορεί να είναι κάτι

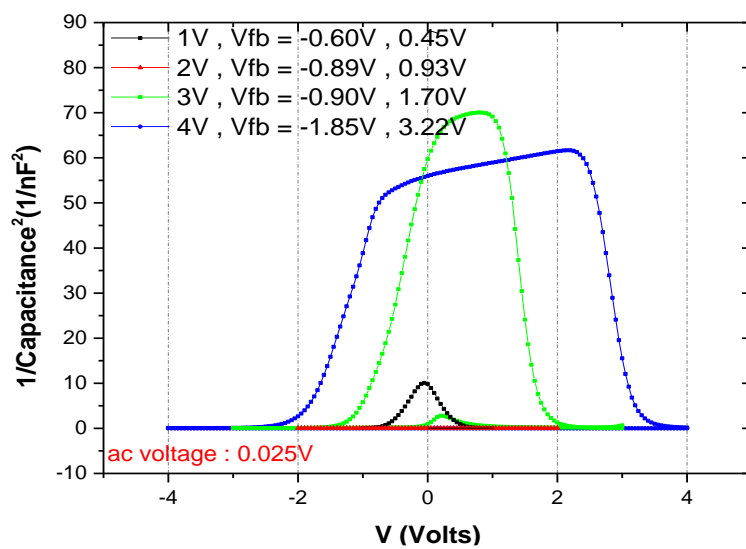
άλλο από ηλεκτρόνια και αρνητικά ιόντα οξυγόνου. Θα πρέπει όμως να οφείλεται κυρίως σε ηλεκτρόνια αφού τα ιόντα οξυγόνου παράγονται ένα προς ένα με κενές θέσεις οξυγόνου ταυτοχρόνως που είναι θετικές και αντίθετου φορτίου. Την ίδια στιγμή λοιπόν που το πεδίο είναι αρκετά ισχυρό για να εξασφαλίσει μεγαλύτερη εισροή ηλεκτρονίων εμφανίζεται και μετατόπιση των χαρακτηριστικών που δε συμβαίνει στις άλλες περιπτώσεις. Το ένα γεγονός μπορεί να συνδεθεί με το άλλο αν δεχτεί κανείς πως αυτή η επαυξημένη συγκέντρωση ηλεκτρονίων στις θετικές τάσεις, ιονίζει περισσότερα άτομα τιτανίου στη διεπιφάνεια, τα οποία μετά παίζουν το ρόλο του σταθερού φορτίου. Επίσης, η συγκέντρωση του θετικού φορτίου μένει περίπου σταθερή για όλα τα δείγματα ως τώρα, ενώ του αρνητικού φορτίου όχι.

Η τελευταία παρατήρηση έχει να κάνει με το γεγονός ότι ενώ το αρνητικό φορτίο φαίνεται να αυξάνει στην περίπτωση του δείγματος 5I, που το πεδίο είναι πιο ισχυρό, το θετικό φορτίο παραμένει σχεδόν σταθερό. Φαίνεται μη δόκιμο ωστόσο, αν και πιθανό, το θετικό φορτίο να μην επηρεάζεται από τα πιο ισχυρά πεδία και αυτό γιατί φαίνεται λογικό τα πιο υψηλά πεδία να απωθούν περισσότερα αρνητικά ιόντα για να προκύψει θετικό φορτίο στη θέση του ή αντίστοιχα να έλκονται περισσότερα θετικά ιόντα τιτανίου αν αυτό είναι εφικτό. Μια εικασία είναι λοιπόν, πως ο περιορισμός είναι γεωμετρικός. Με άλλα λόγια, αν δεχτούμε πως δημιουργούνται αγώγιμοι δρόμοι συγκεκριμένης διατομής, τότε μια συγκεκριμένη συγκέντρωση ατόμων τιτανίου που βρίσκονται στη διεπιφάνεια θα ανάγονται και θα αποτελούν το σταθερό φορτίο. Στη συνέχεια λόγω της βαθμίδας της συγκέντρωσης, αλλά και το πεδίου λόγω της ύπαρξης των νανοσωματιδίων, δεν είναι απίθανο αυτά τα ιόντα να διαχέονται και να αποτελούν αυτό το θετικό φορτίο στο οξείδιο. Ωστόσο, η συγκέντρωσή τους θα είναι σταθερή για τον πιο πάνω λόγο. Ο γεωμετρικός περιορισμός αν ισχύει θα πρέπει να ισχύει ωστόσο και για το αρνητικό φορτίο. Η προέλευση του φορτίου ιόντων (από διεπιφάνεια ή από ενεργό στρώμα) θα ξαναεπιχειρηθεί να διευθετηθεί στις μετρήσεις C-f και εμπέδησης. Και σε αυτό το σημείο τονίζεται πως τα παραπάνω αφορούν σε μεθόδους MOS και πως όλα τα παραπάνω μπορούν μόνο να αποτελέσουν ενδείξεις πως είναι πιθανό να λαμβάνουν χώρα συνδυαστικά φαινόμενα, αλλά και φορείς πέρα των ηλεκτρονίων που αναμένονται, για το φαινόμενο της μεταγωγής.

Όσο αφορά στην τιμή της μέγιστης χωρητικότητας, αυτή σημειώνεται από 3.91nF έως 5.19nF. Οι τιμές δηλαδή της χωρητικότητας για τα δείγματα που έχουν σχολιαστεί μέχρι αυτό το σημείο (1, 2I, 5I) κινούνται στο ίδιο επίπεδο. Με άλλο λόγια, η εμφύτευση νανοσωματιδίων 2nm και 5nm συγκεκριμένης – χαμηλής - συγκέντρωσης ( $0.6-0.7E12$  nr/cm<sup>2</sup>), σε οξείδιο του οποίου το πάχους διατηρείται σταθερό, δεν αλλοιώνει τις διηλεκτρικές του ιδιότητες.

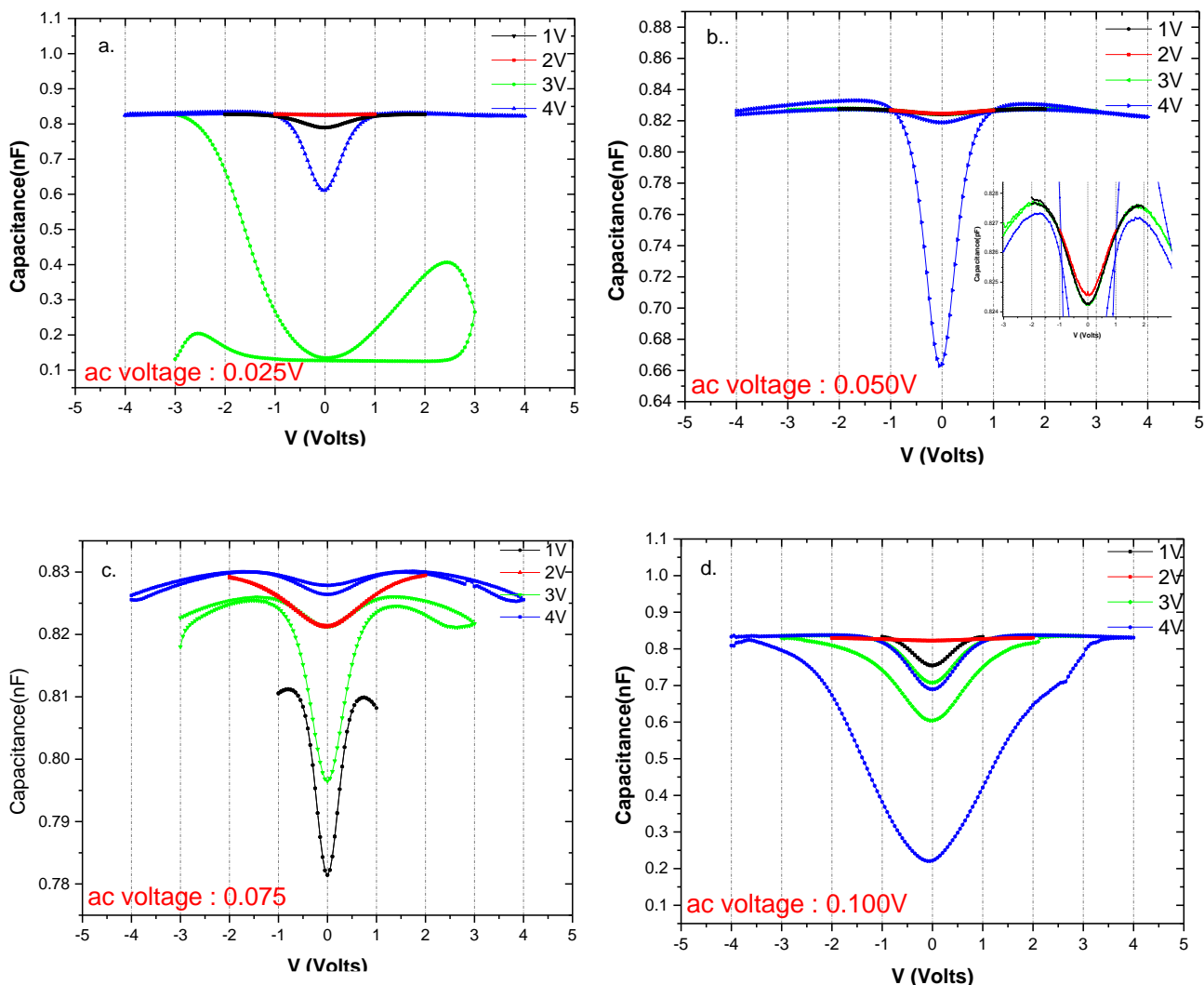


Εικόνα 30 Χαρακτηριστικές C-V για διαφορετική ac τάση με σταθερή παράμετρο την dc τάση για το δείγμα 5I



Εικόνα 31 Διάγραμμα  $1/C^2-V$  για το δείγμα 5I

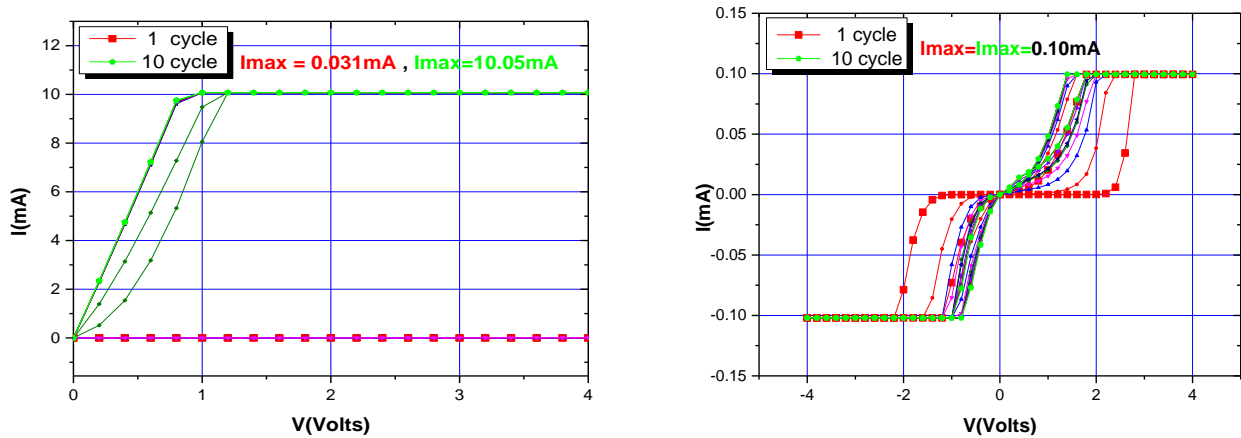
## iv. Δείγμα 3h



Εικόνα 32 Χαρακτηριστικές C-V για διαφορετικά εύρη dc τάσης με σταθερή παράμετρο την ac τάση για το δείγμα 3h

Η τελευταία ανάλυση αφορά το μοναδικό δείγμα που χαρακτηρίζεται από μέτριας διαμέτρου νανοσωματίδια δε, μεγαλύτερης πυκνότητας δε. Η πιο χαρακτηριστική διαφοροποίηση ωστόσο αφορά στην τιμή της χωρητικότητας η οποία είναι κατά 84% μικρότερη σε σχέση με την χωρητικότητα των άλλων δειγμάτων. Επίσης δεν εμφανίζονται καθόλου σκαλοπάτια, δεν υπάρχουν διακυμάνσεις ως προς το θετικό και το αρνητικό φορτίο των κλάδων του ίδιου κύκλου, ενώ η Εικόνα 20 δείχνει πως για ίδιο εύρος τάσεων, αυτό το δείγμα έχει μικρότερη αντίσταση από τα 1,2I αλλά μεγαλύτερη από το 5I. Το τελευταίο γεγονός δε συμβαδίζει με τα προηγούμενα και αυτό γιατί αφού η αντίσταση του 3h είναι μεγαλύτερη του 5I, θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη η διηλεκτρική σταθερά και άρα και η χωρητικότητα αφού τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά παραμένουν τα ίδια. Ωστόσο, η χωρητικότητα που μετρήθηκε για το 3h είναι μια τάξη μικρότερη από τη χωρητικότητα του 5I. Ένα λόγος που θα μπορούσε να δικαιολογήσει κάτι τέτοιο θα έπρεπε να είναι δυναμικού χαρακτήρα. Σημειώνεται λοιπόν πως οι μετρήσεις I-V και R-V που πραγματοποιήθηκαν έγιναν πριν τις μετρήσεις C-V, ενώ οι τελευταίες μετρήσεις I-V που απεικονίζονται στην Εικόνα 33 δείχνουν πως οι τελευταίες μετρήσεις αφορούν μέγιστο ρεύμα μιας τάξης μικρότερο από το μέγιστο ρεύμα των τελευταίων μετρήσεων. Συνεπώς, οι μετρήσεις C-V που λήφθηκαν επακολούθως προσδιορίζουν πιθανότατα τους ίδιους πυκνωτές που πρωτίτερα άγαν μικρότερο ρεύμα. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για όλους τους πύκνωτες (δηλαδή να μετρηθούν πρώτα οι I-V), αλλά όπως φαίνεται πάλι από την Εικόνα 33, δεν σημειώνεται πτώση στην τιμή του ρεύματος για παράδειγμα στο δείγμα 5h, που ούτως ή άλλως αναπτύσσει μεγάλα πεδία στο εσωτερικό του και επιπλέον η  $I_{\max 10\_cycle}$  και η  $I_{\max 1\_cycle}$  του 3h είναι μεγαλύτερη και μικρότερη του  $I_{\max 10\_cycle} = I_{\max 1\_cycle}$  του 5h αντίστοιχα. Το γεγονός ότι το ρεύμα του 3h είναι μικρότερο στον πρώτο κύκλο από το 5I, δικαιολογεί στην

Εικόνα 20 το ότι η αντίσταση του 3h είναι μεγαλύτερη από αυτή του 5h. Αντίστοιχα, το γεγονός ότι το ρεύμα του 3h είναι μεγαλύτερο στο δέκατο κύκλο από το 5l, σημαίνει πως η αντίσταση θα είναι μικρότερη για το 3h, άρα και η διηλεκτρική του σταθερά και η χωρητικότητά του.

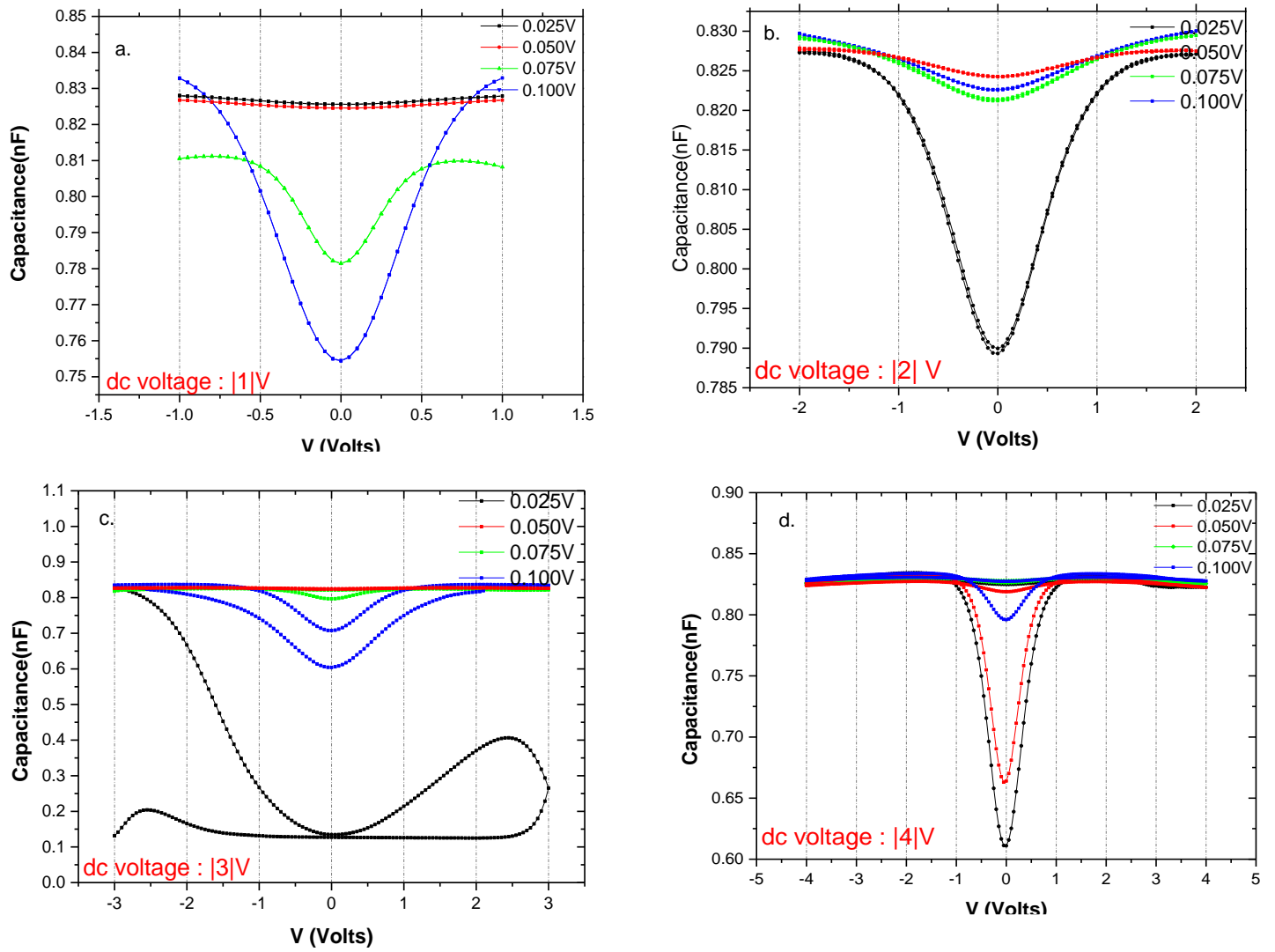


Εικόνα 33 Χαρακτηριστικές I-V για τα δείγματα 5l και 3h σε εύρος -4 V και 4 V

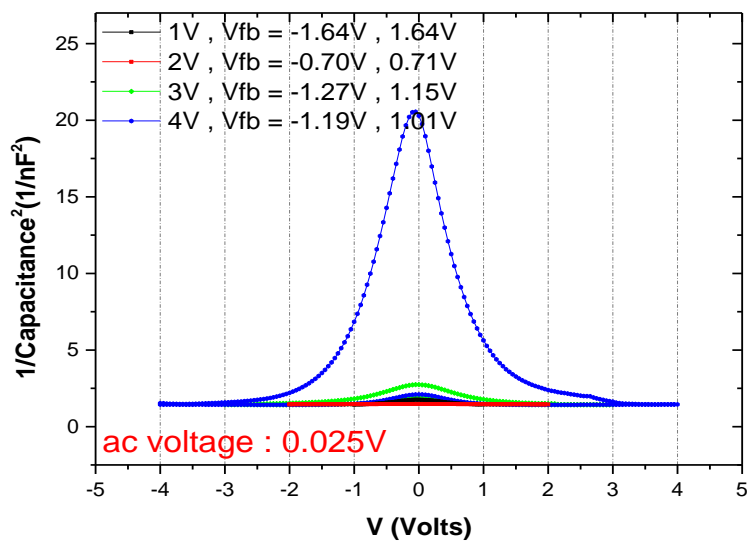
Γενικά ισχύει από τη βιβλιογραφία πως η διαφοροποιήσεις που συμβαίνουν στη διηλεκτρική σταθερά συγκεκριμένα για το ρουτίλιο σχετίζεται με την εισαγωγή προσμίξεων [5]. Εικάζεται λοιπόν πως η μεγαλύτερη πυκνότητα στο ενεργό στρώμα θα αναπτύσσει και αρκετά ισχυρά πεδία αλλά και περισσότερες κατά τόπους τέτοιες βαθμίδες υψηλότερων πεδίων ώστε να έλκονται και να κατανέμονται στο ενεργό στρώμα τα θετικά ιόντα τιτανίου καταλλήλως. Αυτή η εικασία μπορεί να υποστηριχθεί από το γεγονός ότι για αυτό μονάχα το δείγμα, οι τάσεις επιπέδων ζωνών δίνουν τιμές που αντιστοιχούν σε μεγαλύτερη συγκέντρωση θετικού φορτίου. Η κατανομή των ιόντων τιτανίου μέσα στο ενεργό στρώμα πιστεύεται πως προσδίδει τις μεταλλικές του ιδιότητες στο μέσο καθιστώντας το λιγότερο μονωτικό.

Όσο αφορά στις τιμές του φορτίου, αυτό βρέθηκε να είναι  $9E17$  VF/Cm<sup>2</sup> έως  $5E18$  VF/Cm<sup>2</sup>. Το φορτίο θα αναμενόταν λιγότερο, λόγω και της μικρότερης υστέρησης που φαίνεται οπτικά στα διαγράμματα. Ωστόσο, το φορτίο υπολογίζεται συναρτήσει και της μέγιστης χωρητικότητας, που είναι μικρότερη για το δείγμα 3h, και εκτός αυτού ο τύπος 3.1 που χρησιμοποιήθηκε εδώ, χρησιμοποιείται στη βιβλιογραφία για τον υπολογισμό του φορτίου τόσο για μεταλλικούς δρόμους – που το φορτίο είναι μεταλλικά ιόντα- όσο και για ημιαγωγίμους δρόμους που το φορτίο είναι ηλεκτρόνια. Το φορτίο της περίπτωσης αυτής, όπως υπολογίστηκε, θα μπορούσε δηλαδή να περιλαμβάνει το σύνολο και των δύο ειδών φορτίου.





Εικόνα 34 Χαρακτηριστικές C-V για διαφορετική ac τάση με σταθερή παράμετρο την dc τάση για το δείγμα 3h



Εικόνα 35 Διάγραμμα 1/C<sup>2</sup>-V για το δείγμα 3h

### 3.1.2 Σχόλια και συγκριτικές παρατηρήσεις

Η μοναδική παράμετρος που διαφοροποιείται στα δείγματα, όπως έχει γίνει κατανοητό, είναι τα χαρακτηριστικά των νανοσωματιδίων και συγκεκριμένα η διάμετρος και η πυκνότητά τους. Φαίνεται πως για συγκεκριμένη πυκνότητα νανοσωματιδίων διαφορετικής διαμέτρου, η διηλεκτρική σταθερά δεν σημειώνει μεγάλη διαφορά σε σχέση με το δείγμα αναφοράς, όσο όταν αλλάζει η πυκνότητα και συγκεκριμένα γίνεται μεγαλύτερη (λίγο παραπάνω από διπλάσια σε σχέση με των υπόλοιπων δειγμάτων).

Τα νανοσωματίδια αποτελούν ουσιαστικά μεταλλικές σφαίρες που βρίσκονται μέσα σε έναν πυκνωτή, για τον οποίο είναι γνωστό πως δημιουργείται ιδανικά ένα ομογενές ηλεκτρικό πεδίο. Όπως είναι γνωστό, από στοιχειώδεις γνώσεις ηλεκτρομαγνητισμού [6], το δυναμικό σε πολικές συντεταγμένες, έξω από αφόρτιστη μεταλλική σφαίρα σε ομογενές ηλεκτρικό πεδίο δίνεται από την εξίσωση 3.2, ενώ για λόγους απλοποίησης η 3.3 δίνει την ίδια εξίσωση όταν η γωνία  $\theta$  είναι μηδενική.

$$V(r, \theta) = -E * \left(\frac{r-R^3}{r^2}\right) * \cos\theta \quad [3.2]$$

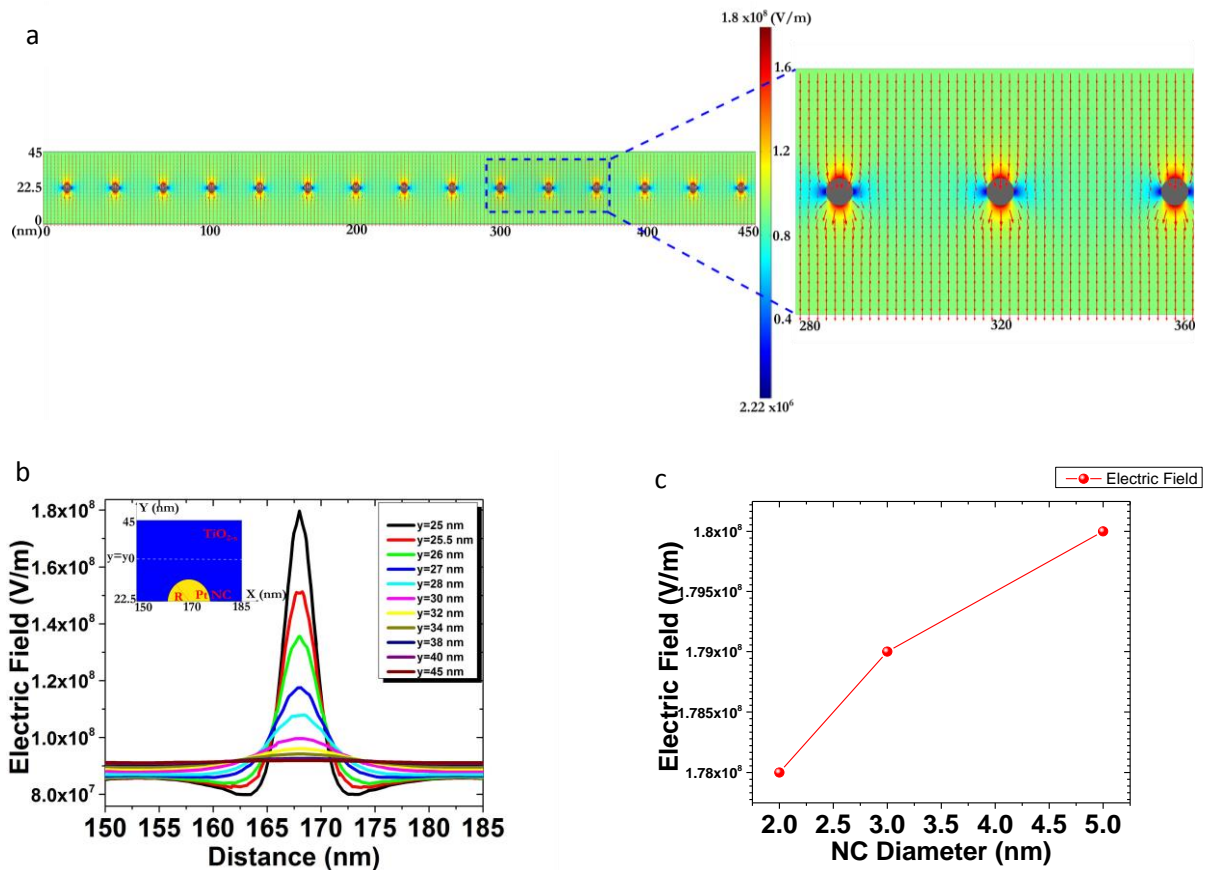
$$V(r, 0) = -E * \left(\frac{r-R^3}{r^2}\right) \quad [3.3]$$

Το  $r$  είναι η απόσταση στην οποία γίνεται ο υπολογισμός του δυναμικού, έστω 22.5nm (η απόσταση πρέπει να είναι μεγαλύτερη από τη διάμετρο της σφαίρας), το  $E$  είναι το ηλεκτρικό πεδίο μέσα στο οποίο τοποθετείται η σφαίρα και το  $R$  είναι η ακτίνα του της σφαίρας. Στην αρχή ο πάνω σπλισμός είναι αρνητικός και οι δυναμικές γραμμές κατευθύνονται από κάτω προς τα πάνω. Στο εξωτερικό αυτό πεδίο, λόγω το οποίου «μετακινούνται» οι θετικές κενές θέσεις οξυγόνου προς τα πάνω, συνεισφέρει ο όρος  $-E*r$ , ο οποίος είναι κοινός για όλες τις περιπτώσεις και ο μοναδικός για την περίπτωση απουσίας νανοσωματιδίων. Η συνεισφορά λόγω του επαγόμενου φορτίου της σφαίρας καθορίζεται από τον όρο  $E*R^3/r^2$  και είναι διαφορετικός για κάθε περίπτωση, αφού εξαρτάται από την ακτίνα της σφαίρας. Για τις περιπτώσεις με σφαίρα ακτίνας: 5nm, 3nm, 2nm, σε απόσταση 22.5nm η εξίσωση 3.3 δίνει:  $V(r,0)=-E*(r-R^3/r^2) = -E*(22.5nm - 125nm^3/506nm^2) = -E*(1nm - 0.24nm) = -E*22.25*10^{-9}$  για τα νανοσωματίδια 5nm,  $-E*22.44*10^{-9}$  για τα νανοσωματίδια 3nm και  $E*22.48*10^{-9}$  για τα νανοσωματίδια 2nm. Έτσι, το πιο ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο το παρουσιάζει η πρώτη περίπτωση των 5nm, μετά τα 3nm τέλος τα 2nm. Φυσικά ο υπολογισμός έγινε για μία μεταλλική σφαίρα στο χώρο και όπως φαίνεται οι διαφορές, ειδικά για τη μεγάλη απόσταση των 22.5nm, δεν είναι τόσο αισθητές. Όταν η πυκνότητα είναι διπλάσια για την περίπτωση των 3nm, τότε καθίσταται μεγαλύτερο το πεδίο των 3nm διαμέτρου και διπλάσια συγκέντρωσης. Αυτό σημαίνει πως καλεί περισσότερα vacancies, αφού διώχνει κατά τον πρώτο αρνητικό κύκλο περισσότερο ιόντα. Τα θετικά ιόντα τιτανίου διαχέονται και ίσως ολισθαίνουν αφού αντιλαμβάνονται μεγαλύτερη βαθμίδα πεδίου, σε σχέση με τις άλλες περιπτώσεις. Σε κάθε περίπτωση βρίσκουν περισσότερες κενές θέσεις, τις οποίες χρησιμοποιούν για να σχηματίσουν ένα «μεταλλικό» δίκτυο μέσα στο πλέγμα με αποτέλεσμα η του χωρητικότητα να είναι μικρότερη. Με άλλα λόγια η διηλεκτρικές ιδιότητες του ενεργού στρώματος επηρεάζονται κυρίως από την πυκνότητα όσο από το μέγεθος της διαμέτρου των νανοσωματιδίων. Στην Εικόνα 36 φαίνονται οι προσομοιώσεις του ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της απόστασης και της διαμέτρου των νανοσωματιδίων, όπως φάνηκαν με τη βοήθεια του COMSOL. Σημειώνεται πως δε λήφθηκε ως παράμετρος η διαφορετική συγκέντρωση νανοσωματιδίων, αλλά φαίνεται πως το πεδίο αυξάνεται τοπικά γύρω από το νανοσωματίδιο και πως η ένταση του πεδίου αυξάνεται με την αύξηση της διαμέτρου του νανοσωματιδίου.

Στην Εικόνα 37 φαίνονται τα διαγράμματα για κάθε δείγμα όπου παρουσιάζουν την τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της συνεχούς και της εναλλασσόμενης τάσης. Η θεωρητική τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς είναι 100. Με τη βοήθεια της εξίσωσης 3.4 έγινε ο πειραματικός υπολογισμός, όπου το  $\epsilon_0$  είναι η διηλεκτρική σταθερά,  $A$  είναι το εμβαδό της επιφάνειας του πυκνωτή (200μm x 200μm),  $d$  η απόσταση μεταξύ των σπλισμών (45nm) και το  $C$  είναι η μέγιστη χωρητικότητα της χαρακτηριστική.

$$\epsilon = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad [3.4]$$

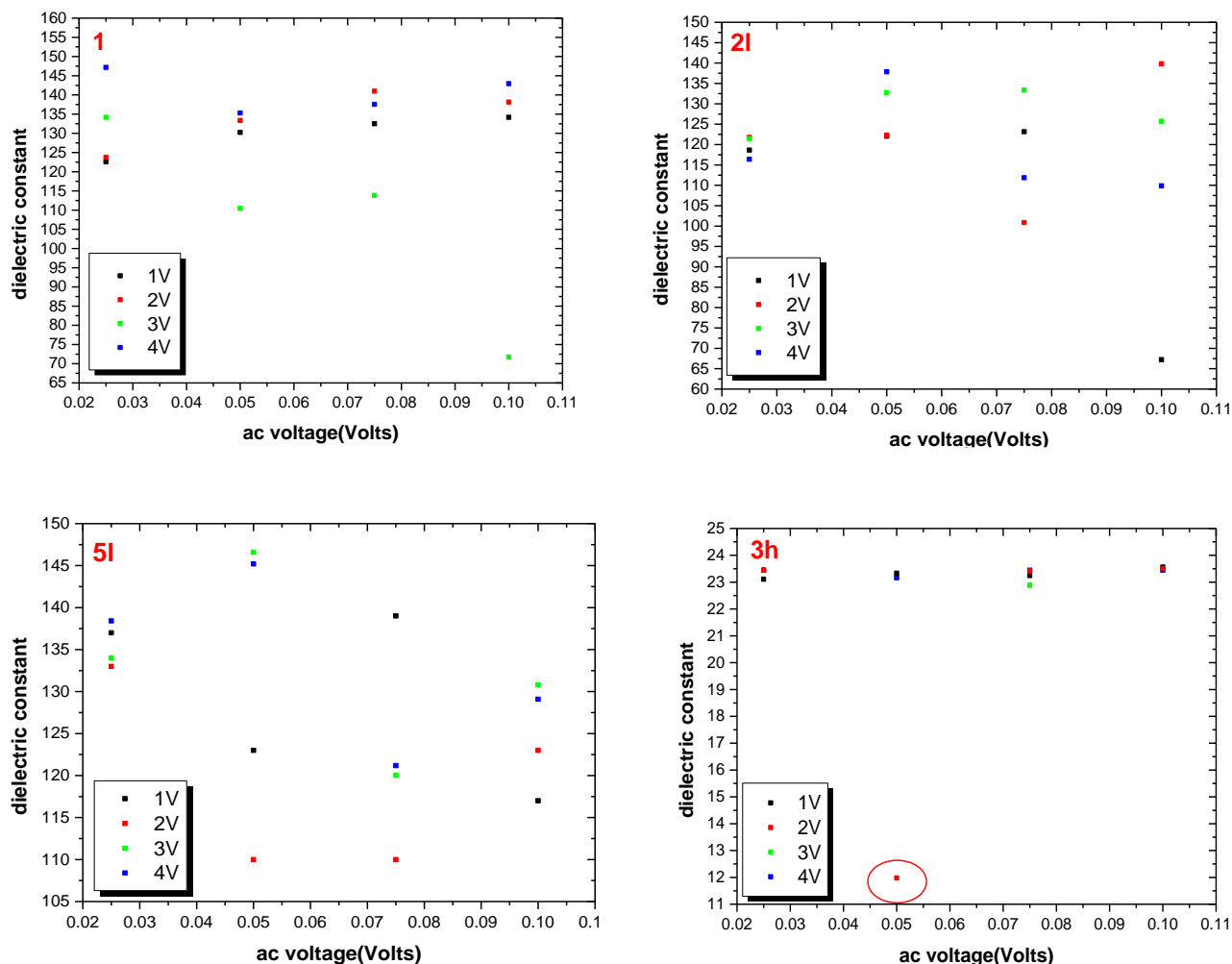
Φαίνεται από την Εικόνα 37 πως για τα δείγματα 1,21,51 οι τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς είναι κοντά στη θεωρητική τιμή. Επιπλέον, παρατηρείται και αυξημένη διασπορά μεταξύ των τιμών της σταθεράς με σταθερή



Εικόνα 36 α. Διανυσματική απεικόνιση του ηλεκτρικού πεδίου γύρω από τα νανοσωματίδια διαμέτρου 5nm. β. Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου γύρω από νανοσωματίδιο διαμέτρου 5nm συναρτήσει της απόστασης και γ. Το διάγραμμα της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει της διαμέτρου του νανοσωματιδίου

ακτίνα και διαφορετική τη dc τάση και για τα τρία αυτά δείγματα. Αντίθετα, στην περίπτωση του δείγματος 3h η διασπορά μεταξύ των τιμών είναι αμελητέα, εκτός από μόνο μια τιμή που μπορεί να συμπεριληφθεί σε σφάλμα. Η τιμή αυτή έχει σημειωθεί μέσα στον κόκκινο κύκλο της Εικόνας 37. Κατά την αναφορά [7], το  $\text{TiO}_2$  παρουσιάζει την ιδιότητα να σημειώνει σχετικά σταθερές τιμές χωρητικότητας και απωλειών ( $\tan\delta$ ) – μεγέθη που σχετίζονται δηλαδή με τη διηλεκτρική σταθερά - για σχετικά μικρά ηλεκτρικά πεδία (έως  $7.5\text{E}4$  V/cm), ενώ με την αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου και τα δύο μεγέθη αυξάνονται σχετικά απότομα. Η αναφορά αυτή αφορά την κρυσταλλική μορφή της ανατάσης, αλλά και για την περίπτωση του ρουτιλίου τα παρακάτω γραφήματα μπορούν να αποτελέσουν κάποια πρώτα επιχειρήματα πως ακολουθείται μια παρόμοια συμπεριφορά εφόσον παρατηρείται πως η διασπορά του δείγματος 1 είναι η μικρότερη για τις ίδιες συνθήκες συνεχούς και εναλλασσόμενης τάσης, λαμβάνοντας στα υπόψη πως το δείγμα αναπτύσσει ταυτόχρονα τα ασθενέστερα πεδία στο ενεργό στρώμα. Η μέθοδος πάντως παρασκευής της ανατάσης της αναφοράς [7], είναι το dc magnetron spectroscopy, όπως είναι και η μέθοδος παρασκευής του ρουτιλίου αυτής της εργασίας. Η έλλειψη της διασποράς για το δείγμα 3h, που θεωρητικά αναπτύσσει τα μεγαλύτερα πεδία, θα μπορούσε να αποδοθεί στο γεγονός ότι η μεγάλη πτώση της διηλεκτρικής σταθεράς κατατάσσει το ενεργό στρώμα σε κατηγορία ημιαγωγού παρά μονωτή (όπως θα φανεί και από περαιτέρω ανάλυση στο επόμενο χωρίο), με αποτέλεσμα ο δείγμα 3h να αποκλίνει από τη συμπεριφορά των υπόλοιπων δειγμάτων.

Από την εξίσωση 3.1 που αφορά στον υπολογισμό φορτίου, φαίνεται πως η συγκέντρωσή του είναι ανάλογη της υστέρησης  $\Delta V$ . Η υστέρηση ωστόσο παρουσιάζει διαφορετικό πλάτος για διαφορετική τιμή χωρητικότητας όπως μπορεί εύκολα να διαπιστωθεί παρατηρώντας τις χαρακτηριστικές C-V των δειγμάτων. Το παραπάνω σημαίνει πως για να έχει νόημα η σύγκριση μεταξύ δύο συγκεντρώσεων φορτίου θα πρέπει η μέτρηση της υστέρησης να έχει γίνει για όλες τις περιπτώσεις σε ίδιες ή κοντινές τιμές χωρητικότητας. Λόγω των διαφορετικών υψών και μορφής που παρουσιάζουν οι χαρακτηριστικές, στην Εικόνα 38 που ακολουθεί



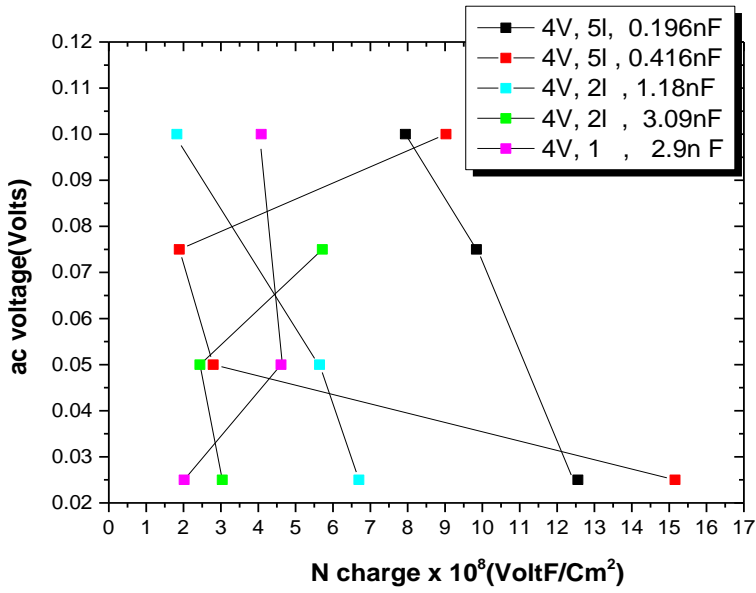
Εικόνα 37 Οι τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς για όλες τις dc και ac τάσεις για το δείγματα 1,2l,3h, 5l

παρουσιάζονται μόνο οι περιπτώσεις για τις οποίες είναι δυνατή και δόκιμη η σύγκριση της συγκέντρωσης του αποθηκευμένου φορτίου μεταξύ των δειγμάτων – δηλαδή για κατάλληλες τιμές χωρητικότητας που εμφανίζεται υστέρηση για όλα τα δείγματα-, ενώ φαίνονται τα γραφήματα μόνο για τάσεις 3 V και 4 V που η υστέρηση είναι διάφορη του μηδενός για όλα τα δείγματα, όπως φαίνεται από τις χαρακτηριστικές.

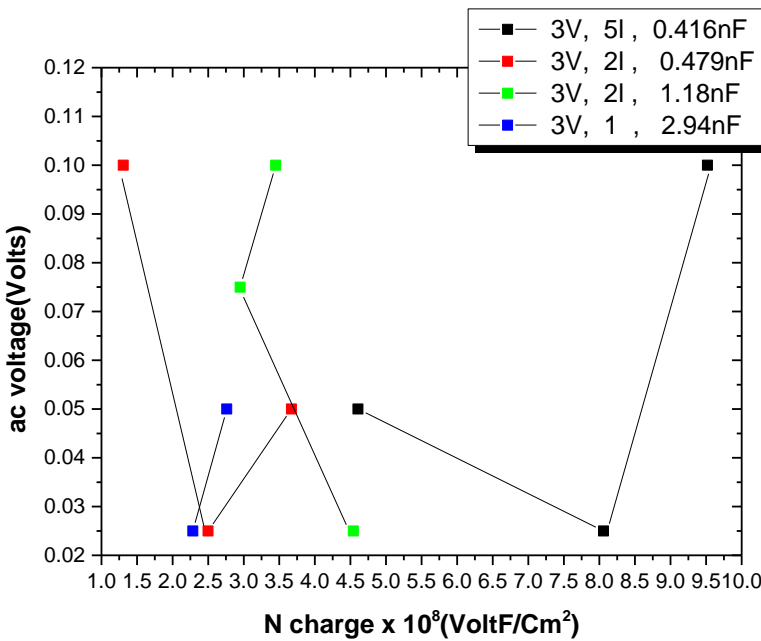
Στα πρώτα δύο διαγράμματα φαίνονται οι υπολογισμοί του φορτίου για 3 V και για 4 V αντίστοιχα, συναρτήσει της ac τάσης, αλλά μόνο για τα δείγματα 1,2l,5h. Αποτελεί δηλαδή μία σύγκριση που έχει ως μοναδική παράμετρο τη διάμετρο των νανοσωματιδίων (όταν αυτά υπάρχουν στο ενεργό στρώμα). Η εξαγωγή του φορτίου δεν ήταν δυνατή για όλες τις ac τάσεις των δύο dc τάσεων, για το λόγο ότι δεν συνέπιπταν τα ύψη των υστερήσεων για όλες τις χαρακτηριστικές ώστε να διαθέτουν κοινή τιμή χωρητικότητας και για αυτό εκλείπουν κάποια δεδομένα. Στον πίνακα των γραφημάτων σημειώνονται και οι χωρητικότητες για τις οποίες μετρήθηκε η αντίστοιχη υστέρηση, βάσει της οποίας έγινε ο υπολογισμός του φορτίου.

Πριν γίνουν οι συγκρίσεις μεταξύ των δειγμάτων, είναι ωφέλιμο να γίνουν οι συγκρίσεις που αφορούν στα ίδια δείγματα και ίδιες συνθήκες αλλά με τη διαφορά ότι το φορτίο τους έχει υπολογιστεί από υστέρηση μετρημένη σε διαφορετική τιμή χωρητικότητας. Έτσι γίνονται οι συγκρίσεις για τα δείγματα : 2l (για χωρητικότητες  $\sim 1$  nF και  $\sim 0.5$  nF και για 3 V), 5l (για χωρητικότητες  $\sim 0.2$  nF και  $\sim 0.4$  nF και για 4 V), 2l (για χωρητικότητες  $\sim 1$  nF και  $\sim 3$  nF και για 4 V).

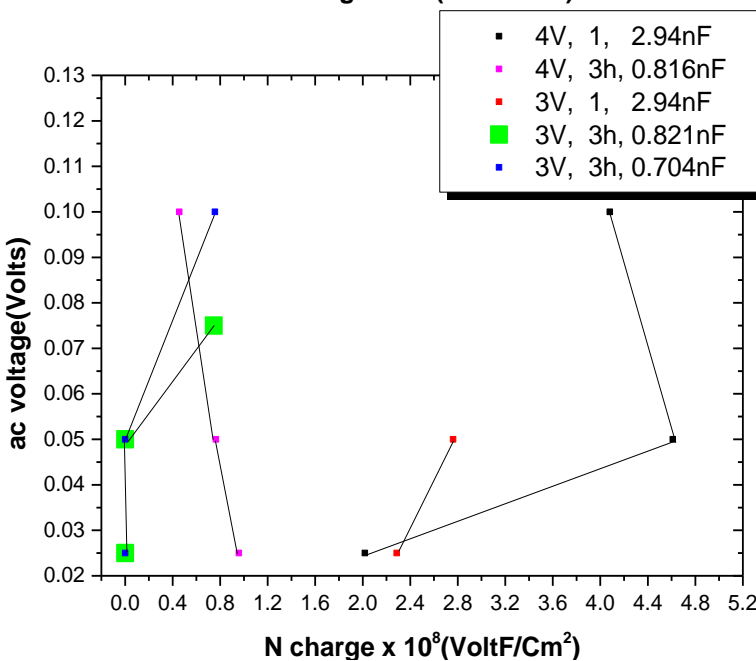
Για όλες τις περιπτώσεις φαίνεται πως στο ίδιο δείγμα για ίδια dc τάση και ac τάση, το φορτίο είναι μεγαλύτερο για την περίπτωση που η υστέρηση μετριέται σε μεγαλύτερη χωρητικότητα, εκτός από την περίπτωση του 5l για 4 V και 0.075 V ac τάση, η οποία όμως είναι μεμονωμένη και έτσι δεν λαμβάνεται στα υπόψη. Το παραπάνω φαίνεται λογικό, αφού σε μεγαλύτερες χωρητικότητες το πλάτος της υστερήσης για την ίδια χαρακτηριστική θα είναι πλατύτερο. Έτσι, λόγω αναλογίας στην εξίσωση 3.1, θα είναι μεγαλύτερο και το φορτίο.



4V	Capacitance (nF)	N charge (VolF/Cm <sup>2</sup> )
5l	0.196	1.25E19 (0.025V)
		9.84E18 (0.075V)
		7.94E18 (0.100V)
5l	0.416	1.51E19 (0.025V)
		2.79E18 (0.050V)
		1.88E18 (0.075V)
2l	1.18	6.69E18 (0.025V)
		5.64E18 (0.050V)
		1.82E18 (0.100V)
2l	3.09	3.04E18 (0.025V)
		2.44E18 (0.050V)
		5.71E18 (0.075V)
1	2.9	2.02E18 (0.025V)
		4.61E18 (0.050V)
		4.08E18 (0.100V)



3V	Capacitance (nF)	N charge (VolF/Cm <sup>2</sup> )
5l	0.416	8.06E18 (0.025V)
		4.60E18 (0.050V)
		9.52E18 (0.100V)
2l	0.479	2.49E18 (0.025V)
		3.67E18 (0.050V)
		1.31E18 (0.100V)
2l	1.18	4.54E18 (0.025V)
		2.95E18 (0.075V)
		3.45E18 (0.100V)
1	2.94	2.29E18 (0.025V)
		2.76E18 (0.050V)



3V/4V	Capacitance (nF)	N charge (VolF/Cm <sup>2</sup> )
1, 4V	2.94	2.02E18 (0.025V)
		4.61E18 (0.050V)
		4.08E18 (0.100V)
3h, 4V	0.81	9.57E17 (0.025V)
		7.64E17 (0.050V)
		4.56E17 (0.100V)
1, 3V	2.94	2.28E18 (0.025V)
		2.76E18 (0.050V)
		0 (0.025V)
3h, 3V	0.82	0 (0.025V)
		0 (0.050V)
		7.46E17 (0.075V)
3h, 3V	0.70	0 (0.025V)
		0 (0.050V)
		7.56E17 (0.100V)

Εικόνα 38 Οι τιμές του αποθηκευμένου φορτίου για συγκεκριμένες χωρητικότητες και τάσεις 3V και 4V για τα δείγματα 1,2l,3h,5l



Ο λόγος που προηγήθηκε αυτή η σύγκριση είναι γιατί οι συγκρίσεις μεταξύ των δειγμάτων που ακολουθούν είναι για κοντινές και όχι για ίδιες χωρητικότητες. Οι χωρητικότητες βέβαια που παρουσιάζονται εδώ είναι και οι πλησιέστερες δυνατές.

Για dc 3 V είναι λοιπόν δόκιμη η σύγκριση 5I/2I (για τιμή χωρητικότητας  $\sim 0.4$  nF) και η 2I/1 (για τιμή χωρητικότητας  $\sim 2$  nF). Από την πρώτη σύγκριση προκύπτει πως το φορτίο είναι μεγαλύτερο για το δείγμα 5I για κάθε ac τάση, ακόμα και αν η χωρητικότητα για την οποία έγινε η μέτρηση της υστέρησης για το 5I είναι μικρότερη. Με αλλά λόγια η πραγματική διαφορά μεταξύ των δύο δειγμάτων -5I και 2I- ως προς το φορτίο είναι ακόμα μεγαλύτερη. Μόνο για ac τάση 0.050 V η μεταξύ τους διαφορά είναι μικρότερη από οποιαδήποτε άλλη περίπτωση. Η δεύτερη σύγκριση δίνει πως το δείγμα 2I έχει μεγαλύτερο φορτίο από το 1, ακόμα και αν εδώ η χωρητικότητα για την οποία έγινε η μέτρηση της υστέρησης για το 2I είναι μικρότερη. Συνεπώς, επαγωγικά προκύπτει πως το αποθηκευμένο φορτίο είναι μεγαλύτερο για το 5I, ακολουθεί το 2I και τέλος το 1. Η σειρά αυτή συμπίπτει, όπως είναι λογικό, με την αντίστοιχη αυξητική τάση που σημειώνει και η υστέρηση για αυτά τα δείγματα. Οι αντίστοιχες μετρήσεις της υστέρησης παρουσιάζονται στην Εικόνα 39.

Για dc 4 V οι αντίστοιχες συγκρίσεις είναι οι παρακάτω: η 5I/2I (για τιμή χωρητικότητας  $\sim 0.4$  nF), η 2I/1 (για τιμή χωρητικότητας  $\sim 2$  nF). Και πάλι εδώ το 5I σημειώνει μεγαλύτερο φορτίο, αλλά αυτή τη φορά η πραγματική διαφορά μεταξύ των δειγμάτων είναι μικρότερη από την υποφαινόμενη γιατί η υστέρηση του 5I έχει μετρηθεί για μεγαλύτερη χωρητικότητα σε σχέση με το δείγμα 2I. Και η δεύτερη σύγκριση δείχνει πως το 2I έχει μεγαλύτερο φορτίο από το 1, εκτός από την περίπτωση που η ac τάση είναι 0.025 V και τότε συμβαίνει το αντίθετο. Αυτό όμως φαίνεται να μην είναι αληθές στην πραγματικότητα, αφού και εδώ το 1 έχει μετρηθεί για μεγαλύτερη χωρητικότητα. Και για 4 V λοιπόν επιβεβαιώνεται πως το φορτίο είναι μεγαλύτερο για το 5I με το 2I και το 1 να ακολουθούν, όπως συμβαίνει και με τις υστερήσεις τους στην Εικόνα 39.

Στο τελευταίο διάγραμμα φαίνεται το φορτίο για 3 V και για 4 V, μόνο για τα δείγματα 3h και 1 συναρτήσει της ac τάσης. Από τα διαγράμματα C-V βέβαια που έχουν προηγηθεί - και από τον συνοδευόμενο σχολιασμό που τονίζουν πως η διαφορά των χωρητικότητων μεταξύ αυτών των δειγμάτων αφορά μία τάξη μεγέθους - γίνεται κατανοητό πως για τα δύο αυτά δείγματα η δυνατότητα μεταξύ τους σύγκρισης ως προς το φορτίο απαιτεί περισσότερη προσοχή, αφού δεν συμπίπτουν οι υστερήσεις τους για κοινές τιμές χωρητικότητας όπως στις προηγούμενες περιπτώσεις.

Η πρώτη σύγκριση που γίνεται λοιπόν αφορά στο δείγμα 1 για τιμή χωρητικότητας  $\sim 3$  nF και για τις τάσεις των 3 V και 4 V και όμοια η δεύτερη σύγκριση αφορά στο 3h για τιμή χωρητικότητας  $\sim 0.8$  nF και για τις τάσεις των 3 V και 4 V. Φαίνεται και εδώ λοιπόν πως η μεγαλύτερη τάση dc έχει σαν αποτέλεσμα να μεγαλώνει εν γένει το αποθηκευμένο φορτίο και στις δυο περιπτώσεις. Η συμφωνία αυτού του συμπεράσματος με τα συμπεράσματα των δύο προηγούμενων διαγραμμάτων, καθιστούν την παρατήρηση που ακολουθεί περισσότερο αξιόπιστη.

Φαίνεται λοιπόν ξεκάθαρα από το διάγραμμα τρίτο αυτό διάγραμμα, οπτικά, πως το δείγμα χωρίς νανοσωματίδια έχει πάντα περισσότερο φορτίο από ότι το δείγμα με την μεγάλη πυκνότητα νανοσωματιδίων (3h). Αυτό συμφωνεί και με το προηγούμενο συμπέρασμα - πως το φορτίο που έχει υπολογιστεί για ίδια dc τάση και ac τάση αλλά για διαφορετική χωρητικότητα θα είναι μεγαλύτερο για την περίπτωση που η υστέρηση μετρείται σε μεγαλύτερη χωρητικότητα- , αφού το 1 παρουσιάζει μια τάξης μεγαλύτερη χωρητικότητα.

Συμπερασματικά, τα δείγματα που αποθηκεύουν περισσότερο φορτίο κατά αύξουσα σειρά έχεις ως εξής : 3h, 1, 2I, 5I. Για την περίπτωση του δείγματος 1, ενώ φάνηκε από τη μέθοδο  $1/C^2-V$  πως η συγκέντρωση του φορτίου (θετικού και αρνητικού) κυμαίνεται στα ίδια πλαίσια με τις αντίστοιχες τιμές φορτίου των άλλων δειγμάτων - μέχρι που τις ξεπερνάει σε ορισμένες περιπτώσεις -, το φορτίο που εντέλει αποθηκεύεται και αποτελεί το «ίχνος» της διαδικασίας μεταγωγής και αποτυπώνεται ως υστέρηση, είναι το μικρότερο σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα. Καθώς η μέθοδος αφορά σε διατάξεις MOS φαίνεται πως δεν είναι δόκιμη η αριθμητική σύγκριση μεταξύ των δειγμάτων, αλλά μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέτρο σύγκρισης για το ίδιο δείγμα όπως έγινε μέχρι τώρα. Το ότι το 3h όμως έχει το λιγότερο αποθηκευμένο φορτίο πιθανότατα στο ότι τα πυκνότερα ισχυρότερα πεδία των νανοσωματιδίων προκαλούν εισροή θετικών ιόντων τιτανίου. Η εισροή θα έχει μετατρέψει τον αγώγιμο δρόμο σε έναν ημιαγωγό καλώς νοθευμένο όπως υποστηρίζει πως συμβαίνει η αναφορά [8] – όπου τα ιόντα τιτανίου παίζουν το ρόλο της νόθευσης – ώστε η ζώνη Fermi να έχει μεταφερθεί

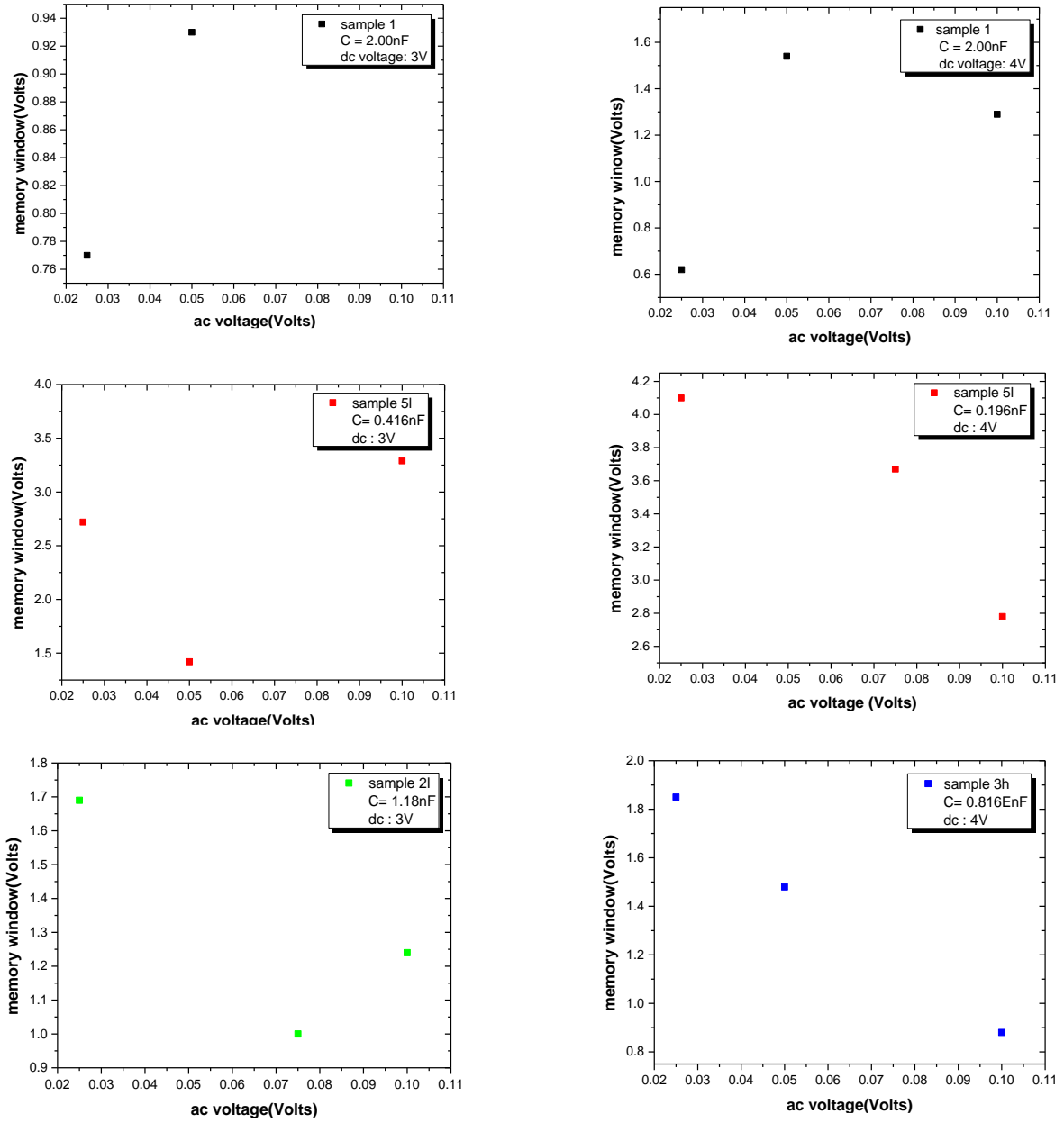


κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας, μειώνοντας την αντίσταση και αυξάνοντας τη χωρητικότητα ώστε να μένουν λιγότερα ηλεκτρόνια παγιδευμένα.

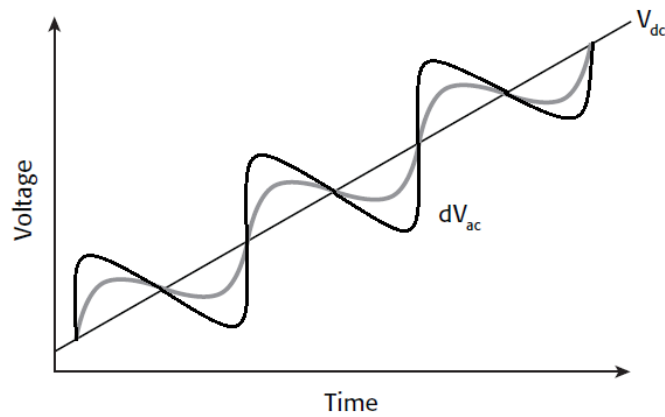
Στην Εικόνα 39 φαίνονται κάποια από τα διαγράμματα που αντιπροσωπεύουν τις τιμές υστέρησης  $\Delta V$ , όπως έχουν μετρηθεί για όλα τα δείγματα και για τάσεις 3 V και 4 V, συναρτήσει των εναλλασσόμενων τάσεων. Μέχρι τώρα έχει σχολιαστεί και δικαιολογηθεί το γεγονός ότι για δεδομένη εναλλασσόμενη τάση, η υστέρηση παρουσιάζει αύξηση. Ο λόγος που ειπώθηκε είναι ότι τα μεγαλύτερα πεδία είναι ικανά να προκαλέσουν διάτρηση στο ενεργό μέσο, αλλά να μην μπορούν ταυτόχρονα να ανασύρουν όλο το φορτίο κατά το θετικό κύκλο (από  $+V$  έως  $-V$ ), αφήνοντας ως «ίχνος» την υστέρηση (ή το Ncharge). Σημειώνεται εδώ, πως η διάτρηση περιλαμβάνει την μετακίνηση των ηλεκτρονίων μέσω των αγώγιμων δρόμων. Αν κατά τη διάλυση των αγώγιμων δρόμων ένα κομμάτι τους δεν καταφέρει να διαλυθεί, δημιουργείται το εικονικό κάτω ηλεκτρόδιο και αναπόφευκτα το ύψος  $d$  του πυκνωτή μειώνεται αυξάνοντας την τιμή της χωρητικότητας του θετικού κύκλου. Η συχνότητα καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων είναι η ίδια, 1MHz- και εφόσον ο μηχανισμός αγωγιμότητας πιστεύεται πως οφείλεται κατά κύριο λόγο στις μετακινήσεις των ηλεκτρονίων δια μέσου παγίδων στο οξειδίο, φαίνεται πως η συχνότητα των 1MHz που εφαρμόζεται για όλα τα εναλλασσόμενα πεδία είναι μικρότερη από κάποια χαρακτηριστική συχνότητα ωο που θα σχετίζεται με κάποιον χρόνο το που χρειάζονται τα ηλεκτρόνια για να μετακινηθούν από παγίδα σε παγίδα, καταφέροντας έτσι να μεταβάλλουν την χωρητικότητα.

Για τις μικρές dc τάσεις αυτής της εργασίας, -1 V, 2 V- ανεξάρτητα από την ac τάση , παρουσιάζοταν μηδενική έως αμελητέα υστέρηση. Για τις μεγάλες dc τάσεις -3 V, 4 V – παρουσιάζονται υστερήσεις διαφορετικού εύρους για ίδια dc τάση αλλά για διαφορετικές ac τάσεις. Ο σχολιασμός που απομένει αφορά λοιπόν στη συμπεριφορά της υστέρησης όταν η συνεχής τάση είναι δεδομένη και αλλάζει η εναλλασσόμενη τάση. Στις διατάξεις συμβαίνουν τέτοιες μεταβολές της dc τάσης καθώς υπερτίθεται μια ac τάση, όπως αναπαρίστανται στην Εικόνα 40, με αποτέλεσμα στον ίδιο χρόνο η συνολική τάση που εφαρμόζεται να είναι μεγαλύτερη για την μεγαλύτερη ac τάση κατά το θετικό μέρος της ημιτονοειδούς συνάρτησής της και ταυτόχρονα μικρότερη (για την μεγαλύτερη ac τάση πάλι ) κατά τον αρνητικό μέρος της ημιτονοειδούς συνάρτησής της . Σημειώνεται πως δεν βρέθηκε παρόμοια εξέταση των C-V χαρακτηριστικών με παράμετρο την εναλλασσόμενη τάση στη βιβλιογραφία, καθώς η συνήθης παράμετρος είναι η συχνότητα. Στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για την παρούσα εργασία, όπως αναφέρθηκε, η συχνότητα είναι 1 MHz. Τονίζεται πως στις διακυμάνσεις αυτές παίζει ρόλο φυσικά και η ιδιαιτερότητα του πυκνωτή όπως και η ηλεκτρική καταπόνηση που έχει υποστεί ο καθένας.

Από τα γραφήματα που αναπαριστούν το παράθυρο μνήμης (πλάτος υστέρησης) συναρτήσει της ac τάσης στην Εικόνα 39 φαίνεται αρχικά πως δεν υπάρχει κάποια προφανής συσχέτιση της υστέρησης με την εναλλασσόμενη τάση. Στον Πίνακα 4 που ακολουθεί αναγράφεται η ac τάση για την οποία η υστέρηση είναι μέγιστη για δεδομένη χωρητικότητα και dc τάση ώστε να κατασταθεί καλύτερη εποπτεία των αποτελεσμάτων. Για κάθε δείγμα η μεγαλύτερη υστέρηση προκύπτει για διαφορετική ac τάση και ίσως τα αποτελέσματα να σχετίζονται με την ιδιαιτερότητα και την ηλεκτρική καταπόνηση του κάθε πυκνωτή όπως αναφέρθηκε, αλλά θα μπορούσε να εξαχθεί ως σχετικά ασφαλές συμπέρασμα, πως μάλλον για 4 V dc τάση , η «ιδανικότερη» ac τάση που προκαλεί τη μεγαλύτερη υστέρηση είναι αυτή των 0.025 V για όλα τα δείγματα.



Εικόνα 39 Οι τιμές της υστέρησης για συγκεκριμένες χωρητικότητες και τάσεις 3V και 4V για τα δείγματα 1,2l,3h,5l

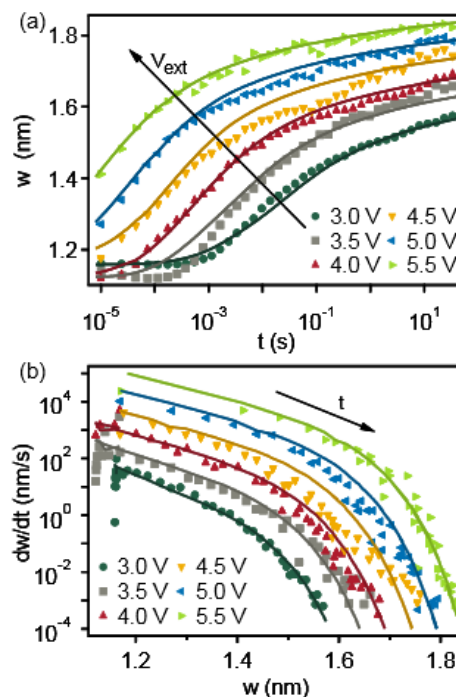


Εικόνα 40 Η αναπαράσταση της εφαρμοζόμενης τάσης συναρτήσει του χρόνου για δεδομένη dc τάση ( $V_{dc}$ ) στην οποία υπερτίθεται μια μικρή (γκρι γραμμή) και μια μεγαλύτερη (μαύρη γραμμή) ac τάση

	3V	4V
5I	0.100V	0.025V/0.025V
2I	0.050V	0.025V/0.100V
3h	0.075V	0.025V
1	0.050V	0.050V

Πίνακας 4 Σημείωση της ac τάσης/τάσεων για την οποία το κάθε δείγμα παρουσιάζει τη μεγαλύτερη υστέρηση

Κατά την αναφορά [9], που μελετάει δομές memristor, τονίζεται πως οι δυναμικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα λόγω εφαρμογής εξωτερικής τάσης μπορεί να είναι αρκετά πολύπλοκες ειδικά αν οι μεταφορά φορτίου δεν είναι γραμμική, αλλά περιλαμβάνει φαινόμενα σήραγγος, και έτσι η περιγραφή ενός μοντέλου που περιλαμβάνει αυτές τις διαδικασίες απαιτεί την εισαγωγή μίας ποσότητας  $w$  (αρχική κατάσταση) και οι μετρήσεις θα πρέπει να επαληθεύουν μια αυτοσυνεπή αναλυτική έκφραση  $R(w,i)$ . Το άλλο πρόβλημα, κατά την ίδια αναφορά, είναι ο συνδυασμός φαινομένων όπως: ολίσθηση, διάχυση, μεταγωγή αντίστασης, που απαιτούν την εξέταση πολλών μοντέλων. Η αναφορά [9] μελέτησε μία δομή με μονωτή το διοξείδιο του τιτανίου, όπως μελετά και αυτή η διπλωματική εργασία, για το οποίο θεωρήθηκε πως ο βασικός μηχανισμός μεταφοράς ηλεκτρονίων είναι το φαινόμενο σήραγγος δια μέσω λεπτού οξειδίου και έτσι ως ποσότητα  $w$  ορίστηκε το πλάτος του φραγμού του φαινομένου σήραγγος (width of tunnel barrier), για το οποίο αναφέρεται πως αλλάζει πλάτος – αυξάνεται ή μειώνεται – λόγω ολίσθησης από κενές θέσεις οξυγόνου. Η αναφορά [9] δείχνει αρχικά πως οι μεγαλύτερες dc τάσεις, την ίδια χρονική στιγμή, παρουσιάζουν μεγαλύτερο  $w$ . Επίσης, φαίνεται πως όσο μεγαλύτερη είναι η τάση και το αρχικό πλάτος, η αυξομείωση του πλάτους  $w$  είναι πιο απότομη. Τα γραφήματα της εργασίας αυτής φαίνονται στην Εικόνα 41, ώστε να γίνουν πιο κατανοητά τα επιχειρήματα που ακολουθούν.



Εικόνα 41 Διαγράμματα  $w-t$  και  $dw/dt-w$  για memristor με βάση το διοξείδιο του τιτανίου, όπου  $w$  είναι το πλάτος του φραγμού σήραγγος [9]

Η αυξομείωση γίνεται πιο απότομη ακόμα και για τάσεις που διαφέρουν μεταξύ τους κατά 0.5 V. Τέτοιες διαφορές μπορούμε να υποθέσουμε πως εξασφαλίζονται στην παρούσα εργασία από το διαφορετικό πλάτος της ac τάσης για την ίδια dc τάση για δεδομένη χρονική στιγμή. Δηλαδή για  $t=0s$ , αν εφαρμόζεται τάση dc 4 V σε τέσσερις πυκνωτές αλλά με διαφορετικές ac τάσεις στον καθένα: 0.025 V, 0.050V, 0.075V, 0.100V, ο κάθε πυκνωτής θα αναγνωρίζει ως εφαρμοζόμενη τάση: 4.025 V, 4.050 V, 4.075 V, 4.100 V. Αυτό που μένει για να συσχετιστούν τα αποτελέσματα της αναφοράς [9] με αυτής της εργασίας είναι να βρεθεί η σχέση του  $w$  με την χωρητικότητα.

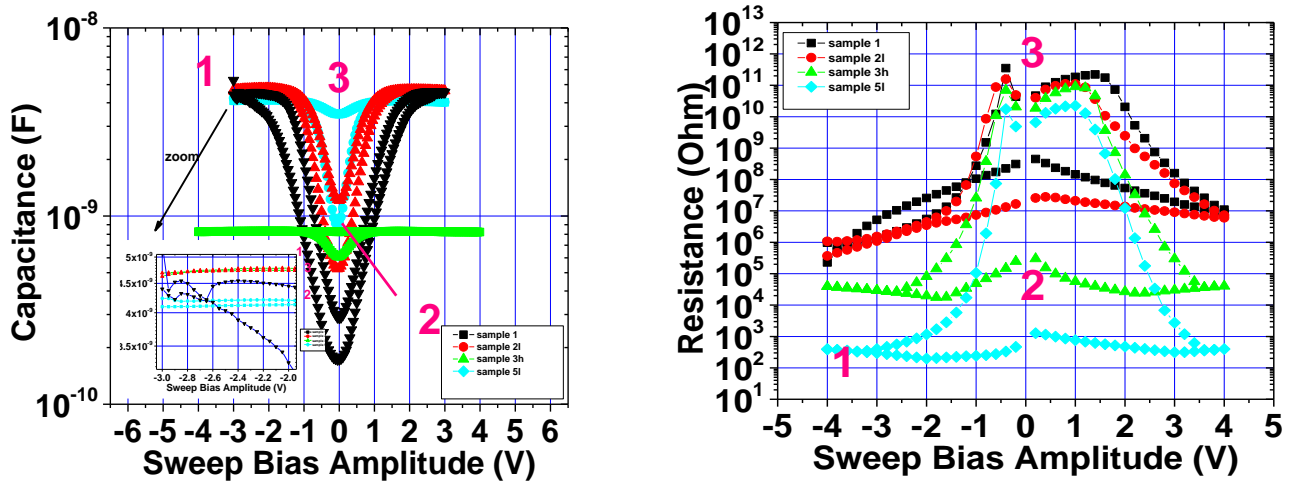
Αυτό που φαίνεται από την αναφορά [9] είναι πως όσο αυξάνεται η θετική τάση που εφαρμόζεται, το  $w$  αυξάνεται. Η αύξηση της θετικής τάσης συνεπάγεται, από τα αποτελέσματα C-V της εργασίας αυτής, πως αφού το σύστημα φτάνει σε κατάσταση LRS θα έλκονται προς το θετικό ηλεκτρόδιο περισσότερα ηλεκτρόνια ή κάποιο είδος αρνητικού φορτίου. Η μεγαλύτερη έλξη μπορεί να συσχετιστεί με την δημιουργία υψηλότερων/περισσότερων αγώγιμων δρόμων τα οποία με τη σειρά τους προκαλούν μεγαλύτερη διάτρηση στο διηλεκτρικό, αυξάνοντας το μήκος των αγώγιμων δρόμων, μειώνοντας το πλάτος του οξειδίου και άρα αυξάνοντας τη χωρητικότητα. Συνεπώς, το  $w$  μπορεί άμεσα και αναλογικά να συσχετιστεί με το ύψος των αγώγιμων δρόμων και τη χωρητικότητα. Το δεύτερο στοιχείο της αναφοράς [9] είναι ότι το  $dw/dt$  το οποίο μπορεί εδώ να συσχετιστεί με το ρυθμό δημιουργίας και καταστροφής των αγώγιμων δρόμων. Η ανάλυση έδειξε πως ο ρυθμός αυτός είναι μεγαλύτερος όσο μεγαλύτερο είναι το αρχικό  $w$  (μήκος αγώγιμου δρόμου) και της θετικής τάσης.

Για την περίπτωση λοιπόν που εξετάζει τώρα η παρούσα εργασία, μπορεί να ειπωθεί πως κατά τον θετικό κύκλο της ac τάσης η τάση αυξάνεται και δημιουργεί σταδιακά ένα στοιχειώδη αγώγιμο δρόμο. Το μήκος του αγώγιμου δρόμου θα είναι σχετικά μεγαλύτερο για την περίπτωση που ο θετικός κύκλος (προφανώς και ο αρνητικός αντίστοιχα), έχει μεγαλύτερο πλάτος (το οποίο συμβαίνει για ac τάση: 0.100 V) γιατί έλκεται περισσότερο αρνητικό φορτίο. Άρα, για την περίπτωση 4 V/0.100 V εξασφαλίζεται πως πρώτον το σύστημα φτάνει σε υψηλότερη θετική τάση εφαρμογής την ίδια χρονική στιγμή σε σχέση με τις περιπτώσεις 4V/0.025V – 4 V/0.050 V – 4 V/0.075 V, και πως ο αντίστοιχος στοιχειώδης αγώγιμος δρόμος είναι μεγαλύτερος σε μήκος. Αυτές οι δύο προϋποθέσεις όμως συνεπάγονται διαφορετική τιμή για το  $dw/dt$  για κάθε περίπτωση (4V/0.025V – 4 V/0.050 V – 4 V/0.075 V). Το αν το  $dw/dt$  θα είναι μικρότερο ή μεγαλύτερο για το 4 V/0.100 V δεν μπορεί να πιστοποιηθεί από αυτά τα διαγράμματα λόγω διαφορετικής κλίμακας. Φαίνεται όμως πως για την περίπτωση της θετικής τάσης που μελετάται, αυτό θα σημαίνει πως ο αγώγιμος δρόμος (το  $w$ ) για την ίδια τάση αντίθετης πόλωσης θα πρέπει να αφήνει πίσω του διαφορετικό μόνιμο ίχνος για κάθε περίπτωση. Δεδομένου ότι η υστέρηση 4 V/0.025 V είναι η μεγαλύτερη, θα μένει πίσω το μεγαλύτερο μόνιμο ίχνος, το οποίο μεταφράζεται σε μεγαλύτερη τιμή χωρητικότητας κατά τον δεύτερο κύκλο του βρόχου σε σχέση με τις άλλες περιπτώσεις. Μεγαλύτερη τιμή χωρητικότητας σημαίνει μικρότερο πλάτος οξειδίου και άρα μεγαλύτερο τμήμα αγώγιμου δρόμου. Συνεπώς ο ρυθμός καταστροφής του αγώγιμου δρόμου αναμένεται να είναι μικρότερος για την περίπτωση της μικρότερης εναλλασσόμενης τάσης. Αντίστοιχα, ο ρυθμός καταστροφής του αγώγιμου δρόμου αναμένεται να είναι μεγαλύτερος για την περίπτωση της μεγαλύτερης εναλλασσόμενης τάσης (4 V/0.100 V). Το 4 V/0.100 V όμως συνδυάζει τη μεγαλύτερη τάση και το μεγαλύτερο αρχικό δρόμο ( $w$ ) και χαρακτηρίζεται με τη μεγαλύτερη τιμή  $dw/dt$ . Αυτά ακριβώς σχετίζονται με τον ίδιο τρόπο, όπως υποστηρίζει και η αναφορά [9] για την οποία τονίζεται και πάλι σε αυτό το σημείο πως η θεωρία της είναι βασισμένη στον μηχανισμό σήραγγος. Τα παραπάνω δε σημαίνουν πως η αναφορά [9] είναι η αιτιολόγηση του παρατηρούμενου φαινομένου, αλλά ότι η ύπαρξη αυτής της ευθείας αντιστοιχίας ενισχύουν ότι ο ρυθμός καταστροφής του αγώγιμου δρόμου είναι μικρότερος για μικρότερη ac τάση.

Για το κλείσιμο αυτού του χωρίου παρουσιάζεται στην Εικόνα 42 ένα διάγραμμα που εμφανίζει τη μέση τιμή της χωρητικότητας του κάθε δείγματος συναρτήσει της τάσης κατά αντιστοιχία με την Εικόνα 20 που παρουσιάστηκε στην αρχή του χωρίου και εμφανίζει τη μέση τιμή της αντίστασης συναρτήσει της τάσης.

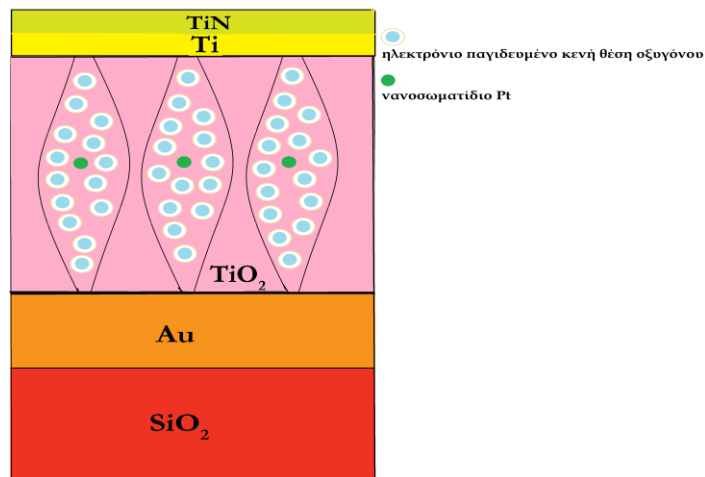
Αρχικά, φαίνεται ξεκάθαρα στο διάγραμμα η απόκλιση του δείγματος 3h ως προς τις τιμές της χωρητικότητάς του σε σχέση με τα άλλα δείγματα. Φαίνονται επίσης και για τα δύο διαγράμματα οι αντίστοιχες θέσεις ενδιάμεσης HRS (2) και HRS (3). Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί πως το διάγραμμα που αντιπροσωπεύει τις αντιστάσεις είναι σε λογαριθμική κλίμακα, καθιστώντας την κατάσταση 2 να μην ελάσσονος σημασίας αλλά υπαρκτή δε. Η ταξινόμηση των δειγμάτων πάντως, πέρα από το δείγμα 3h, έχει όπως περιγράφεται αμέσως. Τα δείγματα σημειώνουν παρόμοιες τιμές μέγιστης χωρητικότητας, που αντιστοιχούν στην LRS κατάσταση (1), ενώ αντίθετα η αντίσταση παρουσιάζει μεταξύ των δειγμάτων σημαντικές αποκλίσεις για την ίδια κατάσταση. Με μεγέθυνση των χαρακτηριστικών, όπως φαίνεται στο εσωτερικό διάγραμμα της Εικόνας 42, φαίνεται να αποτυπώνεται μια διαφοροποίηση που θέλει το δείγμα 5l να έχει τη μικρότερη χωρητικότητα. Αυτό συμφωνεί με την προηγούμενη παρατήρηση (το 5l έχει τη μικρότερη αντίσταση) αφού η μικρότερη αντίσταση για το 5l σημαίνει μικρότερη διηλεκτρική σταθερά για το ενεργό στρώμα και αυτή συνδέεται με τη χωρητικότητα μέσω της γνωστής εξίσωσης 3.4 αναλογικά. Για την HRS κατάσταση (3) το δείγμα που παρουσιάζει την πιο χαμηλή τιμή της αντίστασης είναι το 5l στο διάγραμμα R-V,

όπως και για την ενδιάμεση HRS κατάσταση (2). Αντίστοιχα το ίδιο δείγμα παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές χωρητικότητας για τις ίδιες καταστάσεις. Δηλαδή, το 5I έχει τη μικρότερη αντίσταση, αλλά τη μεγαλύτερη χωρητικότητα. Για τη χωρητικότητα αυτό σημαίνει αρχικά πως έχει το μεγαλύτερο μήκος εικονικού ηλεκτροδίου  $d$  ( $C = \epsilon_0 \epsilon_r A/d$ ), ώστε το ύψος του πυκνωτή  $d$  να είναι το μικρότερο.



Εικόνα 42 C-V (αριστερά) και R-V (δεξιά) για τα δείγματα 1,2I,5I,3h

Παράλληλα, το μεγαλύτερο μήκος εικονικού ηλεκτροδίου σημαίνει μικρότερο πλάτος ενεργού στρώματος (οξειδίου) και αυτό σημαίνει μικρότερη αντίσταση. Αυτό το γεγονός θα μπορούσε να εξηγήσει το ότι το ίδιο δείγμα (5I) παρουσιάζει μεγαλύτερη υστέρηση σε σχέση με τα άλλα δείγματα. Με άλλα λόγια, το μεγαλύτερο εικονικό ηλεκτρόδιο που σχηματίζεται θα προκαλεί με μεγαλύτερη υστέρηση. Το τελευταίο θα πρέπει να σχετίζεται με τα πιο ισχυρά πεδία που αναπτύσσονται, αφού φτιάχνονται δρόμοι «πιο συμπαγείς» με περισσότερα ηλεκτρόνια που δυσκολότερα εγκαταλείπουν το ενεργό στρώμα. Αυτό και σε συνδυασμό με τις προσομοιώσεις Comsol, επιτάσσουν η γεωμετρία των αγωγίμων δρόμων να είναι όπως φαίνεται στην Εικόνα 43. Στην ίδια Εικόνα δεν αναπαρίστανται τα τυχόντα θετικά ιόντα τιτανίου, αλλά μόνο η περίπτωση των ηλεκτρονίων.



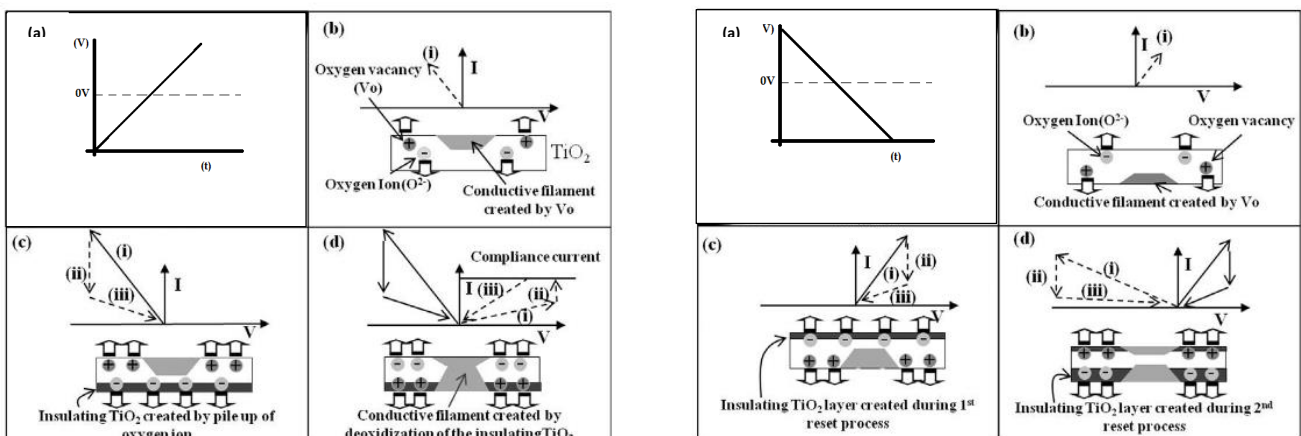
Εικόνα 43 Αναπαράσταση μορφής αγωγίμων δρόμων

Όσο αφορά στην κατάσταση 1 που οι χωρητικότητες είναι σχεδόν ίδιες, δεν αναφέρθηκε ο ρόλος του εικονικού ηλεκτροδίου ως επιχείρημα, καθώς στην κατάσταση LRS (1) δεν υπάρχουν εικονικά ηλεκτρόδια γιατί διαρρέεται θεωρητικά όλο το μήκος των αγωγίμων δρόμων από φορείς.



Για το κλείσιμο αυτού του χωρίου απομένει να σχολιαστεί η ενδιαφέρουσα συμπεριφορά που παρουσιάζει η συγκεκριμένη διάταξη να ξεκινάει με μια κατάσταση υψηλής χωρητικότητας προς μια κατάσταση χαμηλής χωρητικότητας, να συνεχίζει παρουσιάζοντας ένα πλατό χωρητικότητας (για τις περισσότερες περιπτώσεις) και στη συνέχεια να εμφανίζει μια κατάσταση υψηλής χωρητικότητας και πάλι.

Η αναφορά [10] που μελετά μνήμες  $TiN/Ti/TiO_{2-x}/TiN$  ως προς το φαινόμενο της μεταγωγής για τάσεις που εφαρμόζονται με διαφορετική πολικότητα, υποστηρίζει πως συμβαίνουν τα παρακάτω: Το σύστημα φαίνεται να ξεκινάει από μια κατάσταση χαμηλής αντίστασης (υψηλής χωρητικότητας) και να αυξάνει την αντίστασή του με την εφαρμογή αρνητικής τάσης (και να μειώνει τη χωρητικότητά του) λόγω της δημιουργίας μονωτικού στρώματος (λόγω της αύξησης του  $d$  κατά την οξείδωση) από ιόντα οξυγόνου που μαζεύονται στο κάτω ηλεκτρόδιο, φτάνοντας στη μέγιστη κατάσταση αντίστασης (ελάχιστη κατάσταση χωρητικότητας). Στη συνέχεια ακολουθεί η εφαρμογή της θετικής τάσης που απομακρύνει τα αρνητικά ιόντα οξυγόνου από το μονωτικό στρώμα προς το πάνω ηλεκτρόδιο για τη δημιουργία αγώγιμου δρόμου που ξεκινάει από το κάτω ηλεκτρόδιο με αποτέλεσμα τη μείωση της αντίστασης (αύξηση της χωρητικότητας λόγω μείωσης του  $d$ ) φτάνοντας στην κατάσταση ελάχιστης αντίστασης (μέγιστης χωρητικότητας). Με την εφαρμογή θετικής τάσης, αλλά αντίθετης πόλωσης, η αντίσταση αρχίζει να αυξάνεται αφού τώρα τα αρνητικά ιόντα συσσωρεύονται στο πάνω ηλεκτρόδιο (και η χωρητικότητα μειώνεται γιατί αυξάνεται το  $d$ ) μέχρι που φτάνουν σε κατάσταση μέγιστης αντίστασης (μικρότερης της προηγούμενης και κατάσταση ελάχιστης χωρητικότητας μεγαλύτερης της προηγούμενης). Η εφαρμογή στη συνέχεια της αρνητικής τάσης δεν προκαλεί μεταγωγή λόγω ανάπτυξης θερμοκρασίας που έκανε το σύστημα να καταρρεύσει. Επίσης, η τιμή του RESET για τις αρνητικές τάσεις δίνει μεγαλύτερη τιμή αντίστασης με την αιτιολόγηση πως το Ti είναι πιο ενεργό σε σχέση με το TiN, με αποτέλεσμα το μονωτικό στρώμα σε αυτή τη διεπιφάνεια να είναι πιο πλούσιο σε οξυγόνο. Τα παραπάνω φαίνονται σχηματικά στην Εικόνα 44.



Εικόνα 44 Αναπαράσταση δημιουργίας αγώγιμων δρόμων από  $-xV$  προς  $+xV$  (αριστερά) και από  $+xV$  προς  $-xV$  ( δεξιά) [10]

Στη δικιά μας περίπτωση, το σύστημα παρουσιάζει συμμετρία τουλάχιστον ως προς τις τιμές χωρητικότητας, παρουσιάζει συμμετρία και ως προς την αντίσταση αλλά μόνο για το δείγμα 5l και 3h (με τα ισχυρότερα πεδία), ενώ για τα δείγματα 1 και 2l η χαμηλή τιμή της αντίστασης για τις θετικές τάσεις είναι ελαφρώς μεγαλύτερη από αυτή για τις αρνητικές τάσεις (σημείο 1 Εικόνας 42), ενώ παρουσιάζει σαφέστατα το φαινόμενο της μεταγωγής για θετικές και αρνητικές τάσεις. Λόγω αυτής της συμμετρίας, του γεγονότος πως το κάτω ηλεκτρόδιο χρυσού αυτής της εργασίας είναι ευγενές και δεν οξειδώνεται αλλά και λόγω του ότι τα διαγράμματα  $1/C^2$  δίνουν είτε θετικό, είτε αρνητικό φορτίο ανάλογα με την τάση εφαρμογής, γίνεται η εικασία πως μάλλον για τις θετικές τάσεις οι αγώγιμοι δρόμοι γίνονται με θετικά ιόντα τιτανίου και για αρνητικές τάσεις οι αγώγιμοι δρόμοι γίνονται με ηλεκτρόνια και κενές θέσεις οξυγόνου. Τα διαγράμματα  $1/C^2$  συνιστούν πως για θετικές τάσεις υπάρχει αρνητικό φορτίο και για αρνητικές τάσεις θετικό φορτίο, αλλά επαναλαμβάνεται πως η μέθοδος προσμετρά τα φορτία της διεπιφάνειας και τα σταθερά φορτία του οξειδίου κατά τη θεωρία MOS και όχι τους φορείς μεταγωγής (αν και εφόσον έχει εφαρμογή αυτή η μέθοδος και για MIM διατάξεις)



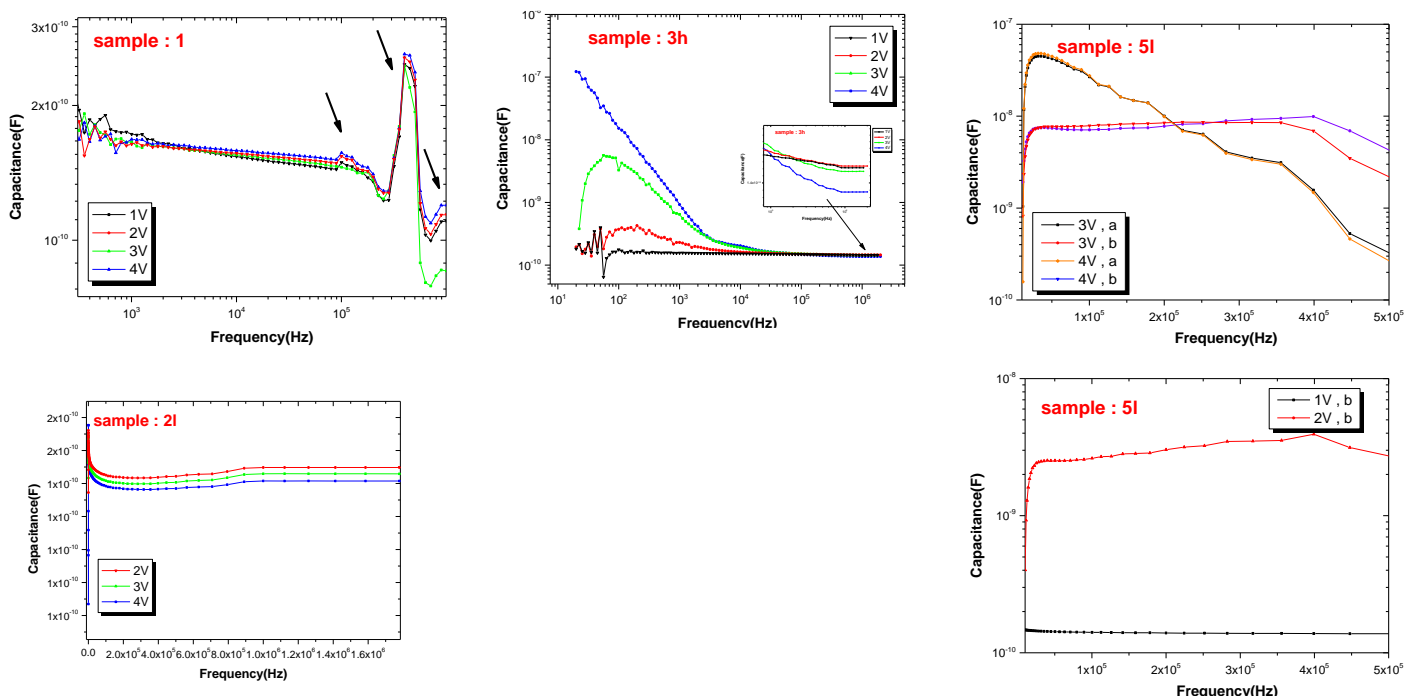
### 3.1.3 Μετρήσεις χωρητικότητας-συχνότητας, αγωγιμότητας-τάσης και αγωγιμότητας-συχνότητας

Σε αυτό το χωρίο γίνεται η παρουσίαση των διαγραμμάτων χωρητικότητας – τάσης και αγωγιμότητας – τάσης παράλληλα, για τις οποίες τα δεδομένα αφορούν μόνο σε θετικές τάσεις εφαρμογής στο πάνω ηλεκτρόδιο: 1 V, 2 V, 3 V, 4 V, με σταθερή εναλλασσόμενη τάση τα 0.025 V και με συχνότητες από 20 Hz έως 1 MHz με βήμα λογαριθμικό. Στη συνέχεια γίνεται η παρουσίαση των γραφημάτων αγωγιμότητας-τάσης για όλα τα δείγματα και μετρημένα σε συνθήκες αντίστοιχες με αυτές των μετρήσεων χωρητικότητας-τάσης του προηγούμενου χωρίου. Σημειώνεται εδώ, πως για την περίπτωση των θετικών τάσεων, που αφορούν στις χαρακτηριστικές C-f και G-f, ισχύει η εικασία του προηγούμενου χωρίου - οι αγώγιμοι δρόμοι γίνονται με ηλεκτρόνια και θετικά ιόντα τιτανίου συνεργατικά - και η οποία τώρα μένει να επιβεβαιωθεί ή όχι.

Πριν την παρουσίαση των αποτελεσμάτων, θεωρείται σημαντικό να γίνει μια ανασκόπηση των αποτελεσμάτων των αντίστοιχων μετρήσεων για διατάξεις MIM, ξεκινώντας για τις μετρήσεις χωρητικότητας-τάσης, και τους μηχανισμούς που αυτά τα αποτελέσματα προτείνουν. Συγκεκριμένα λοιπόν, τα αποτελέσματα για δείγματα με βάση οξείδιο του τιτανίου, όπως αυτής της εργασίας, παρουσιάζονται στις αναφορές [11,12] και έχουν συγκεκριμένα να κάνουν με τις δομές Pt/TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub>/Pt [11] και TiO<sub>2</sub>/p-Si [12]. Κατά την αναφορά [11] υποστηρίζεται πως επειδή τα διαγράμματα αντίστασης-τάσης και χωρητικότητας-τάσης παρουσιάζουν «φάση π» (δηλαδή όταν το ένα παρουσιάζει αύξηση το άλλο παρουσιάζει μείωση), όπως και στην εργασία αυτή, ο μηχανισμός μεταγωγής οφείλεται σε ιοντικά είδη, χωρίς να ξεκαθαρίζει άμεσα αν είναι ιόντα του μετάλλου (απίθανο γιατί είναι ευγενές μέταλλο η Pt), ιόντα τιτανίου ή οι κενές θέσεις οξυγόνου. Σε κάθε περίπτωση, οι χαρακτηριστικές C-f που παρουσιάστηκαν και για ON και OFF καταστάσεις ήταν σταθερές με πολύ μικρή μείωση προς τις υψηλότερες συχνότητες, χωρίς όμως να σχολιάζεται η συμπεριφορά αυτή. Μια τέτοια μείωση της χωρητικότητας σε υψηλές συχνότητες εξηγείται στην αναφορά [13] που μελετά δομές βασισμένες σε HfO<sub>2-x</sub> και υποστηρίζει πως αυτή η συμπεριφορά που αποκλίνει εν γένει από τη συμπεριφορά Debye, οφείλεται στις παγίδες του χάσματος μέσω των οποίων μπορούν να μεταπηδούν από παγίδα σε παγίδα (μέσω φαινομένου σήραγγος, φαινόμενο σήραγγος μεγάλου πολαρονίου, φαινόμενο σήραγγος μικρού πολαρονίου) οι φορείς. Η προσαρμογή των εξισώσεων, λαμβάνοντας υπόψη της διηλεκτρικές απώλειες (αδιαβατική μεταπήδηση πολαρονίου) εξηγεί αυτή τη μείωση. Κατά την αναφορά [13] που υποστηρίζεται πως ο μηχανισμός μεταγωγής είναι η μεταπήδηση των ηλεκτρονίων, εμφάνισε τις χαρακτηριστικές χωρητικότητας να παρουσιάζουν αυξημένες τιμές στις χαμηλές συχνότητες και να μειώνονται σταδιακά ώσπου να σταθεροποιούνται στις πιο υψηλές συχνότητες. Η αύξηση αυτή αποδόθηκε σε φορείς φορτίου που παρεμποδίζονται στο ηλεκτρόδιο. Το φαινόμενο αυτό θα αναφερθεί εκτενέστερα παρακάτω. Η αναφορά [14] που μελετά δομές με βάση το Ag-Pr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>, παρουσιάζει χαρακτηριστικές με μεγαλύτερη χωρητικότητα για μικρότερες συχνότητες που μειώνεται με την αύξηση της συχνότητας, με τις χαρακτηριστικές της ON και της OFF κατάστασης να μην συμπίπτουν -σε λογαριθμικές κλίμακες- σε χαμηλές συχνότητες, αλλά μόνο σε υψηλές, αποδίδοντας το «κενό» αυτό για το αντίστοιχο εύρος συχνοτήτων, σε φορείς (hot carriers) που εγχέονται στο στρώμα και δεν προλαβαίνουν να φτάσουν σε θερμοδυναμική ισορροπία σε αντίθεση με τους ελεύθερους και παγιδευμένους φορείς. Αυτό το φαινόμενο αποδίδεται σε εύρη τάσεων που ο μηχανισμός είναι ο SCLC, ο οποίος έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο 1. Η ίδια η αναφορά τονίζει όμως ότι παρόμοιο «κενό» και συμπεριφορά μπορεί να παρουσιαστούν και όταν οι αποστάσεις μεταξύ των παγίδων είναι τόσο μικρές που ο μηχανισμός μπορεί να προσομοιαστεί με μεταπήδηση φορέων μεταξύ των παγίδων (hopping).

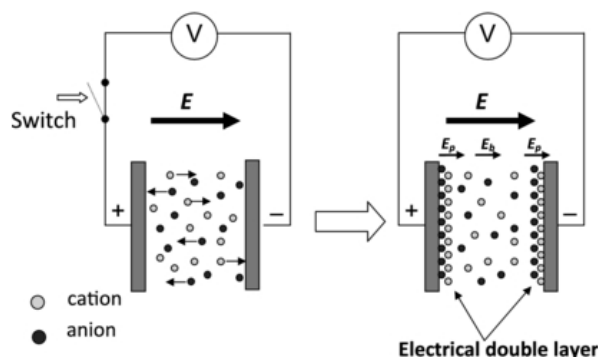
Στην Εικόνα 45 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες χαρακτηριστικές για τα δείγματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Για το δείγμα 2l φαίνεται πως η συχνότητα είναι σταθερή σε όλο το εύρος των συχνοτήτων αν και ξεκινάει από σχετικά υψηλότερες τιμές στις χαμηλές συχνότητες. Το δείγμα 3h παρουσιάζει και αυτό σταθερή τιμή της χωρητικότητας στις υψηλότερες συχνότητες, ξεκινώντας από αρκετά πιο υψηλές τιμές χωρητικότητας σε σχέση με το δείγμα 2l. Για το δείγμα 5l φαίνονται δυο διαφορετικές συμπεριφορές για την ίδια τιμή τάσης, οι οποίες στο διάγραμμα ονομάζονται a και b. Η κατάσταση a παρουσιάζει πιο αυξημένες τιμές για τις υψηλές συχνότητες και η b κατάσταση παρουσιάζει σταθερές τιμές που μειώνονται λίγο στις υψηλότερες συχνότητες. Για τις υψηλές συχνότητες όμως επειδή οι καταστάσεις b παρουσιάζουν υψηλότερες χωρητικότητες συγκριτικά με αυτές των καταστάσεων a, οι καταστάσεις b θα πρέπει να αφορούν σε καταστάσεις χαμηλότερης αντίστασης και οι καταστάσεις a σε υψηλότερης αντίστασης. Σε αυτό το σημείο παρατηρείται πως καταστάσεις

α και β παρουσιάζονται μόνο για τις τάσεις 3 V και 4 V, για τις ίδιες τάσεις δηλαδή που ο ένας κλάδος της χαρακτηριστικής εμφάνιζε σκαλοπάτι και ο άλλος όχι. Ο κλάδος με το σκαλοπάτι παρουσίαζε εμφανώς μεγαλύτερη χωρητικότητα για συχνότητα για τάση 1 MHz και άρα ο κλάδος με το σκαλοπάτι αφορά στην κατάσταση β. Τη μεγαλύτερη αίσθηση προκαλεί το δείγμα 1 για το οποίο οι τιμές της χωρητικότητας είναι σχεδόν σταθερές – ανεπαίσθητη μείωση –, ενώ παρουσιάζουν τρεις κορυφές στις υψηλότερες συχνότητες, με τη δεύτερη εκ των τριών κορυφών να είναι πολύ μεγαλύτερη, ενώ συνολικά καλύπτουν όλες το φάσμα των υψηλών συχνοτήτων.



Εικόνα 45 Διαγράμματα C-f για τα δείγματα 1, 2l, 3h, 5l

Για το φαινόμενο της αυξημένης χωρητικότητας στις χαμηλές συχνότητες εικάζεται αυτό που αναφέρθηκε και στην αναφορά [12], κατά την οποία η αύξηση αποδίδεται σε φορείς φορτίου που παρεμποδίζονται στο ηλεκτρόδιο. Συγκεκριμένα, το φαινόμενο αυτό που θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα στα δείγματα της εργασίας αυτής, λέγεται πόλωση ηλεκτροδίου (electrode polarization) και επεξηγείται στην αναφορά [15]. Η αναφορά αυτή υποστηρίζει λοιπόν πως κατά την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, πιθανά ιόντα που βρίσκονται ανάμεσα σε σπλισμούς πυκνωτή έχουν την τάση να μετακινούνται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου/ενεργού-στρώματος, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη ενός διπλού στρώματος ιόντων όπως της Εικόνας 46. Το εφαρμοζόμενο πεδίο σημειώνει πτώση απότομη σε αυτά τα ιοντικά στρώματα που συνηγορεί σε τεράστια πόλωση του υλικού και σε σχεδόν μηδενικό ηλεκτρικό πεδίο στον όγκο του ενεργού στρώματος στις χαμηλές συχνότητες. Έτσι, η χωρητικότητα αυτών των στρωμάτων υπερτερεί στις χαμηλές συχνότητες και υπερκαλύπτει τη χαλάρωση του ενεργού στρώματος.



Εικόνα 46 Αναπαράσταση του φαινομένου της πόλωσης του ηλεκτροδίου [16]

στα πλαίσια της εργασίας αυτής, ταυτόχρονα με τη διαδικασία της πόλωσης της οποίας τα βασικά χαρακτηριστικά αναφέρθηκαν μόλις. Εικάζεται λοιπόν πως κατά την εφαρμογή της αρνητικής τάσης τα

αρνητικά ιόντα οξυγόνου «κατακάθονται» στο κάτω ηλεκτρόδιο αφήνοντας τις κενές θέσεις οξυγόνου πίσω. Λόγω της αρνητικής τάσης που εφαρμόζεται, τα ηλεκτρόνια που είναι κατά κόρον ελεύθερα στο μέταλλο του ηλεκτροδίου ξεκινάνε να καταλαμβάνουν αυτές τις κενές θέσεις. Η εισροή των ηλεκτρονίων από το πάνω ηλεκτρόδιο αφήνει πίσω του θετικά ιόντα τιτανίου, ενώ θετικά ιόντα τιτανίου βρίσκονται ούτως ή άλλως στον όγκο του ενεργού στρώματος λόγω της υποστοιχειομετρίας του, που εξασφαλίζει αρχικά περισσότερες κενές θέσεις οξυγόνου. Σε όλα τα δείγματα ωστόσο το αρχικό ποσοστό υποστοιχειομετρίας είναι το ίδιο – άρα και το αρχικό ποσοστό θετικών κενών θέσεων οξυγόνου και ακολούθως το αρχικό ποσοστό θετικών ιόντων τιτανίου στον όγκο - και ενώ για το δείγμα 2l και 1 οι τιμές τις χωρητικότητας είναι ίδιες και σταθερές σχεδόν για όλες τις τάσεις στις χαμηλές συχνότητες και υψηλές συχνότητες, οι τιμές τις χωρητικότητας για τα δείγματα 5l και 3h παρουσιάζουν διασπορά στις τάσεις για τις χαμηλές συχνότητες και δεν είναι επίσης σταθερές. Τα πιο έντονα πεδία των 5l και 3h μπορεί αποτελούν μεγαλύτερο πόλο έλξης για περισσότερα θετικές κενές θέσεις οξυγόνου και άρα ηλεκτρονίων. Η μεγαλύτερη εισροή ηλεκτρονίων σημαίνει πως μένουν στη διεπιφάνεια περισσότερα θετικά ιόντα τιτανίου στα οποία οφείλεται το φαινόμενο της πόλωσης και συνεπώς οι μη σταθερές τιμές χωρητικότητας. Ο πόλος έλξης αυτός βρίσκεται στο μέσο του όγκου του ενεργού στρώματος, όπου βρίσκονται τα νανοσωματίδια. Άρα, πιστεύεται πως το φαινόμενο της πόλωσης οφείλεται στο στρώμα θετικών ιόντων τιτανίου του πάνω ηλεκτροδίου και των συσσωρευμένων αρνητικών ιόντων οξυγόνου στο κάτω ηλεκτρόδιο. Το στρώμα των θετικών ιόντων τιτανίου μπορεί να είναι συνδυαστικά ιόντα από το ενεργό στρώμα και ιόντα του ηλεκτροδίου. Το γεγονός ότι το αρχικό ποσοστό ιόντων τιτανίου στον όγκο είναι ίδιο για όλο τα δείγματα, αλλά η πόλωση είναι εμφανής στα δείγματα ισχυρών πεδίων δε σημαίνει απαραίτητα πως το ιοντικό στρώμα είναι από ιόντα του ηλεκτροδίου (μιας και ιονίζονται περισσότερα άτομα τιτανίου στη διεπιφάνεια) γιατί μπορεί λόγω των ισχυρότερων πεδίων να καλούνται απλά περισσότερα ιόντα του ενεργού στρώματος σε σχέση με τα δείγματα των ασθενέστερων πεδίων. Κατά την εφαρμογή της αρνητικής τάσης λοιπόν, τα ηλεκτρόνια μεταπηδούν από παγίδα σε παγίδα μέχρι να φτάσουν στο κάτω ηλεκτρόδιο, καταλαμβάνοντας τις κενές θέσεις οξυγόνου. Κατά την εφαρμογή της θετικής τάσης, οι αρνητικοί φορείς - τα αρνητικά ιόντα τιτανίου- αρχίζουν να ανεβαίνουν προς το πάνω ηλεκτρόδιο καταλαμβάνοντας κάποιες κενές θέσεις οξυγόνου. Επειδή όμως από τις χαρακτηριστικές φαίνεται πως η αντίσταση συνεχίζει να μειώνεται (η χωρητικότητα να αυξάνεται) με την αύξηση τάσεων, θα πρέπει η αγωγιμότητα να αυξάνεται με κάποιον τρόπο. Τα θετικά ιόντα τιτανίου – του πάνω ηλεκτροδίου ή του όγκου του στρώματος - θα πρέπει να μέσα στο στρώμα να δημιουργούν αγωγίμους δρόμους. Η μετακίνηση μπορεί να γίνεται μέσω παγίδων του πλέγματος (όχι τις κενές θέσεις οξυγόνου αφού και τα ιόντα είναι αρνητικά). Η βαθμίδα δυναμικού λόγω της ύπαρξης των νανοσωματιδίων, αλλά και η βαθμίδα συγκέντρωσης στην περίπτωση των ιόντων ηλεκτροδίου θα εξασφαλίζει τη διάχυση τους. Έτσι, τα θετικά ιόντα τιτανίου θα συσσωρεύονται στο κάτω ηλεκτρόδιο, ενώ ταυτόχρονα τα αρνητικά ιόντα οξυγόνου θα καταλαμβάνουν τις κενές θέσεις οξυγόνου. Στην περίπτωση του κάτω ηλεκτροδίου που είναι χρυσός, τα πιθανά ηλεκτρόνια που εκρέουν κατά την εφαρμογή της αρνητικής τάσης θεωρητικά τουλάχιστον αφήνουν πίσω τους ένα στρώμα θετικών ιόντων χρυσού τα οποία θα μπορούσαν υποθετικά να διαχέονται και αυτά κατά την εφαρμογή της αρνητικής τάσης. Λόγω της συμμετρίας όμως που παρουσιάζουν οι C-V εικάζεται πως το σύστημα για να χαρακτηρίζεται από συμμετρική συμπεριφορά θα πρέπει το φαινόμενο της μεταγωγής να στηρίζεται κυρίως σε χαρακτηριστικά του όγκου και όχι των δυο διαφορετικών ηλεκτροδίων, εκτός αν τα ιόντα χρυσού ούτως ή άλλως δε διαχέονται σε υποστοιχειομετρικό οξειδίο του τιτανίου, το οποίο είναι το πιθανότερο, αφού στην αναφορά [16] το οξειδίο του τιτανίου προτείνεται ως ενδιάμεσο στρώμα (adhesion layer) για τη χρήση του χρυσού ως διασύνδεση μικροκυκλωμάτων (interconnect). Για να το αν οι αγωγιμοί δρόμοι είναι αποτέλεσμα των ιόντων τιτανίου του όγκου ή του πάνω ηλεκτροδίου όμως, παραμένει ακόμα υπό μελέτη.

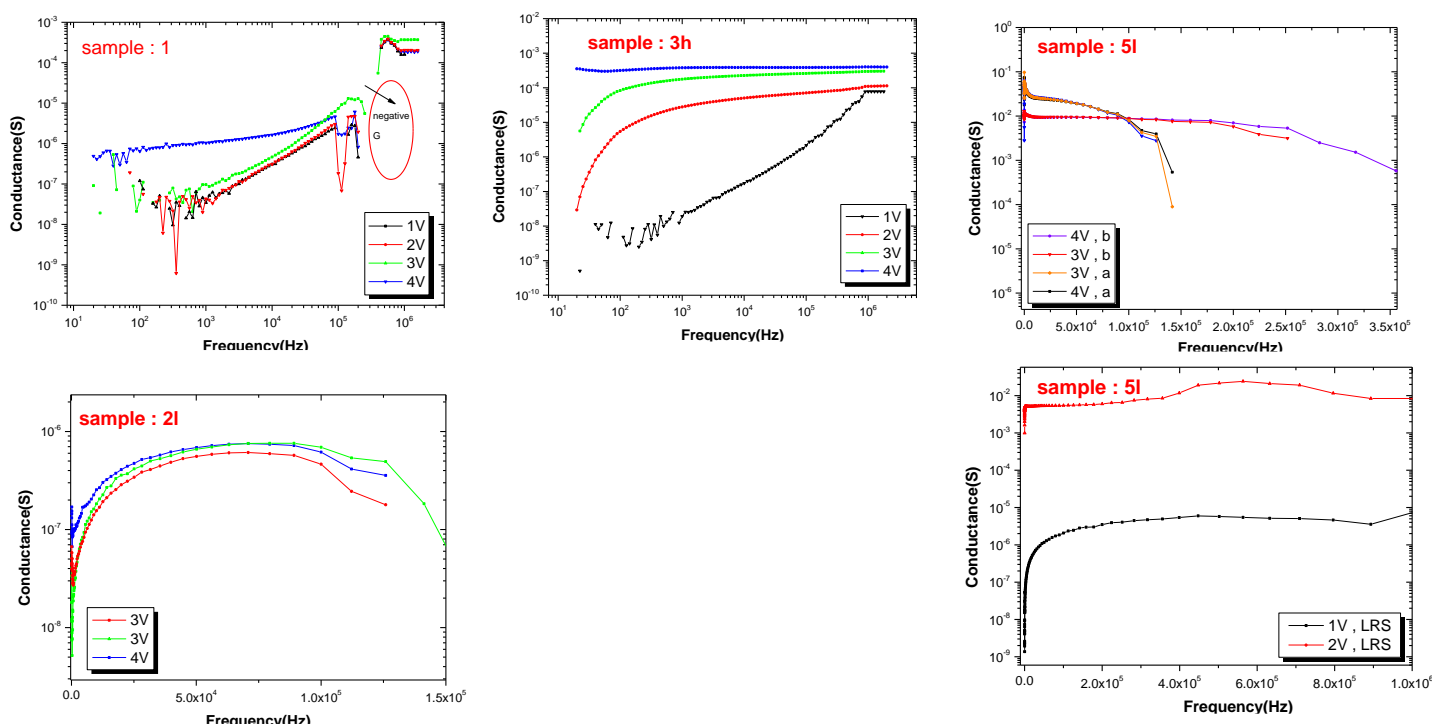
Για το δείγμα 5l και 3h, η ελαφριά μείωση της χωρητικότητας (των καταστάσεων b για το δείγμα 5 και όλων των καταστάσεων για το 3h) στις χαμηλές συχνότητες είναι μια απόδειξη – κατά την αναφορά [13] – ότι η μετακίνηση των φορέων γίνεται μέσω παγίδων του χάσματος, όπως αναφέρθηκε και στην παραπάνω εικασία. Το ενδιαφέρον σε αυτό το σημείο είναι πως η πόλωση των καταστάσεων a είναι πιο έντονη από αυτή των b. Δηλαδή η κατάσταση με το σκαλοπάτι συμβαίνει όταν το ιοντικό στρώμα είναι μικρότερο, γεγονός που εξασφαλίζει μεγαλύτερη πτώση δυναμικού στο ενεργό στρώμα. Η μεγαλύτερη πτώση τάσης συμφωνεί με την ύπαρξη του σκαλοπατιού, αφού αυτό συνεπάγεται αρνητική διαφορική αντίσταση και παρουσιάζεται για τα εντονότερα πεδία. Μένει όμως να διερευνηθεί γιατί η πόλωση διαφέρει ανάλογα με τη φορά σάρωσης της τάσης.

Η ιδιαίτερη συμπεριφορά του δείγματος 1 φάνηκε να παρουσιάζει επαναληψιμότητα και μάλιστα έδινε της ίδιας μορφής C-f – με τις τρεις κορυφές – για κάθε μέτρηση που πραγματοποιούνταν. Το φαινόμενο αυτό θα συσχετιστεί και με τα διαγράμματα G-f, Z-f. Ουσιαστικά αυτό που φαίνεται είναι ότι για τρία εύρη συχνοτήτων η χωρητικότητα γίνεται μέγιστη, ενώ τα διαγράμματα G-f που ακολουθούν στην Εικόνα 47 δίνουν ελάχιστη αγωγιμότητα και αρνητική αγωγιμότητα για την πρώτη, την τρίτη και τη δεύτερη κορυφή αντίστοιχα. Η αρνητική αγωγιμότητα σχετίζεται με την αρνητική διαφορική αντίσταση ( $dr = \frac{dV}{dI}$ ) και ουσιαστικά σημαίνει – όπως έχει ήδη αναφερθεί – πως η αύξηση (μείωση) της τάσης μειώνει (αυξάνει) το ρεύμα. Η μεταβολές της συχνότητας μπορεί να επηρεάσουν την απόκριση των φορέων (ιόντων και ηλεκτρονίων) στο ενεργό στρώμα και αυτό με τη σειρά του να επηρεάσει τα χαρακτηριστικά του ιοντικού στρώματος και της μεταγωγής. Συγκεκριμένα, όπως φαίνεται, όλες οι κορυφές καλύπτουν το φάσμα των υψηλών συχνοτήτων, το οποίο μπορεί να συσχετιστεί με το γεγονός ότι στις υψηλότερες συχνότητες τα ιόντα αποκρίνονται δυσκολότερα σε σχέση με τις χαμηλές συχνότητες. Το ίδιο όμως δε συμβαίνει και τα ηλεκτρόνια. Το τελευταίο μάλιστα συμπίπτει με την εικασία ότι ο μηχανισμός μεταγωγής περιλαμβάνει μετακίνηση ιόντων κατά την εφαρμογή των θετικών τάσεων. Εν γένει, ως προς την πόλωση αναμένεται όταν λαμβάνει χώρα να μειώνει την τάση που αντιλαμβάνεται το ενεργό στρώμα και η αποπόλωση – η αντίθετη διαδικασία της πόλωσης - (depolarization) να την αυξάνει, ενώ στις υψηλότερες συχνότητες τα ιόντα δε θα μπορούν να μετακινηθούν τόσο εύκολα από παγίδα σε παγίδα. Έτσι, η μετάβαση από χαμηλές σε υψηλές συχνότητες αφορά σε μετάβαση από μεγαλύτερο σε μικρότερο ιοντικό στρώμα και αυτό σημαίνει μετάβαση από μικρότερη τάση σε υψηλότερη τάση στο ενεργό στρώμα και η διαφορική τάση, η οποία δίνεται από τον τύπο στην παρένθεση και είναι θετική. Ταυτόχρονα, η δυσκολία μετακίνησης από παγίδα σε παγίδα μειώνει το ρυθμό μετακίνησης φορέων και έτσι το διαφορικό ρεύμα είναι αρνητικό. Τα παραπάνω δικαιολογούν την εμφάνιση αρνητικής διαφορικής αγωγιμότητας και αντίστασης. Επιπλέον, εκτός από την ταχύτητα των φορέων, η πυκνότητα ρεύματος εξαρτάται και από τη συγκέντρωσή τους. Η μείωση της συγκέντρωσης των φορέων σε αυξανόμενο ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να αποδοθεί σε παγίδευση τους. Με άλλα λόγια, η παγίδευση των ιόντων στις κενές θέσεις χωρίς αυτά να μεταπηδούν από θέση από θέση, αυξάνουν λογικά τη χωρητικότητα στο ενεργό στρώμα, όπως φαίνεται και από το αντίστοιχο γράφημα. Η αντίστοιχη συμπεριφορά εκλείπει από τα άλλα δείγματα. Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε στην ιδιαιτερότητα του δείγματος, είτε στο ότι η εμφύτευση των νανοσωματιδίων και η ανάπτυξη του ηλεκτρικού πεδίου τοπικά στο ενεργό στρώμα, βοηθάει να ιόντα ώστε να διαχέονται λόγω βαθμίδας δυναμικού και να μην αυξάνεται η χωρητικότητα.

Στην Εικόνα 47, όπως αναφέρθηκε, φαίνονται τα αντίστοιχα διαγράμματα G-f, αλλά όπως και προηγουμένως θα προηγηθεί η παράθεση αντίστοιχων αναφορών που μελετούν αυτές τις χαρακτηριστικές στα πλαίσια της μελέτης του φαινομένου της μεταγωγής. Προηγούμενες μελέτες υποστηρίζουν πως στην αγωγιμότητα κυριαρχούν οι διαδικασίες φαινομένου σήραγγος μέσω ηλεκτροδίου-παγίδας και μεταξύ παγίδων. Η αγωγιμότητα διακρίνεται σε συνεχή και εναλλασσόμενη και στην περίπτωση της συνεχούς αγωγιμότητας η διαδικασία μετάβασης ηλεκτροδίου-παγίδας μέσω φαινομένου σήραγγος, αποτελεί τη διαδικασία ανακοπής (παρεμπόδισης). Ο λόγος είναι ότι η εισροή ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο περιορίζεται από ένα συγκεκριμένο φραγμό δυναμικού στη διεπιφάνεια, ενώ η πυκνότητα παγίδων της διεπιφάνειας είναι υψηλή απαιτώντας περισσότερα ηλεκτρόνια από αυτά που μπορούν και εγχέονται, για να καταληφθούν αυτές οι παγίδες. Εν γένει, η συνεχή αγωγιμότητα είναι συσχετισμένη με τους αγωγίμους δρόμους που εκτείνονται μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, ενώ η εναλλασσόμενη αγωγιμότητα είναι συσχετισμένη με τη μετάβαση των φορέων μεταξύ δυο θέσεων και η οποία αποκρίνεται στο εξωτερικό εναλλασσόμενο πεδίο. Στην περίπτωση της κατάστασης υψηλής αντίστασης που οι δρόμοι έχουν καταστραφεί, αλλά έχει απομείνει ένα τμήμα υπολειπόμενου αγωγίμου δρόμου, οι παγίδες θα πρέπει να συνεχίζουν να αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους δίνοντας εναλλασσόμενη αγωγιμότητα, η οποία θα πρέπει να είναι ανεξάρτητη της συνεχούς - αφού η τελευταία εξαρτάται από το μήκος του αγωγίμου δρόμου -, αλλά για να φανεί θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη από τη συνεισφορά της συνεχούς από μία συχνότητα και πάνω. Όσο πιο μικρή είναι η συχνότητα για την οποία η εναλλασσόμενη συνεισφορά στην αγωγιμότητα είναι εμφανής, τόσο πιο μεγάλος είναι ο χρόνος μετάβασης για ένα ηλεκτρόνιο να μεταφερθεί από το ηλεκτρόδιο σε μια παγίδα (το οποίο αντιστοιχεί σε μεγαλύτερο χάσμα μετάβασης (tunneling gap) στην κατάσταση υψηλής αντίστασης) που συνεισφέρει στην συνεχή αγωγιμότητα. Μελέτες, με βάση το  $\text{HfO}_2$  [13,17] το  $\text{TiN/ZnO/Pt}$  [18] και το  $\text{TiO}_2$  [11] παρατήρησαν αυτή την αύξηση της αγωγιμότητας σε κάποια τιμή συχνότητας, πιστοποιώντας πως η αγωγιμότητα είναι αποτέλεσμα

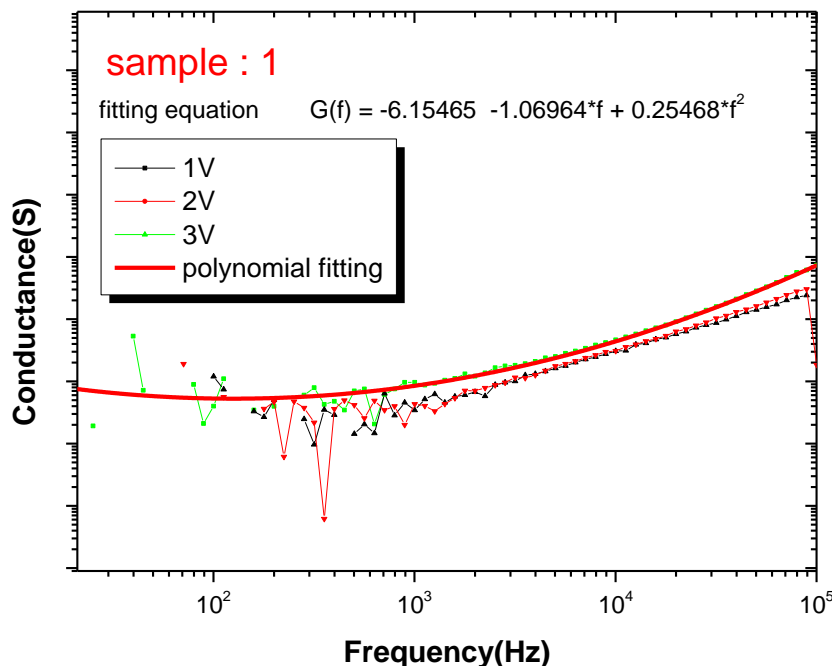
λόγω αυτής της μετάβασης μεταξύ παγίδων (trap assisted tunneling). Οι συχνότητες μάλιστα στις οποίες παρατηρήθηκε αυτή η συμπεριφορά ήταν από 10KHz έως 1MHz, ανάλογα με την τάση συνεχούς τάσης.

Από τα διαγράμματα όμως που ακολουθούν φαίνεται πως καμία τέτοια αύξηση δεν προκύπτει για την αγωγιμότητα από μια δεδομένη τιμή συχνότητας και έπειτα. Το δείγμα 1 παρουσιάζει μεμονωμένα μια συνεχόμενη αύξηση, ενώ η αύξηση της αγωγιμότητας φαίνεται πως δεν εξαρτάται ιδιαίτερα από την εφαρμογή της συνεχόμενης τάσης. Οι χαρακτηριστικές προσαρμόστηκαν στο Origin (fitting) και έδωσαν μια εξίσωση, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στην Εικόνα 48, δεύτερης τάξης ως προς τη συχνότητα. Η συμπεριφορά αυτή - δεύτερης τάξης ως προς τη συχνότητα και ανεξαρτησία ως προς την συνεχή τάση - συμπίπτουν επακριβώς με τα αποτελέσματα της αναφοράς [17]. Στην ίδια αναφορά όμως αναφέρεται, πως η αγωγιμότητα αποδίδεται σε μετάβαση ηλεκτρονίων γιατί η αγωγιμότητα είναι σταθερή για τις χαμηλές συχνότητες, αλλά ξεκινάει να αυξάνεται από μεσαίες συχνότητες και όχι από υψηλές - για τις οποίες συνήθως η αύξηση αποδίδεται σε πόλωση ιόντων, ηλεκτρονίων και διπόλων (>1GHz) -. Στην περίπτωση της Εικόνας 48 η αύξηση ξεκινάει από τις πιο χαμηλές συχνότητες που σημαίνει πως παίζει κυρίαρχο ρόλο η μετάβαση μεταξύ παγίδων και δεν περιορίζεται από εξωτερική έγχυση φορέων και επίσης στις υψηλότερες συχνότητες η αγωγιμότητα σημειώνει και αρνητικές τιμές. Αν όλα τα παραπάνω είναι ενδείξεις πως η αγωγιμότητα οφείλεται σε μετακίνηση ιόντων και όχι ηλεκτρονίων, τότε φαίνεται πως τα θετικά αυτά ιόντα τιτανίου προέρχονται (κυρίως) από τον όγκο του ενεργού στρώματος, αφού η αγωγιμότητα αυξάνεται από τις αρχικές συχνότητες. Σε κάθε περίπτωση, η τελείως διαφορετική εικόνα που παρουσιάζουν οι χαρακτηριστικές της αγωγιμότητας για τα υπόλοιπα δείγματα, υποστηρίζει περισσότερο την εικασία περί αγωγίμων δρόμων από ιόντα τιτανίου.



Εικόνα 47 Διαγράμματα G-f για τα δείγματα 1, 2l, 3h, 5l





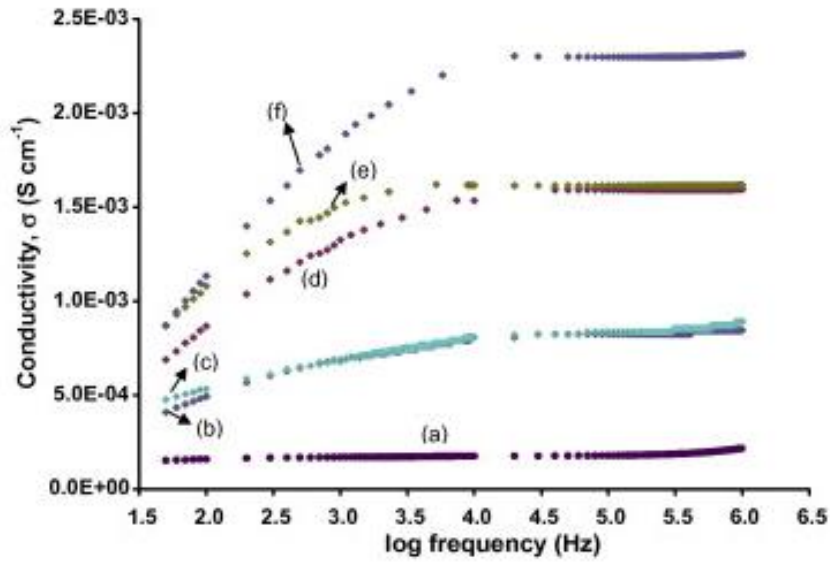
Εικόνα 48 Προσαρμογή καμπυλών G-f για τάσεις 1V, 2V,3V για το δείγμα 1

Η αναφορά [19] μπορεί να σχετίζεται με πολυμερικούς ηλεκτρολύτες γέλης, αλλά αναφέρεται σε αυτό το σημείο διότι σε τέτοιους είδους διατάξεις η αγωγιμότητα στηρίζεται σε μετακίνηση ιόντων και στα πλαίσια της αναφοράς [19] έχουν ληφθεί ίδιες χαρακτηριστικές με αυτής εδώ της εργασίας. Συγκεκριμένα, οι χαρακτηριστικές της αναφοράς [19], όπως φαίνεται και στην Εικόνα 49 για λόγους επιβεβαίωσης, διακρίνονται από δύο περιοχές (<10KHz), όπου η αγωγιμότητα αυξάνεται με τη συχνότητα – γεγονός που το συνδέει η αναφορά [19] με την πώληση των ηλεκτροδίων, όπως πιστεύεται πως συμβαίνει και σε αυτή την εργασία και αποτυπώνεται ξεκάθαρα στις χαρακτηριστικές G-f μια τέτοια αύξηση – και ακολουθεί ένα πλατό, το οποίο το συνδέει με την συνεχή αγωγιμότητα. Πλατό δεν υπήρχε στην προηγούμενη περίπτωση του δείγματος 1, γεγονός που σημαίνει πως για τα δείγματα 2I,5I,3h είναι πιθανό το πλατό να οφείλεται στο ότι η έγχυση των ιόντων τιτανίου από το πάνω ηλεκτρόδιο γίνεται σημαντικότερη. Το τελευταίο μπορεί να οφείλεται με τη σειρά του στα υψηλότερα πεδία που αναπτύσσονται. Η ίδια αναφορά δείχνει πως η αύξηση των φορέων αυξάνει την αγωγιμότητα. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, μια τέτοια αύξηση μπορεί μόνο να επιτευχθεί με την αύξηση της τάσης, και όντως φαίνεται πως η αύξησή της αυξάνει και την αγωγιμότητα. Μέχρι αυτό το σημείο υπάρχει πλήρης ταύτιση, εκτός από το ότι στο τέλος των χαρακτηριστικών παρουσιάζεται και μία μείωση της αγωγιμότητας. Η μείωση αυτή συμβαίνει γιατί επακολουθούν αρνητικές τιμές αγωγιμότητας, οι οποίες δεν αναπαρίστανται λόγω της λογαριθμικής κλίμακας. Η αναφορά [19] δεν παρουσιάζει τέτοια μείωση, αλλά η εμφάνιση της έχει να επιχειρηθεί να δικαιολογηθεί ήδη. Στο δείγμα 5I παρατηρείται ακόμα ότι για τις καταστάσεις b των τάσεων 3V και 4V το πλατό είναι μεγαλύτερο από αυτό των καταστάσεων a. Οι καταστάσεις b έχουν αποδοθεί στον κλάδο που εμφανίζει το σκαλοπάτι, ενώ μεγαλύτερο πλατό σημαίνει πως η συνεχή αγωγιμότητα συνεισφέρει και για πιο υψηλές συχνότητες. Τα μεγαλύτερα πεδία λοιπόν λόγω σκαλοπατιού – ως αποτέλεσμα μεγαλύτερης πτώσης τάσης από μικρότερο ιοντικό στρώμα – φαίνεται να προσελκύουν περισσότερα ιόντα από το πάνω ηλεκτρόδιο, συνεισφέροντας σε αυτό το είδους αγωγιμότητας.

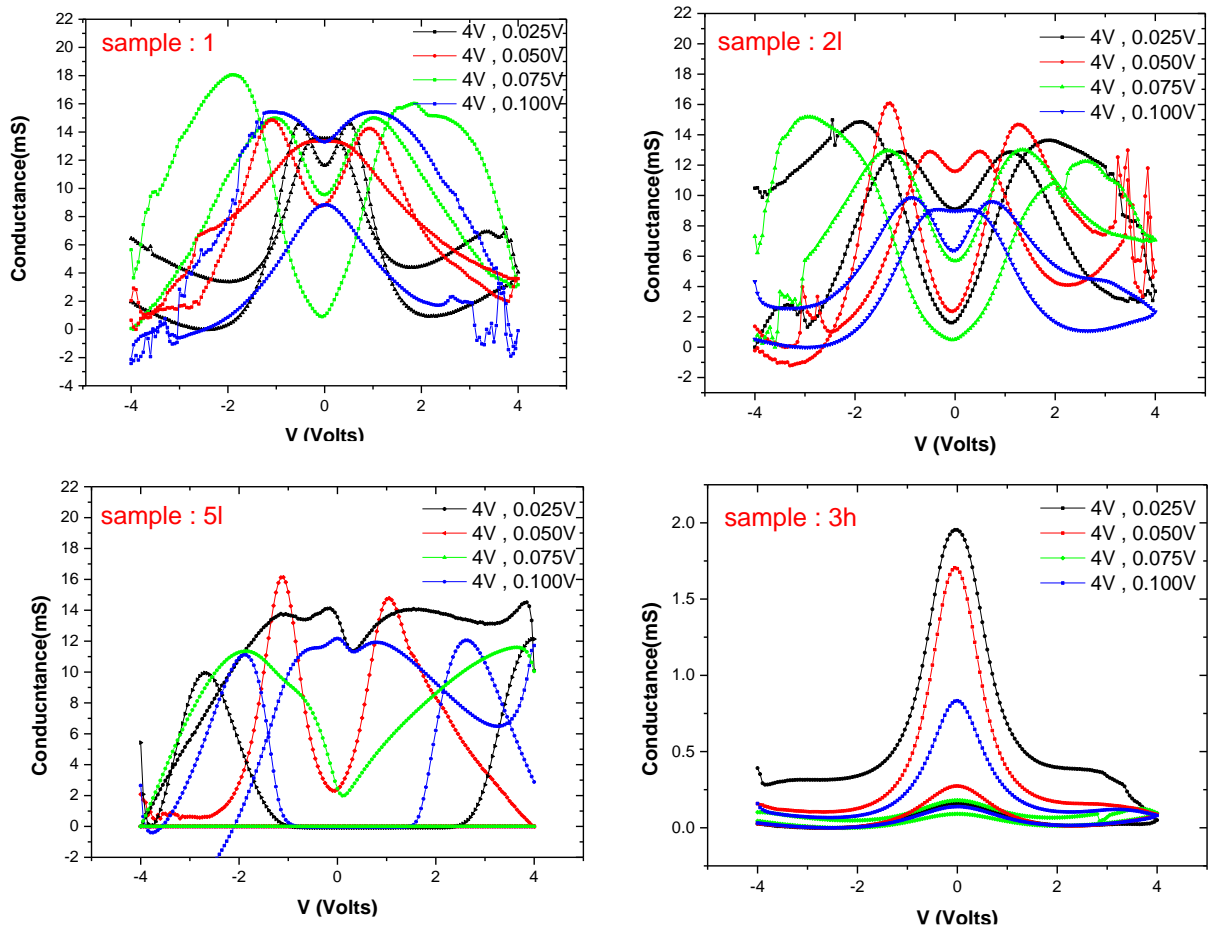
Σε αυτό το σημείο, και πριν την παρουσίαση των γραφημάτων G-V, πρέπει να αναφερθεί πως πέρα από την αναφορά [19] που αφορά σε ηλεκτρολύτες, γραφήματα της ίδιας μορφής παρουσιάζουν και διάφορα άλλα υλικά για τα οποία η αγωγιμότητά τους στηρίζεται σε μετακίνηση ιόντων όπως γυαλιά [20], πολυμερή [21] και νοθευμένα κρυσταλλικά στερεά [22]. Αναφέρεται ακόμα πως οι χαρακτηριστικές G-f της αναφοράς [23] για διατάξεις MIM με βάση το  $TiO_2$ , που η μεταγωγή γίνεται μέσω σχηματισμού Magnéli, είναι της ίδιας λογικής με αυτής της αναφοράς [17] και ουδεμία σχέση έχει με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

Στην Εικόνα 50 φαίνονται τα διαγράμματα G-V για όλα τα δείγματα για όλες τις εναλλασσόμενες τάσεις για 4 V. Ο λόγος που παρουσιάζεται μόνο η τάση των 4 V είναι ότι αποτελεί αντιπροσωπευτικό δείγμα, αφού η ίδια ποιοτική συμπεριφορά παρουσιάστηκε για όλες τις τάσεις, κατά αναλογία με τις χαρακτηριστικές C-V. Για την καλύτερη εποπτεία των αποτελεσμάτων, στην Εικόνα 51 παρατίθεται για συγκριτικούς λόγους το διάγραμμα C-V και G-V του δείγματος 5I και για τις ίδιες συνθήκες.

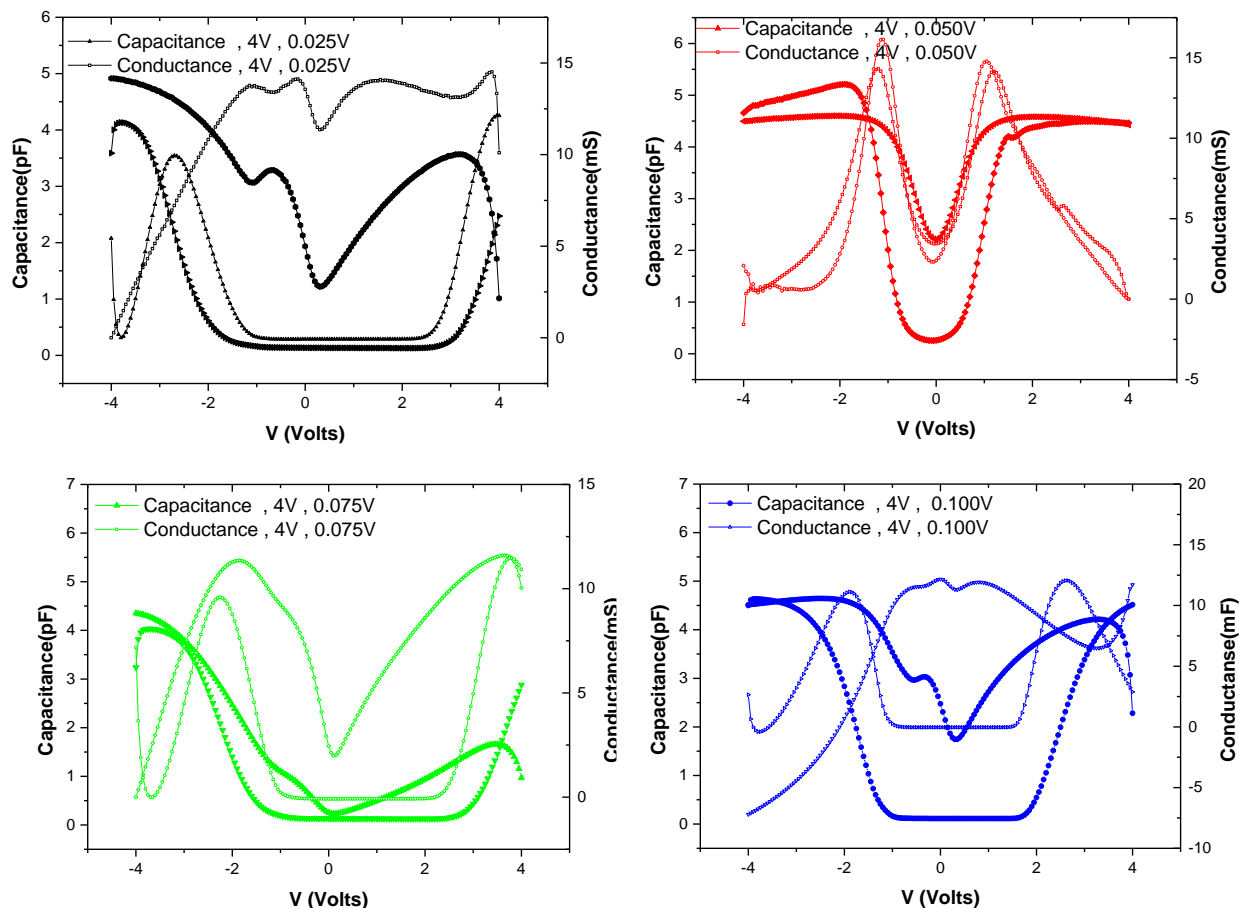




Εικόνα 49 Καμπύλες G-f για δείγματα πολυμερικών ηλεκτρολυτών, η αγωγιμότητα των οποίων είναι ιοντική, για διαφορετικές συγκεντρώσεις άλατος LiBF<sub>4</sub> [19]



Εικόνα 50 Διαγράμματα G-V για τα δείγματα 1, 2l, 3h, 5l



Εικόνα 51 Χαρακτηριστικές G-V και C-V στο ίδιο διάγραμμα για 4V σε όλες τις ac τάσεις του δείγματος 51

Για ευκολότερη προσέγγιση στην ανάλυση των παραπάνω γραφημάτων είναι χρήσιμο να αναφερθεί συνοπτικά ένα σημείο κλειδί του κεφαλαίου 1 και κάποια θεωρητικά σημεία της τεχνολογίας MOS.

Στο κεφάλαιο 1 αναφέρθηκε λοιπόν πως είναι πιθανή η μετάβαση από μια μεταλλική φάση (των χαμηλών αντιστάσεων) σε ημιαγωγική φάση (των υψηλών αντιστάσεων) για τους αγώγιμους δρόμους. Η αύξηση της αντίστασης γίνεται λόγω μετατόπισης της ζώνης Fermi σε σχέση με τη ζώνη αγωγιμότητας - λόγω της μεταβλητής συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου ή μεταλλικών στοιχείων που παίζουν το ρόλο της νόθευσης, στην περίπτωση των υψηλών αντιστάσεων (της ημιαγωγικής φάσης). Στην περίπτωση των χαμηλών αντιστάσεων (της μεταλλικής φάσης), η πυκνότητα των παγίδων είναι αυξημένη και έτσι ο αγώγιμος δρόμος μπορεί να θεωρηθεί πως εκφυλίζεται και αποτελεί έναν νοθευμένο ημιαγωγό με την ζώνη Fermi να τοποθετείται πολύ κοντά, ακόμα και μέσα στην ζώνη αγωγιμότητας. Το πρώτο σημείο κλειδί, πριν την ανάλυση των χαρακτηριστικών, είναι λοιπόν πως η αυξημένη συγκέντρωση ενεργών στοιχείων (κενές θέσεις οξυγόνου και μεταλλικά στοιχεία) μπορεί να νοθεύσει επαρκώς το ενεργό το ενεργό στρώμα αλλάζοντας τα ειδικά χαρακτηριστικά του.

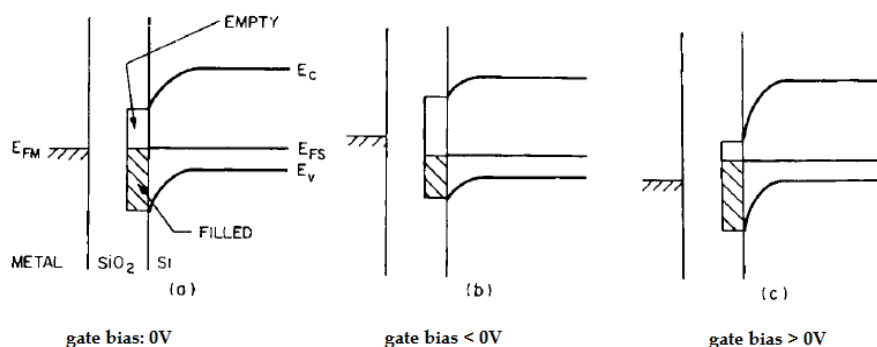
Στην παρούσα εργασία έχει γίνει εμφύτευση νανοσωματιδίων και σε εργασίες που μελετάνε MIM δομές με νανοσωματίδια [11],[24], αναφέρεται πως αυτά προσθέτουν παγίδες μέσα στο χάσμα του μονωτή και πως μπορούν να αλληλοεπιδρούν με τη ζώνη αγωγιμότητας του μετάλλου (πάνω ηλεκτρόδιο) με το να παγιδεύουν και να αποπαγιδεύουν ηλεκτρόνια και με τη ζώνη αγωγιμότητας.

Στα πλαίσια της τεχνολογίας MOS ισχύει πως στην περίπτωση που παγίδες φορτίου βρίσκονται στη διεπιφάνεια του μετάλλου με το οξείδιο, αυτές καταλαμβάνουν κάποιες ενεργειακές στάθμες στο χάσμα του οξειδίου. Οι αλλαγές της τάσης στο πάνω ηλεκτρόδιο, έχει ως αποτέλεσμα να καθιστά τις παγίδες αυτές γεμάτες ή άδειες από φορτίο. Η τάση κάμπτε τις ζώνες και έτσι οι παγίδες ανάλογα με το αν βρίσκονται πάνω ή κάτω από το επίπεδο Fermi είναι άδειες και γεμάτες αντίστοιχα. Καθώς υπερτίθεται μια ac τάση στην dc τάση, οι ζώνες κάμπτονται πάνω-κάτω συνεχώς με μία συχνότητα που ορίζεται κάθε φορά. Έτσι, οι παγίδες αδειάζουν και γεμίζουν προσπαθώντας το φορτίο να ακολουθήσει τις μεταβολές του ac πεδίου. Η μέθοδος αγωγιμότητας είναι μία μέθοδος που χρησιμοποιείται ευρέως στην τεχνολογία MOS με τη βοήθεια της οποίας,

η ύπαρξη των παγίδων αυτών και η ποσοτικοποίηση τους γίνεται αντιληπτή από την «απώλεια» φορτίου. Η απώλεια φορτίου αναφέρεται στην απώλεια φορτίου από μέρους κάποιων παγίδων που βρίσκονται ενεργειακά σε εύρος κάποιων ΚΤ/α γύρω από το επίπεδο Fermi λόγω της  $ac$  τάσης. Αυτό το φαινόμενο, προκαλεί μια απώλεια σε ενεργειακό επίπεδο που παρατηρείται γενικά σε όλες τις συχνότητες εκτός από τις πολύ χαμηλές και τις πολύ υψηλές για τις οποίες αντίστοιχα οι παγίδες ανταποκρίνονται αμέσως και δεν ανταποκρίνονται καθόλου. Γενικά, η ενέργεια από άποψη στατιστικής φυσικής, αυξάνεται κατά μέσο όρο στο σύνολο των ηλεκτρονίων όταν η ζώνη αγωγιμότητας κάμπτεται προς τη ζώνη Fermi, αφού προσμετρούνται περισσότερα ηλεκτρόνια. Για να γίνει αντιληπτός ο ρόλος των συχνοτήτων αναφέρεται ότι, για συγκεκριμένη  $dc$  τάση, όταν η  $ac$  τάση κάνει τον θετικό της κύκλο και αυξάνεται στοιχειωδώς η τάση του πάνω ηλεκτροδίου, η ζώνη αγωγιμότητας κάμπτεται προς το επίπεδο Fermi και η ενέργεια των ηλεκτρονίων αυξάνεται. Όταν παρατηρείται λοιπόν ενεργειακή απώλεια, κατά το σκανάρισμα των συχνοτήτων, θα πρέπει για τις συχνότητες αυτές οι παγίδες να μην μπορούν να παρακολουθήσουν το εναλλασσόμενο πεδίο και έτσι ενώ βρίσκονται κάτω από τη στάθμη Fermi είναι άδειες. Η ενεργειακή απώλεια συμβαίνει όταν τα υψηλότερης ενέργειας ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν παγίδες μικρότερης ενέργειας. Αντίστοιχη απώλεια ενέργειας παρατηρείται και κατά τον αρνητικό κύκλο της  $ac$  τάσης.

Εκτός από την περίπτωση των διεπιφανειακών παγίδων που προκαλούν ενεργειακή απώλεια, ρόλο παίζουν και οι παγίδες που βρίσκονται πιο βαθιά στο οξειδίο. Στην περίπτωση των MOS πυκνωτών, η συνεισφορά αυτών των παγίδων γίνεται αισθητή στην περίπτωση της αναστροφής. Για το ποιός από τους δύο μηχανισμούς υπερτερεί, οι C-V δεν μπορούν να δώσουν πληροφορίες γιατί είναι σχεδόν πανομοιότυπες, αλλά μπορούν να δώσουν οι G-V. Όταν η παγίδευση/αποπαγίδευση φορτίου γίνεται μέσω διεπιφανειακών παγίδων, η αγωγιμότητα συναρτήσε της τάσης σημειώνει μια κορυφή γιατί ο χρόνος απόκρισης των διεπιφανειακών παγίδων είναι αντίστροφος ανάλογος της πυκνότητας των φορέων πλειοψηφίας, ενώ στην άλλη περίπτωση καμία κορυφή δεν εμφανίζεται γιατί το φαινόμενο δεν εξαρτάται από την τάση [25].

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η πιο διάσημη και έμπιστη μέθοδος που έχει καθιερωθεί για την ποσοτικοποίηση των παγίδων στην διεπιφάνεια, είναι η μέθοδος της αγωγιμότητας ή conductance method, η οποία δίνει κορυφές για συγκεκριμένες συχνότητες σε γραφήματα G/ω συναρτήσε της συχνότητας, ενώ ο αριθμητικός υπολογισμός της πυκνότητάς τους γίνεται μέσω τύπων. Στην Εικόνα 52 φαίνεται σχηματικά η απεικόνιση της κάμψης των ζωνών για την απόκτηση καλύτερης διαίσθησης ως προς τα παραπάνω.

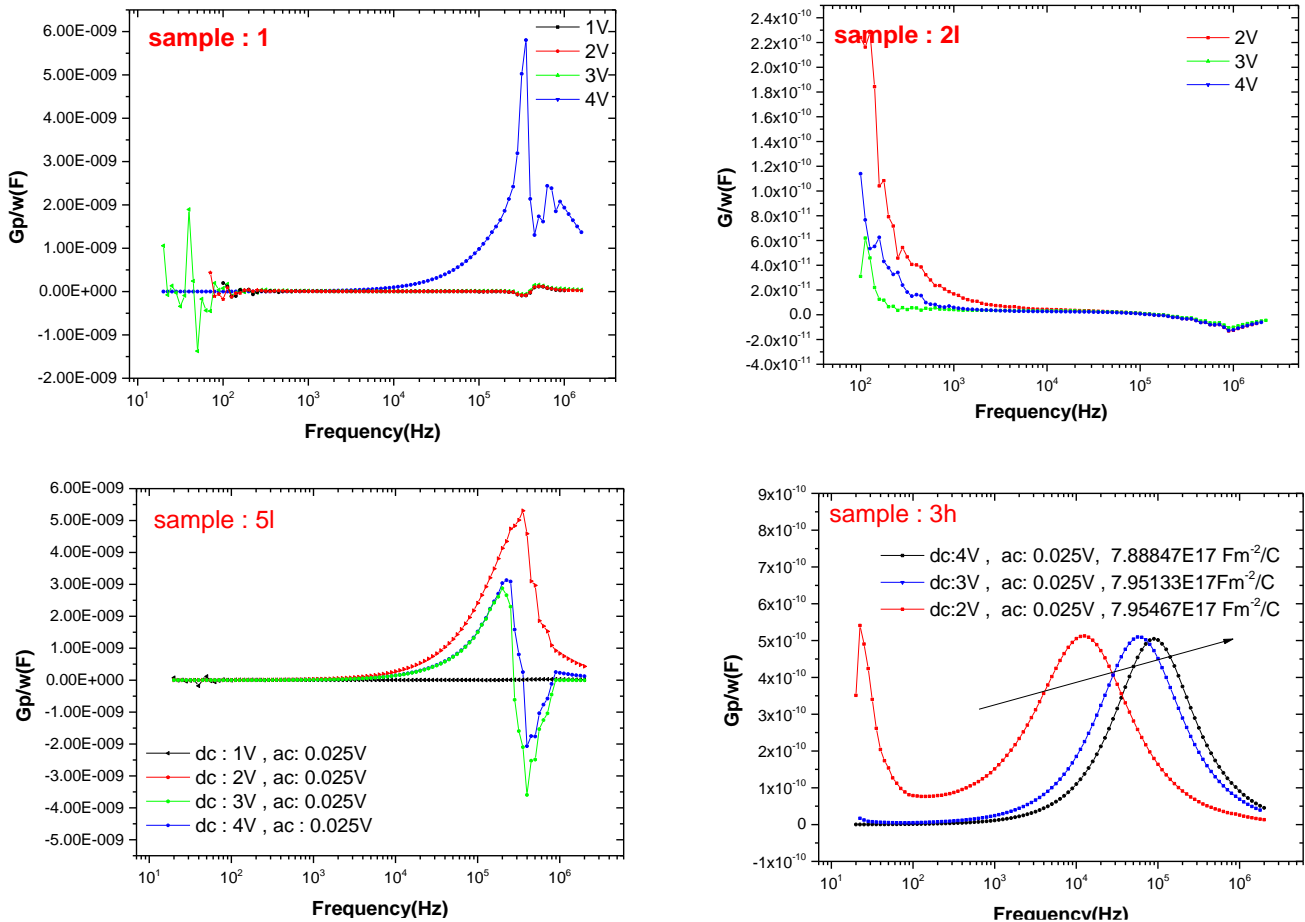


Εικόνα 52 Απεικόνιση κάμψης ζωνών ενός MOS για διαφορετικές τάσεις εφαρμογής [25]

Στην περίπτωση των υπό μελέτη δειγμάτων, ως προς τις χαρακτηριστικές G-V, ιδιαίτερη εντύπωση κάνει το δείγμα 3h, το οποίο είναι το μόνο που παρουσιάζει συστηματικά μία κορυφή για όλες τις εναλλασσόμενες και συνεχείς τάσεις σε αντίθεση με τα άλλα δείγματα που παρουσιάζουν δύο κορυφές – μία στις θετικές και μία στις αρνητικές τάσεις. Όπως αναφέρθηκε αυτή η συμπεριφορά είναι χαρακτηριστική για πυκνωτές MOS για τους οποίους κυριαρχεί στην αγωγιμότητα ο μηχανισμός παγίδευσης και αποπαγίδευσης φορτίου από διεπιφανειακές παγίδες παρά από παγίδες του όγκου. Θα μπορούσε να ειπωθεί πως λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητας νανοσωματιδίων, δημιουργούνται μεγαλύτερα πεδία που έλκουν περισσότερες κενές θέσεις και φορείς ανά τετραγωνικό εκατοστό σε σχέση με τα άλλα δείγματα, καθιστώντας τη νόθευση σημαντικότερη σε σχέση με αυτά. Αυτός θα μπορούσε να είναι λόγος για τον οποίο η συμπεριφορά του θυμίζει αυτή ενός MOS πυκνωτή. Το να αποτελεί ωστόσο ο μηχανισμός παγίδευσης και αποπαγίδευσης φορτίου στη διεπιφάνεια, πρωτεύον μηχανισμό της αγωγιμότητας έρχεται σε σύγκρουση με τη γενική εικόνα που επικρατεί για τα

φαινόμενα της μεταγωγής που στηρίζονται στη μεταφορά φορέων από παγίδα σε παγίδα κατά μήκος του ενεργού στρώματος. Συνεπώς, δύο πιθανά σενάρια προτείνονται μέχρι στιγμής για αυτό το φαινόμενο. Το πρώτο σενάριο είναι πως η μοναδική κορυφή είναι στην πραγματικότητα δύο κορυφές χαμηλότερου ύψους που υπερτίθενται και παρουσιάζονται ως μία. Το δεύτερο σενάριο ίσως σχετίζεται με το ότι η μεγαλύτερη πυκνότητα νανοσωματιδίων έχει σαν αποτέλεσμα τα περισσότερα διάσπαρτα νανοσωματίδια να αποτελούν εστίες για περισσότερους αγωγίσιμους δρόμους και επιπλέον ότι τα ισχυρότερα πεδία, όπως έχει ήδη αναφερθεί, κάνουν εντονότερη την έγχυση επιπλέον ιόντων τιτανίου από το πάνω ηλεκτρόδιο τα οποία με τη σειρά τους θα πρέπει να μεταφερθούν σε κάποια παγίδα του στρώματος και από παγίδα σε παγίδα να μεταφερθούν μέχρι το κάτω ηλεκτρόδιο. Τα δύο αυτά σημεία μπορεί να συνωμοτούν στο να αποτελεί η εντονότερη (λόγω πυκνότερων δρόμων) διεπιφανειακή αυτή αλληλεπίδραση των ιόντων τιτανίου με τις ατέλειες του στρώματος τον κυρίαρχο μηχανισμό. Δεδομένου όμως ότι για τα υπόλοιπα δείγματα υπήρχαν μεμονωμένες περιπτώσεις που εμφανιζόταν μία μόνο κορυφή στις χαρακτηριστικές G-V για κάποιους πυκνωτές, η πιο απλή εξήγηση είναι να ισχύει σε κάθε περίπτωση το πρώτο σενάριο. Για κάθε περίπτωση, πραγματοποιήθηκε και η μέθοδος αγωγιμότητας για όλα τα δείγματα και τα αποτελέσματα αυτής φαίνονται στην Εικόνα 53. Για τα υπόλοιπα δείγματα που παρουσιάζουν με σχεδόν απόλυτη επαναληψιμότητα δύο κορυφές, φαίνεται ξεκάθαρα πως η αγωγιμότητα ξεκινάει από χαμηλές τιμές, παρουσιάζει ένα μέγιστο στο εύρος των αρνητικών τάσεων, ένα δεύτερο μέγιστο στο εύρος των θετικών τάσεων έως να προσεγγίσει πάλι χαμηλές τιμές. Η συμπεριφορά αυτή δείχνει, όπως έχει αναφερθεί έως τώρα ήδη, την ύπαρξη δυο μηχανισμών αγωγιμότητας που ο καθένας εμφανίζεται για διαφορετική πόλωση.

Από την Εικόνα 51 φαίνεται πως οι γραφικές G-V, και συγκεκριμένα οι δύο κορυφές που εμφανίζονται, αντιστοιχούν σε συγκεκριμένη συμπεριφορά της C-V. Συγκεκριμένα, παρατηρείται πως όταν η χωρητικότητα μειώνεται, τότε η αγωγιμότητα αυξάνεται για να παρουσιάσει την κορυφή της. Κατά τον αρνητικό/θετικό κύκλο, τα αρνητικά ιόντα απομακρύνονται προς το κάτω/πάνω ηλεκτρόδιο, αφήνοντας τις κενές θέσεις οξυγόνου/πλέγματος να καλύπτονται από ηλεκτρόνια/ιόντα. Τα αρνητικά φορτία περνάνε μεταπηδώντας ή με φαινόμενο σήραγγος τις κενές θέσεις και αυτό αναπαρίσταται ως αύξηση της αγωγιμότητας. Ταυτόχρονα, εφόσον γίνεται διάτρηση του διηλεκτρικού η χωρητικότητα αναμένεται την ίδια στιγμή να μειώνεται.



Εικόνα 53 Μέθοδος  $G_p/w$  για τα δείγματα 1,2I,5I,3h

Στην Εικόνα 53 φαίνονται τα διαγράμματα  $G_p/w$ , όπως προέκυψαν για όλα τα δείγματα. Μόνο για το δείγμα 3h η μορφή της γραφικής προσεγγίζει τη μορφή μίας MOS διάταξης και μάλιστα η κάθε κορυφή μετατοπίζεται προς πιο θετικές συχνότητες όσο αυξάνεται η τάση εφαρμογής στο ηλεκτρόδιο, όπως προβλέπεται από τη θεωρία. Η μέθοδος της αγωγιμότητας έδωσε πυκνότητα διεπιφανειακών παγίδων περίπου  $8E17 \text{ F/Cm}^2$ , ενώ από το προηγούμενο χωρίο το αποθηκευμένο φορτίο Ncharge υπολογίστηκε  $7.5E17 \text{ VF/Cm}^2$ . Κάνοντας την κανονικοποίηση των μονάδων, η πυκνότητα των διεπιφανειακών παγίδων μπορεί να είναι έως και τετραπλάσια του Ncharge, γεγονός που θα μπορούσε να αποτελεί λογικό συμπέρασμα αν αναλογιστεί κανείς πως αν οι διεπιφανειακές παγίδες είναι ο πρωτεύον μηχανισμός θα πρέπει το ίχνος της υστέρησης (Ncharge) να είναι αισθητά μικρότερο. Για τα άλλα δείγματα παρουσιάζονται κορυφές που απλά θα μπορούν να αναπαριστούν την αλλαγή της κατάστασης των παγίδων ως προς την πληρότητα. Η κορυφή μάλιστα παρατηρείται πως εμφανίζεται για την ίδια συχνότητα  $\sim 1E5 \text{ Hz}$  για τα δείγματα 1,2I,5I και κοντά στην οποία αρχίζουν να εμφανίζονται οι αρνητικές τιμές αγωγιμότητας στα  $G-f$  διαγράμματα. Το τελευταίο έχει αποδοθεί στο γεγονός ότι τα ιόντα γίνονται πιο δυσκίνητα σε αυτές τις συχνότητες. Κάτι τέτοιο όμως θα μπορούσε να αλλάξει την κατάσταση πληρότητας των παγίδων και συνεπώς να δικαιολογεί και τις κορυφές που εμφανίζονται στα διαγράμματα  $G_p/w$ . Για το δείγμα 3h όμως αναπαρίστανται περισσότερες κορυφές που αντιστοιχούν σε διαφορετικές συχνότητες, ξεκινώντας από μικρότερες συχνότητες αυτής των  $1E5 \text{ Hz}$ . Με βάση όλα τα παραπάνω, φαίνεται εν τέλει πως η μεγαλύτερη πυκνότητα νανοσωματιδίων έχει νοθεύσει αρκετά το δείγμα ώστε αυτό να παρουσιάζει διαφορετικές ιδιότητες που θυμίζουν έναν MOS πυκνωτή και να καθιστά τις διεπιφανειακές αλληλοεπιδράσεις κυρίαρχο μηχανισμό αγωγιμότητας. Οι κορυφές μάλιστα μεταφέρονται δεξιάτερα για μεγαλύτερες τάσεις, ακριβώς όπως υποστηρίζει η θεωρία MOS.

### 3.1.4 Σχόλια και συγκριτικές παρατηρήσεις

Συνοπτικά, τα κύρια σημεία αυτού του χωρίου που προηγήθηκε, είναι πως η αγωγιμότητα φαίνεται να είναι ιοντική όταν στο πάνω ηλεκτρόδιο εφαρμόζεται θετική τάση. Τα ιόντα αυτά πρέπει να είναι ιόντα του όγκου του ενεργού στρώματος και ιόντα που εγχέονται από το πάνω ηλεκτρόδιο. Για τα δείγμα 1 τα ιόντα κατά κύριο λόγο πρέπει να προέρχονται από τον όγκο, αλλά η εμφύτευση νανοσωματιδίων υποβοηθάει στην επιπλέον



έγχυση ιόντων από το πάνω ηλεκτρόδιο. Για το δείγμα 3h που διαθέτει τη μεγαλύτερη πυκνότητα νανοσωματιδίων, τα αποτελέσματα δείχνουν πως η μεγαλύτερης έκτασης νόθευση στο ενεργό στρώμα του δείγματος παρομοιάζει τη συμπεριφορά του με αυτή ενός MOS πυκνωτή, καθιστώντας την παγίδευση και αποπαγίδευση των ιόντων τιτανίου από τις παγίδες τις διεπιφάνειας με το οξείδιο, τον κυρίαρχο μηχανισμό στην αγωγιμότητα. Το τελευταίο, λόγω του ότι το δείγμα παρουσιάζει και συμπεριφορά μεταγωγής, μπορεί να έχει τη σημασία ότι η αλληλεπίδραση με τη διεπιφάνεια είναι το καταλυτικό στάδιο για την αγωγιμότητα (bottleneck) και κάνει πιο αισθητή την παρουσία του λόγω πυκνότερων αγωγίμων δρόμων και υψηλότερων πεδίων που έχουν σαν αποτέλεσμα την έγχυση περισσότερων ιόντων στο στρώμα.

### 3.1.5 Μετρήσεις εμπέδησης

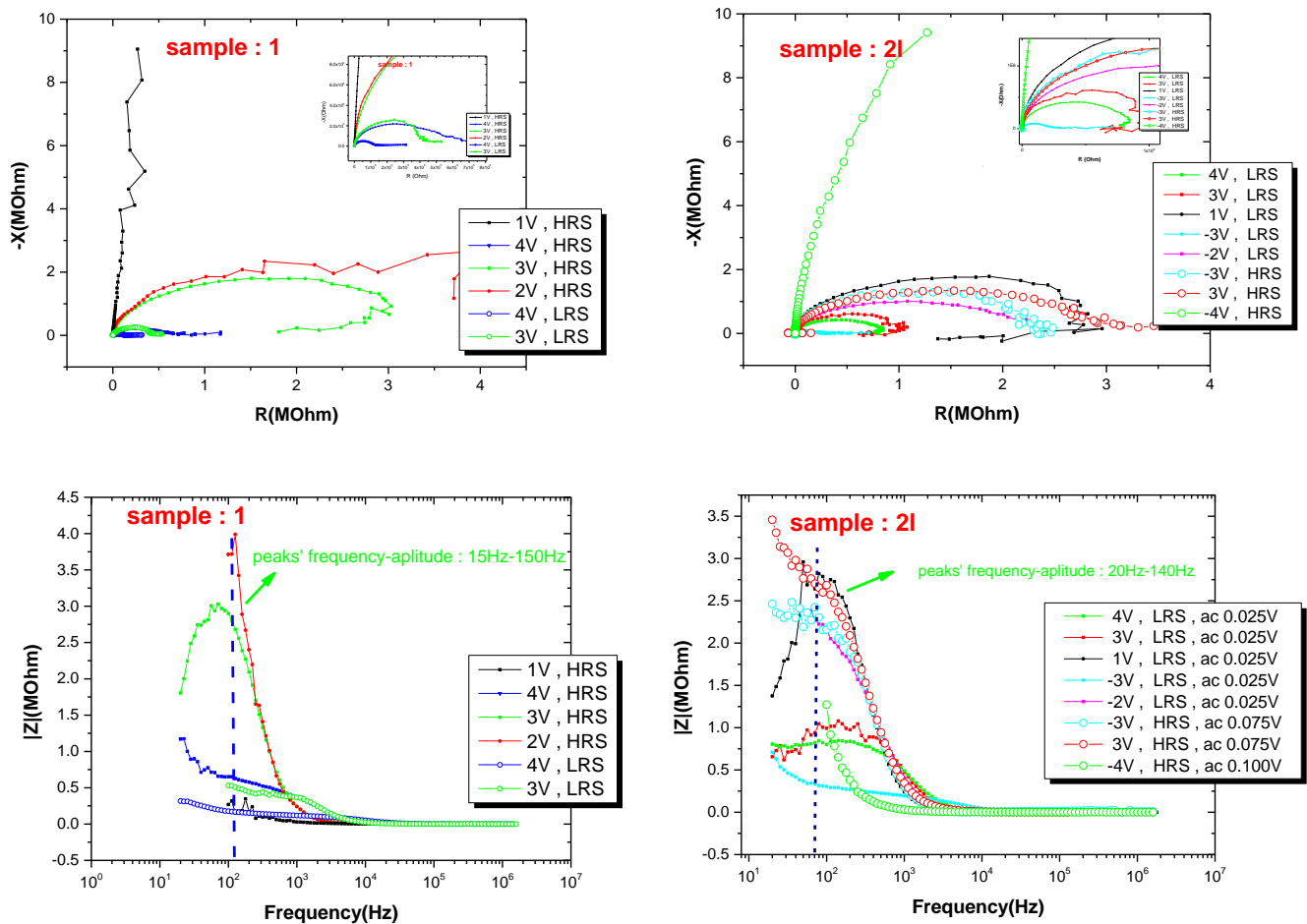
Στο χωρίο αυτό θα παρουσιαστούν τα διαγράμματα Cole-Cole, τα οποία αποτελούν αναπαριστούν τις χαρακτηριστικές του αρνητικού φανταστικού μέρους της εμπέδησης (-X) συναρτήσεως του πραγματικού μέρους (R). Τα γραφήματα αυτά αποτελούν ουσιαστικά ένα μοντέλο διηλεκτρικής χαλάρωσης και ανάλογα με τη μορφή τους αποδίδονται στο σύστημα τα κατάλληλα ισοδύναμα κυκλώματα. Επιπλέον, θα παρουσιαστούν τα διαγράμματα του μέτρου της εμπέδησης συναρτήσεως της συχνότητας για λόγους καλύτερης εποπτείας. Στις Εικόνες 54, 55 και 56 γίνεται η παρουσίαση αυτών των διαγραμμάτων για κάθε δείγμα ξεχωριστά. Σημειώνεται δε, πως παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που εμφάνισαν το λιγότερο θόρυβο, εφόσον τα δείγματα υπέστησαν μέγιστη ηλεκτρική καταπόνηση σε αυτό το στάδιο των τελευταίων ηλεκτρικών μετρήσεων.

Η τετριμμένη μορφή που συνηθίζεται να εμφανίζεται σε διατάξεις μετάλλου/μονωτή/μέταλλου που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μέσο αποθήκευσης πληροφορίας είναι αυτή του τόξου, η οποία συνήθως αναπαρίσταται με το ισοδύναμο κύκλωμα αντίστασης και πυκνωτή σε παράλληλη σύνδεση. Για τις διατάξεις που παρουσιάζουν αυτή τη χαρακτηριστική, αποδίδεται ως αιτία της μεταγωγής η δημιουργία και η καταστροφή των αγωγίμων δρόμων από κενές θέσεις οξυγόνου μέσω των οποίων τα ηλεκτρόνια κινούνται με φαινόμενο σήραγγος. Διατάξεις με ενεργό πάνω ηλεκτρόδιο – Ag, Cu – ή με βάση το NiO παρουσιάζουν στην HRS κατάσταση χαρακτηριστική σε σχήμα τόξου και στην LRS σε σχήμα ευθύγραμμου τμήματος. Η διαφοροποίηση αυτή σηματοδοτεί μετάβαση από την ημιαγώγιμη στη μεταλλική συμπεριφορά του αγωγίμου δρόμου, ενώ ο μηχανισμός της μεταγωγής είναι η ηλεκτροχημική μετάλλωση [26].

Μια τέτοια εικόνα ακριβώς δείχνει να παρουσιάζει και το δείγμα αναφοράς 1. Συγκεκριμένα, όλα τα ημικύκλια ξεκινάνε από την αρχή των αξόνων το οποίο υποδηλώνει πως δεν υπάρχει κάποια σειριακή αντίσταση. Φαίνεται πως το πλάτος του ημικυκλίου εξαρτάται από την dc τάση. Για την HRS κατάσταση η αύξηση της τάσης μειώνει το πλάτος του ημικυκλίου υποδηλώνοντας πως μειώνεται η αντίσταση. Η παρουσία ημικυκλίων τόσο στην HRS όσο και στην LRS, σηματοδοτούν πως η συμπεριφορά του αγωγίμου είναι η ίδια και συγκεκριμένα ημιαγώγιμη [26]. Για τις μικρές συχνότητες σε κάποιες χαρακτηριστικές φαίνεται πως η αντίσταση αυξάνεται, ενώ το φανταστικό της μέρος της εμπέδησης μηδενίζεται. Αυτό το γεγονός σημαίνει πως μηδενίζεται η χωρητική συνιστώσα και η αντίσταση είναι καθαρά ωμική. Σε άλλα δείγματα, στις ίδιες χαμηλές συχνότητες, παρουσιάζεται μια διαφορετική απόκλιση από το χαρακτηριστικό σχήμα του τόξου σε σχέση με προηγουμένως. Για τα δείγματα αυτά το φανταστικό μέρος διατηρεί χαμηλές τιμές και το φανταστικό μέρος μειώνεται. Έτσι προκύπτει μια χαρακτηριστική που μοιάζει να τείνει να κλείσει ο βρόχος. Εν γένει στις χαμηλές συχνότητες φαίνονται οι τυχούσες συνεισφορές ηλεκτροδίου/οξειδίου. Οι διαφοροποιήσεις αυτές από το χαρακτηριστικό σχήμα του τόξου στις χαμηλές συχνότητες μπορεί να αποτελούν ένα είδος απόκρισης που σηματοδοτεί πως το φάσμα της εμπέδησης αναπαριστά συνεισφορές όχι μόνο από τον όγκο του οξειδίου, αλλά και από τη διεπιφάνεια. Λόγω αυξημένου θορύβου δεν παρουσιάζονται οι αντίστοιχες χαρακτηριστικές που αφορούν σε εφαρμογή αρνητικής τάσης στο πάνω ηλεκτρόδιο. Τέτοιες χαρακτηριστικές συμπεριλαμβάνονται όμως στην Εικόνα 54 για το δείγμα 2l, το οποίο παρουσιάζει ίδια συμπεριφορά για τις θετικές τάσεις, με το δείγμα 1. Φαίνεται από τα αποτελέσματα πως οι χαρακτηριστικές έχουν την ίδια συμπεριφορά και για τις θετικές και για τις αρνητικές τάσεις. Τέτοιου είδους συμπεριφορά των χαρακτηριστικών στις χαμηλές συχνότητες αποδίδεται σε συνεισφορά ιόντων, όπως για παράδειγμα στα πλαίσια της αναφοράς [27] που πραγματεύεται δομή MIM : Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt και την αποδίδει συγκεκριμένα στο μηχανισμό ολίσθησης-διάχυσής τους. Λόγω της συμπεριφοράς των χαρακτηριστικών |Z|<sup>-f</sup> για τα ίδια δείγματα



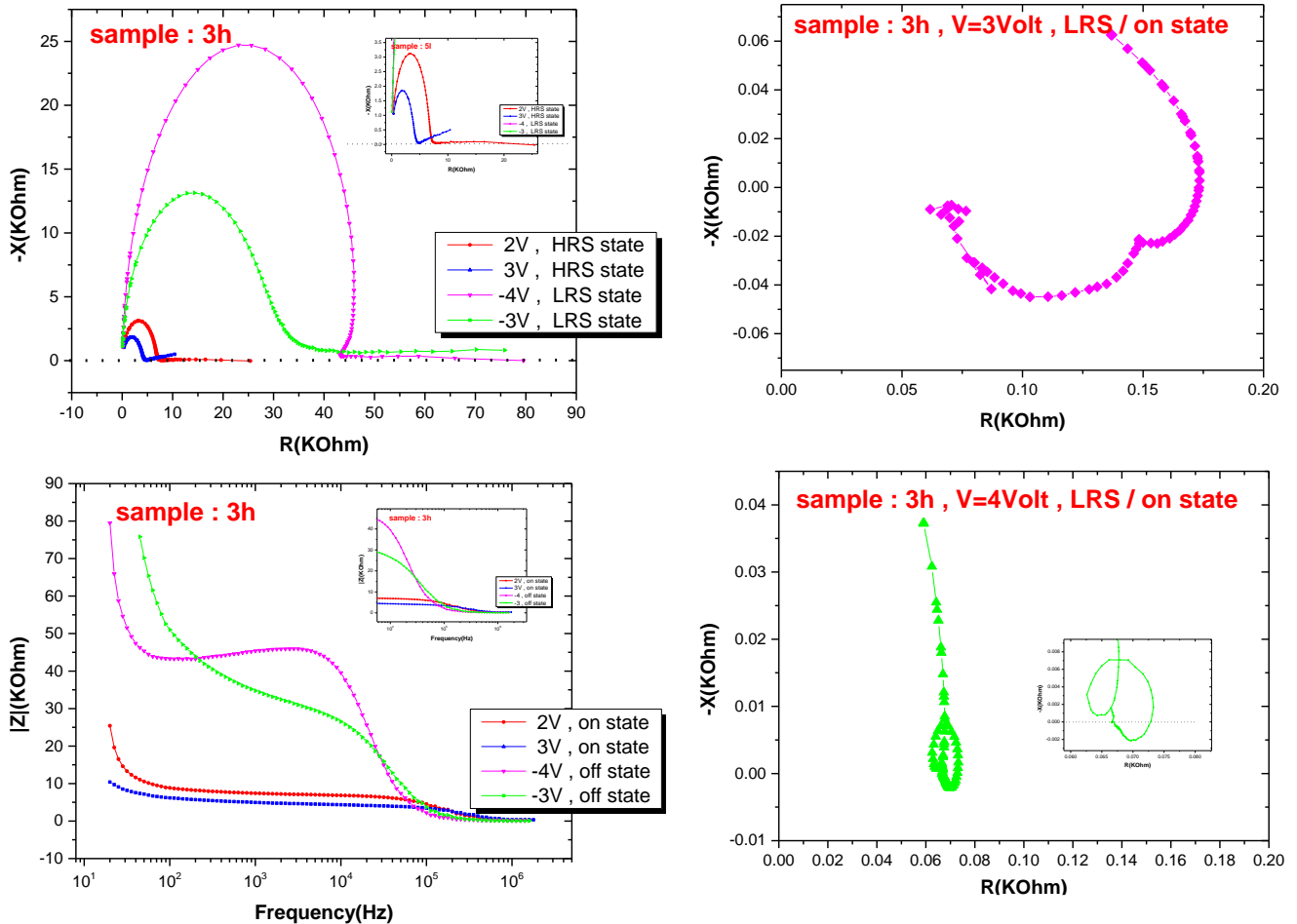
αυτά, πιστεύεται πως η απόκριση αυτή οφείλεται κατά κύριο λόγο στο φαινόμενο πόλωσης του ηλεκτροδίου όπου συσσωρεύει τα ιόντα στις διεπιφάνειες των ηλεκτροδίων. Ο λόγος είναι ότι και τα δύο δείγματα σημειώνουν κορυφή για όλες τις χαρακτηριστικές  $|Z|$ -f στο ίδιο περίπου εύρος συχνότητας και μάλιστα στο εύρος των χαμηλών συχνοτήτων – όπως και στις C-f - που η πόλωση φαίνεται κυρίαρχα και τα ιόντα μπορούν να αποκρίνονται στις αργές αλλαγές του πεδίου.



Εικόνα 54 Διαγράμματα Cole-Cole και  $|Z|$ -F για τα δείγματα 1 και 2I

Πιο διαφοροποιημένη εικόνα την παρουσιάζει το δείγμα 3h για το οποίο υπενθυμίζεται πως αφορά σε δείγμα με νανοσωματίδια 3nm και υψηλής πυκνότητας. Οι αντίστοιχες χαρακτηριστικές παρουσιάζονται στην Εικόνα 55. Συγκεκριμένα, το δείγμα έδωσε ημικυκλικές χαρακτηριστικές για τις θετικές τάσεις των HRS καταστάσεων και για τις αρνητικές τάσεις των LRS καταστάσεων. Οι χαρακτηριστικές αυτές συνεχίζουν να μηδενίζουν τη χωρητική τους εμπέδηση, όπως και προηγουμένως, για τις μικρές συχνότητες. Για κάποιες τάσεις όμως, που αντιστοιχούν σε οη καταστάσεις – δηλαδή LRS -, οι χαρακτηριστικές αποκλίνουν σημαντικά από ημικόκλιο.

Στην περίπτωση των 4 V η χαρακτηριστική μοιάζει περισσότερο με ένα ευθύγραμμο τμήμα που παραποιείται όταν οι συχνότητες είναι πιο μικρές. Για 3 V, η χαρακτηριστική μοιάζει περισσότερο με κύκλο. Οι χαρακτηριστικές που αποτελούν ευθύγραμμο τμήμα, έχουν καταγραφεί σε αναφορές όπως οι [26], [28] κατά τις οποίες, οι χαρακτηριστικές αυτές φαίνεται να υποδηλώνουν την ύπαρξη μεταλλικών αγώγιμων δρόμων. Κατά την αναφορά [28] τα μεταλλικά άτομα είναι αποτέλεσμα διάχυσης από το πάνω ηλεκτρόδιο, ενώ κατά την αναφορά [26], δημιουργήθηκαν κατά την επεξεργασία του δείγματος - και «όχι επί σκοπού» - νανοσωματίδια Hf, τα οποία είναι μεταλλικά, στο ενεργό στρώμα του δείγματος και για τα οποία εικάζεται πως όταν εφαρμόζεται μία θετική τάση στο πάνω ηλεκτρόδιο, οι θετικές κενές θέσεις οξυγόνου μετακινούνται προς το κάτω ηλεκτρόδιο και τα μονοπάτια των κενών θέσεων οξυγόνου καταλαμβάνονται από τα νανοσωματίδια αυτά. Στην παρούσα εργασία σημειώνεται, αν και γνωστό, πως έχουν εμφυτευτεί «επί σκοπού» μεταλλικά νανοσωματίδια και πως ειδικά, μόνο για τη μεγάλη τάση των 4 V φαίνεται πως είναι



Εικόνα 55 Διαγράμματα Cole-Cole και  $|Z| - F$  για το δείγμα 3h

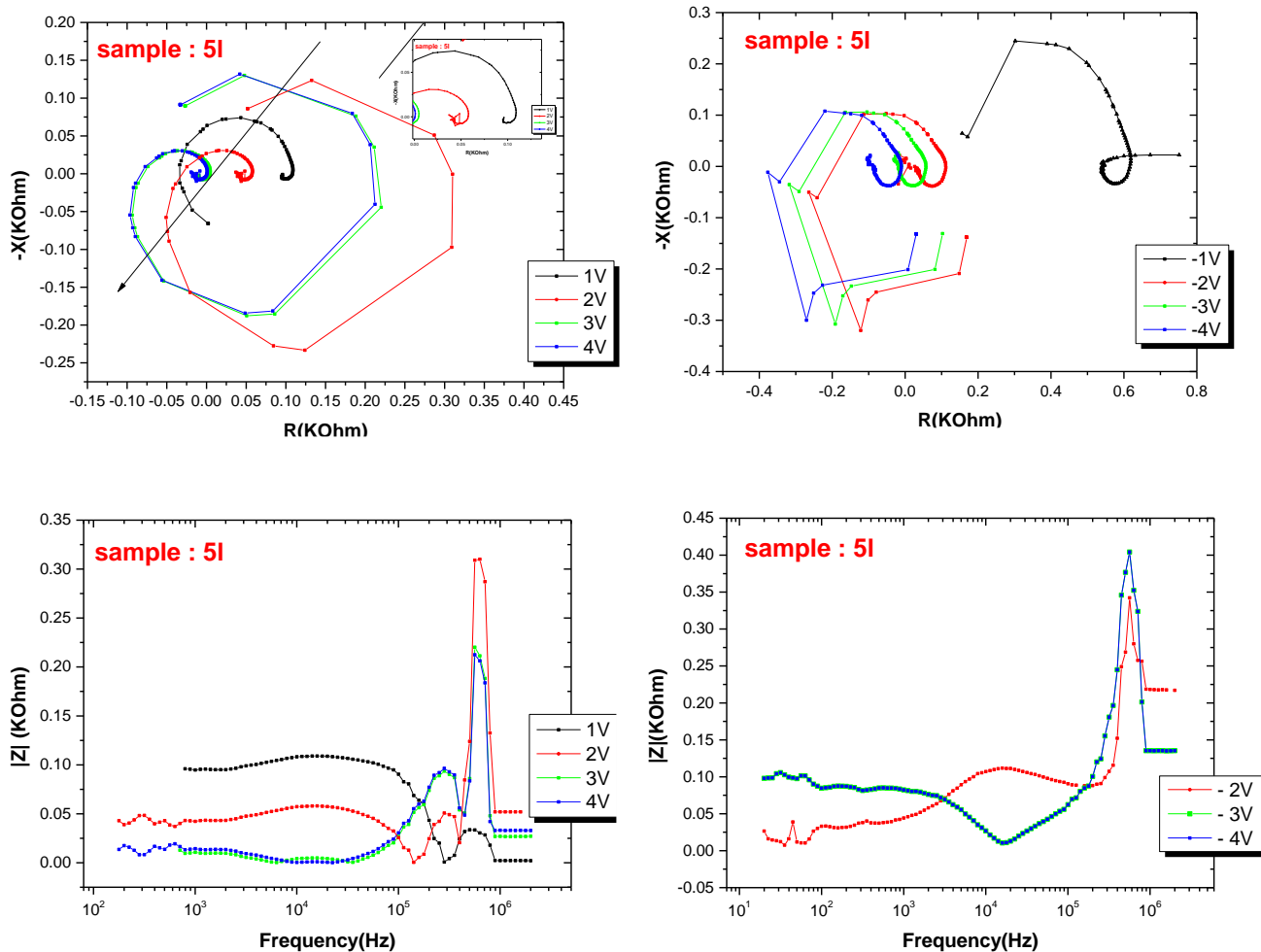
επαρκής η επιφανειακή πυκνότητα ρεύματος, ώστε αυτή να οδηγήσει σε ηλεκτρομετανάστευση (electromigration) των ατόμων που τα μεταλλικά άτομα στο ενεργό στρώμα, δημιουργώντας ένα μεταλλικό μέσω του οξειδίου. Αυτό σημαίνει αρχικά, πως η πυκνότητα του δείγματος 3h σε νανοσωματίδια ή η διάμετρος τους, δεν είναι αρκετά για να οδηγήσουν σε ένα τέτοιο φαινόμενο, όπως φάνηκε από τις χαρακτηριστικές τους. Αν ισχύει κάτι τέτοιο, απομένει να εξηγηθεί η απόκλιση από το ευθύγραμμο τμήμα στις μικρές συχνότητες. Εικάζεται λοιπόν πως όπως εφαρμόζεται μία θετική τάση στο πάνω ηλεκτρόδιο, οι θετικές κενές θέσεις μετακινούνται προς το κάτω ηλεκτρόδιο. Η αναφορά [29] διαχειρίζεται δομές Ag/άμορφο-Si/Si-p-τύπου και παρουσιάζει ένα παρόμοιο «ευθύγραμμο τμήμα» με αποκλίσεις στις χαμηλές συχνότητες, ενώ υποστηρίζει πως το φαινόμενο της μεταγωγής της είναι αποτέλεσμα ενός δικτύου από νανοσωματίδια. Συγκεκριμένα, αν και το παρόμοιο διάγραμμα του ευθύγραμμου τμήματος εμφανίζεται σε off κατάσταση, η καμπύλη στις χαμηλές συχνότητες αποδόθηκε σε αντιδράσεις Faradaic στη διεπιφάνεια μεταξύ του πάνω ηλεκτροδίου και του οξειδίου. Αυτή η αντίδραση συνεπάγεται ρεύμα κατά την αναγωγή ή την οξείδωση. Στην περίπτωση της αναφοράς [29] αυτή η αντίδραση αφορά τη διάχυση ατόμων Ag που λαμβάνουν θέσεις σε ατέλειες του άμορφου πυριτίου και νουκλεώνονται σε αυτές τις θέσεις με την πρόσληψη ηλεκτρονίων από το πάνω ηλεκτρόδιο. Η ίδια ακριβώς διαδικασία μπορεί να συμβαίνει και εδώ. Δηλαδή να ισχύει η μεταφορά ιόντων τιτανίου, όπως έχει ήδη αναφερθεί, αλλά στις μεγαλύτερες τάσεις να εξασφαλίζεται και η πυρηνοποίησή τους. Η ίδια αναφορά τονίζει πως αυτή η αντίδραση Faradaic μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα φαινόμενα αρνητικής αντίστασης, καθώς το φορτίο που μεταφέρεται από τη διεπιφάνεια (ηλεκτρόνια) μπορεί να προκαλέσει ρεύμα που υστερεί σε σχέση με την τάση. Εδώ κάτι τέτοιο δεν παρατηρείται – σε αυτά τα διαγράμματα τουλάχιστον, γιατί γενικώς έχει καταγραφεί αρνητική αγωγιμότητα - αλλά παρατηρείται εμφάνιση αρνητικών τιμών για το αρνητικό φανταστικό μέρος της εμπέδησης για το διάγραμμα των 3 V και 4 V. Το τελευταίο μπορεί να αποδοθεί σε φαινόμενο αρνητικής χωρητικότητας και αιτία αυτού μπορεί να είναι το αρκετά μεγάλο ρεύμα που άγεται, όπως είναι λογικό να ισχύει για το δείγμα με τη μεγαλύτερη πυκνότητα νανοσωματιδίων.

Για τις υπόλοιπες χαρακτηριστικές του δείγματος 3h – εκτός των 3 V και 4 V – υπάρχει μία μεγέθυνση που παρατίθεται μέσα στο διάγραμμα και δείχνει μια τάση ανυψωτική στις χαμηλές συχνότητες για το φανταστικό μέρος συναρτήσεως του πραγματικού μέρους της εμπέδησης, υποδηλώνοντας πως στις χαμηλές συχνότητες υπεισέρχονται και κάποιες επαγωγικές ιδιότητες. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν αναφορές με παρόμοια μορφή τέτοιων χαρακτηριστικών, που αφορούν στη μελέτη κυττάρων καυσίμων (fuel cells), και αποδίδουν σε αυτές μηχανισμούς διάχυσης. Αυτή η διάχυση μπορεί να αντικατοπτρίζει τη διάχυση των ιόντων τιτανίου μέσα στον όγκο του οξειδίου ή από άτομα μεταλλικά του πάνω ηλεκτροδίου που θεωρήθηκε ότι συμβαίνει στα προηγούμενα χωρία. Το ίδιο φαινόμενο θεωρήθηκε ότι συμβαίνει και για τα δείγματα 1 και 2I, αλλά είναι πολύ πιθανό η πόλωση να υπερκαλύπτει τη συνεισφορά της ασθενέστερης διάχυσης λόγω των μικρότερων πεδίων στα δείγματα αυτά. Μια ακόμα παρατήρηση που αφορά στα διαγράμματα των χαρακτηριστικών είναι πως αυτές δεν ξεκινάνε από την αρχή των αξόνων, αλλά με κάποια επαγωγική συμπεριφορά, η οποία θα οφείλεται στα καλώδια των διατάξεων όπως συνήθως γίνεται σε τέτοιες μετρήσεις. Το παραπάνω επιχείρημα ενισχύεται από τη χαρακτηριστική  $|Z|^{-1}$  του δείγματος που παρουσιάζει μέγιστες τιμές στις χαμηλές συχνότητες αλλά στη συνέχεια οι χαρακτηριστικές παρουσιάζουν μείωση και όπως φαίνεται από το εσωτερικό διάγραμμα, όλες οι χαρακτηριστικές αρχίζουν να σταθεροποιούνται και να συμπίπτουν μεταξύ τους. Οι μεγάλες τιμές στις χαμηλές συχνότητες μπορούν να αποδοθούν και εδώ στην πόλωση, ενώ το φαινόμενο της μείωσης-σταθεροποίησης στα ιόντα. Το ίδιο φαινόμενο της μείωσης της εμπέδησης με τη συχνότητα παρατηρείται στις αναφορές [30] και [31]. Στην πρώτη αναφορά η δομή είναι με βάση το NiO και ο μηχανισμός της μεταγωγής στηρίζεται σε δίκτυο φιλτραρίσματος (percolation) από μεταλλικά άτομα, ενώ στη δεύτερη αναφορά τα δείγματα είναι τα  $\text{Ag-Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  και ο μηχανισμός της μεταγωγής στηρίζεται και εδώ σε δίκτυο φιλτραρίσματος (percolation) αλλά η φύση των αγώγιμων δρόμων είναι ημιαγώγιμη. Ο λόγος που συμβαίνει εδώ αναφέρεται ότι είναι - και αναμένεται να ισχύει και εδώ για τα ιόντα - ότι οι φορείς δεν μπορούν να παρακολουθήσουν το πεδίο και δεν προλαβαίνουν να επανέλθουν σε θερμοδυναμική ισορροπία με αποτέλεσμα τη μείωση της εμπέδησης.

Ξαναγυρνώντας στο φαινόμενο που θέλει στις χαμηλές συχνότητες η χαρακτηριστική να σημειώνει μια ανοδική πορεία στο επίπεδο, είναι χρήσιμη η εισαγωγή της λεγόμενης εμπέδησης Warburg. Υποστηρίζεται, όπως αναφέρθηκε, πως μείωση της εμπέδησης δεν είναι αναγκαία αποτέλεσμα μεταφοράς φορτίου, αλλά και μάζας και συγκεκριμένα, οξειδωμένων ή ανηγμένων ειδών που μεταφέρονται. Τα οξειδωμένα αυτά είδη μπορεί να είναι τα νανοσωματίδια ή άτομα του πάνω ηλεκτροδίου που έχουν αλληλεπίδραση με το οξείδιο ή με ηλεκτρόνια από το πάνω ηλεκτρόδιο. Η εμπέδηση Warburg αποτυπώνεται σε τέτοιες χαρακτηριστικές ως ένα ευθύγραμμο τμήμα, μετά το τέλος του γνωστού τόξου της χαρακτηριστικής, με κλίση  $45^\circ$ . Όταν η κλίση είναι μικρότερη, δεν πρόκειται για τη διάχυση Warburg συγκεκριμένα, αλλά υποστηρίζεται πως αντιπροσωπεύει κάποιο μηχανισμό διάχυσης σε κάθε περίπτωση.

Οι πιο διαφοροποιημένες χαρακτηριστικές εμπέδησης που προκύπτουν από το δείγμα 5I, και φαίνονται στην Εικόνα 56. Πλέον σε όλες οι χαρακτηριστικές δεν παρουσιάζονται τα «αναμενόμενα» τόξα, αλλά σχεδόν κύκλοι – τόσο για αρνητικές όσο θετικές τάσεις – που παρουσιάζουν αρνητικές τιμές για το πραγματικό (R) και το αρνητικό φανταστικό μέρος της αντίστασης (-X). Το φαινόμενο φαίνεται να γίνεται πιο έντονο σε σχέση με τα προηγούμενα δείγματα και σε αυτό μάλλον βοηθά η μεγαλύτερη διάμετρος νανοσωματιδίων που δημιουργεί τοπικά τα ισχυρότερα πεδία και πιθανώς να καθιστά και τη διαδικασία της πυρηνοποίησης των νανοσωματιδίων ευκολότερη ή/και γρηγορότερη. Η έλλειψη των τοξοτών χαρακτηριστικών και για τις αρνητικές τάσεις, που μέχρι τώρα αντιπροσώπευε την ημιαγώγιμη φύση των αγώγιμων δρόμων, συνιστά πως για το δείγμα με το ισχυρότερο τοπικά πεδίο τα ιόντα παίζουν ρόλο στην μεταγωγή και κατά τις αρνητικές τάσεις.

Στις χαρακτηριστικές φαίνονται τρία ημικύκλια. Το μικρό ημικύκλιο στις χαμηλές συχνότητες – που υπάρχει ως εσωτερικό διάγραμμα σε μεγέθυνση – αναπαριστά μείωση της πραγματικής αντίστασης, σταθεροποίηση και πάλι αύξησή της, υποδηλώνοντας την ύπαρξη κάποιου μηχανισμού που εμφανίζεται σε όλες τις dc τάσεις και στις χαμηλές συχνότητες συνεισφέρει επαγωγικά. Το δεύτερο ημικύκλιο αφορά σε συχνότητες που φτάνουν έως  $10^5\text{Hz}$ , δηλαδή στο μεγαλύτερο φάσμα συχνοτήτων έχοντας την ίδια επαγωγική συμπεριφορά και το τρίτο ημικύκλιο που είναι το πιο εξωτερικό ημικύκλιο αφορά στις πολύ υψηλές συχνότητες και σε λιγότερες τιμές. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί πως τέτοιες κυκλικές χαρακτηριστικές προκύπταν και στην αναφορά [29] για την SET κατάσταση με αρνητικές τιμές για το R και το -X όπως εδώ και αφορά, όπως ειπώθηκε και προηγουμένως, σε μεταλλικούς αγώγιμους δρόμους έπειτα από αντιδράσεις Faradaic. Οι αρνητικές τιμές των -X και R στην παρούσα εργασία επιβεβαιώνουν μάλιστα το φαινόμενο πως πρόκειται για οξείδωση των ατόμων του τιτανίου. Το πρώτο ημικύκλιο, λόγω του εύρους συχνοτήτων θα πρέπει να αφορά στο φαινόμενο πόλωσης, ενώ το δεύτερο ημικύκλιο – και πάλι λόγω του εύρους συχνοτήτων- θα πρέπει να



Εικόνα 56 Διαγράμματα Cole-Cole και  $|Z|$ - $F$  για το δείγμα 5I

μην αφορά πλέον στην πόλωση, αλλά στις αντιδράσεις Faradaic και στη διάχυση των ιόντων μέσα στο ενεργό στρώμα. Το τρίτο ημικύκλιο θα πρέπει να αφορά σε κάποιου άλλου είδους απόκριση, αφού οι συχνότητες είναι πολύ υψηλές για να την παρακολουθήσουν τα ιόντα (πιθανώς ηλεκτρονίων). Οι λούπες φαίνονται να είναι ανεξάρτητες από τη συνεχή τάση όταν αυτή έχει την ίδια πόλωση. Συγκεκριμένα, οι λούπες για θετικές τάσεις είναι ίδιας διαμέτρου, αλλά μικρότερες από τις λούπες αρνητικής τάσης που μεταξύ τους έχουν και αυτές την ίδια διάμετρο. Ωστόσο, και για την περίπτωση των θετικών και αρνητικών τάσεων οι λούπες μετατοπίζονται προς πιο αρνητικές τιμές αντίστασης με την αύξηση της εφαρμογής της τάσης. Γενικά τέτοιες «επαγωγικές λούπες χαμηλών συχνοτήτων» εμφανίζονται σε κύτταρα καυσίμων (fuel cells) κατά κόρον και αποδίδονται βάσει της βιβλιογραφίας στην ύπαρξη κάποιων μηχανισμών χαλάρωσης προσροφημένων ειδών (ιόντων, ατόμων, μορίων κτλ) και μηχανισμούς κινητικούς γενικά του ηλεκτροδίου όπως πχ διάχυσης [32] ή και στην εμφάνιση χωρητικής σύζευξης δείγματος/μετρητικού συστήματος [33].

Στα πλαίσια της αναφοράς [34] που σχετίζεται και πάλι με κύτταρα καυσίμων, για επίπεδα ηλεκτρόδια με οξείδιο ανάμεσα τους, αναφέρεται πως μπορεί να αντιστοιχούν τρεις περιπτώσεις, η κάθε μία εκ των οποίων δίνει διαφορετική εικόνα στις χαρακτηριστικές της εμπέδησης. Κατά την πρώτη περίπτωση, που τα φαινόμενα Faradaic συμβαίνουν γρήγορα και η αντίσταση που αναπαριστά τη μεταφορά φορτίου είναι αμελητέα, συνεισφέρει μόνο η χωρητικότητα του όγκου του οξειδίου και η αντιστοιχη αντίσταση. Έτσι, εμφανίζεται το γνωστό ημικύκλιο στις χαρακτηριστικές και το ισοδύναμο κύκλωμα είναι ένα  $R//C$ . Αν δεν υπάρχουν φαινόμενα Faradaic, το ρεύμα οδηγεί σε χωρητική φόρτιση διπλών στρωμάτων, δηλαδή σε πόλωση. Αυτή η χωρητικότητα του διπλού στρώματος λαμβάνεται υπόψη και το ισοδύναμο κύκλωμα είναι ένα  $R//C$  σε σειρά με έναν πυκνωτή. Η χαρακτηριστική εμφανίζεται ως ένα ημικύκλιο που στις χαμηλές συχνότητες εμφανίζει μία ευθεία παράλληλη στο φανταστικό μέρος της εμπέδησης. Η τρίτη περίπτωση αφορά φαινόμενα Faradaic, τα οποία δεν συμβαίνουν γρήγορα. Τότε, τόσο η αντίσταση που αφορά τη μεταφορά φορτίου όσο και τη χωρητικότητα του διπλού στρώματος λαμβάνονται στα υπόψη ταυτόχρονα. Το ισοδύναμο κύκλωμα είναι  $R_{\text{bulk}}//C_{\text{bulk}}$  σε σειρά με ένα  $R_{\text{faradaic-transfer-resistance}}//C_{\text{double-layer}}$ . Το διάγραμμα της χαρακτηριστικής δεν είναι τότε κάτι συγκεκριμένο, αλλά εξαρτάται από την ταχύτητα με την οποία συμβαίνουν αυτά τα φαινόμενα Faradaic. Όσο το φαινόμενο

συμβαίνει πιο γρήγορα, η αντίσταση μειώνεται  $R_{\text{Faradaic-transfer-resistance}} \rightarrow 0$  και η χαρακτηριστική μοιάζει με δύο ημικύκλια σε σειρά και το ημικύκλιο που εμφανίζεται μεγαλύτερο δίνει πληροφορία για το αν η αντίσταση του οξειδίου είναι μεγαλύτερη ή όχι (αν τα ηλεκτρόδια είναι αγώγιμα ή όχι).

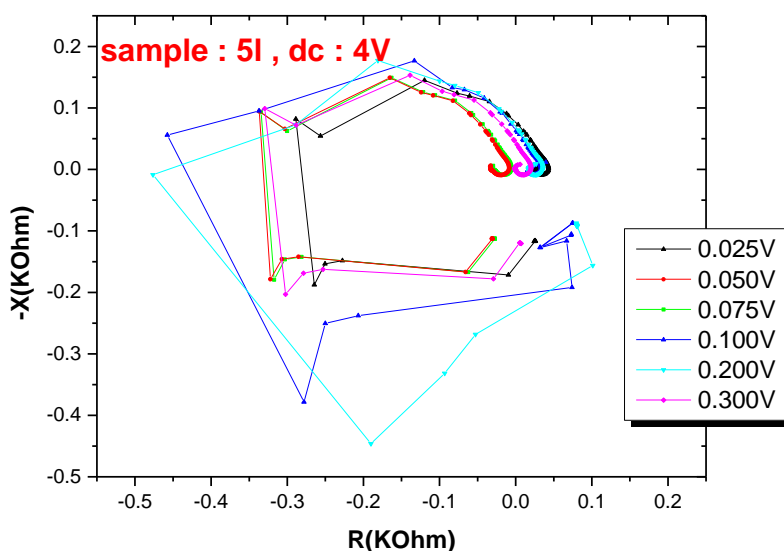
Με βάση όλα τα παραπάνω, το πιο πιθανό σενάριο είναι όντως να γίνεται διάχυση των ιόντων τιτανίου και αυτά να παίρνουν μέρος στη μεταγωγή και για τις θετικές και για τις αρνητικές τάσεις. Η μετατόπιση προς αρνητικότερες τιμές αντίστασης με την αύξηση της τάσης, όπως επιβεβαιώνεται και από τα διαγράμματα  $|Z|$ - $f$ , σημαίνει πιο έντονα φαινόμενα Faradaic και μεγαλύτερη διάχυση ιόντων και μικρότερη αντίσταση. Η μετατόπιση που συμβαίνει στις θετικές τάσεις είναι πιο έντονη σε σχέση με τις αρνητικές τάσεις. Ένας πιθανός λόγος που η μετατόπιση είναι πιο έντονη για τις θετικές τάσεις, είναι ότι εφόσον προηγείται ο αρνητικός κύκλος τα ηλεκτρόνια εγχέονται αυθόρμητα από το πάνω ηλεκτρόδιο και εύκολα οξειδώνουν τα άτομα των ιόντων στη διεπιφάνεια και κατά την εφαρμογή της θετικής τάσης που ακολουθεί τα ιόντα είναι πιθανό να προσλαμβάνουν επιπλέον ηλεκτρόνια από το κάτω ηλεκτρόδιο πριν μετακινηθούν προς το πάνω ηλεκτρόδιο.

Οι δύο κορυφές που εμφανίζονται στα διαγράμματα  $|Z|$ - $f$  κάνουν για πρώτη φορά την εμφάνισή τους σε σχέση με τα άλλα δείγματα και ο λόγος πρέπει να είναι ότι η αλλαγή της κλίμακας του μέτρου της σύνθετης εμπέδησης σε αυτή την περίπτωση. Οι συχνότητες απόκρισης αφορούν επίσης υψηλές τιμές για τις οποίες τα ιόντα ούτως ή άλλως δε θα μπορούσαν να δώσουν απόκριση, αλλά μπορούν να δώσουν τα ηλεκτρόνια. Οι κορυφές φαίνονται να ανταποκρίνονται σε δύο διαφορετικούς μηχανισμούς με τον έναν να παρουσιάζει μικρότερη και τον άλλο μεγαλύτερη εμπέδηση. Ο ένας, και μάλιστα αυτός της μικρότερης αντίστασης, θα μπορούσε να εκπροσωπεί τη μετακίνηση των ηλεκτρονίων από παγίδα σε παγίδα και ο άλλος τη διαδικασία οξείδωσης των ατόμων τιτανίου. Τα φαινόμενα μάλιστα αυτά φαίνεται να δυσκολεύουν για μικρότερες τάσεις και έτσι να δίνουν μεγαλύτερη τιμή στην εμπέδηση.

Σημειώνεται πως τα πολύ υψηλά πεδία σε συνδυασμό με τα μεταλλικά cluster, τις κενές θέσεις οξυγόνου και τις εν γένει ατέλειες που υπάρχουν στο οξείδιο, δημιουργούνται οι προϋποθέσεις για το σχηματισμό διασυνδέσεων μεταξύ των μεταλλικών αγώγιμων δρόμων για να δημιουργηθεί ένα δίκτυο, όπως αυτό της αναφοράς [29], που έδινε αντίστοιχες χαρακτηριστικές εμπέδησης.

### 3.1.6 Σχόλια και συγκριτικές παρατηρήσεις

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί επιπρόσθετα πως έγιναν και μετρήσεις εμπέδησης συναρτήσεως της εναλλασσόμενης τάσης. Από την Εικόνα 57 φαίνεται αντιπροσωπευτικά πως η διακυμάνσεις της ac τάσεις δεν επηρεάζουν τις χαρακτηριστικές κατά έναν συγκεκριμένο τρόπο προτείνοντας άμεσα μια προφανή συσχέτιση. Οι διαφοροποιήσεις που φαίνονται είναι τυχαίες και πολύ πιθανό να σχετίζονται και με την ιδιαιτερότητα του κάθε πυκνωτή.



Εικόνα 56 Διάγραμμα Cole-Cole για 4V με παράμετρο την ac τάση για το δείγμα 5I



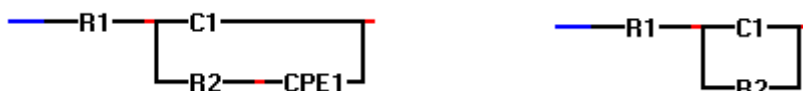
Όσο αφορά στα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο χωρίο φαίνεται εν τέλει πως το δείγμα 5I είναι το μόνο που δεν παρουσιάζει τις χαρακτηριστικές τόξου και το μόνο με τα μεγαλύτερα τοπικά πεδία να αναπτύσσονται μέσα στο ενεργό μέσο. Το δείγμα 3h παρουσιάζει χαρακτηριστικές τόξου με ενδείξεις διάχυσης ιοντικών στοιχείων (τύπου διάχυση Warburg), αλλά και χαρακτηριστικές - για ορισμένα δείγματα στις υψηλές τάσεις – με μεταλλική συμπεριφορά. Τα δείγματα 1 και 2I αντίθετα δεν παρουσιάζουν χαρακτηριστικές που να αποκλίνουν από τη χαρακτηριστική τόξου. Τα παραπάνω αποτελέσματα μπορούν να δικαιολογηθούν καταλλήλως με τρόπο που να ανάγει τη συνεισφορά των νανοσωματιδίων σε απόλυτα σημαντική παράμετρο. Για το δείγμα 5I φαίνεται πως η μεγαλύτερη διάμετρο των νανοσωματιδίων είναι τόσο καταλυτική που οδηγεί σε σχηματισμό αρνητικών νουκλεονίων τιτανίου, στα οποία οφείλεται η μεταγωγή και για τις δύο καταστάσεις πόλωσης. Τα έντονα ρεύματα Faradaic που αναπτύσσονται θα πρέπει να είναι και η αιτία που εμφανίζονται μεμονωμένα στο δείγμα 5I τα σκαλοπάτια των χαρακτηριστικών C-V. Για τα υπόλοιπα δείγματα φαίνεται πως το φαινόμενο της διάχυσης όντως συμβαίνει, αλλά τα πεδία δεν είναι αρκετά ισχυρά ώστε να πραγματοποιηθεί πυρηνοποίηση. Έτσι είναι πιθανότερο να μετακινούνται θετικά ιόντα τιτανίου που έχουν χάσει ηλεκτρόνια, παρά αρνητικά νανοσωματίδια τιτανίου που έχουν οξειδωθεί, συνδυαστικά με τη μεταφορά ηλεκτρονίων, όπως υποτέθηκε στο χωρίο 3.1.3 και 3.1.2. Συγκεκριμένα, για τα δείγματα 1 και 2I, όπως έχει φανεί, η πηγή αυτών των ιόντων θα πρέπει να είναι κυρίως από το ενεργό στρώμα του οξειδίου, ενώ για το δείγμα 3h που έχει νανοσωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου και πυκνότητας φαίνεται πως η νόθευση και η διεπιφανειακή αλληλεπίδραση είναι πιο έντονη (έγχυση θετικών ιόντων και από το πάνω ηλεκτρόδιο) και έτσι αλλάζει στις μεγάλες τάσεις η συμπεριφορά των αγώγιμων δρόμων σε μεταλλική.

## 3.2 ΙΣΟΔΥΝΑΜΑ ΚΥΚΛΩΜΑΤΑ

Στο χωρίο αυτό θα παρουσιαστούν με βάση τα διαγράμματα Cole-Cole του προηγούμενου χωρίου, τα κατάλληλα ισοδύναμα κυκλώματα. Τα ισοδύναμα κυκλώματα προσομοιάστηκαν με τη βοήθεια του προγράμματος Eisanalyser.

Το ισοδύναμο κύκλωμα για την τυπική χαρακτηριστική τόξου που αναφέρθηκε στο προηγούμενο χωρίο είναι ένας πυκνωτής σε παράλληλη σύνδεση με μια αντίσταση κατά κύριο λόγο και όλο αυτό σε σειρά με μία ή δύο επιπλέον αντιστάσεις, όπου η δεύτερη υπεισέρχεται στην περίπτωση που εμφανίζεται σειριακή αντίσταση. Ένα τέτοιο κύκλωμα (χωρίς τη σειριακή αντίσταση) χρησιμοποιήθηκε όντως στις περιπτώσεις της παρούσας εργασίας που παρουσίαζαν ημικυκλική χαρακτηριστική και τα αποτελέσματα για την περίπτωση των ασθενών πεδίων – 1,2I- φαίνονται στις Εικόνες 58 και 59 αντίστοιχα και αντιπροσωπεύονται από την πράσινη καμπύλη. Οι πράσινες καμπύλες ωστόσο για κάθε χαρακτηριστική που αφορούσε και τα δύο δείγματα σημειώνουν τεράστια απόκλιση, όπως φαίνεται, και άλλοτε το τόξο της προσομοίωσης προκύπτει κατά πολύ μικρότερο και άλλοτε κατά πολύ μεγαλύτερο σε σχέση με τη διάμετρο της πειραματικής χαρακτηριστικής. Δεδομένου ότι τα ισοδύναμα κυκλώματα αναπαριστούν ένα φυσικό σύστημα, η απόκλιση αυτή συνιστά απόκλιση από το φυσικό σύστημα που το συγκεκριμένο ισοδύναμο προτείνει.

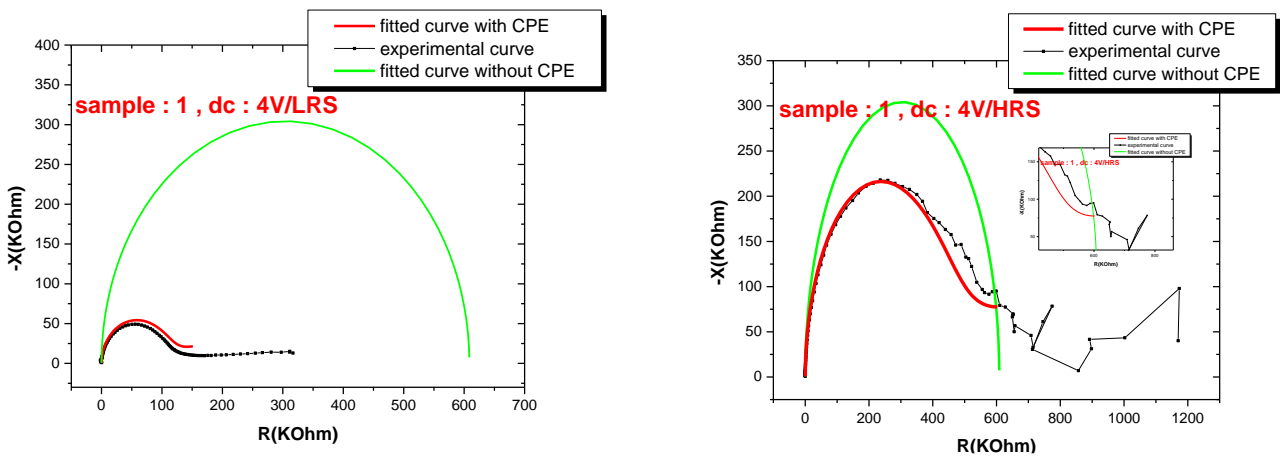
Το αριστερό ισοδύναμο της Εικόνας 57 αναπαριστά, στην περίπτωση που το σύστημα βρίσκεται στην κατάσταση υψηλής αντίστασης, έναν αγώγιμο δρόμο που πλέον έχει σπάσει. Έτσι, τα εναπομείναντα κομμάτια αγώγιμου δρόμου αναπαριστούν μια αντίσταση R1, ενώ το ίδιο το σπάσιμο που αποτελεί ουσιαστικά κομμάτι οξειδίου εν μέσω των μεταλλικών εναπομείναντων κομματιών αναπαριστά έναν πυκνωτή C1 με κάποια αντίσταση R2. Αντίστοιχα, στην περίπτωση χαμηλής αντίστασης η R1 αναπαριστά τη σειριακή αντίσταση – αν αυτή δεν είναι αμελητέα – το C1 αναπαριστά τη χωρητικότητα του πυκνωτή με διηλεκτρικό όλο το ενεργό στρώμα της διάταξης και το R2 αναπαριστά το ρεύμα διαρροής. Εφόσον η προσομοίωση, συνεπώς και το μοντέλο που τη χαρακτηρίζει – δεν επιβεβαιώνουν τις πειραματικές τιμές, χρησιμοποιήθηκε το δεξί ισοδύναμο κύκλωμα της Εικόνας 57.



Εικόνα 57 Ισοδύναμο κύκλωμα με CPE (αριστερά) και χωρίς CPE (δεξιά)



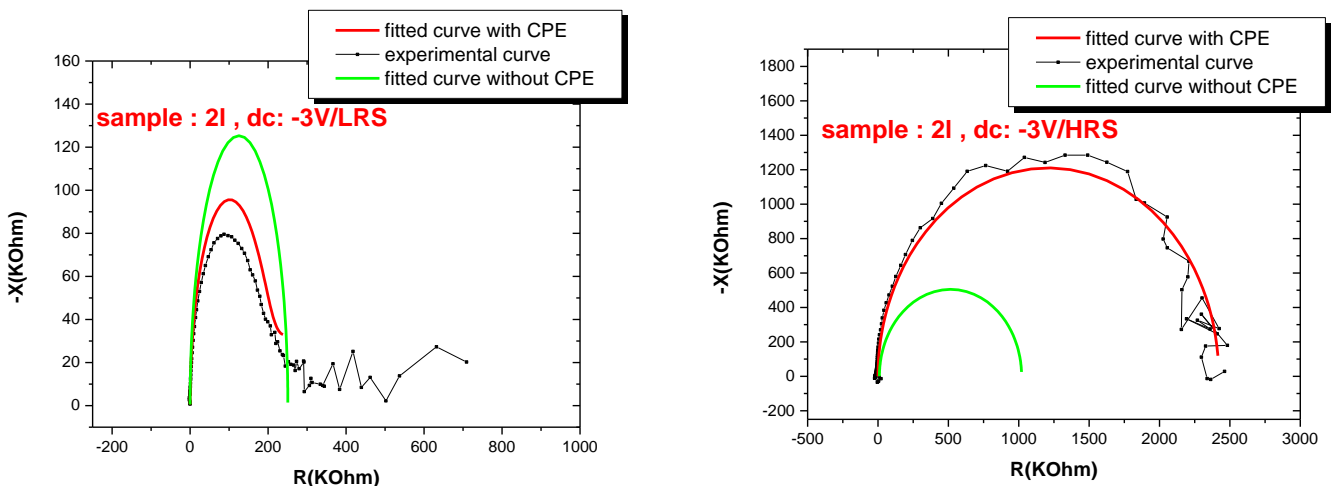
Ο λόγος που χρησιμοποιήθηκε το συγκεκριμένο κύκλωμα στηρίχτηκε στην εικασία του προηγούμενου χωρίου, ότι συμβαίνουν και φαινόμενα διάχυσης ιόντων κατά τη λειτουργία της διάταξης. Κατά τη δοκιμή ισοδύναμων κυκλωμάτων εξετάστηκε και η προαναφερθείσα εμπέδηση Warburg, η οποία όμως αντικαταστάθηκε με ένα στοιχείο CPE που προσδίδει μία σταθερή φάση στο κύκλωμα και χρησιμοποιείται εν γένει ως στοιχείο που αναπαριστά περιπτώσεις διάχυσης και σημειώνουν κλίση διάφορη των  $45^\circ$ , (κλίση εμπέδησης Warburg) κατά την αναφορά [35]. Κατά την ίδια αναφορά υποστηρίζεται ακόμα πως η γωνία είναι πολύ μικρότερη από  $45^\circ$  για την εμπέδηση Warburg όταν πρόκειται για επίπεδο ηλεκτρόδιο, όπως συμβαίνει στην παρούσα εργασία. Εντέλει τα αποτελέσματα προσομοίωσης έδωσαν πολύ καλύτερη εικόνα σε σχέση με την προηγούμενη περίπτωση και αναπαρίστανται από την κόκκινη καμπύλη στα ίδια διαγράμματα. Το γεγονός ότι η προσομοίωση αυτή έχει πολύ καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με το κλασικό μοντέλο που δεν περιλαμβάνει τη διάχυση είναι ένας επιπλέον λόγος για να ενισχυθεί η ίδια η εικασία της διάχυσης ιόντων τιτανίου. Οι Πίνακες 5 και 6 περιλαμβάνουν τις τιμές των ηλεκτρικών στοιχείων και για τις δύο περιπτώσεις προσομοίωσης, όπως προέκυψαν από το ίδιο το πρόγραμμα.



Εικόνα 58 Προσομοίωση χαρακτηριστικών δείγματος 1 με δύο ισοδύναμα κυκλώματα (με και χωρίς CPE)

1	4V/LRS – with CPE	4V/LRS – without CPE	4V/HRS – with CPE	4V/HRS – without CPE
R1	1.3815E-14	6.886E-13	3.9179E-10	8.9013E-13
R2	61114	1.3176E05	2.3324E-12	5.6504E05
C1	1.5243E-10	1.5856E-10	1.4531E-10	1.5835E-10
P1	4.6317E-06		1.1473E-06	
N1	0.13887		0.074442	

Πίνακας 5 Τιμές των ηλεκτρικών στοιχείων, όπως έχουν προκύψει από την προσομοίωση των ισοδύναμων κυκλωμάτων για το δείγμα 1



Εικόνα 59 Προσομοίωση χαρακτηριστικών δείγματος 2I με δύο ισοδύναμα κυκλώματα (με και χωρίς CPE)

$ZI$	-3V/LRS – with CPE	-3V/LRS – without CPE	-3V/HRS – with CPE	-3V/HRS – without CPE
$R1$	5.6266E-13	0.044489	2.4878E-12	10027
$R2$	1.1965E05	2.5068E05	9.6098E05	1.0099E06
$C1$	1.6632E-10	1.7865E-10	1.6212E-10	1.9833E-10
$P1$	3.2669E-06		6.8513E-07	
$N1$	0.14128		1.063E-12	

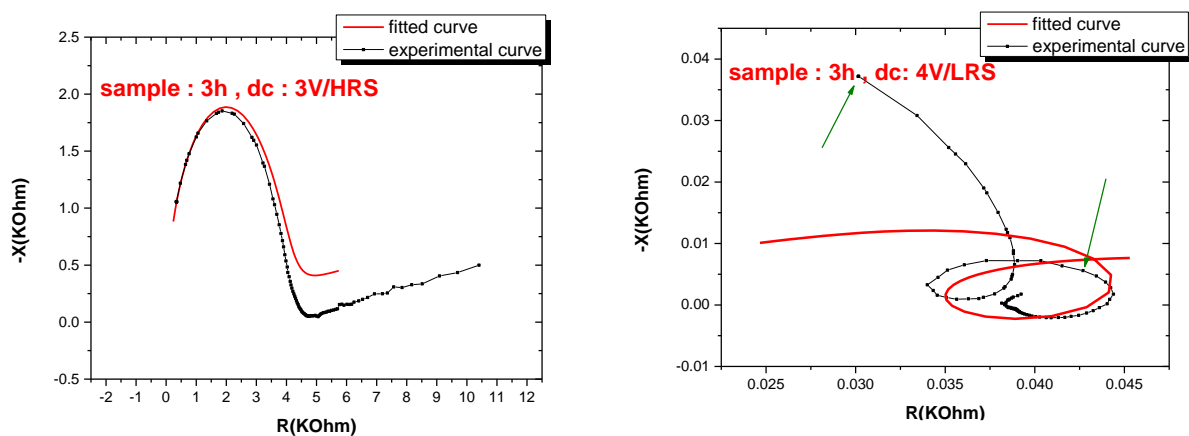
Πίνακας 6 Τιμές των ηλεκτρικών στοιχείων, όπως έχουν προκύψει από την προσομοίωση των ισοδύναμων κυκλωμάτων για το δείγμα 2I



Εικόνα 60 Ισοδύναμο κύκλωμα για μεταλλικούς αγώγιμους δρόμους (αριστερά) και για το δείγμα 3h (δεξιά)

Στην Εικόνα 60 φαίνεται στα δεξιά το ισοδύναμο κύκλωμα που περιγράφει τους αγώγιμους δρόμους μεταλλικής συμπεριφοράς, οι οποίοι δίνουν ένα ευθύγραμμο τμήμα για χαρακτηριστική στα διαγράμματα Cole-Cole. Στις περιπτώσεις αυτές η αντίσταση  $R1$  αντιπροσωπεύει την αντίσταση των καλωδίων και την οποία αντίσταση των αγώγιμων δρόμων και το πηνίο  $L1$  αντιπροσωπεύει την επαγωγή πάλι των καλωδίων.

Για το δείγμα 3h όλες οι τοξωτές χαρακτηριστικές παρουσίαζαν καλή ταύτιση με την κόκκινη καμπύλη, όπως φαίνεται παραδειγματικά στην Εικόνα 61, για την οποία χρησιμοποιήθηκε και πάλι το ισοδύναμο κύκλωμα με το στοιχείο CPE, εφόσον και για το δείγμα αυτό η διάχυση (πιστεύεται πως) συνεχίζει να ισχύει.



Εικόνα 61 Προσομοίωση χαρακτηριστικών δείγματος 3h

Για την περίπτωση των 4V - που ορισμένες χαρακτηριστικές έπαιρναν τη δεξιά μορφή της Εικόνας 61 - του ίδιου δείγματος, χρησιμοποιήθηκε το δεξί ισοδύναμο κύκλωμα της Εικόνας 60, αλλά λήφθηκαν στα υπόψη οι συχνότητες που οριοθετούνται από τα δύο βέλη πάνω την χαρακτηριστική Cole-Cole. Ο λόγος που έγινε αυτή η οριοθέτηση ήταν για τον περιορισμό όσο γίνεται των χαμηλότερων συχνοτήτων μιας και έκαναν την χαρακτηριστική πολύπλοκη και άρα και τα αντίστοιχα ισοδύναμα κυκλώματα. Παρ' όλη αυτά έχει συμπεριληφθεί ένα αρκούντως ευρύ φάσμα χαμηλών συχνοτήτων.

3h	3V/LRS – with CPE	4V/HRS – With CPE
R1	4.7355E-13	66.99
R2	9.2966E-13	
C1	1.3042E-10	
P1	0.00012977	0.00035568
N1	0.049745	1
P2		0.00022367
N2		0.31582
P3		0.00049998
N3		0.35906
L1		1E-05

Πίνακας 7 Τιμές των ηλεκτρικών στοιχείων, όπως έχουν προκύψει από την προσομοίωση των ισοδύναμων κυκλωμάτων για το δείγμα 3h

Για αυτής τη μορφή τη χαρακτηριστική χρησιμοποιήθηκε λοιπόν το δεξί ισοδύναμο κύκλωμα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 60. Η ιδέα ήταν να χρησιμοποιηθεί το κύκλωμα που αντιπροσωπεύει κλασσικά έναν μεταλλικό αγώγιμο δρόμο (R-L) στο οποίο τοποθετήθηκε παράλληλα σε κάθε ένα ηλεκτρικό στοιχείο ένα στοιχείο CPE. Το αποτέλεσμα ήταν μια καμπύλη σαν την κόκκινη του αντίστοιχου διαγράμματος, αλλά μετατοπισμένη στα αριστερά. Εν συνεχεία ένα επιπλέον στοιχείο CPE τοποθετήθηκε εν σειρά και προέκυψε η καμπύλη του σχήματος. Δοκιμάστηκε μια πληθώρα εναλλακτικών ισοδύναμων κυκλωμάτων, μεταξύ των οποίων και πολύ μεγαλύτερης πολυπλοκότητας. Ωστόσο, κανένα πολυπλοκότερο κύκλωμα δεν έδινε αισθητά καλύτερη ταύτιση. Εκτός αυτού, η κύρια δυσκολία στην πρόταση ενός ισοδύναμου κυκλώματος δεν αντικατοπτρίζεται στην παρουσίαση απλά ενός κυκλώματος, όσο στην αντιστοιχία του κάθε στοιχείου αυτού του κυκλώματος σε ένα θραύσμα του πραγματικού φυσικού συστήματος που αντιπροσωπεύει. Με αυτή τη λογική το ισοδύναμο κύκλωμα που προτείνεται μπορεί να επιβεβαιώσει στα πλαίσια της απλότητάς του πως λαμβάνουν χώρα φαινόμενα διάχυσης, ενώ ο αγώγιμος δρόμος χαρακτηρίζεται από μεταλλική συμπεριφορά.

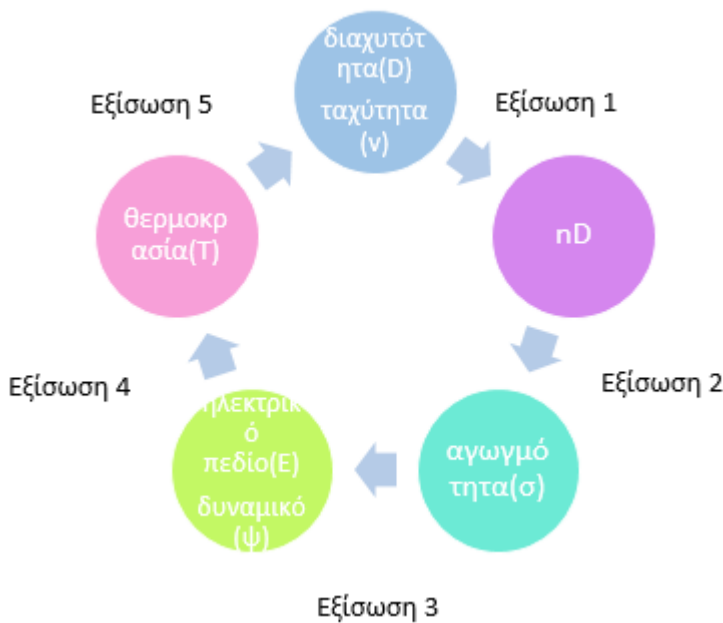
Τέλος, σημειώνεται πως ο Πίνακας 7 παρουσιάζει κατά αντιστοιχία τις τιμές των ηλεκτρικών στοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της τελευταίας προσομοίωσης, ενώ δεν παρουσιάζονται τα ισοδύναμα κυκλώματα του δείγματος 5h. Ο λόγος είναι πως η έντονη πολυπλοκότητα της χαρακτηριστικής δυσκόλεψε την εύρεση ενός ισοδύναμου, αλλά και η εύρεση ενός ισοδύναμου, όπως προαναφέρθηκε, θα καθιστούσε δύσκολη τη φυσική του ερμηνεία. Εκτός αυτού, στα πλαίσια της τρέχουσας βιβλιογραφίας δεν παρουσιάζονται παρομοίως τα ισοδύναμα κυκλώματα πολυπλοκότερων χαρακτηριστικών, όπως για παράδειγμα στην αναφορά [29]. Σε κάθε περίπτωση, η ανάλυση που πραγματοποιήθηκε μέχρι αυτό το σημείο μπορεί να ληφθεί στα υπόψη ως μία επιπλέον απόδειξη ότι η ταυτόχρονη διάχυση των ιόντων τιτανίου αποτελεί λογική πρόταση για την ερμηνεία των ηλεκτρικών φαινομένων που παρουσιάστηκαν στα προηγούμενα χωρία.

### 3.3 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ COMSOL

Το λογισμικό COMSOL, που χρησιμοποιήθηκε σε αυτό το σημείο της εργασίας, προσφέρει εν γένει με διαδραστικό τρόπο την δυνατότητα επίλυσης σύνθετων και αλληλεπιδραστικών φυσικών φαινομένων με την μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων, αποτελώντας την ιδανική πλατφόρμα μοντελοποίησης και σχεδιασμού σε πληθώρα εφαρμογών (όπως αισθητήρες, μικρό ηλεκτρομηχανολογικές συσκευές (MEMS), προβλήματα ανάλυσης κατασκευών, σχεδιασμό RF συστημάτων, μοντελοποίηση και ανάλυση εναλλακτών θερμότητας) και γενικότερα οποιουδήποτε προβλήματος σχεδιασμού και μοντελοποίησης συζευγμένων φυσικών φαινομένων.

Στην περίπτωση του συγκεκριμένου προβλήματος, τα συζευγμένα φυσικά φαινόμενα που λήφθηκαν στα υπόψη αντιπροσωπεύονται σχηματικά στο διάγραμμα της Εικόνας 62, με βάση την αναφορά [36] που έχει προσομοιάσει το πρόβλημα της μεταγωγής στο παρελθόν, αντιπροσωπεύοντας την ιδέα πως οι αγώγιμοι δρόμοι αποτελούνται από κενές θέσεις οξυγόνου τις οποίες καταλαμβάνουν τα ηλεκτρόνια που εγχέονται από

το πάνω προς κάτω ηλεκτρόδιο, θεωρώντας το μεν πάνω ηλεκτρόδιο αποθήκη ηλεκτρονίων και το δε κάτω ηλεκτρόδιο καταβόθρα ηλεκτρονίων. Στο μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια αυτής της εργασίας, όπως και στην αναφορά [36] θεωρήθηκε πως ο κινούμενος πληθυσμός είναι οι κενές θέσεις οξυγόνου, με τη λογική ότι η φυσική του συστήματος δεν αλλάζει ακόμα και αν στην πραγματικότητα ο κινούμενος πληθυσμός είναι τα ηλεκτρόνια [37].



$nD$  : πυκνότητα κενών θέσεων οξυγόνου,  $\beta$  : μέγεθος πλέγματος,  $f$  : συχνότητα προσπάθειας απόδρασης ( $10^{13}\text{Hz}$ ),  $\alpha$  : απόσταση hopping,  $E_a$  : φραγμός διάχυσης,  $E_b$  : φραγμός ενέργειας  $E_{ac}$  : ενέργεια ενεργοποίησης για αγωγιμότητα,  $kT$  : θεομική ανωνιωότητα

Εικόνα 62 Τιμές των ηλεκτρικών στοιχείων, όπως έχουν προκύψει από την προσομοίωση των ισοδύναμων κυκλωμάτων για το δείγμα 3h

**Εξίσωση 1 (μεταφορά κενών θέσεων):**

$$\frac{\partial nD}{\partial t} = \nabla \cdot (D\nabla nD - vnD) + G$$

**Εξίσωση 2 (ηλεκτρική αγωγιμότητα):**

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(-\frac{E_{AC}}{kT}\right)}$$

**Εξίσωση 3 (συνέχεια ρεύματος):**

$$\nabla \cdot \sigma \nabla \psi = 0$$

**Εξίσωση 4 (θερμότητα, Joule-heating):**

$$-\nabla \cdot k \nabla T = J \cdot E = \sigma |\nabla \psi|^2$$

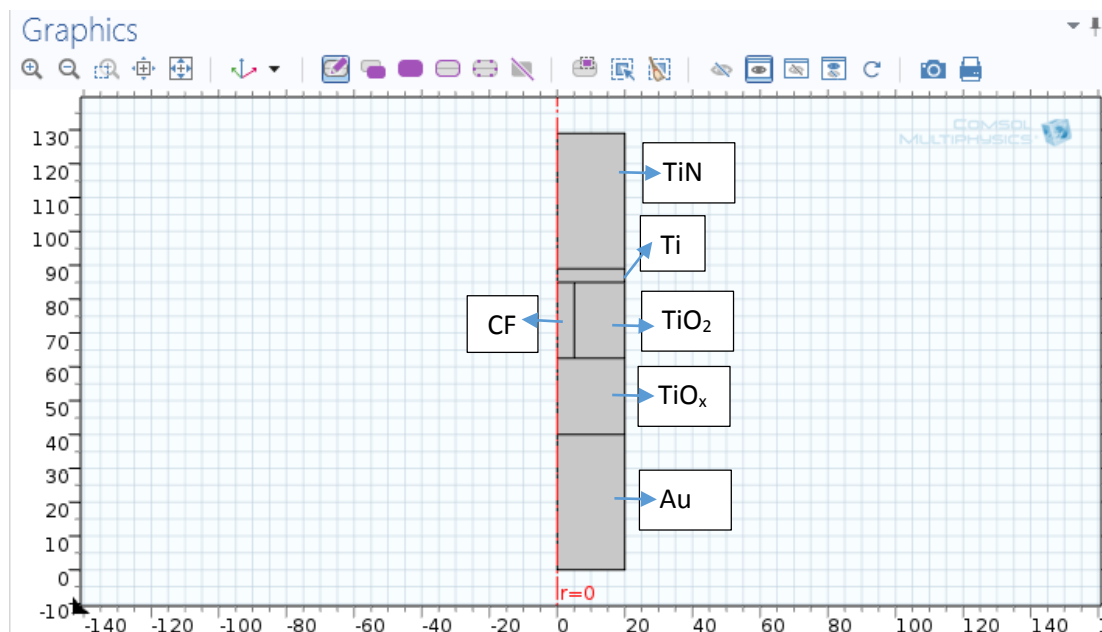
**Εξίσωση 5 (παράμετροι):**

$$D = \frac{1}{2} a^2 f e^{-\left(\frac{E_a}{kT}\right)}, \text{ (διαχυτότητα } nD)$$

$$v = \alpha f e^{-\left(\frac{E_a}{kT}\right)} \sinh(qaE/kT), \text{ (ταχύτητα ολίσθησης } nD)$$

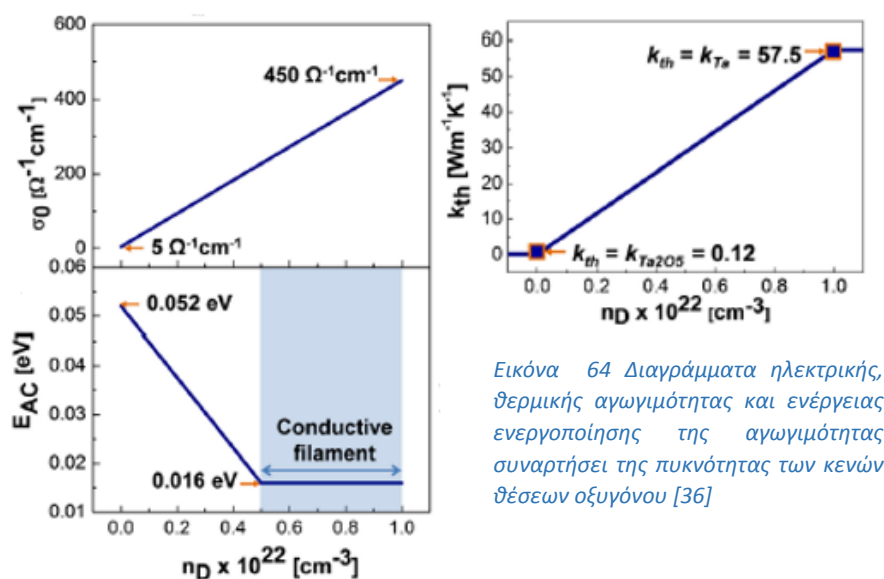
$$G = A e^{-\left(\frac{E_b - q\beta E}{kT}\right)}, \text{ (γένεση } nD)$$

Αρχικά, στο COMSOL φτιάχτηκε μια δομή πέντε επιπέδων στην κατηγορία «γεωμετρία», όπως φαίνεται στην Εικόνα 63, σε ένα επίπεδο για το οποίο ισχύει κυλινδρική συμμετρία. Κάθε χωρίο αντιπροσωπεύει στην πραγματικότητα ένα διαφορετικό υλικό, ενώ για το πρόγραμμα αντιπροσωπεύει μια ξεχωριστή περιοχή για την οποία μπορούν να αντιστοιχηθούν από διαφορετικοί παράμετροι έως και διαφορετικές εξισώσεις. Ωστόσο, για το σύστημα έχει γίνει η επιλογή «union», που εγγυάται πως η μια περιοχή μπορεί να αλληλοεπιδρά με τις γειτονικές της.



Εικόνα 63 Γεωμετρική δομή κυλινδρικής συμμετρίας που αντιστοιχεί στη δομή  $TiN/Ti/TiO_2/Au/SiO_2/p\text{-type-Si}$

Από το Model Builder του COMSOL, που αποτελεί το διαθέσιμο αρχείο των έτοιμων μοντέλων του προγράμματος, έγινε η επιλογή του διαθέσιμου μαθηματικού εργαλείου και όχι κάποιων συγκεκριμένων φυσικών μοντέλων, βάσει του οποίου γραφτήκανε οι διαφορικές εξισώσεις 1,3,4 με τέτοιο τρόπο ώστε να εφαρμόζονται ταυτόχρονα σε όλη τη γεωμετρική δομή με τις ειδικές όμως παραμέτρους (ταχύτητα ολίσθησης, θερμική αγωγιμότητα, διαχυτότητα, γένεση) να διαφέρουν από περιοχή σε περιοχή. Έτσι για παράδειγμα η ταχύτητα ολίσθησης των κενών θέσεων οξυγόνου εισάγεται ως μηδενική στις περιοχές που δεν υπάρχουν κενές θέσεις οξυγόνου ή δεν αναμένεται η κίνησή τους ( $TiO_x$ ,  $TiN$ ,  $Au$ ) και ως εξισώσεις στις περιοχές που υπάρχουν κενές θέσεις οξυγόνου ή αναμένεται η διάχυσή τους ( $TiO_2$ ,  $Ti$ ,  $CF$ ). Το ίδιο σκεπτικό ακολουθήθηκε και για το μέγεθος της διαχυτότητας – όπου ορίστηκε μηδενικό στις περιοχές  $TiN$ ,  $Au$  -, ενώ οι τιμές της θερμικής και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ορίστηκαν όπως ισχύουν στην βιβλιογραφία μόνο για το  $Ti$ , το  $Au$  και το  $TiN$ . Για τα υπόλοιπα χωρία, όπως στις αναφορές [36] και [37], ορίστηκαν εξισώσεις για τα μεγέθη αυτά, με βάσει τις οποίες οι τιμές τους ορίζονται από τη συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου. Οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν προέκυψαν από τα διαγράμματα της Εικόνας 64 που ακολουθούν.

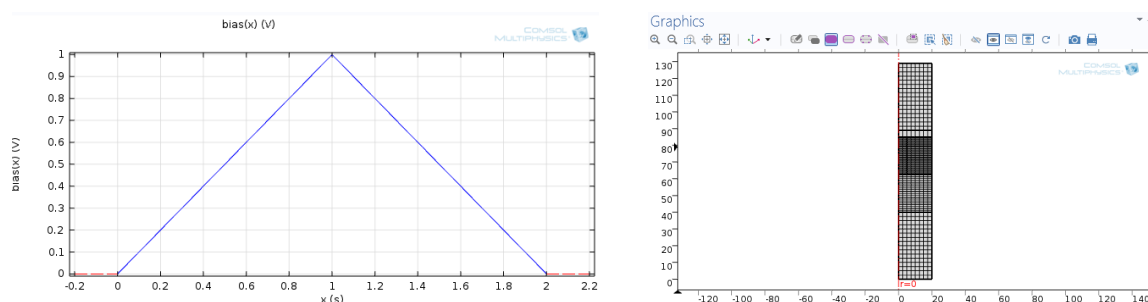


Εικόνα 64 Διαγράμματα ηλεκτρικής, θερμικής αγωγιμότητας και ενέργειας ενεργοποίησης της αγωγιμότητας συναρτήσει της πυκνότητας των κενών θέσεων οξυγόνου [36]

Για τον υπολογισμό της προσομοίωσης, που βασίζεται σε διαφορικές εξισώσεις τέθηκαν στη συνέχεια οι κατάλληλες αρχικές και συνοριακές συνθήκες. Συγκεκριμένα, η αρχική τιμή της πυκνότητας των κενών θέσεων οξυγόνου είναι μηδενική σε όλους τους χώρους, εκτός από το  $CF$  και το  $TiO_x$  (αποθήκη κενών θέσεων οξυγόνου), για το οποίο η συγκέντρωση τέθηκε ως  $1E28 \text{ cm}^{-3}$ . Η αρχική θερμοκρασία ορίστηκε ως  $300K$ , τα δύο

ηλεκτρόδια θεωρήθηκαν θερμικές καταβόθρες με τη θερμοκρασία αυτή να παραμένει σταθερή στο χρόνο, οι ροές όλων των μεγεθών ( $nD$ ,  $T$ ,  $\psi$ ) τέθηκαν μηδενικές στο ελεύθερο δεξί σύνορο, το αρχικό δυναμικό ορίστηκε μηδενικό σε κάθε περιοχή, όπως και το κάτω άκρο, ενώ το άνω άκρο ορίστηκε ως  $x \cdot V_b$ . Το  $x$  εν γένει ανταποκρίνεται στη μέγιστη συνεχή τάση που θα επέβαλε το μετρητικό σύστημα και το  $V_b$  σε μια συνάρτηση που μεταβάλλεται με το χρόνο ως τριγωνικός παλμός, ούτως ώστε στο πάνω ηλεκτρόδιο να εφαρμόζεται από 0 s έως 1 s τάση από 0 V έως 1 V και από 1 s έως 2 s τάση από 1 V έως 0 V. Ο τριγωνικός αυτός παλμός αναπαρίσταται στην Εικόνα 65.

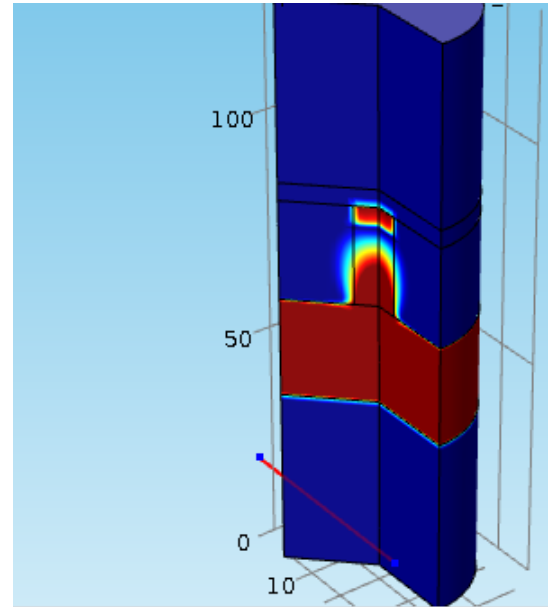
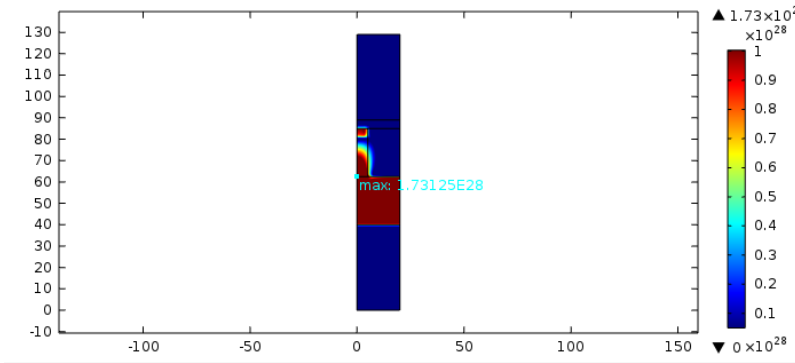
Το πλέγμα το οποίο επιλέχθηκε για αυτή τη γεωμετρία ήταν πολύ πυκνό (extra fine) με στόχο την μεγαλύτερη ακρίβεια ως προς τα αποτελέσματα της προσομοίωσης στις περιοχές που ενδιαφέρουν και λιγότερο πυκνό στις υπόλοιπες περιοχές και αναπαρίσταται και αυτό στην Εικόνα 65. Η επίλυση των εξισώσεων έγινε με χρονοεξαρτώμενο τρόπο, λόγω της φύσης των εξισώσεων που το απαιτούν, και το οποίο σημαίνει πως το πρόγραμμα στο εύρος των 2s – που συμπίπτει με το εύρος εφαρμογής του παλμού - επαλήθευε τιμές ανά 0.05s για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων. Οι εξισώσεις μεταξύ τους είναι πεπλεγμένες με την έννοια ότι η κάθε επαλήθευση της πρώτης εξίσωσης είναι απαραίτητη για τις επαληθεύσεις των επόμενων εξισώσεων, οι οποίες όμως ανατροφοδοτούν και πάλι την πρώτη εξίσωση κοκ. Με αυτή την έννοια ο υπολογισμός και των τριών εξισώσεων έγινε ταυτόχρονα στην ίδια πλατφόρμα (Solver), αλλά κατά τρόπο που μεταξύ τους να θεωρούνται διαχωρισμένες (segregated), ώστε να ολοκληρώνεται η επαλήθευση της μίας παραμέτρου πριν πραγματοποιηθεί η επαλήθευση για την επόμενη.



Εικόνα 65 Συνάρτηση της τάσης που εφαρμόζεται στο πάνω ηλεκτρόδιο της δομής, όπως αυτή σχεδιάστηκε στο COMSOL (αριστερά) και το αντίστοιχο πλέγμα της γεωμετρίας (δεξιά)

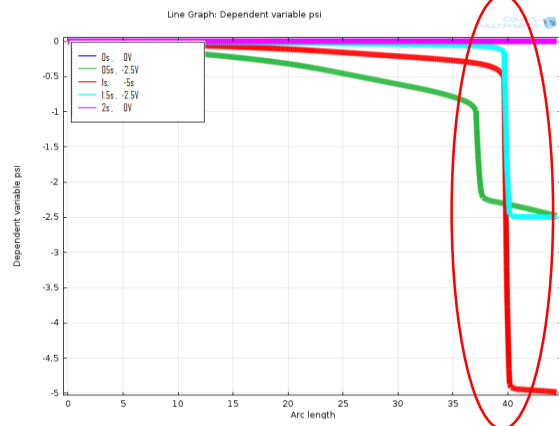
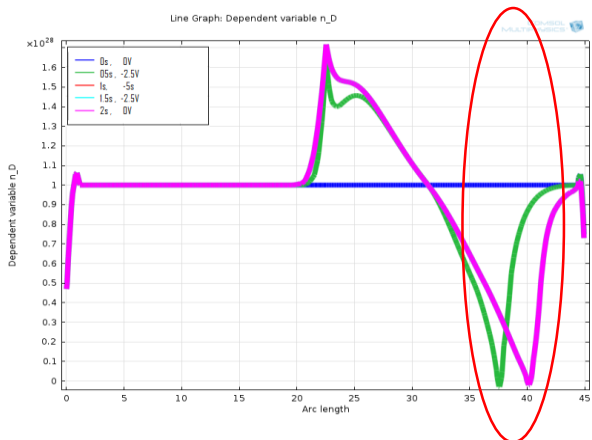
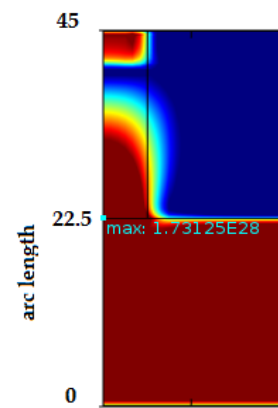
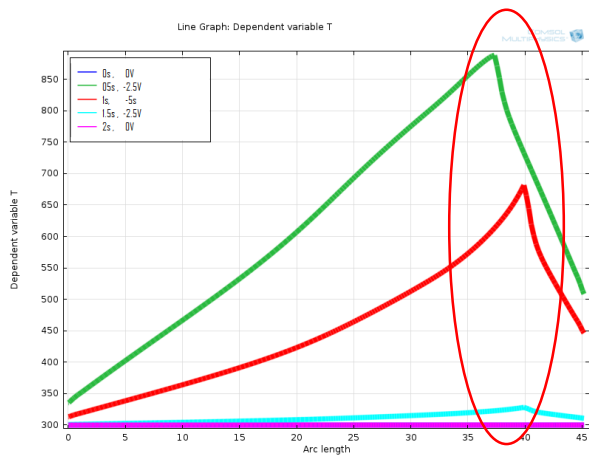
Ακολουθώντας τα βήματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω, στην Εικόνα 66 παρουσιάζονται τα διαγράμματα που αντιστοιχούν στην πυκνότητα των κενών θέσεων οξειδίου σε δύο και σε τρεις διαστάσεις για χρόνο  $t=1s$  και για μέγιστη τάση εφαρμογής -5 V στο πάνω ηλεκτρόδιο, ενώ στην Εικόνα 67 παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις για τα μεγέθη:  $nD$ ,  $T$ ,  $\psi$ , όπως προέκυψαν για κάθε στιγμή της προσομοίωσης, συναρτήσει της σχετικής τους θέσης μέσα στο ενεργό στρώμα. Σημειώνεται πως για  $t=0s$ , ο αγωγίμος δρόμος (CF), με βάση και όσα αναφέρθηκαν όταν παρουσιάστηκαν οι αρχικές συνθήκες, είναι γεμάτος από κενές θέσεις οξειδίου αρχικά. Η εφαρμογή της αρνητικής τάσης έχει σαν αποτέλεσμα την έγχυση ηλεκτρονίων στο οξείδιο ή αντίστοιχα την απομάκρυνση των κενών θέσεων οξειδίου προς το πάνω ηλεκτρόδιο. Μάλιστα, η δεύτερη σκοπιά του ζητήματος είναι και ο τρόπος επίλυσης του ίδιου του προγράμματος. Για τα -5 V λοιπόν, προκύπτει ένα χάσμα στον αγωγίμο δρόμο, όπως φαίνεται στην Εικόνα 66, γεγονός που οδηγεί στην αύξηση της αντίστασης και στη μείωση του ρεύματος. Η ανάστροφη διαδικασία ακολουθήθηκε στη συνέχεια, δηλαδή η εφαρμογή μιας θετικής τάσης στο πάνω ηλεκτρόδιο - 5 V -, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του χάσματος και συνεπώς τη μείωση της αντίστασης και την αύξηση του ρεύματος.





Εικόνα 66 Χρωματική αναπαράσταση πυκνότητας κενών θέσεων οξυγόνου συναρτήσει της θέσης σε δύο διαστάσεις (αριστερά) και σε τρεις διαστάσεις (δεξιά) για  $t = 1\text{ s}$ ,  $V_{max} = -5\text{ V}$

Για τα διαγράμματα της Εικόνας 67 που ακολουθούν, έχουν επιλεγθεί κάποιοι από τους χρόνους προσομοίωσης που αντιστοιχούν σε κάποιες τάσεις εφαρμογής του πάνω ηλεκτροδίου. Ο λόγος είναι για την πιο ευδιάκριτη παρουσίαση των αποτελεσμάτων. Οι τάσεις που επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν και που αφορούν και στα τρία μεγέθη ( $n_D$ ,  $T$ ,  $\psi$ ) είναι 0 V, -2.5 V, -5 V, 2.5 V (δεύτερος κύκλος), 0 V (δεύτερος κύκλος). Παράλληλα παρουσιάζεται και ένα σχεδιάγραμμα, ώστε να είναι κατανοητό για το σε ποιο σημείο του ενεργού στρώματος αντιστοιχεί η σχετική θέση arc length των διαγραμμάτων.

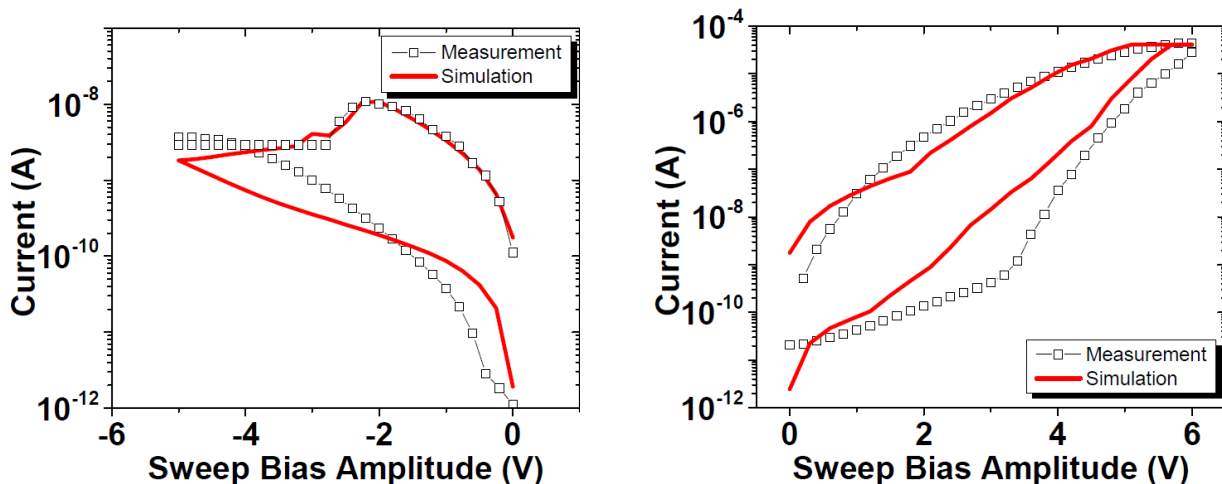


Εικόνα 67 Διαγράμματα  $T$ ,  $n_D$  και  $\psi$  συναρτήσει της σχετικής θέσης εντός του ενεργού στρώματος βάσει της κλίμακας που παρατίθεται (πάνω δεξιά)

Τα διαγράμματα αυτά έχουν καλή ταύτιση με τα αντίστοιχα διαγράμματα της αναφοράς [36], αν και έχουν πραγματοποιηθεί κάποιες διαφοροποιήσεις σε σχέση με το προτεινόμενο μοντέλο της αναφοράς, πέρα από τις παραμέτρους που αντιστοιχούν στα φυσικά χαρακτηριστικά των υλικών. Έτσι για παράδειγμα, η παράμετρος  $G$  που αντιστοιχεί στη γένεση των κενών θέσεων οξυγόνου, ενώ κατά την αναφορά [36] είναι διάφορη του μηδενός μόνο για τις αρνητικές τάσεις, εδώ είναι μηδενική και για τις αρνητικές τάσεις, όπως προτείνει η αναφορά [37].

Στην περιοχή που εμφανίζεται ο κόκκινος κύκλος εμφανίζεται το χάσμα και όπως είναι λογικό συνοδεύεται από την ελάχιστη συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου στην περιοχή αυτή. Ταυτόχρονα, οι φορείς αυτοί έχουν μετακινηθεί προς το πάνω ηλεκτρόδιο, λόγω της αρνητικής εφαρμοζόμενης τάσης, και έτσι στη διεπιφάνεια του οξειδίου με το μέταλλο σημειώνεται η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης. Ο αγώγιμος δρόμος πριν την εμφάνιση του χάσματος έχει μεταλλική συμπεριφορά και αποτελεί μια ισοδυναμική επιφάνεια. Το οξείδιο (arc length 0-22.5), εφόσον έχει χάσει κάποιες κενές θέσεις οξυγόνου – κυρίως στη διεπιφάνεια με τον αγώγιμο δρόμο- δεν είναι «μέταλλο» και παρουσιάζει μία πτώση του δυναμικού που αυξάνεται όσο προσεγγίζει το arc length τη διεπιφάνεια. Η εμφάνιση του χάσματος δημιουργεί μια έντονη πτώση τάσης εκατέρωθεν των εναπομειναντων πιο «μεταλλικών» στοιχείων και η οποία αντικατοπτρίζεται από μια ευθεία μεγαλύτερης κλίσης για το δυναμικό στην περιοχή που αντιστοιχεί στον κόκκινο κύκλο. Όσο η τάση αυξάνεται, αυξάνεται και η θερμοκρασία, κυρίως στην περιοχή του χάσματος αντίστοιχα, λόγω του φαινομένου Joule. Η αύξηση αυτής της θερμοκρασίας μάλιστα είναι η κινητήριος δύναμη ώστε τοπικά οι κενές θέσεις οξυγόνου να ενεργοποιηθούν θερμοκρασιακά και να μετακινηθούν προς το πάνω ηλεκτρόδιο με ταχύτητα ολίσθησης.

Η προηγούμενη διαδικασία, όπως περιεγράφηκε, αντιστοιχεί στο RESET, ενώ όπως αναφέρθηκε, ακολουθήθηκε και η αναστροφή διαδικασία, όπου εφαρμόστηκε θετική τάση στο πάνω ηλεκτρόδιο - 5 V - για τη μείωση του χάσματος και αντιστοιχεί στο SET. Από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης έγινε ο υπολογισμός της πυκνότητας ρεύματος ( $J = \sigma E$ ) και στη συνέχεια ο υπολογισμός του ρεύματος, γνωρίζοντας πως το τελευταίο δεν είναι τίποτα άλλο, παρά το ολοκλήρωμα της πυκνότητας του ρεύματος σε μία επιφάνεια. Η επιφάνεια ολοκλήρωσης επιλέχθηκε να είναι αυτή του διοξειδίου στη διεπιφάνεια με το μέταλλο. Στην Εικόνα 68 φαίνεται το διάγραμμα I-V, όπως αυτό προέκυψε από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης παράλληλα με τα πειραματικά αποτελέσματα για τις διαδικασίες SET και RESET.



Εικόνα 68 Διαγράμματα I-V προσομοίωσης (κόκκινη καμπύλη) και πειραματικών αποτελεσμάτων (σημεία) για τη διαδικασία SET (δεξιά) και RESET (αριστερά)

Τα αποτελέσματα φαίνονται πως έχουν πολύ καλή ταύτιση με τα πειραματικά αποτελέσματα ως προς την τάση και ως προς τη μορφή των χαρακτηριστικών με συνέπεια σε αυτό το σημείο να φαίνεται αντικρουόμενο το γεγονός να συμπίπτουν τα πειραματικά αποτελέσματα με μια προσομοίωση που στηρίζεται σε ένα μοντέλο μεταγωγής ηλεκτρονίων-κενών θέσεων οξυγόνου, ενώ στο προηγούμενο χωρίο να υποστηριζόταν πως το φαινόμενο μεταγωγής στηρίζεται σε μια πιο σύνθετη συνεργασία ηλεκτρονίων και ιόντων τιτανίου.

Το COMSOL ωστόσο, αντιμετωπίζει τους φορείς που θεωρούνται κενές θέσεις οξυγόνου, ως μαθηματικές οντότητες, ενώ το φορτίο τους μπορεί να καταχωρηθεί ελεύθερα από το χρήστη. Το ίδιο αφορά φυσικά και

στις άλλες παραμέτρους ( $\alpha$ : απόσταση hopping,  $E_a$ : φραγμός διάχυσης,  $E_b$ : φραγμός ενέργειας), οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν όπως προτείνεται από την αναφορά [36] για τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω. Για το φορτίο συγκεκριμένα που δε δόθηκε συγκεκριμένη τιμή από την αναφορά [36] – αν και θα πρέπει να είναι το διπλάσιο φορτίο του ηλεκτρονίου και θετικό -, φάνηκε πως καλύτερα αποτελέσματα προκύπτουν όταν η τιμή αυτή παρεκκλίνει από το  $2q$ . Το ίδιο φάνηκε ακόμα και για κάποιες από τις υπόλοιπες παραμέτρους, ενώ η ίδια η αναφορά [36] αναφέρει ξεκάθαρα για την παράμετρο  $\alpha$  – απόσταση μεταπήδησης ηλεκτρονίων – ότι χρησιμοποιήθηκε από ένα εύρος τιμών η τιμή που καθιστά τα αποτελέσματα της προσομοίωσης πιο κοντά στα πειραματικά. Με βάση τα παραπάνω, η ταύτιση των πειραματικών τιμών με τις τιμές προσομοίωσης δεν πιστοποιεί πως η μεταγωγή γίνεται με τη μέθοδο που προτείνει η αναφορά [36] και εν γένει ένα μεγάλο ποσοστό της βιβλιογραφίας, ότι δηλαδή είναι τα ηλεκτρόνια που μεταφέρονται από κενή θέση οξυγόνου σε μία άλλη γειτονική. Αντιθέτως, το γεγονός ότι η ταύτιση επήλθε για φορτίο κενής θέσης οξυγόνου διάφορης της αναμενόμενης, θα μπορούσε να σημαίνει πως δεν ισχύει επακριβώς το προτεινόμενο μοντέλο.

## 3.4 ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΕΤΑΙΡΩ ΜΕΛΕΤΗ

Τα γενικά συμπεράσματα αυτής της εργασίας έχουν ως εξής:

- ✓ Το μέγεθος της διαμέτρου των νανοσωματιδίων παίζει καθοριστικό ρόλο ως προς τη συμπεριφορά των δειγμάτων. Αλλαγές παρουσιάζει και η διαφοροποίηση ως προς τη συγκέντρωση των νανοσωματιδίων. Ωστόσο, τα δείγματα που μελετήθηκαν σε αυτή την εργασία παρουσίασαν εντονότερα διαφοροποιημένη ηλεκτρική συμπεριφορά όταν η διάμετρος είναι μεγαλύτερη, παρά όταν η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το δείγμα αναφοράς 1 (πάντα για τα συγκεκριμένα μεγέθη διαμέτρου και συγκέντρωσης).
- ✓ Κάποια δείγματα (5l, 3h) παρουσίασαν έντονες διαφορές σε σχέση με τα υπόλοιπα (1, 2l) οδηγώντας στο συμπέρασμα πως μάλλον διαφορετικά φαινόμενα συμβαίνουν σε κάθε δείγμα και στα οποία οφείλονται αυτές οι αλλαγές. Αυτά τα φαινόμενα συμπυκνώνονται ως εξής :
  - Στο δείγμα 5l φαίνεται πως λόγω των ισχυρών πεδίων σχηματίζονται αρνητικά νανοσωματίδια τιτανίου ως αποτέλεσμα οξειδωσης των ατόμων τιτανίου της διεπιφάνειας από τα εγχεόμενα ηλεκτρόνια. Στα νανοσωματίδια αυτά αποδόθηκε η μεταγωγή και για τις δύο καταστάσεις πόλωσης.
  - Για το δείγμα 3h που τα πεδία δεν είναι τόσο έντονα, αλλά έχει μεταλλική συμπεριφορά στις ισχυρές τάσεις, εικάζεται πως η έντονη νόθευση λόγω μεγαλύτερης πυκνότητας νανοσωματιδίων προκαλεί έντονη έγχυση θετικών ιόντων από το στρώμα της πόλωσης. Το παραπάνω μάλλον παίζει ρόλο στο φαινόμενο της μεταγωγής συνδυαστικά με τα ηλεκτρόνια που εγχέονται στο ενεργό στρώμα, ανάλογα με την κατάσταση πόλωσης.
  - Για τα δείγματα 1 και 2l υπάρχουν ενδείξεις για την ύπαρξη ιόντων. Η πηγή αυτών των ιόντων θα πρέπει να είναι κυρίως από το ενεργό στρώμα του οξειδίου και λιγότερο από τη διεπιφάνεια, ενώ και εδώ τα ιόντα αυτά συνδυαστικά με τα ηλεκτρόνια που εγχέονται στο ενεργό στρώμα οδηγούν σε μεταγωγή ανάλογα με την κατάσταση πόλωσης.
- ✓ Οι μετρήσεις εμπέδησης και κυρίως τα ισοδύναμα κυκλώματα που προταθήκαν βάσει των πειραματικών αποτελεσμάτων, υποστηρίζουν τις παραπάνω εικασίες αφού τα απλά κυκλώματα που δεν εμπεριείχαν στοιχεία διάχυσης δεν ταυτίζονταν με τα πειραματικά αποτελέσματα.

- ✓ Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης αν και είναι τα πιο επίφοβα, αφού όπως εξηγήθηκε στο αντίστοιχο χωρίο πολλές παράμετροι είναι στην ευχέρεια του χρήστη να αλλάζουν καταλλήλως στο παρασκήνιο της επίλυσης, μπορεί να ενισχύσει τα παραπάνω μόνο με το επιχείρημα ότι το φορτίο των θετικών κενών θέσεων οξυγόνου δεν ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα αν και τα αποτελέσματα ανταποκρίνονται στα πειραματικά. Αυτό το θα μπορούσε να σημαίνει πως δεν ισχύει το προτεινόμενο μοντέλο βάσει του οποίου η μεταγωγή γίνεται μόνο με τα ηλεκτρόνια που μεταφέρονται από κενή θέση οξυγόνου σε μία άλλη γειτονική.

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής γίνονται οι παρακάτω προτάσεις για περαιτέρω έρευνα:

- ✓ Η πραγματοποίηση μετρήσεων αντίστασης συναρτήσει της θερμοκρασίας ώστε να ταυτοποιηθεί η φύση των αγώγιμων δρόμων. Όπως έχει αναφερθεί στο χωρίο 1.4 οι αγώγιμοι δρόμοι διακρίνονται ως προς το είδος των σωματιδίων που τα απαρτίζουν. Αν ο δρόμος απαρτίζεται από κενές θέσεις οξυγόνου μέσω των οποίων μετακινούνται ηλεκτρόνια, η φάση του αγώγιμου δρόμου θεωρείται ημιαγώγιμη και έτσι η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει εκθετικά την μετρούμενη αντίσταση. Αντίστοιχα, αν ο αγώγιμος δρόμος αποτελείται από μεταλλικά άτομα, η φάση του θεωρείται μεταλλική και η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται γραμμική αύξηση της αντίστασης. Τέτοιες μετρήσεις, αν δώσουν μεταλλικής φάσης αγώγιμους δρόμους, θα πιστοποιήσουν πως οι αγώγιμοι δρόμοι σε ορισμένα δείγματα και σε ορισμένες καταστάσεις πόλωσης απαρτίζονται από ιόντα ή νανοσωματίδια τιτανίου.
- ✓ Η εφαρμογή μεθόδων τεχνικών μικροσκοπίας, όπως για παράδειγμα C-AFM για την επιβεβαίωση της ύπαρξης των αγώγιμων δρόμων και μεθόδων στοιχειομετρίας, όπως για παράδειγμα XPS για τον προσδιορισμό των δρόμων αυτών ως προς τους φορείς που τους απαρτίζουν.
- ✓ Η συνέχιση της μελέτης για ζητήματα που δεν αναλύθηκαν με επιμονή στα πλαίσια της εργασίας αυτής, όπως:
  - Τον λόγο για τον οποίο φαίνεται οι μετρήσεις εμπέδησης να μην επηρεάζονται από την εφαρμογή διαφορετικής εναλλασσόμενης τάσης.
  - Τη συσχέτιση της διαμέτρου των «λούπων» που προκύπταν στα διαγράμματα Cole-Cole για το δείγμα 5I, με κάποια συστηματική ερμηνεία.
  - Το γεγονός ότι το μέγεθος της πόλωσης φαίνεται να αλλάζει με τη φορά σάρωσης, αν και εικάζεται πως παίζει ρόλο και η διαφοροποίηση του πάνω με του κάτω ηλεκτροδίου.
  - Το γεγονός ότι το δείγμα αναφοράς (1) παρουσιάζει τρεις κοντινές αλλά διακριτές κορυφές στις υψηλότερες συχνότητες, με τη δεύτερη εκ των τριών κορυφών να είναι πολύ μεγαλύτερη, στα διαγράμματα C-f.
  - Το γεγονός ότι η πόλωση διαφέρει ανάλογα με τη φορά σάρωσης της τάσης στο δείγμα 5I, κατά τα διαγράμματα C-f.
- ✓ Ένα μοντέλο προσομοίωσης στο οποίο να γίνεται η προσπάθεια να εμπεριέχει και φαινόμενα διάχυσης ιόντων από το ενεργό στρώμα, αλλά και από το πάνω ηλεκτρόδιο.

## 3.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Maikap S, Wang TY, Tzeng PJ, Lin CH, Tien TC, Lee LS, Yang JR, Tsai MJ: High-HfO<sub>2</sub> Nanocrystal Memory capacitors Prepared by Phase Separation of Atomic-Layer-Deposited HfO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanomixtures (2009)
- [2] P. Bousoulas, I. Michelakaki, D. Tsoukalas, Influence of Ti top electrode thickness on the resistive switching properties of forming free and self-rectified TiO<sub>2-x</sub> thin films (2014)
- [3] Adran Mehonic, Sebastian Cuffe, Maciej Wojdac, Stephem Hudjiak, Olivier Jambois, Christophe Labbe, Blas Garrido, Richard Rizk, and Anthony Kenyon, Resistive switching in silicon suboxide films (2012)
- [4] Sheikh Ziaur Rahaman, Siddheswar Maikap, Ta-Chang Tien, Heng-Yuan Lee, Wei-Su Chen, Frederick T Chen, Ming-Jer Kao and Ming-Jinn Tsa, Excellent resistive memory characteristics and switching mechanism using a Ti nanolayer at the Cu/TaOx interface (2012)
- [5] Comparison of the dielectric properties for doped and undoped TiO<sub>2</sub> Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, volume 1 thin films (2004)
- [6] David J. Griffiths, Εισαγωγή στην Ηλεκτροδυναμική, Vol 1 , pg 184
- [7] Marius D. Stamate, On the dielectric properties of dc magnetron TiO<sub>2</sub> thin films (2003)
- [8] F. Nard, D. Ielmini, phd thesis: Electrical characterization and physical modeling of unipolar/bipolar resistive switching materials (2011)
- [9] Physics-based memristor models, R. Stanley Williams, Matthew D. Pickett and John Paul Strachan, Hewlett-Packard Laboratories, (2013)
- [10] Min-Gyu Sung, Sook Joo Kim, Moon Sig Joo, Jae Sung Roh, Cheolhwi Ryu, Seunghun Hong, Heonho Kim, Yong Soo Kim, Effect of the oxygen vacancy gradient in titanium dioxide on the switching direction of bipolar resistive memory (2013)
- [11] Doo Seok Jeong, Herbert Schroeder, and Rainer Wase Impedance spectroscopy of TiO<sub>2</sub> thin films showing resistive switching (2006)
- [12] Iulia Salaoru, Qingjiang Li, Ali Khiat and Themistoklis Prodromakis Coexistence of memory resistance and memory capacitance in TiO<sub>2</sub> solid-state devices (2014)
- [13] Zhongrui Wang, HongYu Yu, Xuan Anh Tran, Zheng Fang, Jinghao Wang, Haibin Su Transport properties of HfO<sub>2-x</sub> based resistive-switching memories (2012)
- [14] N. Das, S. Tsui, Y. Y. Xue, Y. Q. Wang, and C. W. Chu Electric-field-induced submicrosecond resistive switching (2008)
- [15] Paul Ben Ishai, Mark S Talary, Andreas Caduff, Evgeniya Levy, Yuri Feldman, Electrode polarization in dielectric measurements: a review (2013)
- [16] Vogt, Kohl, Carter, Bell, Bottomley, Characterization of thin titanium oxide adhesion layers on gold: resistivity, morphology, and composition (1993)
- [17] Shimeng Yu, a) Rakesh Jeyasingh, Yi Wu, and H.-S. Philip Wong AC conductance measurement and analysis of the conduction processes in HfO<sub>x</sub> based resistive switching memory (2011)
- [18] Nuo Xu, Lifeng Liu, Xiao Sun, Xiaoyan Liu, Dedong Han et al Characteristics and mechanism of conduction/set process in TiN/ZnO/Pt resistance switching random-access memories (2008)
- [19] Z. Osman, M.I. Mohd Ghazali, L. Othman, K.B. Md Isa AC ionic conductivity and DC polarization method of lithium ion transport in PMMA-LiBF<sub>4</sub> gel polymer electrolytes (2012)

- [20] C. Leon, M.L. Lucia, J. Santamaria *Phy Rev B: Condens Matter*, 55 (1997)
- [21] S.R. Elliott, *Solid State Ionics*, pp. 131–149 (1988)
- [22] C. Leon, M.L. Lucia, J. Santamaria, M.A. Parsi, J. Sanz, A. Varez *Phy Rev B: Condens Matter*, 54 (1996)
- [23] Regonini, V. Adamaki, C.R. Bowen, S.R. Pennock, J. Taylor, A.C.E. Dent AC electrical properties of TiO<sub>2</sub> and Magnéli phases, *TiO<sub>2</sub>n–1D* (2012)
- [24] Simon, DT, Griffo, MS, DiPietro, RA, Swanson, SA, Carter, S Admittance spectroscopy of polymer-nanoparticle nonvolatile memory devices (2006)
- [25] E.H. Nicollian and J. R. Brewa, *MOS(Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology* pp. 176-234
- [26] X. L. Jiang, Y. G. Zhao, Y. S. Chen, D. Li, Y. X. Luo, D. Y. Zhao, Z. Sun, J. R. Sun and H. W. Zhao, Characteristics of different types of filaments in resistive switching memories investigated by complex impedance spectroscopy (2013)
- [27] Doo Seok Jeong, *McS : Resistive switching in Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt* (2008)
- [28] F.E Kamel, P. Gonon, C. Vallee, V Jousseamou and Grampeix, *Appl. Phys. Lett.* 98 023504, (2011)
- [29] Y. Liu, P. Gao, X. Jiang, K. Bi, H. Xu, W. Peng Percolation network in resistive devices with the structure of silver/amorfoous silicon/p-type silicon (2014)
- [30] Yil-Hwan You, Byung-Soo So, Jin-Ha Hwang, Wontae Cho, Sun Sook Lee, Taek-Mo Chung, Chang Gyoung Kim, Impedance spectroscopy characterization of resistance switching NiO thin films prepared through atomic layer deposition (2013)
- [31] N. Das, S. Tsui, Y. Y. Xue, Y. Q. Wang, and C. W. Chu Electric-field submicrosecond resistive switching (2008)
- [32] Ramesh Kumar Singh, Ruttala Devivaraprasad, Tathagata Kar, Arup Chakraborty, Manoj Neergat, Electrochemical Impedance Spectroscopy of Oxygen Reduction Reaction (ORR) in a Rotating Disk Electrode Configuration: Effect of Ionomer Content and Carbon-Support (2015)
- [33] J. Fleig, J. Jamnik, J. Maier and J. Ludvig Inductive loops in impedance spectroscopy caused by electrical shielding (1996)
- [34] I. Equivalent Circuit Models Lecture 6: Impedance of Electrodes MIT Student
- [35] Radim Hrdy, Hana Kynclova, Jana Drbohlavova, Vojtech Svatos, Jana Chomoucka, Jan Prasek, Petra Businova, Jan Pekarek, Libuse Trnkova, Rene Kizek, Jaromir Hubalek, Electro chemical Impedance Spectroscopy Behaviour of Guanine on Nanostructured Planar Electrode (2013)
- [36] Sungho Kim, Sae-Jin Kim, Kyung Min Kim, Seung Ryul Lee, Man Chang, Eunju Cho, Young-Bae Kim, Chang Jung Kim, U. –In Chung & In-Kyeong Yoo Physical electro-thermal model of resistive switching in bi-layered resistance-change memory (2013)
- [37] Stefano Larentis, Federico Nardi, Simone Balatti, David C. Gilmer, and Daniele Ielmini Resistive Switching by Voltage-Driven Ion Migration in Bipolar RRAM—Part II: Modeling (2012)



~ ΤΕΛΟΣ ~

