



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

(Η ΕΡΓΑΣΙΑ ΕΚΠΟΝΗΘΗΚΕ ΣΤΗ ΣΕΜΦΕ)

Μελέτη του Φαινομένου Εναλλαγής της Αντίστασης (RRAM) μέσω Πειράματος και Προσομοίωσης

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

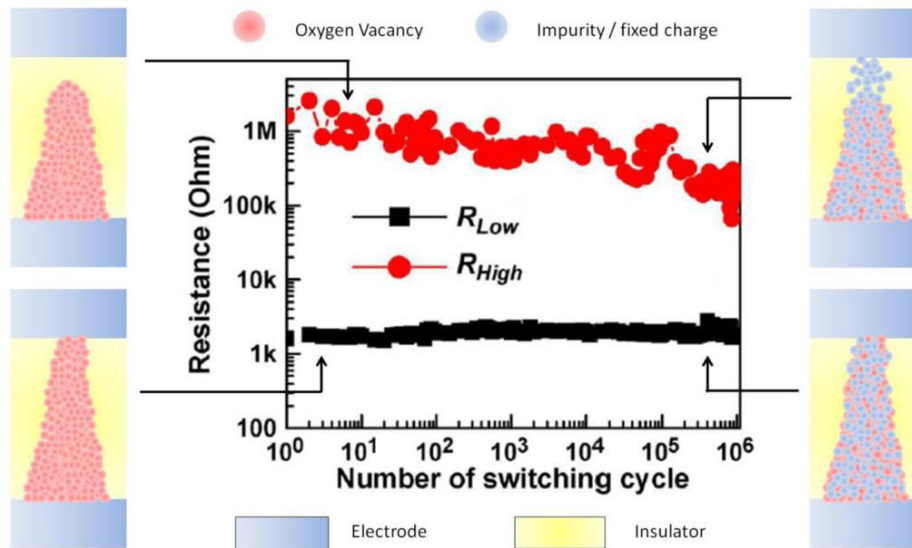
ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Δ. Τσουκαλάς, Καθηγητής ΣΕΜΦΕ, ΕΜΠ

Αθήνα, Ιούνιος, 2016

Πάτρικ Ασένοβ

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

ΕΜΠ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μελέτη του Φαινομένου Εναλλαγής της Αντίστασης (RRAM) μέσω Πειράματος και Προσομοίωσης

Επιβλέπων καθηγητής: Δ. Τσουκαλάς, ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ,

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ, ΕΜΠ

Μέλος 1: Δ. Τσαμάκης, Μέλος 2: Ι. Ξανθάκης

Αθήνα, 2016

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 2^α Ιουνίου 2016

Πάτρικ Ασένοβ, Διπλωματούχος ΗΜΜΥ ΕΜΠ

- © Copyleft: freedom 3. Απαγορεύεται η οποιαδήποτε απαγόρευση της αντιγραφής, αποθήκευσης και διανομής της παρούσας εργασίας. Επιτρέπεται η τροποποίησή της, καθώς και η διανομή της τροποποιημένης εργασίας, και ως εκ τούτου όλων των παράγωγων έργων που προκύπτουν απ' αυτή την εργασία.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα, και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Οι απόψεις ότι η παρούσα εργασία πρέπει να τυπωθεί υπό τη συγκεκριμένη δομή, ότι πρέπει να γραφτεί *εξαναγκαστικά* στην ελληνική γλώσσα (και όχι στην αγγλική, ώστε να είναι ανοιχτή προς το ευρύ επιστημονικό κοινό), και γενικότερα οι απόψεις περί κανόνων λειτουργίας της βιβλιοθήκης ΣΗΜΜΥ όπου θα φυλαχθεί η παρούσα εργασία εκφράζουν το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του συγγραφέα.

Περίληψη

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής διατριβής είναι η μελέτη διατάξεων RRAM μέσω πειράματος και μοντελοποίησης. Κάθε μία από τις προαναφερθείσες διατάξεις απαρτίζεται από μια δομή MIM (Metal-Insulator-Metal), με τα λεπτά υμένα να αποτελούνται από Au και ένα μονοεπίπεδο ενεργό διηλεκτρικό TiO_2 , ή ένα διεπίπεδο ενεργό διηλεκτρικό $\text{TiO}_x/\text{TiO}_{2-x}$, $0 < x < 2$. Μερικά από τα δείγματα περιέχουν εμφυτευμένα νανοσωματίδια Pt στο ενεργό διηλεκτρικό τους. Αυτές οι δομές μπορούν να μεταβάλλουν την αγωγιμότητα τους κατά πολλές τάξεις μεγέθους υπό κατάλληλες αλλαγές στην εφαρμοζόμενη τάση μεταξύ των πάνω και κάτω ηλεκτροδίων τους.

Στην παρούσα εργασία, ο σχηματισμός και η διάλυση αγωγικών νημάτων (CFs – Conductive Filaments), που εξαρτώνται από ηλεκτρικό πεδίο και θερμοκρασία και που περιέχουν κενές θέσεις οξυγόνου, θεωρούνται ο μηχανισμός οδήγησης πίσω από το φαινόμενο εναλλαγής αντίστασης. Μετρήσεις επιφανειακής ανάλυσης και ηλεκτρικού χαρακτηρισμού διεξήχθησαν επί των δειγμάτων χρησιμοποιώντας αγωγήμη μικροσκοπία ατομικής δύναμης (C-AFM – Conductive Atomic Force Microscopy), και τα αποτελέσματα συζητούνται στη διατριβή.

Επιπλέον, εφαρμόζεται ένα φυσικό μοντέλο που εξηγεί με ικανοποιητικό βαθμό συνέπειας με το πείραμα τις αποκρίσεις SET/RESET (τόσο υπό DC, όσο και υπό AC εξωτερικά σήματα) και παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για την μορφολογία των CFs. Το μοντέλο αυτό βασίζεται σε υπολογισμούς πεπερασμένων στοιχείων και ελέγχθηκε με χρήση του λογισμικού COMSOL Multiphysics. Εξισώσεις ολίσθησης-διάχυσης, συνέχειας ρεύματος και θέρμανσης Joule εξισώσεις συζεύχτηκαν, και 2D και 3D χάρτες συγκέντρωσης κενών θέσεων οξυγόνου, ηλεκτρικού δυναμικού και θερμοκρασίας λήφθηκαν.

Τέλος, προτείνουμε έναν νέο αλγόριθμο κινητικής Monte Carlo που περιγράφει τη στοχαστική φύση του σχηματισμού και της διάλυσης των CFs κατά τη διάρκεια των διαδικασιών SET και RESET αντίστοιχα, σε δείγματα με ή χωρίς εμφυτευμένα νανοσωματίδια Pt. Ο αλγόριθμος αυτός λαμβάνει υπ' όψιν την τυχαία κίνηση και ανακατανομή των ιόντων οξυγόνου και των ιοντικών οπών οξυγόνου λόγω των φαινομένων της γέννησης, της επανασύνδεσης και της μετανάστευσης, που οδηγούν σε διαφορετική τελική τιμή της αντίστασης κάτω από τις ίδιες αρχικές και συνοριακές συνθήκες. Κάθε κενή θέση οξυγόνου στο εσωτερικό του CF θεωρείται παγίδα ηλεκτρονίου και το άθροισμα όλων των ρυθμών μεταπήδησης ηλεκτρονίων από παγίδα σε ηλεκτρόδιο (που εξηγούνται με κβαντικό μοντέλο TAT – Trap Assisted Tunneling, ή φαινόμενο σήραγγας υποβοηθούμενο από παγίδες) χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των τιμών του ηλεκτρικού ρεύματος. Ο αλγόριθμος KMC (Kinetic Monte Carlo) εκτελέστηκε ως κώδικας σε MATLAB.

Λέξεις κλειδιά

Memristor, RRAM, resistive switching, C-AFM, modeling, αγωγή νήματα.

Abstract

The subject of the present thesis is the study of RRAM devices through experimentation and modeling. Each of the above-mentioned devices consists of a structure of MIM (Metal-Insulator-Metal), with the thin films comprised of Au and an active dielectric monolayer TiO_2 , or an active dielectric bilayer $\text{TiO}_x/\text{TiO}_{2-x}$, $0 < x < 2$. Some of the samples have Pt nanoparticles implanted into their active dielectric. These structures can alter their conductivity many orders of magnitude under proper changes of the applied voltage between their top and bottom electrodes.

In the present work the electrical field/temperature driven formation and rupture of conductive filaments (CFs) containing oxygen vacancies is considered the driving mechanism behind the resistive switching phenomenon. Surface analysis and electrical characterization measurements were conducted on the samples using conductive atomic force microscopy (C-AFM), and the results are discussed in the thesis.

Also a physics model that explains with a fair degree of consistency with the experiment the SET/RESET responses (at both DC and AC external signals) and provides valuable information about the morphology of the CFs is applied. This model is based on finite element computations and was tested using the COMSOL Multiphysics software. Drift-diffusion, current continuity and Joule heating equations were coupled, and 2D and 3D oxygen vacancy concentration, electric potential and temperature maps are obtained.

Finally, we propose a new kinetic Monte Carlo algorithm that describes the stochastic nature of the formation and rupture of CFs during the SET and RESET processes, respectively, in samples with or without implanted Pt nanoparticles. This algorithm takes into consideration the random movement and redistribution of oxygen ions and oxygen vacancies due to the generation, recombination and migration effects, which result in a different resistance final value under the same initial and boundary conditions. Each oxygen vacancy inside the CF is considered an electron trap and the sum of all electron hopping from trap to electrode rates (explained with a quantum TAT – Trap Assisted Tunneling model) was used for the calculation of the electric current values. The KMC algorithm was executed as a MATLAB code.

Keywords

Memristor, RRAM, resistive switching, C-AFM, modeling, conductive filaments (CFs).

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή υλοποιήθηκε υπό την επίβλεψη του καθ. Δημήτριου Τσουκαλά (ΣΕΜΦΕ), με μέλη τριμελούς επιτροπής τον καθ. Ιωάννη Ξανθάκη και τον καθ. Δημήτριο Τσαμάκη (ΣΗΜΜΥ). Στον επίλογό της θα επιθυμούσα να εκφράσω ένα μεγάλο συλλογικό ευχαριστώ σε όλους τους ανθρώπους που με βοήθησαν στην εκπόνησή της.

Και τώρα στην καθεμία και στον καθένα ξεχωριστά...

Ένα θερμό ευχαριστώ στον επιβλέποντα καθ. Τσουκαλά που ήταν πάντοτε πρόθυμος να εξετάσει όσα προβλήματα προέκυπταν, να λύσει την κάθε απορία, να υποδείξει, να συμβουλευθεί.

Ένα ειλικρινές ευχαριστώ στον καθ. Ιωάννη Ράπτη από τη ΣΕΜΦΕ για την εποικοδομητική ανάλυση που μου έκανε περί συναρτήσεων πυκνότητας φορτίου και μεθόδων επίλυσης της Poisson σε CFs.

Ένα έντιμο ευχαριστώ στον καθ. Δημήτριο Τσαμάκη, και σε όλες και όλους τους διοικητικούς και ερευνητές του ΕΚΕΦΕ και του ΕΜΠ για τη συμβολή τους στην εισαγωγή θέσεων από ινστιτούτα του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» στη λίστα των πρακτικών για φοιτήτριες και φοιτητές της ΣΗΜΜΥ ΕΜΠ.

Ένα άδολο ευχαριστώ στον ερευνητή από το INN του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» Δρ. Γεώργιο Κόκκορη, γιατί άδολη και ανιδιοτελής ήταν η σωτήρια παρέμβασή του και η προθυμία του να χαρίσει στην ομάδα μας μέρος απ' τον πολύτιμο χρόνο του και την πολυετή πείρα του στη μοντελοποίηση, προκειμένου να ρίξει φως σε όλα τα αναπάντητα ερωτήματα γύρω από την εφαρμογή αριθμητικών μεθόδων, σταθερών χρόνου και πλέγματος, και σύζευξης φυσικών εξισώσεων στο COMSOL.

Ένα συντροφικό ευχαριστώ στον μεταπτυχιακό φοιτητή του ΕΤΗ Ιάσονα Γιαννόπουλο για τη συνεισφορά του στην ανάσταση/αναζωπύρωση/αναγέννηση της έρευνας με C-AFM στο ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», για τη συγγραφή του συνοπτικού οδηγού χρήσης του οργάνου, που αποτελούσε το ευαγγέλιό μου κατά τις πρώτες ημέρες της παραμονής μου στο ινστιτούτο, και για όλο το ερευνητικό έργο που είχε διεκπεραιώσει και είχα την τιμή να διαδεχθώ.

Ένα φιλικό ευχαριστώ στους Δρ. Κωνσταντίνο Γιαννακόπουλο, Δρ. Ηλία Σακέλλη και στον μεταπτυχιακό φοιτητή Νίκο Μπούντα από το ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» που ανέλαβαν την εκπαίδευσή μου στο AFM, στην Δρ. Ελένη Μακαρώνα για τις σημαντικές παρατηρήσεις της

πάνω στη λειτουργία του οργάνου, και στον Δρ. Παναγιώτη Δημητράκη για όλους τους ελέγχους στο υλικό του AFM και την ενισχυτική του βαθμίδα που πραγματοποιήσαμε μαζί.

Από ένα αδερφικό ευχαριστώ (γιατί μετά από τις ατέλειωτες, αλλά καρποφόρες, ώρες και ημέρες που περάσαμε μαζί στο υπόγειο εργαστήριο της ΣΕΜΦΕ, αδέρφια μου τους θεωρώ πλέον):

-στον Διονύση Σακελλαρόπουλο για τις πολύχρωμες, κουλ και καλλιτεχνικές αναπαραστάσεις αγώγιμων νημάτων που μας έφτιαξε (για να τις χρησιμοποιούμε ελεύθερα στις διπλωματικές μας) και για όλο τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό που έκανε στα δείγματά μας, ώστε να έχουμε στα χέρια μας γραφήματα από πειραματικές μετρήσεις

-στην Ασημίνα-Ισμήνη Καραγεωργίου, μια αναντικατάστατη φίλη και ένα ανερχόμενο συγγραφικό ταλέντο στη λογοτεχνία, που παρομοίως ξόδεψε άπειρο δημιουργικό χρόνο στον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων, αλλά και αποτέλεσε έμπιστη και άξια συνεργάτιδα κατά τη σχεδίαση του φυσικού μοντέλου για resistive switching σε MIM bilayer δομές στο COMSOL

-στον Βαγγέλη Ασλανίδη για όλες τις φρέσκες ιδέες που εξέφρασε ενώ γράφαμε κώδικες μαζί (καθώς και για τη μουσική του που μου έβαζε να ακούω – αφιερώστε λίγη προσοχή στον δίσκο "Imago Dei" της μπάντας του Imperium Infernalis, μιλάμε για πρωτοκλασάτο black metal που με ενέπνεε ενώ προγραμματίζα αλγορίθμους).

Ένα κολοσσιαίο ευχαριστώ, γεμάτο πελώρια ευγνωμοσύνη, στον υποψήφιο διδάκτορα της ΣΕΜΦΕ Παναγιώτη Μπούσουλα που από την πρώτη μέχρι την τελευταία στιγμή που ανέλαβα το παρόν εγχείρημα στάθηκε καθοδηγητής και μέντοράς μου σε κάθε του βήμα. Η διδακτορική του διατριβή που αναμένεται να δημοσιευθεί σύντομα θα αποτελεί ένα πολύ πιο εκτενές σύγγραμμα πάνω στις RRAM διατάξεις (και μια άκρως προσεγμένη και επαγγελματική δουλειά). Χωρίς την υπομονή του, αυτή η εργασία δεν θα ήταν ποτέ αυτό που είναι τώρα.

Τέλος, ένα ταπεινό ευχαριστώ για να ανταποδώσω την ευτυχία με την οποία με γέμιζαν η οικογένειά μου, οι φίλες και οι φίλοι μου κατά τη διάρκεια της εκπλήρωσης του έργου αυτού, καθώς και για όλη την υποστήριξη, τις χαρούμενες και ιδιαίζουσες στιγμές που μου προσέφεραν, οι οποίες με βοηθούσαν να αποβάλλω το άγχος και την πίεση που συνοδεύουν κάθε κοπιαστική δουλειά, αλλά και ένα στοργικό ευχαριστώ στην Art για όλη την αγάπη και την ενθάρρυνση.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

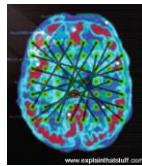
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	ΟΙ ΜΗ ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΜΝΗΜΕΣ	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕ AFM (ATOMIC FORCE MICROSCOPY) ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕ C-AFM (CONDUCTIVE AFM) ΤΩΝ ΜΗ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΝΗΜΗΣ.....	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΣΤΙΣ ΜΗ ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΜΝΗΜΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟΥ COMSOL MULTIPHYSICS	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΜΟΝΤΕ CARLO ΓΙΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΣΤΙΣ ΜΗ ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΜΝΗΜΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ MATLAB ..	78
	ΣΥΝΟΨΗ, ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΜΕΛΕΤΗ	104
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΛΗΨΗΣ ΤΩΝ AFM ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....	107
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΣΧΕΔΙΑΣΗΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΜΝΗΜΗΣ ΣΤΟ COMSOL MULTIPHYSICS	112
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ	ΚΩΔΙΚΕΣ ΣΕ MATLAB ΓΙΑ ΤΙΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΜΟΝΤΕ CARLO..	123

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΟΙ ΜΗ ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΜΝΗΜΕΣ

Η έννοια της μνήμης

Ο βασικός σκοπός της μνήμης ενός ανθρώπου ή μιας μηχανής είναι να διατηρεί ένα αρχείο πληροφοριών για κάποιο χρονικό διάστημα.^[1] Γενικά μιλώντας για μνήμη έχουμε πάντοτε κατά νου τη συγκράτηση δεδομένων και τη δυνατότητα ανάκλησής τους σε μία επιθυμητή στιγμή.^[2] Φυσικά, όταν πρόκειται για ανθρώπινη μνήμη, δεν μπορούμε να μην επισημάνουμε πόσο καλοί είναι οι εκπρόσωποι του είδους μας στο να ξεχνούν. Αυτό ίσως αρχικά να σας ακούγεται σαν σημαντικό ελάττωμα. Με μια πιο προσεκτική αναθεώρηση όμως, θα παραδεχτείτε ότι ο άνθρωπος μπορεί σε κάθε χρονική στιγμή να αφιερώνει την προσοχή του σε πεπερασμένο αριθμό πραγμάτων. Έτσι η ικανότητά που έχει εξελίξει να ξεχνά τα δευτερεύοντα και ανούσια στοιχεία της ζωής του αποτελεί μια ιδιοφυή τακτική που τον βοηθά να επικεντρωθεί στα πράγματα που έχουν άμεση σημασία και μέγιστη αξία στην καθημερινότητά του.^[1] (Στην εικ. 1 αναπαρίσταται με καλλιτεχνικό τρόπο ένα νευρωνικό δίκτυο, με το οποίο θα μπορούσε να συντεθεί η αρχιτεκτονική μιας βραχυπρόθεσμης μνήμης.)



Εικ. 1. Καλλιτεχνική αναπαράσταση ενός νευρωνικού δικτύου

Στον 21^ο αιώνα, ως απόρροια της ραγδαίας τεχνολογικής επανάστασης έχει γεννηθεί και η ανάγκη για τη συγκράτηση μεγάλων ποσοτήτων δεδομένων. Και στο τελευταίο ο ηλεκτρονικός υπολογιστής αναμφίβολα τα καταφέρνει πολύ καλύτερα από τον άνθρωπο. Ενώ ο άνθρωπος συχνά θα αδυνατήσει να ανακαλέσει ένα συμβάν, μια εικόνα ή μια μελωδία που κάποτε είχε αποπειραθεί να αποστηθίσει, ο Η/Υ θα είναι ικανός να αναπαράγει οτιδήποτε τον είχαμε βάλει κάποτε να σώσει στα αρχεία του (με την προϋπόθεση ότι δεν του είχαμε δώσει μετέπειτα εντολή να το διαγράψει), ακόμα και δεκαετίες μετά την αρχική αποθήκευση.

Η μνήμη του υπολογιστή

Όποτε μιλάμε για μνήμη υπολογιστή, αναφερόμαστε:

α) είτε στη χωρητικότητα αποθήκευσης πληροφορίας που μετράται σε bits ή/και bytes (1 byte = 8 bits)

β) είτε σε μια συσκευή (π.χ. ένα τσιπ) ή ένα στοιχείο μιας συσκευής στο οποίο μπορούν να εισαχθούν και να αποθηκευτούν πληροφορίες, και από το οποίο αυτές μπορούν να εξαχθούν όποτε επιθυμήσουμε.^[2]

Πάντως οι υπολογιστές έχουν ένα κοινό με τους ανθρώπους, και αυτό είναι η διαφοροποίηση των τύπων της μνήμης τους. Η ανθρώπινη μνήμη στην ουσία χωρίζεται σε βραχυπρόθεσμη μνήμη (μνήμη "εργασίας"), που σχετίζεται με τα πράγματα που έχουμε πρόσφατα δει, ακούσει ή επεξεργαστεί με το μυαλό μας, και σε μακροπρόθεσμη μνήμη, που σχετίζεται με τα γεγονότα που έχουμε μάθει, τα συμβάντα που έχουμε βιώσει και τα πράγματα που γνωρίζουμε πώς να κάνουμε, δηλαδή με όλα όσα χρειάζεται να θυμόμαστε για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Ομοίως, ένας συνήθης υπολογιστής διαθέτει δύο διαφορετικά είδη μνήμης:

α) μία ενσωματωμένη κύρια μνήμη (ή εσωτερική μνήμη), σαν αυτή που αναπαρίσταται στην εικ. 2, που απαρτίζεται από τσιπ πυριτίου (ολοκληρωμένα κυκλώματα). Είναι ικανή να αποθηκεύει και να ανακτά δεδομένα (μηχανογραφημένα στοιχεία) πολύ γρήγορα.^[1] Κατά κανόνα είναι πτητική, δηλαδή χάνει το περιεχόμενό της όταν ο υπολογιστής χάσει ισχύ και βρεθεί σε κατάσταση μη τροφοδοσίας/μη λειτουργίας.^[3] Για τον λόγο αυτό ο υπολογιστής διαθέτει επίσης:

β) μία βοηθητική (δευτερεύουσα) μνήμη, σαν αυτή που αναπαρίσταται στην εικ. 3, η οποία συγκρατεί δεδομένα ακόμα και όταν ο Η/Υ είναι αποσυνδεδεμένος από οποιαδήποτε πηγή τροφοδοσίας. Σε έναν τυπικό Η/Υ (όπως και σε ένα λάπτοπ) βοηθητική μνήμη γενικά παρέχεται από έναν σκληρό δίσκο ή μια μνήμη flash. Η βοηθητική μνήμη ονομάζεται ακόμα εξωτερική μνήμη, διότι παλιά στους μεγάλους υπολογιστές συνήθως στεγαζόταν σε μια εντελώς ξεχωριστή μηχανή που συνδεόταν με το κύριο κουτί του υπολογιστή μέσω καλωδίου. Με παρόμοιο τρόπο οι σύγχρονοι υπολογιστές διαθέτουν συχνά plug-in βοηθητική μνήμη σε μορφή στικ μνήμης flash USB, καρτών μνήμης SD (οι οποίες συνδέονται π.χ. σε ψηφιακές φωτογραφικές μηχανές), CD/DVD ROMs κ.ο.κ.^[1] Βοηθητικές μνήμες είναι συνήθως οι οπτικές και οι μαγνητικές.^[4]

Η κύρια μνήμη έχει περιορισμένη χωρητικότητα και είναι πιο γρήγορη από τις δευτερεύουσες μνήμες. Αξίζει να σημειωθεί ότι ένας Η/Υ δεν δύναται να λειτουργήσει δίχως κύρια μνήμη. Η τελευταία χωρίζεται σε δύο υποκατηγορίες:

α) τη μνήμη τυχαίας προσπέλασης (RAM – Random-Access Memory) η οποία επιτρέπει στα στοιχεία των δεδομένων να είναι προσπελάσιμα προς εγγραφή ή ανάγνωση σε σχεδόν τον ίδιο χρόνο, ανεξάρτητα απ' τη φυσική τοποθεσία των δεδομένων μέσα στη μνήμη

β) τη μνήμη μόνο για ανάγνωση (ROM – Read-Only Memory) που γράφεται μόνο μία φορά από το εργοστάσιο που την κατασκευάζει, και έπειτα δεν τροποποιείται το περιεχόμενό της.^[4]

Αντίθετα, ένας Η/Υ δεν χρειάζεται βοηθητική μνήμη για να λειτουργήσει.^[4]



Εικ. 2. Ένα παράδειγμα κύριας μνήμης



Εικ. 3. Ένα παράδειγμα βοηθητικής μνήμης

Οι Η/Υ διαθέτουν επιπλέον και την προσωρινή μνήμη (cache memory) – μια μνήμη ημιαγωγών πολύ υψηλής ταχύτητας που μπορεί να επιταχύνει την κεντρική μονάδα επεξεργασίας (CPU – Central Processing Unit). Η μνήμη αυτή ενεργεί ως διαμεσολαβητής ανάμεσα στη CPU και την κύρια μνήμη, και χρησιμοποιείται για να συγκρατήσει τα τμήματα των δεδομένων και των προγραμμάτων που χρησιμοποιούνται πιο συχνά από την CPU.^[4]

Προφανώς, πέρα από τον υπολογιστή υπάρχουν και άλλες ηλεκτρονικές συσκευές που αποθηκεύουν δεδομένα στη μνήμη τους. Τέτοιες συσκευές είναι:

- τα κινητά τηλέφωνα
- τα PDAs (Personal Digital Assistants)
- οι κονσόλες παιχνιδιών
- τα ραδιόφωνα των αυτοκινήτων
- οι συσκευές βίντεο
- οι τηλεοράσεις.^[5]

Σε όλες αυτές τις συσκευές και σε όλα τα είδη των μνημών η πληροφορία αναπαρίσταται με χρήση του δυαδικού κώδικα, δηλαδή είναι γραμμένη σαν ακολουθίες από 0 και 1. Κάθε δυαδικό ψηφίο (ή "μπιτ") μπορεί να αποθηκευτεί από οποιοδήποτε φυσικό σύστημα που είναι σε θέση να βρεθεί σε μία από τις δύο σταθερές καταστάσεις που αντιπροσωπεύουν το 0 και το 1 αντίστοιχα. Ένα τέτοιο σύστημα ονομάζεται δισταθές και θα μπορούσε να είναι ένας on-off διακόπτης, ένας ηλεκτρικός πυκνωτής που μπορεί να αποθηκεύσει ή να χάσει ηλεκτρικό φορτίο, ένας μαγνήτης με πολικότητα πάνω ή κάτω, ή μια επιφάνεια που μπορεί να έχει ένα λάκκο ή όχι. Σήμερα πυκνωτές και τρανζίστορ που λειτουργούν σαν μικροσκοπικά ηλεκτρικούς διακόπτες, χρησιμοποιούνται για την προσωρινή αποθήκευση, ενώ δίσκοι και ταινίες με μαγνητικό επίχρισμα είτε πλαστικοί δίσκοι με λάκκους χρησιμοποιούνται για μακροχρόνια αποθήκευση.^[6]

Οι μη πτητικές μνήμες

Μη πτητική μνήμη (NVM – Non-Volatile Memory) είναι η μνήμη που διατηρεί το περιεχόμενό της ακόμα και όταν σταματήσει να τροφοδοτείται με ισχύ η διάταξη που την περιέχει.^[3] Παραδείγματα μη πτητικών μνημών αποτελούν τα εξής:

- όλοι οι τύποι μνημών μόνο για ανάγνωση (ROM)
- η flash μνήμη
- οι περισσότερες μαγνητικές συσκευές αποθήκευσης, όπως σκληροί δίσκοι, μαγνητική ταινία και δισκέτες
- οι διάτρητες κάρτες

- οι οπτικοί δίσκοι.^[7]

Χάρη στις μη πτητικές μνήμες ο υπολογιστής έχει τη δυνατότητα να «θυμάται» τον χρόνο και άλλες ρυθμίσεις του συστήματος όταν του κόψουμε την τροφοδοσία.^[8]

Η μη πτητική αποθήκευση δεδομένων κατηγοριοποιείται σε ηλεκτρικά διευθυνσιοδοτούμενα και μηχανικά διευθυνσιοδοτούμενα συστήματα. Στην παρούσα εργασία θα μελετήσουμε συστήματα της πρώτης κατηγορίας.

Ένα παράδειγμα ηλεκτρικά διευθυνσιοδοτούμενου συστήματος μη πτητικής μνήμης είναι η απαλείψιμη προγραμματίσιμη μνήμη μόνο για ανάγνωση (EPROM – Erasable Programmable Read-Only Memory). Συνήθως πρόκειται για μια συστοιχία από τρανζίστορ επιπλέουσας πύλης (FGMOS – Floating Gate MOS) μεμονωμένα προγραμματισμένα από μια ηλεκτρονική συσκευή που τροφοδοτεί με υψηλότερες τάσεις από αυτές που χρησιμοποιούνται συνήθως στα ψηφιακά κυκλώματα (εικ. 4). Αν έχει προγραμματιστεί μια φορά, η EPROM μπορεί να διαγραφεί αν εκτεθεί σε πηγή ισχυρής υπεριώδους ακτινοβολίας. Οι EPROM είναι εύκολα αναγνωρίσιμες από το διαφανές παράθυρο από τηγμένο χαλαζία στο πάνω μέρος της συσκευασίας τους, μέσω του οποίου το τσιπ πυριτίου είναι ορατό, και το οποίο επιτρέπει την έκθεση στο υπεριώδες φως κατά τη διάρκεια της διαγραφής.^[9]

Στο FGMOS η πύλη που περιβάλλεται από ένα μονωτικό υλικό (π.χ. SiO₂) φορτίζεται με μεταφορά φορτισμένων σωματιδίων (δηλαδή ηλεκτρονίων) δια μέσου της μόνωσης από το υπόστρωμα, κατά τη διάρκεια ενός φαινομένου χιονοστιβάδας (κατάρρευσης) στην επαφή της πηγής ή της υποδοχής του τρανζίστορ.^[9]

Η μνήμη flash είναι ένα είδος EPROM. Πρόκειται για ένα τσιπ στερεάς κατάστασης που χρησιμοποιείται συνήθως σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές αποθήκευσης δεδομένων, και για να αντικαταστήσει τον σκληρό δίσκο ενός υπολογιστή (εικ. 5). Ενώ οι συνήθεις EPROM διαγράφουν δεδομένα byte μετά το byte, οι περισσότερες μνήμες flash διαγράφουν σε ολόκληρα blocks (όπου π.χ. 1 block = 512 bytes), καθιστώντας τις κατάλληλες για εφαρμογές όπου μεγάλες ποσότητες δεδομένων απαιτούν συχνές ενημερώσεις. Στο εσωτερικό του flash τσιπ, τα δεδομένα αποθηκεύονται σε κελιά που προστατεύονται από επιπλέουσες πύλες. Ηλεκτρόνια σήραγγας αλλάζουν το φορτίο μιας πύλης με μια «αναλαμπή» (ένα “flash” – εξ ου και το όνομα της μνήμης), καθαρίζοντας το κελί από το περιεχόμενό του, ώστε να μπορεί να ξαναγραφεί.^[10]

Οι συσκευές μνήμης flash χρησιμοποιούν δύο διαφορετικές λογικές τεχνολογίες – τη NOR και τη NAND – για τη χαρτογράφηση των δεδομένων. Η NOR flash παρέχει υψηλής ταχύτητας τυχαία προσπέλαση, ανάγνωση και εγγραφή δεδομένων σε συγκεκριμένες θέσεις μνήμης, καθώς και τη δυνατότητα ανάκτησης τόσο μικρής πληροφορίας όσο ένα μεμονωμένο

byte. Η NAND flash από την άλλη διαβάζει και γράφει διαδοχικά σε υψηλή ταχύτητα, χειριζόμενη δεδομένα σε μικρά μπλοκ (blocks) που ονομάζεται σελίδες (pages).^[10]

PATENTED MAY 2 1972

3,660,819

Fig. 1 PRIOR ART

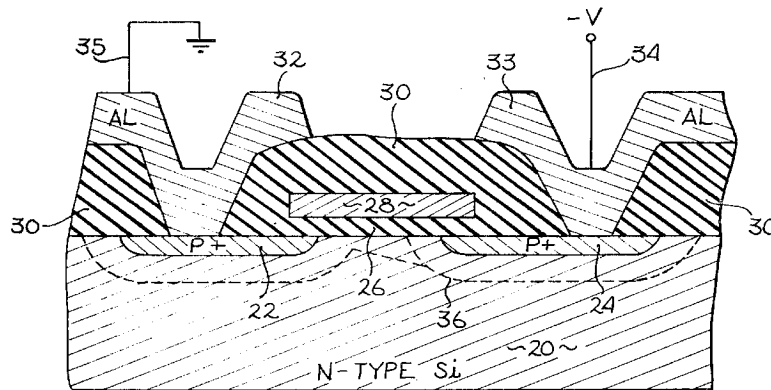
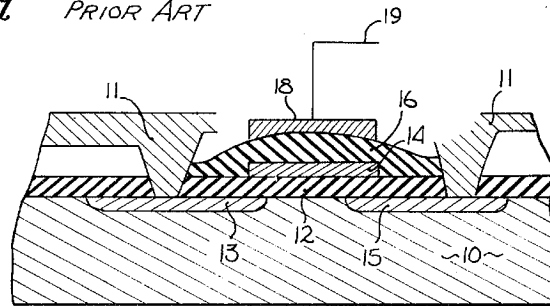


Fig. 2

DOV FROHMAN-BENTCHKOWSKY
INVENTOR

BY
Spensley & Horn
ATTORNEYS

Εικ. 4. Η δομή μιας EPROM που έχει υλοποιηθεί με FGMS

Οι μνήμες flash συναντούν ευρεία εφαρμογή σε USB δίσκους, κάρτες μνήμες^[11] και δίσκους στερεάς κατάστασης.^[10]



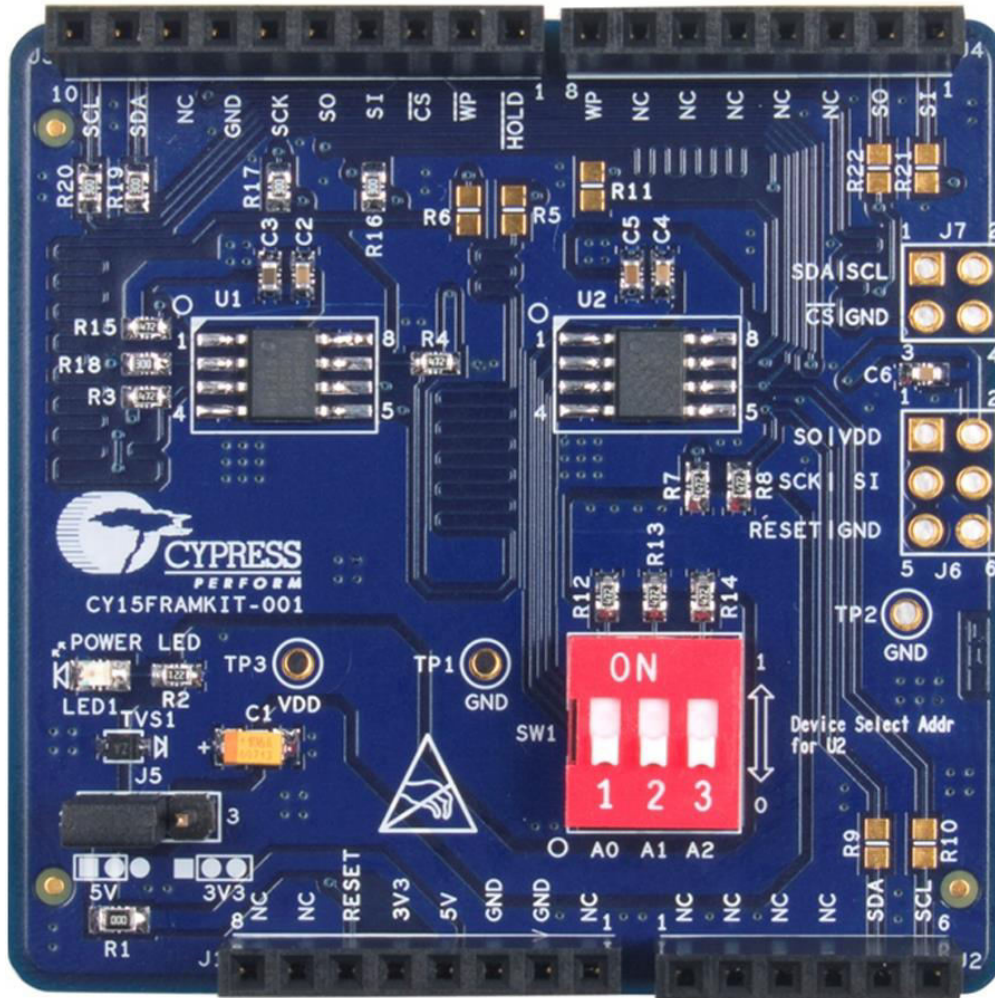
Εικ. 5. Μια flash κάρτα μνήμης

Μια άλλη συγγενική των προαναφερόμενων μνημών είναι η σιδηροηλεκτρική RAM (FeRAM ή FRAM – Ferroelectric RAM). Αυτή περιέχει ένα λεπτό σιδηροηλεκτρικό φιλμ από $[Pb(Zr,Ti)O_3]$, που συνήθως αναγράφεται ως PZT. Τα άτομα Zr/Ti στο PZT αλλάζουν πολικότητα μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο, παράγοντας έτσι έναν δυαδικό διακόπτη. Η FRAM διατηρεί τη μνήμη της όταν διακοπεί η ισχύς τροφοδοσίας χάρη στην διατηρούμενη απ' τον PZT κρύσταλλο πολικότητα. Λόγω αυτής της κρυσταλλικής δομής η FRAM προσφέρει ξεχωριστές ιδιότητες σε σχέση με άλλες μη πτητικές μνήμες, συμπεριλαμβανομένων της εξαιρετικά υψηλής αντοχής, της εξαιρετικά χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας και της ανοχής στην ακτινοβολία γ (εικ. 6).^[12]

Αξίζει να αναφέρουμε ότι έχουν κατασκευαστεί FRAM που καταναλώνουν 200 φορές λιγότερη ενέργεια από μια σειριακή EPROM και 3000 φορές λιγότερη ενέργεια από μια NOR flash.^[13] Οι σειριακές FRAM συνήθως λειτουργούν σε εύρη ηλεκτρικών δυναμικών που κυμαίνονται ανάμεσα στα 2-5.5 V, και σε εύρη θερμοκρασιών που κυμαίνονται ανάμεσα στους $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ και τους $125\text{ }^{\circ}\text{C}$.^[14]

Αντί να εκμεταλλευτούμε το ηλεκτρικό φορτίο και την πολικότητα, μπορούμε να κατασκευάσουμε μη πτητικές μνήμες για την αποθήκευση μπιτ δεδομένων χρησιμοποιώντας τις μαγνητικές ιδιότητες υλικών. Τέτοια μνήμη είναι η μνήμη τυχαίας προσπέλασης μαγνητοαντίστασης (MRAM – Magnetoresistive RAM) στην οποία το βασικό υλικό-μέταλλο εμφανίζει διαφορά στην ηλεκτρική αντίσταση όταν τοποθετηθεί μέσα σε μαγνητικό πεδίο. Οι MRAM συνδυάζουν την υψηλή ταχύτητα της στατικής RAM (RAM που διατηρεί τα δεδομένα

της όσο βρίσκεται σε λειτουργία) με την υψηλή πυκνότητα της δυναμικής RAM (RAM της οποίας οι πυκνωτές εκφορτίζονται αργά με συνέπεια την απώλεια δεδομένων, εκτός και αν ανανεωθεί το φορτίο τους).^[15]

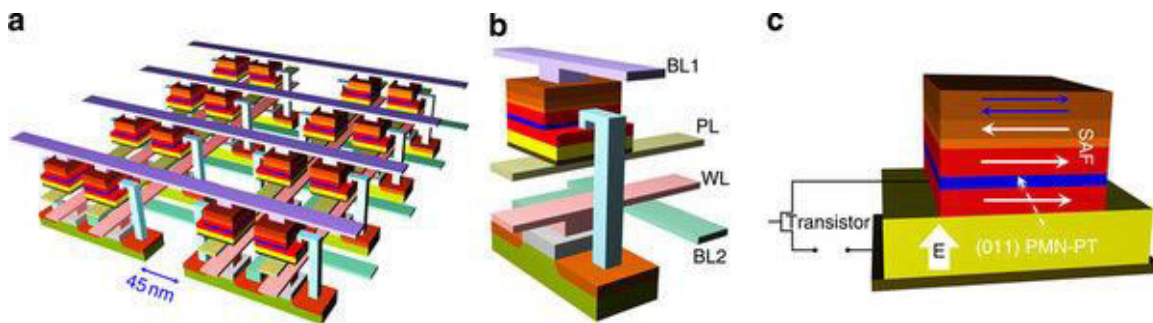


Εικ. 6. Εργαλειοθήκη ανάπτυξης σειριακής FRAM που είναι συμβατή με Arduino

Η MRAM λειτουργεί κανονικά με την κατασκευή μικροσκοπικών μαγνητικών πεδίων σε διασταυρώσεις μέσα σε ένα πλέγμα από νανοσκοπικές γραμμές ισχύος. Όταν το ρεύμα προσπαθήσει να ταξιδέψει μέσα από μια γραμμή ισχύος που αντιτίθεται στην πόλωση ενός από τα bits μαγνητικού πεδίου, η αντίστοιχη ροή ρεύματος μετριάζεται και η τιμή του bit που αποθηκεύεται από το πεδίο ανιχνεύεται από αυτή την εξασθενημένη ροή ρεύματος.^[16] Έχουν κατασκευαστεί και MRAM που λειτουργούν σε εξαιρετικά χαμηλές τάσεις σε θερμοκρασία δωματίου (όπως φαίνεται και στην εικ. 7).^[17]

Τέλος, να επισημάνουμε ότι γενικά έχουν προταθεί οργανικά μόρια και ημιαγωγοί ως ενεργά στοιχεία πληθώρας διατάξεων μη πτητικής μνήμης, όπως αντιστάσεων, διόδων και τρανζίστορ.^[18] Έχουν παραχθεί επανεγγράψιμες μνήμες πολυμερών που απαιτούν χαμηλή

ηλεκτρική τάση για τη λειτουργία τους και είναι διαδεδομένες σε διάφορα παιχνίδια.^[19] Μία από τις πιο ενδιαφέρουσες διατάξεις οργανικής μνήμης προέρχεται απ' το Πανεπιστήμιο της Καλιφόρνια, στην οποία παρατηρείται προγραμματιζόμενη ηλεκτρική δισταθής ισορροπία. Η διάταξη είναι κατασκευασμένη από ένα φιλμ πολυστυρενίου που περιέχει νανοσωματίδια χρυσού και 8-υδροξυκινολίνη τοποθετημένα ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια μετάλλου. Η μεταφορά φορτίου μεταξύ των νανοσωματιδίων χρυσού και της 8-υδροξυκινολίνης ευθύνεται για τη δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου που προκαλεί μετάβαση από την κατάσταση χαμηλής αγωγιμότητας στην κατάσταση υψηλής αγωγιμότητας. Αυτή η μετάβαση λαμβάνει χώρα σε νανοδευτερόλεπτα και είναι μη πτητική, ενώ οι δύο καταστάσεις αγωγιμότητας διαφέρουν μεταξύ τους κατά 4 τάξεις μεγέθους.^[20]



Εικ. 7. Η δομή μιας MRAM υψηλής πυκνότητας που λειτουργεί σε εξαιρετικά χαμηλές τάσεις σε θερμοκρασίες δωματίου

Οι μνήμες διηλεκτρικού μεταβλητής αντίστασης

Στην παρούσα εργασία θα μελετήσουμε έναν τύπο μη πτητικής μνήμης στον οποίον δεν αναφερθήκαμε προηγουμένως – τη λεγόμενη μνήμη τυχαίας προσπέλασης εναλλαγής αντίστασης (RRAM ή ReRAM – Resistive [Switching] RAM).

Υπάρχουν υλικά στα οποία η τάση και το ρεύμα δεν συνδέονται γραμμικά. Αντίθετα, οι χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης παρουσιάζουν τσιμπημένο βρόχο υστέρησης (pinched hysteresis loop), καθώς η αγωγιμότητα του υλικού (άρα και η αντίστασή του) μεταβάλλεται με την εφαρμογή μιας (μη μηδενικής) τάσης. Αυτά τα υλικά ονομάζονται memristors (memory resistors) και η ύπαρξή τους είχε προβλεφθεί από τον Leon Chua το 1971. Ωστόσο η υλοποίησή του memristor σε λειτουργική διάταξη συνέβη πολύ αργότερα, το 2008, στα εργαστήρια της Hewlett-Packard από την ομάδα του R. Stanley Williams.^[21]

Ο Chua είχε υποψιαστεί την ύπαρξη του memristor από την ανάγκη για συμμετρία στα μοντέλα του ηλεκτρομαγνητισμού και των ηλεκτρικών κυκλωμάτων που περιγράφουν τις σχέσεις ανάμεσα στα ηλεκτρονικά παθητικά στοιχεία. (Στην ηλεκτρονική ως παθητικό στοιχείο

ορίζεται το εξάρτημα που καταναλώνει ή μετατρέπει σε άλλη μορφή ενέργεια, χωρίς να την παράγει.) Το καθένα από τα μέχρι τότε γνωστά παθητικά στοιχεία (αντιστάτης, πυκνωτής, πηνίο) συνοδευόταν από ένα χαρακτηριστικό μέγεθος (αντίσταση, χωρητικότητα, αυτεπαγωγή αντίστοιχα) το οποίο συνδέει άμεσα δύο από τις θεμελιώδεις ποσότητες του ηλεκτρομαγνητισμού (ηλεκτρική τάση v , ηλεκτρικό ρεύμα i , ηλεκτρικό φορτίο q , μαγνητική ροή ϕ). Για παράδειγμα, για την αντίσταση R ενός αντιστάτη ισχύει:

$$R = \frac{dv}{di} \quad (1)$$

Για τη χωρητικότητα C ενός πυκνωτή ισχύει:

$$C = \frac{dq}{dv} \quad (2)$$

Για την αυτεπαγωγή L ενός πηνίου ισχύει:

$$L = \frac{d\phi}{di} \quad (3)$$

Ο Chua, λοιπόν, ορθώς προέβλεψε ότι πρέπει να υπάρχει και ένα τέταρτο παθητικό στοιχείο (το memristor), το χαρακτηριστικό μέγεθος του οποίου (η memristance M) να συνδέει τη μαγνητική ροή με το ηλεκτρικό φορτίο:

$$M = \frac{d\phi}{dq} \quad (4)$$

Από την κλασική ηλεκτροδυναμική γνωρίζουμε ακόμη ότι ισχύουν οι σχέσεις:

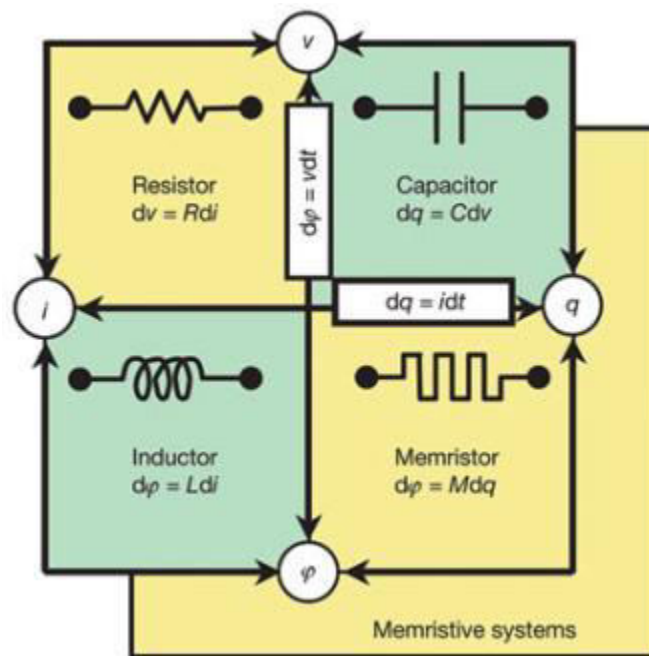
$$d\phi = vdt \quad (5)$$

$$dq = idt \quad (6)$$

Αντικαθιστώντας τις (5) και (6) στην (4), και με βάση την (1), παρατηρούμε ότι η memristance M όντως έχει μονάδες αντίστασης (Ω).^{[22], [23]}

Όλα τα παραπάνω συνοψίζονται στις εικ. 8 και 9. Στην εικ. 9 βλέπουμε ακόμη τις χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης των τεσσάρων βασικών παθητικών στοιχείων που καταγράψαμε παραπάνω. Η μη γραμμική συμπεριφορά του memristor είναι προφανής από την αντίστοιχη γραφική παράσταση $i-v$, μιας και η αντίσταση αυτών των υλικών εξαρτάται από το εξωτερικά εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό δυναμικό. Επίσης, στο αντίστοιχο γράφημα φαίνεται ξεκάθαρα και ο τσιμπημένος βρόχος υστέρησης που προαναφέραμε. Απ' αυτόν συμπεραίνουμε ότι για την ίδια τιμή της τάσης αντιστοιχούν δύο διαφορετικές τιμές ρεύματος, συνεπώς το ρεύμα δεν αποτελεί συνάρτηση της τάσης. Απ' τον βρόχο υστέρησης αυτόν

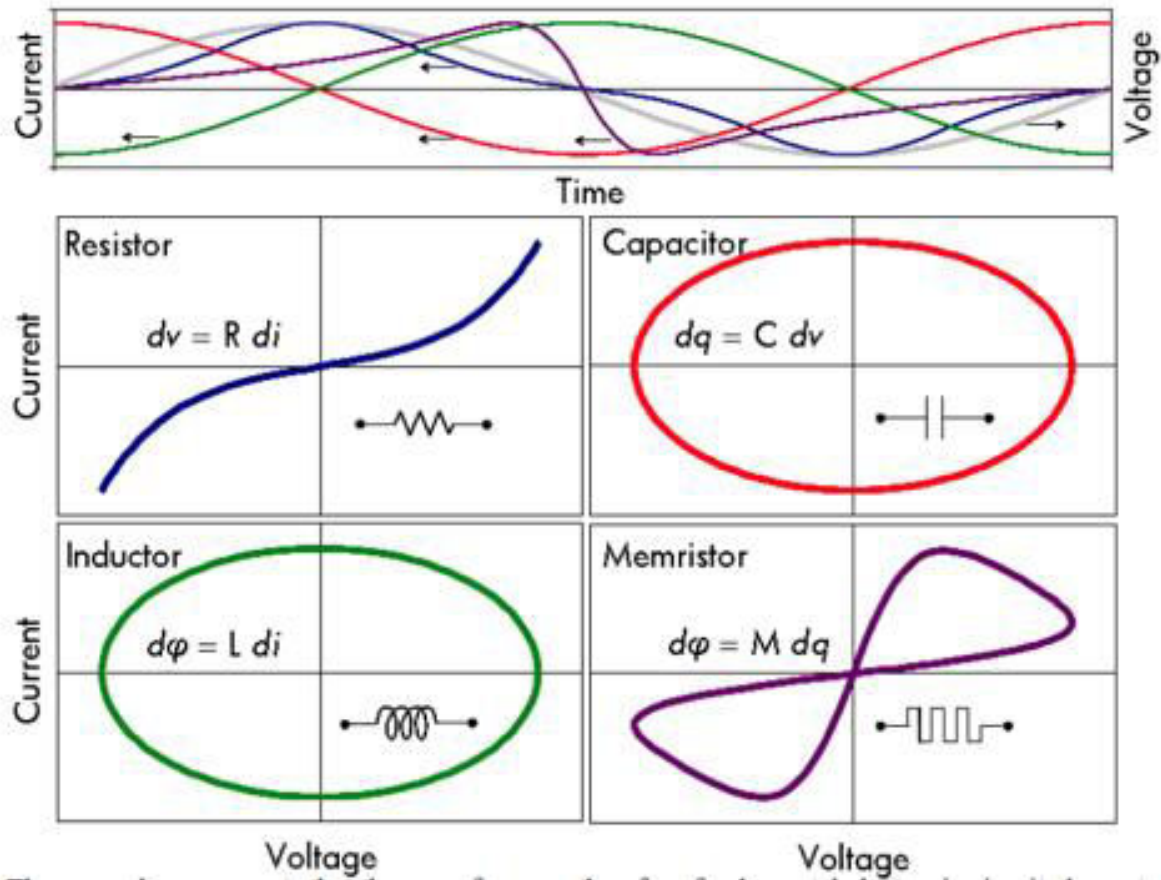
καταλαβαίνουμε επίσης ότι το υλικό μπορεί να λειτουργήσει σαν μνήμη, μιας και η κατάσταση υψηλής αντίστασης – χαμηλής αγωγιμότητας – χαμηλού ρεύματος (HRS – High Resistance State) μπορεί να αντιστοιχιστεί στην κατάσταση μη λειτουργίας (κατάσταση OFF, δυαδικό 0 σε γλώσσα μηχανής), ενώ η κατάσταση χαμηλής αντίστασης – υψηλής αγωγιμότητας – υψηλού ρεύματος (LRS – Low Resistance State) μπορεί να αντιστοιχιστεί στην κατάσταση λειτουργίας (κατάσταση ON, δυαδικό 1 σε γλώσσα μηχανής). Βαφτίζουμε SET τη μετάβαση από την HRS στην LRS και RESET τη μετάβαση από την LRS στην HRS. Επιπλέον, παρατηρούμε ότι ο βρόχος υστέρησης διέρχεται απ’ την αρχή των αξόνων, και συνεπώς δεν αποθηκεύει ενέργεια, σε αντίθεση με τον πυκνωτή που ύστερα από κάποιον χρόνο μετά την παύση της εφαρμογής τάσης αρχίζει να χάνει το αποθηκευμένο φορτίο του.^{[22], [23]}



Εικ. 8. Σύνοψη βασικών σχέσεων ανάμεσα στα θεμελιώδη μεγέθη του ηλεκτρομαγνητισμού και στα χαρακτηριστικά μεγέθη των παθητικών στοιχείων

Στο εργαστήριό μας οι memristive διατάξεις που παρασκευάσαμε και μελετήσαμε ήταν διατάξεις λεπτών υμενίων (φιλμ) MIM (Metal-Insulator-Metal). (Τα λεπτά υμένια, ή thin films, είναι συμπυκνωμένες μορφές της ύλης με απειροελάχιστο πάχος που χρησιμοποιούνται στη μικροηλεκτρονική). Σε αυτές τις διατάξεις το μονωτικό οξειδίο είναι το διοξείδιο του τιτανίου TiO_2 που βρίσκεται υπό τη μορφή (πολυμορφισμό) του ρουτίλιου.^[24] Το ρουτίλιο είναι και η πιο συχνή μορφή στην οποία συναντάται το διοξείδιο του τιτανίου στη φύση, και ταυτόχρονα μία από τις συχνότερες επιλογές για χρήση διηλεκτρικού σε διατάξεις μνήμης εναλλαγής αντίστασης. Η μοναδιαία κυψελίδα του ρουτίλιου έχει χωροκεντρωμένη κυβική δομή (BCC – Body-Centered Cubic) που φαίνεται στην εικ. 10, με παραμέτρους $a = b = 4.5937\text{\AA}$, $c = 2.9587\text{\AA}$.^{[25], [26]}

Η τεχνική εναπόθεσης του φιλμ βασίζεται στη διαδικασία της φυσικής εναπόθεσης ατμών (PVD – Physical Vapor Deposition) σε σύστημα υψηλού κενού που βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου.^[24]



Εικ. 9. Χαρακτηριστικές καμπύλες i-v των τεσσάρων βασικών παθητικών στοιχείων

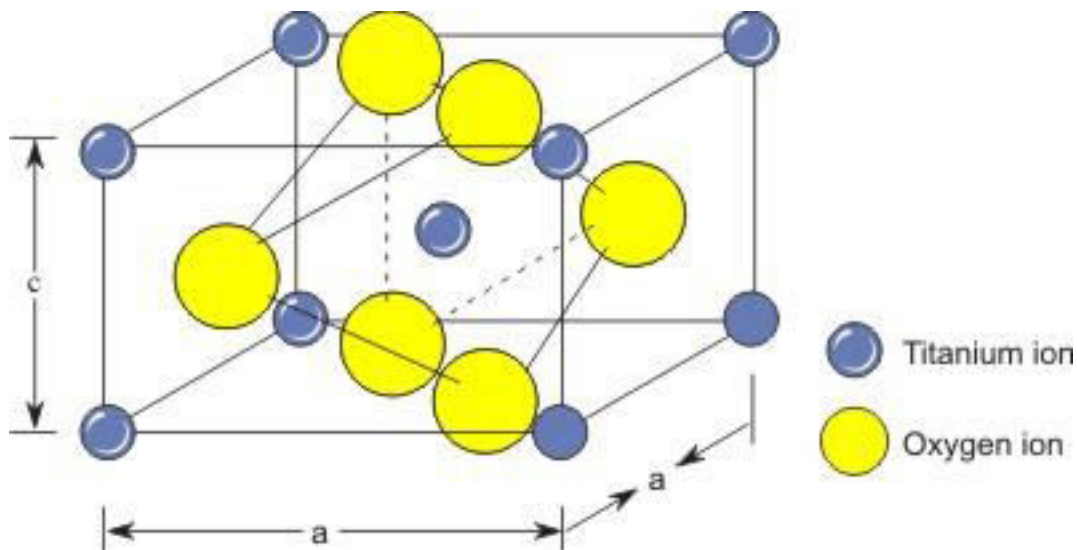
Στο εργαστήριό μας έχουν παρασκευαστεί λεπτά υμένα από πολλά διαφορετικά υλικά. Ένα παράδειγμα διάταξής μας φαίνεται στην εικ. 11.

Μια από τις πιο συνηθισμένες δομές RRAM (την οποία εξετάζουμε παρακάτω στις προσομοιώσεις) είναι η ακόλουθη: $\text{TiN/Ti/TiO}_{2-x}/\text{Au/SiO}_2/\text{Si}$, $0 < x < 2$.^[24]

Αρχικά, ένα κάτω ηλεκτρόδιο (BE – Bottom Electrode) από Au πάχους 40 nm εναποτέθηκε πάνω στο υπόστρωμα SiO_2/Si με εξάτμιση πυροβόλου όπλου ηλεκτρονίου (e-gun evaporation). Ακολούθως, οξείδιο του τιτανίου πάχους 45 nm εναποτέθηκε μέσω της διαδικασίας της ιοντοβολής (πιο συγκεκριμένα της reactive RF magnetron sputtering) ενός στόχου υψηλής καθαρότητας TiO_2 (99.9%) σε θερμοκρασία δωματίου υπό χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο (20%). (RF sputtering έχουμε όταν η τάση ανάμεσα στα ηλεκτρόδια στόχου και υποστρώματος είναι εναλλασσόμενη, ενώ στο magnetron sputtering δημιουργείται

ισχυρό μαγνητικό πεδίο στην περιοχή του στόχου.) Τέλος, όσον αφορά το πάνω ηλεκτρόδιο (TE – Top Electrode), 4 nm από Ti και 40 nm από TiN εναποτέθηκαν με RF sputtering και σχηματίστηκαν σε μοτίβα ώστε να φτιαχτούν MIM πυκνωτές με τη διαδικασία της λιθογραφίας αποκόλλησης (lift-off lithography). Το εμβαδόν της επιφάνειας κάθε τετραγώνου TE ήταν $100 \times 100 \mu\text{m}^2$.^[24]

Αξίζει να σημειωθεί ότι έχουν παρασκευαστεί δεκάδες παραλλαγές της παραπάνω διάταξης, χρησιμοποιώντας άλλα υλικά για τα μέταλλα των ηλεκτροδίων και για το διηλεκτρικό. Σε κάποια από αυτά έχουν παρατηρηθεί πάνω από ένα επίπεδο LRS. Η τελευταία μας ερευνητική δουλειά περιλαμβάνει και την εναπόθεση νανοσωματιδίων Pt ανάμεσα σε δύο στρώματα ίσου πάχους από TiO_{2-x} τα οποία μεταβάλλουν τοπικά το ηλεκτρικό πεδίο μειώνοντας κατά μερικές τάξεις μεγέθους την τελική αντίσταση της διάταξης.^[24]

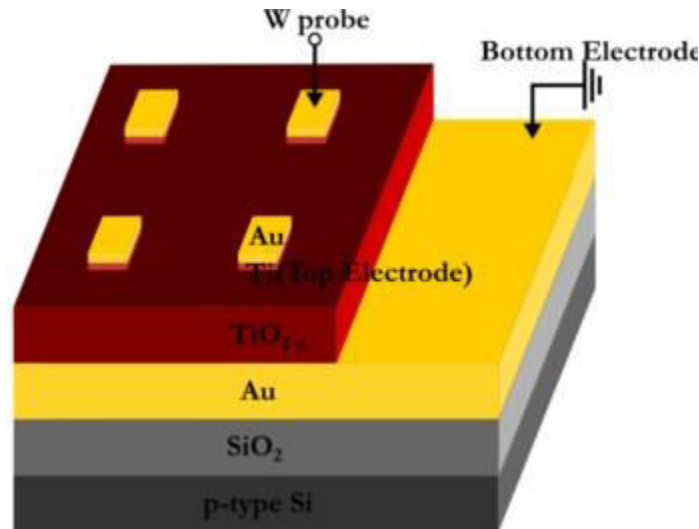


Εικ. 10. Η μοναδιαία κυψελίδα του ρουτιλίου για το TiO_2

Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός κάθε τέτοιας διάταξης πραγματοποιείται εφαρμόζοντας όλα τα ηλεκτρικά σήματα στο TE, ενώ διατηρούμε το BE γειωμένο.^[24]

Ο μηχανισμός της αγωγιμότητας μέσα στις MIM διατάξεις παραμένει ανοιχτό πρόβλημα μέχρι σήμερα. Το πιο διαδεδομένο μοντέλο (το οποίο και θα ακολουθήσουμε στην παρούσα εργασία) είναι αυτό των αγώγιμων νημάτων (CFs – Conductive Filaments) το οποίο λαμβάνει χώρα σε οξείδια στα οποία επιβάλλεται η παρουσία ιοντικών οπών οξυγόνου V_O (oxygen vacancies O^{2-}) θετικού φορτίου. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο μόλις εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο στο οξείδιο (με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στα TE και BE), οι V_O κατανέμονται με τέτοιον τρόπο ώστε να σχηματιστούν νηματοειδείς αγώγιμοι δρόμοι μέσα στο οξείδιο, δηλαδή τοπικές περιοχές πολύ μεγαλύτερης αγωγιμότητας σε σχέση με το

υπόλοιπο οξείδιο. Αυτά τα CFs συνεπώς δρουν σαν αγώγιμα μονοπάτια ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια.^[27] Θα επανέλθουμε στον μηχανισμό των CFs σε επόμενα κεφάλαια.



Εικ. 11. Η δομή μιας διάταξης MIM που παρασκευάζεται σε εργαστήριο μικροηλεκτρονικής της ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ

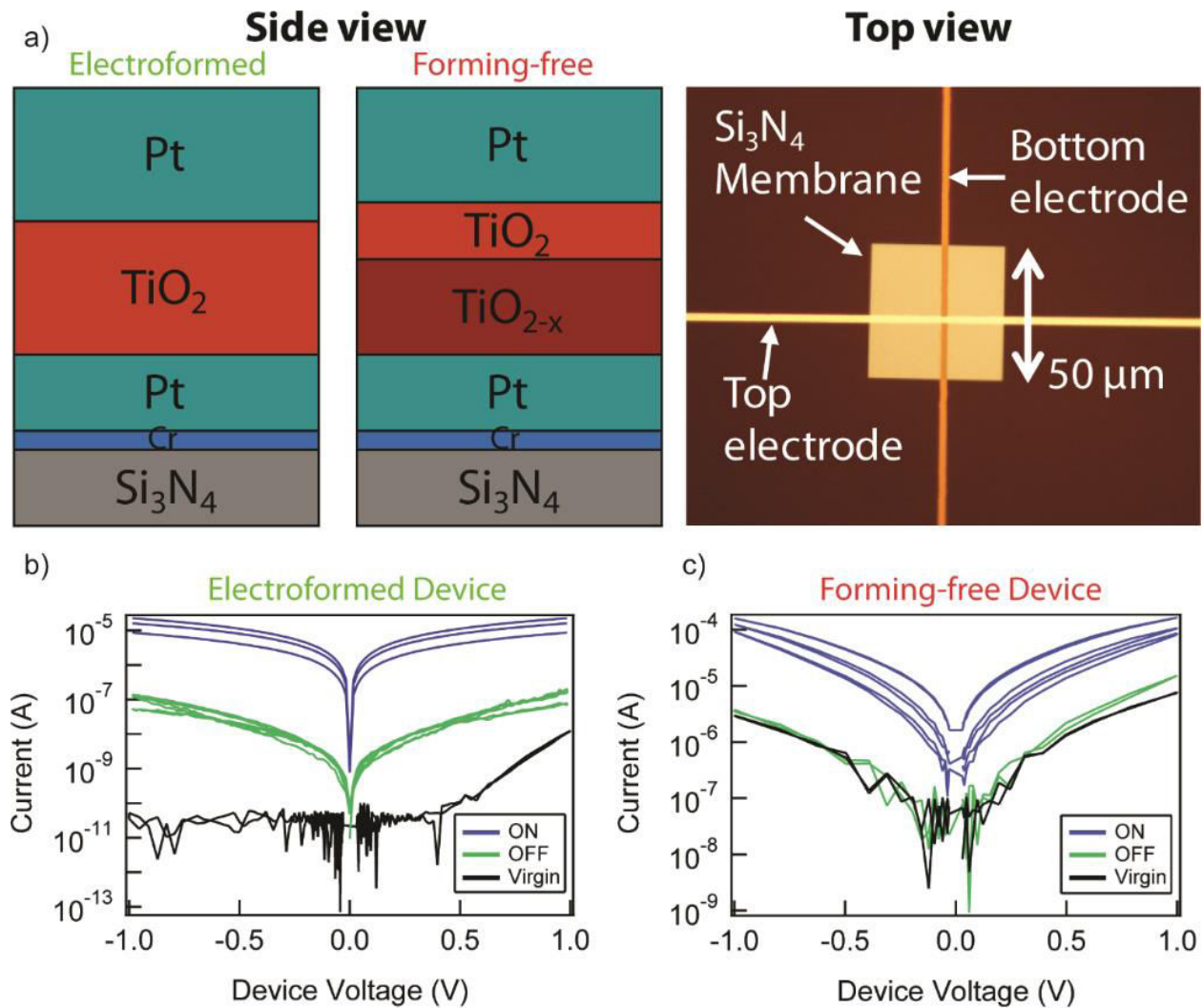
Στο σημείο αυτό οφείλουμε να επισημάνουμε ότι για να εμφανίσουν κάποια υλικά memristive ιδιότητες, πρέπει αρχικά, ενώ βρίσκονται στην παρθένα κατάσταση, να τους εφαρμόσουμε μια ηλεκτρική τάση μεγαλύτερη (κατ' απόλυτη τιμή) από ένα δεδομένο κατώφλι. Μετά απ' αυτή την εφαρμογή τάσης, τα λεγόμενα υλικά τα οποία ονομάζονται electroformed αποκτούν τις διακριτές καταστάσεις ON και OFF, ανάμεσα στις οποίες μπορούν να μεταβαίνουν με διαδοχικές αυξομειώσεις της τάσης. Από την άλλη υπάρχουν και τα forming-free υλικά στα οποία η παρθένα κατάσταση συμπίπτει με την κατάσταση OFF. Οι δύο αυτές κατηγορίες υλικών συνοψίζονται στην εικ. 12.^[28]

Επιπλέον, καλό θα ήταν να τονίσουμε ότι υπάρχουν RRAM διατάξεις στις οποίες τα SET και RESET μπορούν να γίνουν στο ίδιο τεταρτημόριο, δηλαδή και τα δύο να συμβαίνουν είτε με θετική τάση και θετικό ρεύμα, είτε με αρνητική τάση και αρνητικό ρεύμα. Αυτές οι διατάξεις ονομάζονται μονοπολικές (unipolar). Στις διπολικές (bipolar) διατάξεις που μελετάμε στο εργαστήριό μας και στην παρούσα εργασία, το SET γίνεται για θετική τάση και θετικό ρεύμα (1^ο τεταρτημόριο της i-v καμπύλης) και το RESET γίνεται για αρνητική τάση και αρνητικό ρεύμα (3^ο τεταρτημόριο της i-v καμπύλης). Τα παραπάνω συνοψίζονται στην εικ. 13.^[29]

Άλλοι τύποι memristor και εφαρμογές τους

Για εγκυκλοπαιδικούς λόγους θα αναφέρουμε ότι πέρα από τα υλικά και διατάξεις που περιγράψαμε παραπάνω, υπάρχουν και άλλοι τύποι memristor, π.χ.:

- το πολυμερικό^[30]
- το πολυεπίπεδο^[31]
- το σιδηροηλεκτρικό^[32]
- το σπιντρονικό.^[33]

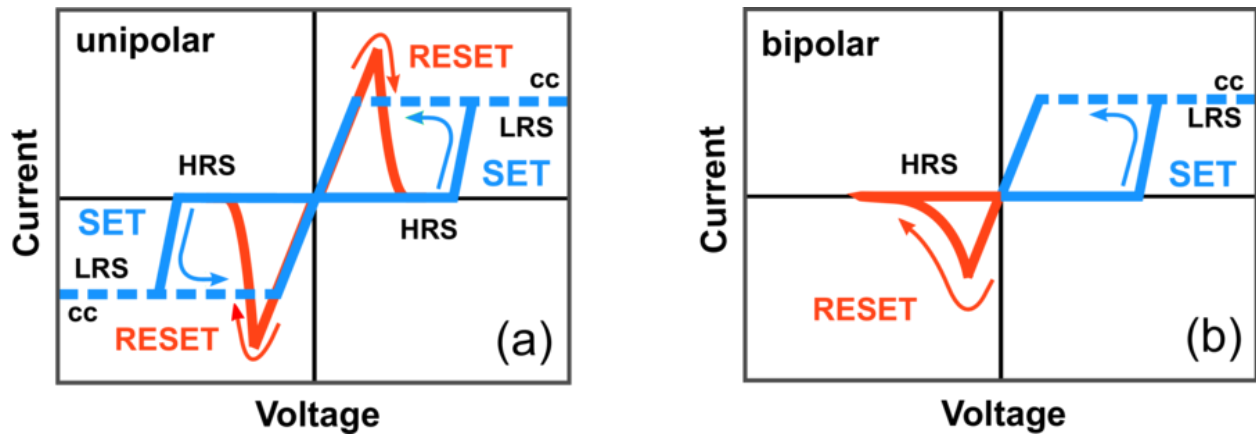


Εικ. 12. Δομή και χαρακτηριστικές καμπύλες $\log(|i|) - v$ για electroformed και forming-free διατάξεις

Τέλος, να υπογραμμίσουμε ότι τα memristors συναντούν και άλλα πεδία εφαρμογών. Ενδεικτικά απαριθμούμε τα εξής:

- προγραμματιζόμενη λογική^[34]
- επεξεργασία σημάτων^[35]
- νευρωνικά δίκτυα^[36]
- συστήματα αυτομάτου ελέγχου (ΣΑΕ)^[37]
- επαναρυθμιζόμενα ηλεκτρονικά κυκλώματα^[38]

- διεπαφή εγκεφάλου-υπολογιστή^[39]
- RFID (Radio-Frequency Identification) διατάξεις (διατάξεις ταυτοποίησης ραδιοσυχνότητων)^[40]



Εικ. 13. i-v καμπύλες μονοπολικής και διπολικής RRAM

Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] Chris Woodford, "How Does Computer Memory Work", ExplainThatStuff!, October 31, 2015
- [2] "Simple Definition of *memory*", Merriam-Webster
- [3] "What is memory?", Computer Hope/Dictionary
- [4] "Computer – Memory", tutorialspoint
- [5] Jeff Tyson, "How Computer Memory Works", HowStuffWorks/Tech
- [6] David Hemmendinger, "Computer memory", Encyclopaedia Britannica/Technology
- [7] "Non-Volatile Memory (NVM)", Techopedia
- [8] "Non-volatile", Computer Hope/Dictionary
- [9] United States Patent Frohman-Bentchkowsky [451 May 2,1972], "Floating gate transistor and method for charging and discharging same", US 3660819 A
- [10] Russell Kay, "Flash Memory", Computerworld, Jun 7, 2010
- [11] "Flash Memory", rainsince6.dynu.com

- [12] “Nonvolatile RAM”, Cypress Products/Memory Products
- [13] “4 Mb F-RAM”, Cypress Products/Memory Products
- [14] “F-RAM Serial”, Cypress Products/Memory Products
- [15] Margaret Rouse, “MRAM (magnetoresistive random access memory)”, TechTarget
- [16] “Introduction - What is MRAM (Magnetic RAM)?”, MRAM-info
- [17] Jia-Mian Hu, Zheng Li, Long-Qing Chen & Ce-Wen Nan, “High-density magnetoresistive random access memory operating at ultralow voltage at room temperature”, Nature Communications 2, 553, 22 November 2011
- [18] Paul Heremans, Gerwin H. Gelinck, Robert Muller, Kang-Jun Baeg, Dong-Yu Kim, and Yong-Young Noh, “Polymer and Organic Nonvolatile Memory Devices”, Chem. Mater. 2011, 23, 341–358 341
- [19] Peter Clarke, “PolyIC, ThinFilm announce pilot of volume printed plastic memories”, EE Times, 9/22/2009
- [20] Jianyong Ouyang, Chih-Wei Chu, Charles R. Szmanda, Liping Ma and Yang Yang, “Programmable polymer thin film and non-volatile memory device”, Nature Materials 3, 918 - 922 (2004)
- [21] msujaws, “The Missing Memristor”, Wordpress, 11 May, 2010
- [22] “Memristor”, Engineering and Technology History Wiki
- [23] Chris Mellor, “Inventor flames Reg, HP in memristor brouhaha”, Channel Register, 27th December 2011
- [24] P. Bousoulas, D. Sakellaropoulos, J. Giannopoulos, D. Tsoukalas, “Improving the resistive switching uniformity of forming-free TiO_{2-x} based devices by embedded Pt nanocrystals”, Solid State Device Research Conference (ESSDERC), 2015 45th European, p. 274 – 277, 14-18 Sept. 2015
- [25] “Structure of Ceramics: Structures based on HCP Packing of Ions”, NPTEL Courses
- [26] “Rutile”, mindat.org
- [27] G. Bersuiker, D. C. Gilmer, D. Veksler, J. Yum, H. Park, S. Lian, L. Vandelli, A. Padovani, L. Larcher, K. McKenna, A. Shluger, V. Iglesias, M. Porti, M. Nafría, W. Taylor, P. D. Kirsch, R. Jammy, “Metal Oxide RRAM Switching Mechanism Based on Conductive Filament

Microscopic Properties”, Electron Devices Meeting (IEDM), 2010 IEEE International, p. 19.6.1 – 19.6.4, 6-8 Dec. 2010

[28] John Paul Strachan, J. Joshua Yang, L. A. Montoro, C. A. Ospina, A. J. Ramirez, A. L. D. Kilcoyne, Gilberto Medeiros-Ribeiro and R. Stanley Williams, “Characterization of electroforming-free titanium dioxide memristors”, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2013, 4, 467–473

[29] Makarov, dissertationch2 – Chapter 2 “Resistive Change Based Memory”, Institute for Microelectronics

[30] Victor Erokhin & M.P. Fontana, “Electrochemically controlled polymeric device: a memristor (and more) found two years ago”, (2008) ArXiv: 0807.033

[31] Bessonov AA, Kirikova MN, Petukhov DI, Allen M, Ryhänen T, Bailey MJ, “Layered memristive and memcapacitive switches for printable electronics.”, *Nat Mater.* 2015 Feb;14(2):199-204

[32] André Chanthbouala, Vincent Garcia, O. Cherifi, Bouzehouane, Stéphane Fusil, Xavier Moya, Stéphane Xavier, Hiroyuki Yamada, Cyrille Deranlot, Neil D. Mathur, Manuel Bibes, Agnès Barthélémy and Julie Grollier, “A ferroelectric memristor”, *Nature Materials* 11, 860–864 (2012)

[33] Neil Savage, “Spintronic Memristors”, *IEEE Spectrum*, 16 Mar 2009

[34] Gregory Stuart Snider, “Architecture and methods for computing with reconfigurable resistor crossbars”, US 7203789 B2, United States Patent, Apr 10, 2007

[35] Blaise Laurent Mouttet, “Programmable crossbar signal processor”, US 7302513 B2, United States Patent, Nov 27, 2007

[36] Greg Snider, “Molecular-junction-nanowire-crossbar-based neural network”, US 7359888 B2, United States Patent, Apr 15, 2008

[37] Blaise Laurent Mouttet, “Crossbar control circuit”, US 7609086 B2, United States Patent, Oct 27, 2009

[38] Robinson E. Pino, “Reconfigurable electronic circuit”, US 7902857 B1, United States Patent, Mar 8, 2011

[39] Blaise Laurent Mouttet, “Memristor crossbar neural interface”, US 7902867 B2, United States Patent, Mar 8, 2011

[40] Hee Bok Kang, "RFID device with memory unit having memristor characteristics", US 8113437 B2, United States Patent, Feb 14, 2012

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕ AFM (ATOMIC FORCE MICROSCOPY) ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕ C-AFM (CONDUCTIVE AFM) ΤΩΝ ΜΗ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΝΗΜΗΣ

Η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων

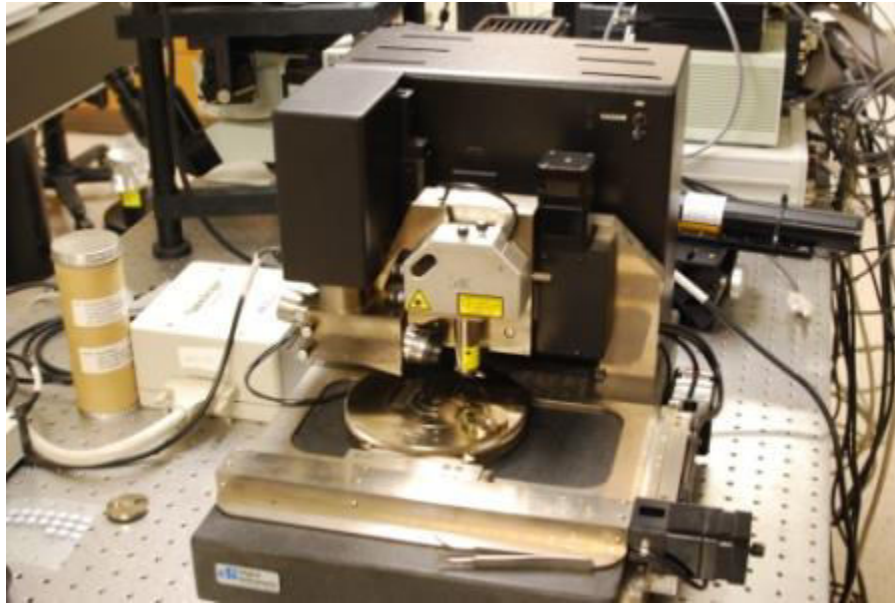
Στη δουλειά μας συχνά χρειάζεται να μελετήσουμε την επιφάνεια των λεπτών υμενίων που παρασκευάζουμε στο εργαστήριο, καθώς και να σχεδιάσουμε χάρτες αγωγιμότητας μεμονωμένων περιοχών τους, δηλαδή να βρούμε στις περιοχές που μας ενδιαφέρουν ποιες υποπεριοχές είναι περισσότερο ή λιγότερο αγώγιμες. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιούμε την τεχνική της μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (AFM – Atomic Force Microscopy).

Η μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων είναι ένα είδος σαρωτικής μικροσκοπίας ανίχνευσης (SPM – Scanning Probe Microscopy) πολύ υψηλής ευκρίνειας, της τάξης των κλασμάτων του νανομέτρου, δηλαδή μιας τάξης μεγέθους που αφορά πάνω από 1000 φορές μικρότερες διαστάσεις/αποστάσεις από το όριο της οπτικής διάθλασης. Το μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων εφευρέθηκε από τον Γερμανό φυσικό Gerd Binnig, ο οποίος ανταμείφθηκε με το Βραβείο Νόμπελ γι' αυτή του την ανακάλυψη.^{[1], [2]}

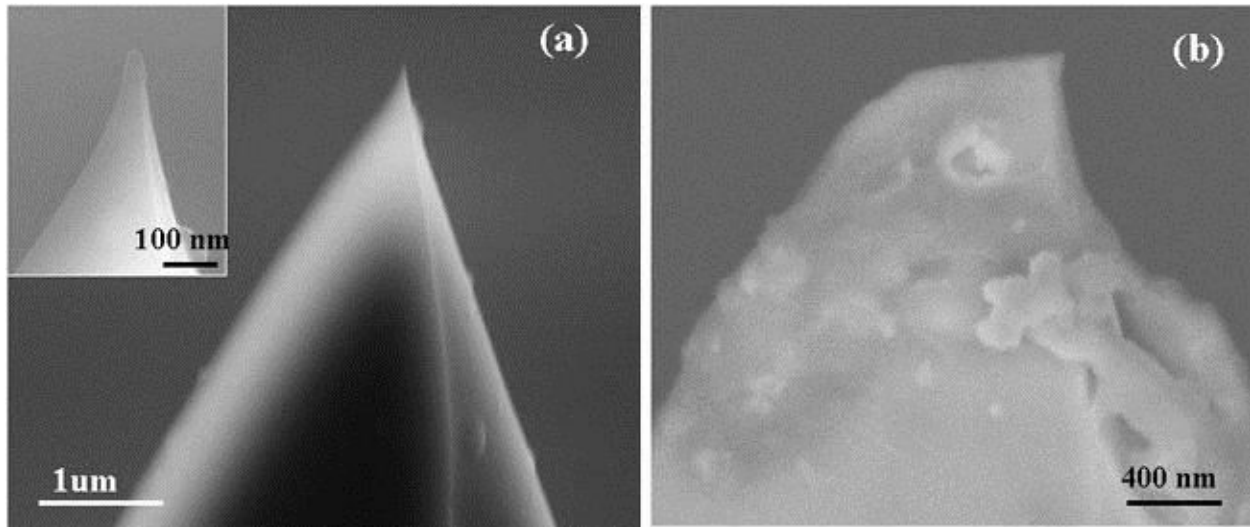
Η σαρωτική μικροσκοπία ανίχνευσης καλύπτει αρκετές τεχνολογίες για την απεικόνιση και μέτρηση επιφανειών σε μια λεπτή κλίμακα που φτάνει μέχρι το επίπεδο των μορίων και των ομάδων ατόμων. Στο άλλο άκρο της κλίμακας, η σάρωση μπορεί να καλύπτει αποστάσεις πάνω από 100 μικρομέτρων στις Χ και Υ διευθύνσεις και 4 μικρομέτρων στη Ζ διεύθυνση. Όλες οι τεχνολογίες SPM εμπεριέχουν την έννοια της σάρωσης με μια εξαιρετικά αιχμηρή ακίδα (tip), με ακτίνα καμπυλότητας 3-50 nm, της επιφάνειας του αντικειμένου. Η ακίδα τοποθετείται σε έναν εύκαμπτο πρόβολο (cantilever) που της επιτρέπει να ακολουθεί το επιφανειακό προφίλ. Όταν η ακίδα κινείται σε κοντινή απόσταση απ' το προς μελέτη αντικείμενο, οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης ανάμεσα στην ακίδα και στην επιφάνεια επηρεάζουν την κίνηση του προβόλου. Αυτές οι κινήσεις ανιχνεύονται με επιλεκτικούς αισθητήρες. Κατ' αυτόν τον τρόπο διάφορες αλληλεπιδράσεις μπορούν να μελετηθούν.^[3]

Μια διάταξη AFM απεικονίζεται στην εικ. 14. Αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση επιφανειακών τοπογραφιών ενός δείγματος στη νανοκλίμακα.^[4] Παρακάτω θα περιγράψουμε τον τρόπο λειτουργίας και τα βασικότερα στοιχεία της δομής μιας τέτοιας διάταξης.

Τα AFM (μικροσκόπια ατομικών δυνάμεων) λειτουργούν χάρη στη μέτρηση της δύναμης που ασκείται μεταξύ της ακίδας και του δείγματος. Η ακίδα συνήθως είναι μια πυραμίδα ύψους 3-6 μm , με 15-40 nm ακτίνα στην άκρη της (εικ. 15). Μολονότι η πλευρική ανάλυση του AFM είναι χαμηλή (~ 30 nm), η κάθετη ανάλυση μπορεί να φτάσει τα 0.1 nm.^[5]



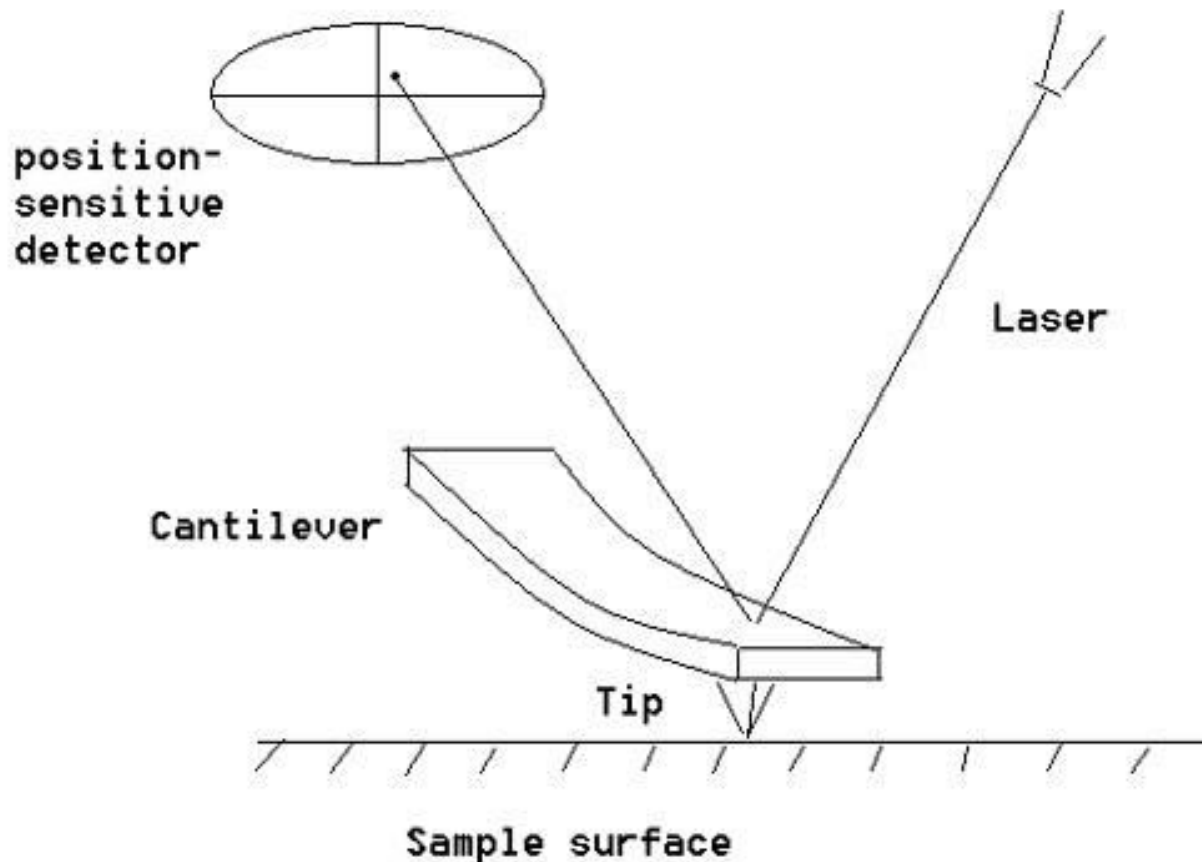
Εικ. 14. Μια τυπική AFM διάταξη



Εικ. 15. (a) Μια αχρησιμοποίητη AFM ακίδα. Ένθετο: Η άκρη της αχρησιμοποιητής ακίδας. (b) Μια χρησιμοποιημένη (φθαρμένη) AFM ακίδα.

Για να πετύχει την ανάλυση της εικόνας, ένα AFM μπορεί γενικά να μετρήσει τις κάθετες και πλάγιες εκτροπές του προβόλου χρησιμοποιώντας έναν οπτικό μοχλό. Ο οπτικός μοχλός λειτουργεί με τον αντικατοπτρισμό μιας ακτίνας λέιζερ από τον πρόβολο. Η ανακλώμενη δέσμη λέιζερ χτυπάει έναν φωτοανιχνευτή ευαίσθητο στην θέση ο οποίος είναι

τεσσάρων τμημάτων. Οι διαφορές από τα σήματα μεταξύ των τμημάτων του φωτοανιχνευτή υποδεικνύουν τη θέση της κηλίδας του λέιζερ πάνω στον ανιχνευτή, και έτσι και τις γωνιακές εκτροπές του προβόλου (εικ. 16).^[5]



Εικ. 16. Η λειτουργία του AFM με έναν οπτικό μοχλό.

Κάποια πιεζοκεραμικά ευθύνονται για την τοποθέτηση της ακίδας (με μεγάλη ευκρίνεια). Τα πιεζοηλεκτρικά κεραμικά είναι μια κατηγορία υλικών που διαστέλλονται ή συστέλλονται υπό την παρουσία μιας βαθμίδας ηλεκτρικού δυναμικού.^[5]

Στη λειτουργία επαφής (contact mode), μία τυπική λειτουργία, το AFM χρησιμοποιεί δεδομένα από την ανάδραση για να ρυθμίσει τη δύναμη στο δείγμα. Έτσι επιτρέπει τη λήψη εικόνων υπό την άσκηση πολύ χαμηλών δυνάμεων. Ο βρόχος ανάδρασης αποτελείται από τον σαρωτή που ελέγχει το ύψος της ακίδας, τον πρόβολο, τον οπτικό μοχλό που μετρά το τοπικό ύψος του δείγματος, και ένα κύκλωμα ανατροφοδότησης που προσπαθεί να κρατήσει την απόκλιση του προβόλου σταθερή ρυθμίζοντας την τάση που εφαρμόζεται στον σαρωτή.^[5]

Οι ρυθμοί (modes) του AFM

Υπάρχουν δύο βασικές τεχνικές λειτουργίας (ρυθμοί – modes) του AFM:

- non-contact mode (NCM)
- contact mode.^[6]

Στο NCM η ακίδα πλησιάζει την υπό μελέτη επιφάνεια σε απόσταση 1-10 nm, ενώ ο πρόβολος εκτελεί ταλαντώσεις με σταθερή συχνότητα λίγο μεγαλύτερη απ' τη συχνότητα συντονισμού του. Όταν η ακίδα διέρχεται από κάποια προεξοχή ή από κάποιο βαθούλωμα στην επιφάνεια του δείγματος, η ελκτική δύναμη van der Waals που ασκείται αλλάζει στιγμιαία το πλάτος (και τη φάση) της ταλάντωσης, με συνέπεια την απομάκρυνση απ' τον συντονισμό. Το σύστημα όμως στοχεύει στη διατήρηση ταλάντωσης σταθερού πλάτους για να επικρατεί κατάσταση κοντά στον συντονισμό. Η επαναφορά στην προηγούμενη κατάσταση επιτυγχάνεται με τους πιεζοηλεκτρικούς κρυστάλλους του σαρωτή που είναι υπεύθυνοι για την κάθετη κίνηση. Αυτοί αλλάζουν την απόσταση μεταξύ της ακίδας και του δείγματος, και ανάλογα με τα τοπογραφικά χαρακτηριστικά (ύψος ή βάθος του εμποδίου) αποστέλλεται σήμα με βάση το οποίο διορθώνεται η εν λόγω απόσταση, χάρη σε ένα Z-servo σύστημα ανάδρασης. Η λειτουργία αυτή ενδείκνυται για μετρήσεις όπου θέλουμε να προστατεύσουμε την ακίδα ή/και το δείγμα από τη φθορά, όπως σε μαλακά πολυμερή.^{[6], [7], [8]}

Στο contact mode η ακίδα πλησιάζει την υπό μελέτη επιφάνεια σε απόσταση κάποιων Å. Εκεί επικρατούν απωθητικές δυνάμεις. (Το γράφημα ασκούμενης δύναμης μεταξύ ατόμων – απόστασης ανάμεσα στα άτομα αυτά φαίνεται στην εικ. 17.) Αντί να ταλαντώνεται, ο πρόβολος πλησιάζει την επιφάνεια μέχρι να ασκηθεί μεταξύ τους μια εκ των προτέρων καθορισμένη δύναμη αναφοράς (set point). Η προκαθορισμένη αυτή δύναμη, που αντιστοιχεί στην παραμόρφωση του προβόλου, διατηρείται σταθερή κατά τη σάρωση της επιφάνειας του δείγματος. Αυτό επιτυγχάνεται με κατάλληλες μεταβολές στην απόσταση. Το contact mode είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για σκληρές επιφάνειες όπου οι πλευρικές δυνάμεις δεν αλλοιώνουν τα μορφολογικά χαρακτηριστικά, και για μετρήσεις όπου απαιτείται υψηλή ακρίβεια και μοριακή ή ατομική ευκρίνεια (π.χ. σε κρυσταλλικά υλικά όπως ο μαρμαρυγίας). Ωστόσο η ακίδα φθείρεται σχετικά γρήγορα.^{[6], [9]}

Χρησιμοποιείται, τέλος, και μια υποκατηγορία του NCM που εμπεριέχει στοιχεία και από το contact mode. Πρόκειται για το tapping mode, στο οποίο ο πρόβολος ταλαντώνεται σε συχνότητα λίγο μικρότερη απ' τη συχνότητα συντονισμού του. Η ακίδα πλησιάζει την επιφάνεια του δείγματος σε αποστάσεις της τάξης του 1 nm και την «αγγίζει» στο εγγύτερο σημείο της ταλάντωσης (όσο είναι δυνατόν να μιλάμε για επαφή στον μικρόκοσμο). Η αναπαράσταση της εικόνας του δείγματος επιτυγχάνεται και πάλι χάρη στις διορθωτικές κινήσεις από το σύστημα ανάδρασης. Οι υψομετρικές διαφορές και οι ανομοιομορφίες στην

επιφάνεια του δείγματος τείνουν να μεταβάλουν το πλάτος της ταλάντωσης, ενώ η διάταξη προσπαθεί διαρκώς να το διατηρήσει σταθερό. Το κύριο πλεονέκτημα της τεχνικής είναι ο περιορισμός της επίδρασης από πλευρικές δυνάμεις και δυνάμεις τριβής, αλλά και η υπερνίκηση του κολλώδους της επιφάνειας του δείγματος.^{[6], [7], [8]}

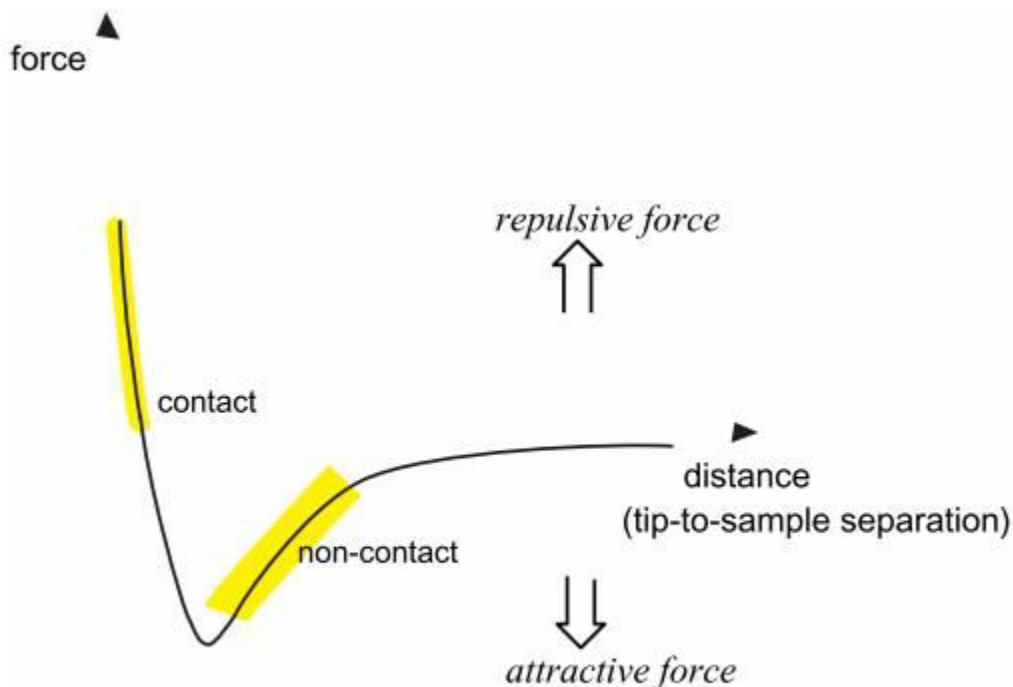


Figure 4-7. Interatomic F vs. d curve.

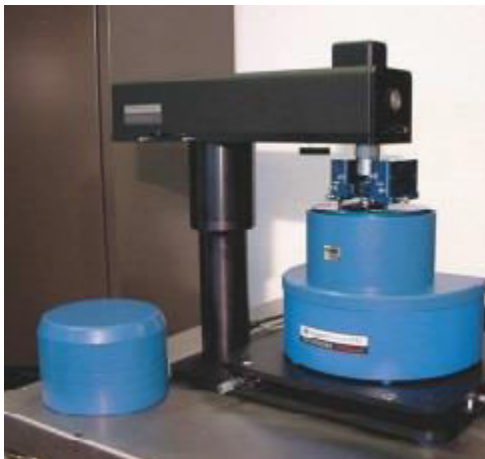
Εικ. 17. Γράφημα δύναμης-απόστασης σε αλληλεπιδράσεις ατόμων

Το AFM που χρησιμοποιήσαμε στο ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» έχει τη δυνατότητα να εκτελεί και ηλεκτρικό χαρακτηρισμό στη νανοκλίμακα (αγώγιμο AFM – C-AFM – Conductive AFM). Για να επιτευχθεί η συνεχής ηλεκτρική επαφή ανάμεσα στην επιφάνεια του δείγματος και την ακίδα χρησιμοποιείται το contact mode. Όλο το τμήμα που εμπεριέχει τον πρόβολο και την ακίδα είναι επικαλυμμένο με επίστρωση από αγώγιμο υλικό. Συνήθως οι ακίδες είναι από πυρίτιο, με επικάλυψη από μέταλλο ή κράμα μετάλλου (όπως το κράμα Pt-Ir).^[10]

Η πειραματική C-AFM διάταξη στο ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»

Η C-AFM διάταξη στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας Φυσικών Επιστημών (ΕΚΕΦΕ) «Δημόκριτος» είναι μοντέλο Veeco CP-II. Αυτή απεικονίζεται στην εικ. 18. Η διάταξη εμπεριέχει δύο σαρωτές:

- έναν $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ σαρωτή ανοικτού βρόχου με εύρος $Z \geq 1.5 \mu\text{m}$
- έναν $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ σαρωτή κλειστού βρόχου με εύρος $Z \geq 7.5 \mu\text{m}$, X-Y ευκρίνεια: 0.1nm , Z ευκρίνεια: 0.007nm .^[11]



Εικ. 18. Η AFM διάταξη στο ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος"

Οι μέγιστες διαστάσεις που επιτρέπεται να έχει το υπό μελέτη δείγμα είναι $50 \times 50 \times 22 \text{nm}^3$. Το οπτικό υποσύστημα αποτελείται από έναν $\times 20$ αντικειμενικό φακό, χειροκίνητο zoom και έγχρωμη CCD κάμερα για την ακριβή τοποθέτηση της ακίδας. Το ηλεκτρονικό σύστημα για τον έλεγχο των πιεζοηλεκτρικών στις διευθύνσεις X, Y και Z αποτελείται από 20-bit DACs (digital-to-analog converters). Από ενισχυτές το σύστημα περιλαμβάνει:

- έναν ενισχυτή ρεύματος μεταβλητού κέρδους και χαμηλού θορύβου FEMTO DLPCA-200 με κέρδος διαντίστασης από 10^3 έως 10^{11}V/A , χρόνο ανόδου (χρονικό διάστημα που μεσολαβεί για να μεταβεί το σήμα εξόδου απ' το 10% μέχρι το 90% της τελικής του τιμής) μέχρι και 700ns , και είσοδο θορύβου μέχρι και $4.3 \text{fA}/\sqrt{\text{Hz}}$
- έναν ενισχυτή lock-in των Stanford Research Systems SR830.^[11]

Το σύστημα είναι επίσης εξοπλισμένο με ένα τραπέζι απομόνωσης δονήσεων. Το λογισμικό ανάκτησης δεδομένων είναι το ProScan, ενώ το λογισμικό για την ανάλυση των εικόνων είναι το SPMLab Analysis.^[11]

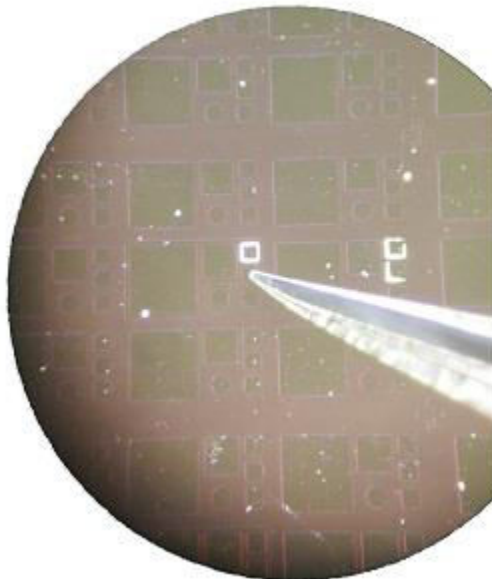
Οι τεχνικές απεικόνισης που υποστηρίζει το Veeco CP-II είναι μεταξύ των άλλων και τα contact mode, αγωγή AFM (C-AFM), NCM, tapping mode, απεικόνιση φάσης (phase imaging), μικροσκοπία ηλεκτροστατικών δυνάμεων (EFM – Electrostatic Force Microscopy), AFM σήραγγας (TUNA – Tunneling AFM) και μικροσκοπία πλευρικών δυνάμεων (LFM – Lateral Force Microscopy).^[11]

Το Veeco CP-II πραγματοποιεί επίσης με ευκολία φασματοσκοπικές μετρήσεις όπως δύναμης-απόστασης (F-d), πλάτους-απόστασης(A-d) και ρεύματος-τάσης (i-v).^[11]

Επιφανειακός και ηλεκτρικός χαρακτηρισμός μιας μη πτητικής διάταξης μνήμης

Στο ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» μελετήσαμε με την AFM διάταξη ένα από τα δείγματα που παρασκευάσαμε στον καθαρό χώρο της ΣΕΜΦΕ. Πιο συγκεκριμένα, μελετήσαμε το δείγμα με το κωδικό όνομα «N22» το οποίο φαίνεται στην εικ. 19. Πρόκειται για μια διάταξη της δομής Si/SiO₂/Au/TiO_{2-x}/Pt NCs/TiO_{2-x}/Ti/TiN, 0<x<2, παρόμοια με τη γενική δομή των υλικών που περιγράψαμε στο κεφ. 1, μόνο που η συγκεκριμένη περιέχει και νανοσωματίδια Pt ενσωματωμένα ανάμεσα σε δύο στρώματα ίσου πάχους από TiO_{2-x}. Τα Pt NCs (nanocrystals) εναποτέθηκαν μέσω του DC magnetron sputtering ενός στόχου Pt (με καθαρότητα 99.9%).^[12]

Κατά την παρασκευή του δείγματος, οι δύο κύριες παράμετροι που διέπουν το μέγεθος και τη ροή των νανοκρυστάλλων είναι η πίεση του αερίου στη ζώνη συμπύκνωσης, η οποία κυρίως εξαρτάται από τη ροή αερίου Ar και την απόσταση ανάμεσα στον στόχο και το τελικό άνοιγμα, δηλαδή το μήκος της ζώνης συμπύκνωσης. Όσο πιο μεγάλη είναι αυτή η απόσταση, τόσο μεγαλύτερη διάμετρος του νανοκρυστάλλου επιτυγχάνεται. Το δείγμα κατασκευάστηκε με ροή Ar 80 sccm (standard cubic centimeters per minute), χρόνο εναπόθεσης 13 λεπτά και ρεύμα ~ 0.1 A.^[12]



Εικ. 19. Φωτογραφία μέσω οπτικού μικροσκοπίου της επιφάνειας δείγματος Si/SiO₂/Au/TiO_{2-x}/Pt NCs/TiO_{2-x}/Ti/TiN, 0<x<2

Στην εικ. 19 φαίνονται διάφορες κυκλικές και τετραγωνικές περιοχές που αντιστοιχούν στο πάνω ηλεκτρόδιο (TE) από Ti/TiN (σκούρο πράσινο χρώμα), οι οποίες είναι σχεδιασμένες πάνω στο οξειδίο (κοκκινωπό χρώμα).

Κατά την εκτέλεση ηλεκτρικού χαρακτηρισμού το όργανο ρυθμίζεται έτσι ώστε η τάση να εφαρμόζεται στο BE, ενώ η αγώγιμη ακίδα του AFM παραμένει διαρκώς γειωμένη. Στις μετρήσεις που εκτελέσαμε η αγώγιμη ακίδα σάρωσε τόσο το οξειδίο, όσο και το νιτρίδιο του τιτανίου, για να λάβουμε τις επιθυμητές τοπογραφίες και τους χάρτες αγωγιμότητας. Το BE βρίσκεται όμως στο ίδιο επίπεδο με τα σχεδιασμένα πρότυπα από Ti/TiN πάνω στο οξειδίο, και όλα μαζί τοποθετούνται πάνω σε δισκάκι από αλουμίνιο το οποίο με τη σειρά του κουμπώνει στην αγώγιμη βάση του C-AFM όπου εφαρμόζεται η τάση. Επομένως, για να επιτευχθεί η ηλεκτρική επαφή μεταξύ της βάσης και της διάταξης είναι απαραίτητη μια πάστα αργύρου (silver paste) που εγχέεται ανάμεσά τους, και η οποία στερεοποιείται αφότου μείνει για κάποιο διάστημα εκτεθειμένη σε ατμοσφαιρικό αέρα. Η silver paste ταυτόχρονα χρησιμεύει ως κόλλα που κρατά διαρκώς στερεωμένο το δείγμα πάνω στο δισκάκι από αλουμίνιο, και έτσι δεν του επιτρέπει να γλιστρά ανεπιθύμητα προς πλευρικές κατευθύνσεις.

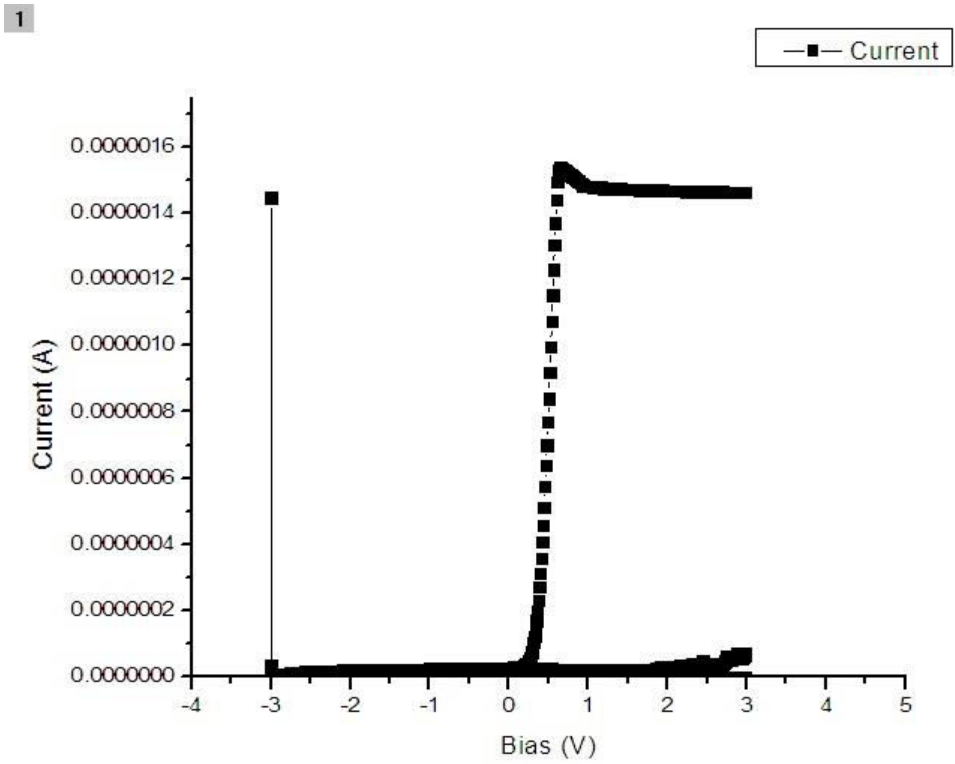
Η ακίδα με την οποία πραγματοποιήθηκαν όλες οι μετρήσεις είναι η SCM-PIT της Bruker. Η ακίδα αυτή είναι κατασκευασμένη από n-type Si με αγώγιμη επικάλυψη PtIr5. Το ύψος της ακίδας έχει εύρος 10-15 μm , ενώ η ακτίνα της έχει εύρος 20-25 nm. Ο πρόβολος είναι ορθογώνιου σχήματος, ενώ το πάχος του έχει εύρος 2-3.5 μm . Η συχνότητα συντονισμού της SCM-PIT είναι περίπου 75 kHz (με εκτιμώμενο εύρος 60-90 kHz), ενώ η σταθερά δύναμης εκτιμάται γύρω στα 2.8 N/m (με πιθανό εύρος 1.2-5.5 N/m).^{[13], [14]}

Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία κοντά στους 25 °C και υγρασία περίπου 30%. Για set point θέταμε πάντα 140 nN και για ρυθμό σάρωσης (scan rate) πάντοτε το 1 Hz.

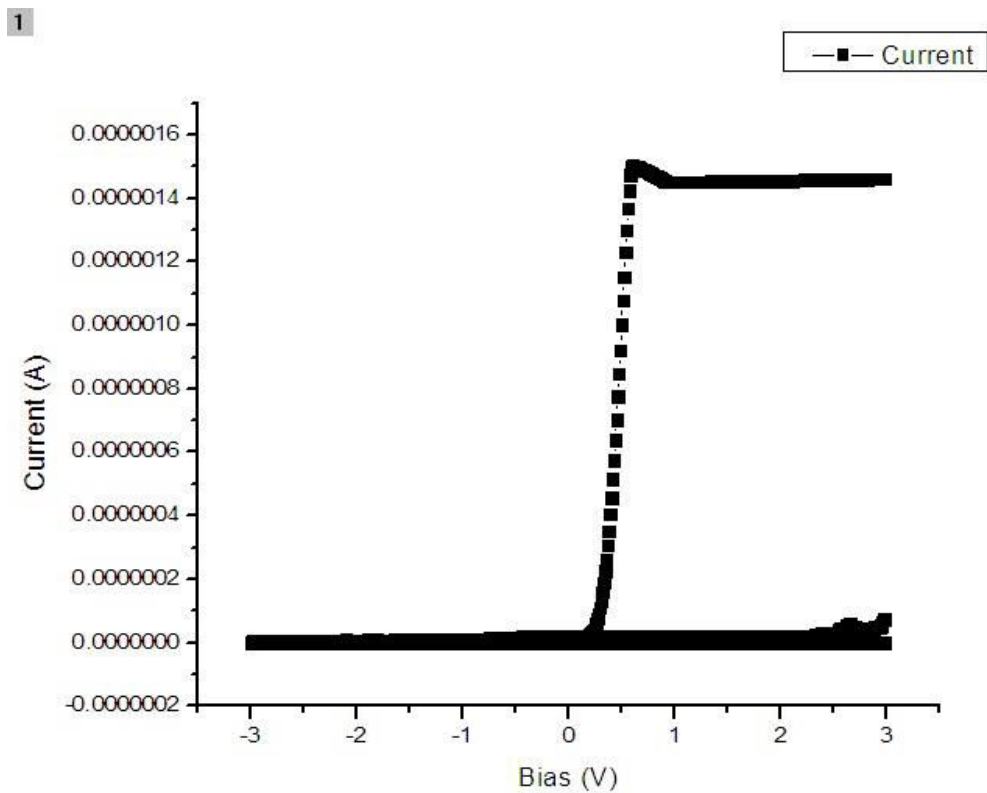
Όταν εκτελούσαμε μετρήσεις στο TiN τοποθετούσαμε την ακίδα πάνω σε περιοχή όπου υποψιαζόμασταν ότι από κάτω είναι θαμμένα νανοσωματίδια Pt.

Στις εικόνες 20 και 21 παραθέτουμε τα γραφήματα ρεύματος-τάσης όταν η ακίδα ήταν τοποθετημένη πάνω απ' το TiN, για διαδοχικές μεταβολές της τάσης από -3 V μέχρι 3 V, και κατόπιν από 3 V μέχρι -3 V, με ρυθμό 0.1 Hz και συνολικό χρόνο 5 s για κάθε σειρά μετρήσεων.

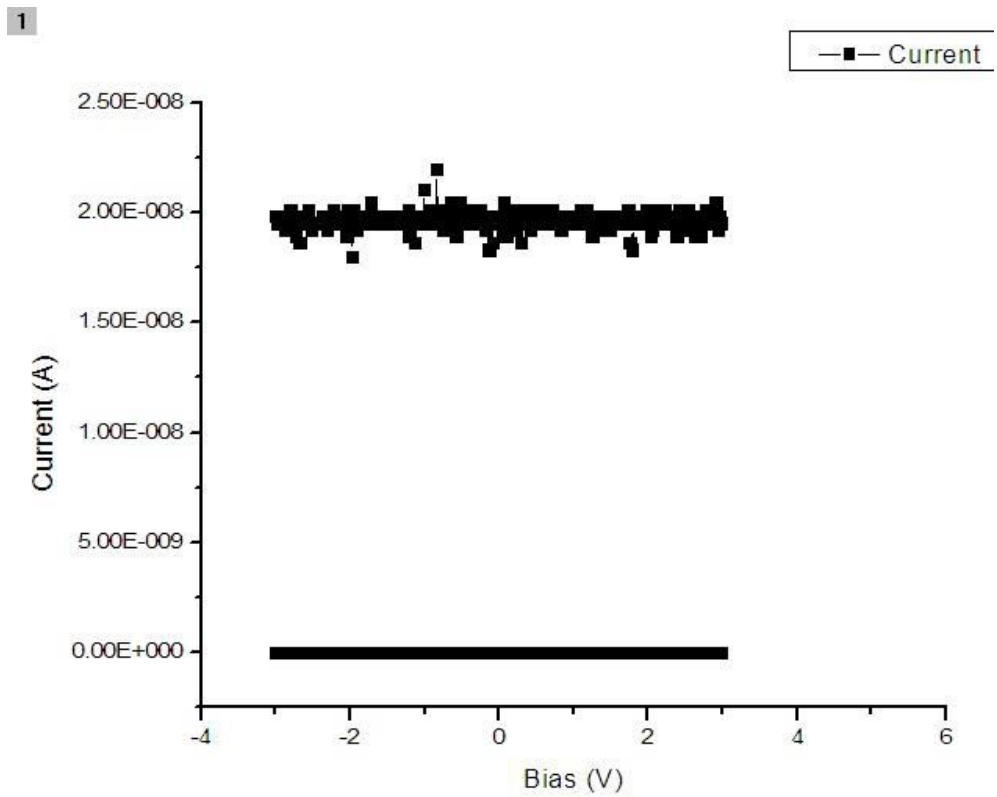
Στις εικόνες 22 και 23 παραθέτουμε τα γραφήματα ρεύματος-τάσης όταν η ακίδα ήταν τοποθετημένη πάνω απ' το οξειδίο, για διαδοχικές μεταβολές της τάσης από -3 V μέχρι 3 V, και κατόπιν από 3 V μέχρι -3 V, με ρυθμό 0.1 Hz και συνολικό χρόνο 5 s για κάθε σειρά μετρήσεων.



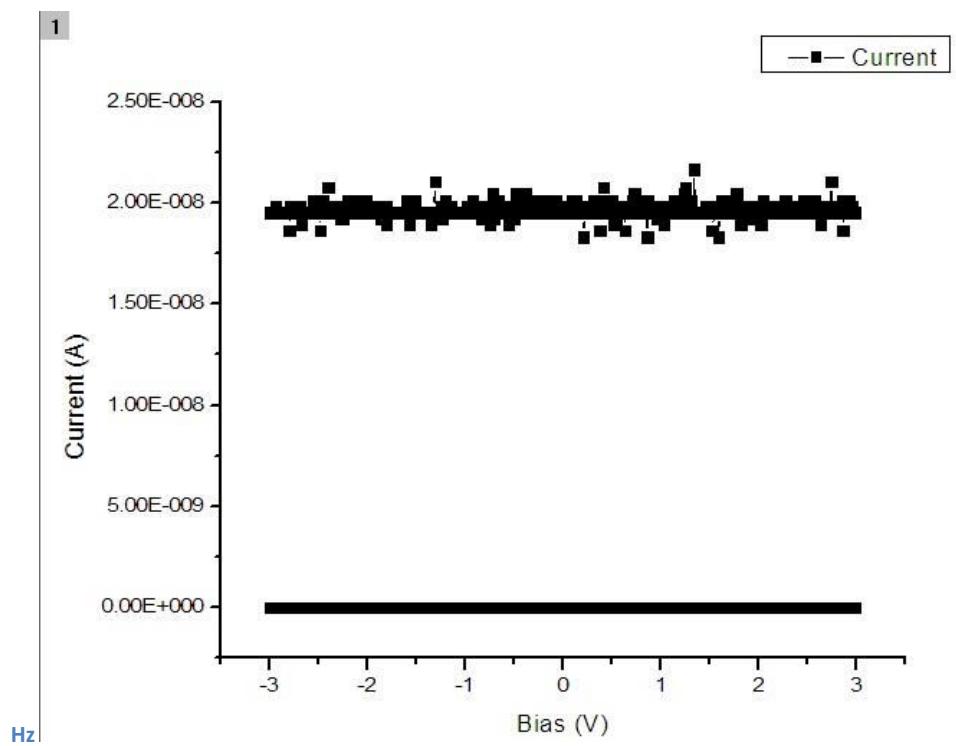
Έικ. 20. Καμπύλη $i-v$ πάνω σε TiN με διαδοχική μεταβολή της τάσης από -3 V μέχρι 3 V για 5 s και με ρυθμό 0.1 Hz



Έικ. 21. Καμπύλη $i-v$ πάνω σε TiN με διαδοχική μεταβολή της τάσης από 3 V μέχρι -3 V για 5 s και με ρυθμό 0.1 Hz



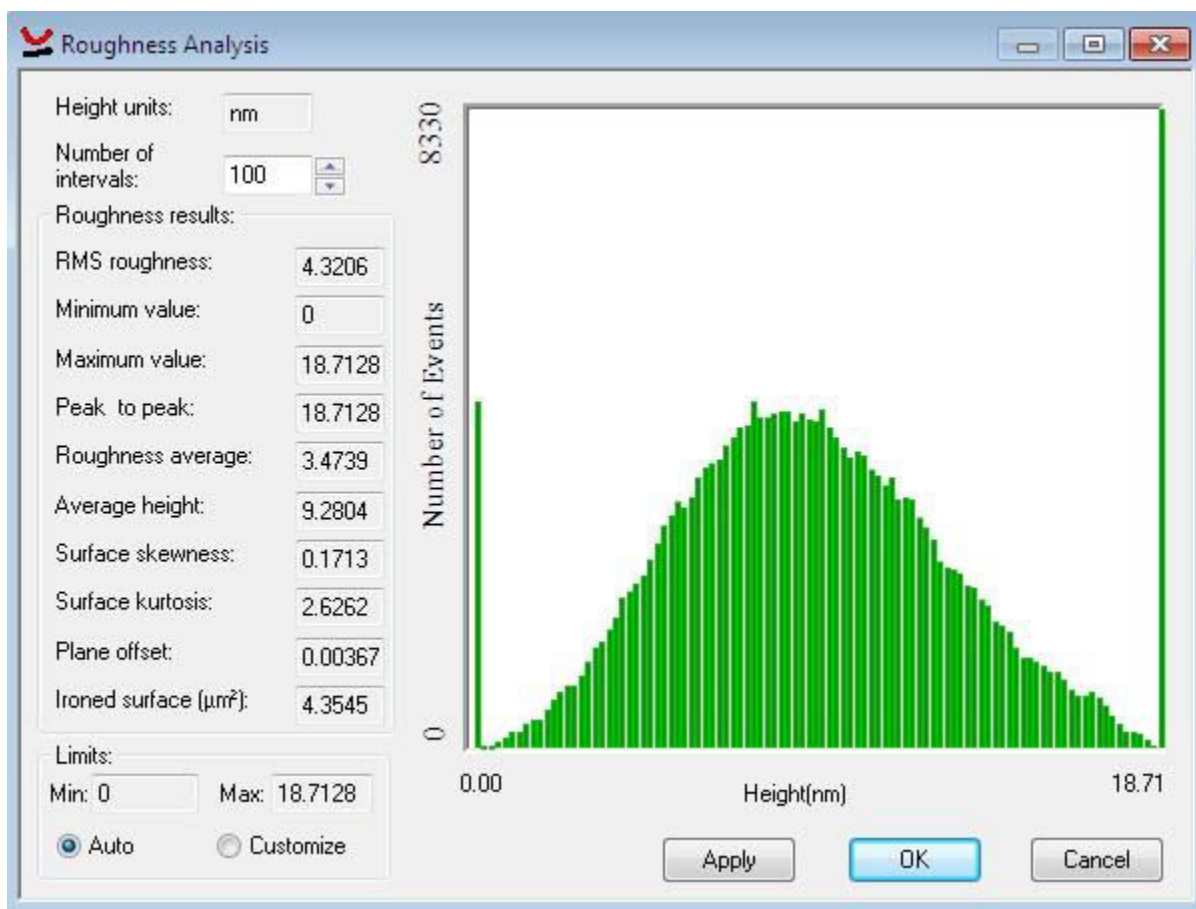
Εικ. 22. Καμπύλη i-v πάνω σε TiO_{2-x} , $0 < x < 2$, με διαδοχική μεταβολή της τάσης από -3 V μέχρι 3 V για 5 s και με ρυθμό 0.1



Εικ. 23. Καμπύλη i-v πάνω σε TiO_{2-x} , $0 < x < 2$, με διαδοχική μεταβολή της τάσης από 3 V μέχρι -3 V για 5 s και με ρυθμό 0.1 Hz

Από τις παραπάνω γραφικές παραστάσεις παρατηρούμε ότι το οξείδιο παραμένει διαρκώς μονωμένο και πάνω του δεν διέρχονται παρά μόνο ρεύματα που μπορεί να αντιστοιχούν και σε θόρυβο. (Να σημειωθεί ότι εκτελέσαμε πάνω στο οξείδιο παρόμοιες μετρήσεις από $-a$ V μέχρι a V και αντίστροφα, για διαδοχικά αυξανόμενο $a = 3, 4, \dots, 10$, και δεν παρατηρήσαμε καμία σημαντική κλίση στη γραφική παράσταση ρεύματος-τάσης.) Αντίθετα, πάνω στο μέταλλο διακρίνονται ξεκάθαρα τα δύο επίπεδα HRS και LRS που επεξηγήσαμε στο κεφάλαιο 1 – ένδειξη ότι πάνω από ένα κατώφλι δυναμικού η διάταξή μας καθίσταται αγώγιμη. Τα μεγαλύτερα ρεύματα που μετρήσαμε ήταν της τάξης των 150-160 nA, που είναι και το μέγιστο ρεύμα που μπορεί να μετρήσει ο τελεστικός ενισχυτής, ο οποίος λειτουργεί ως μετατροπέας ρεύματος σε τάση.

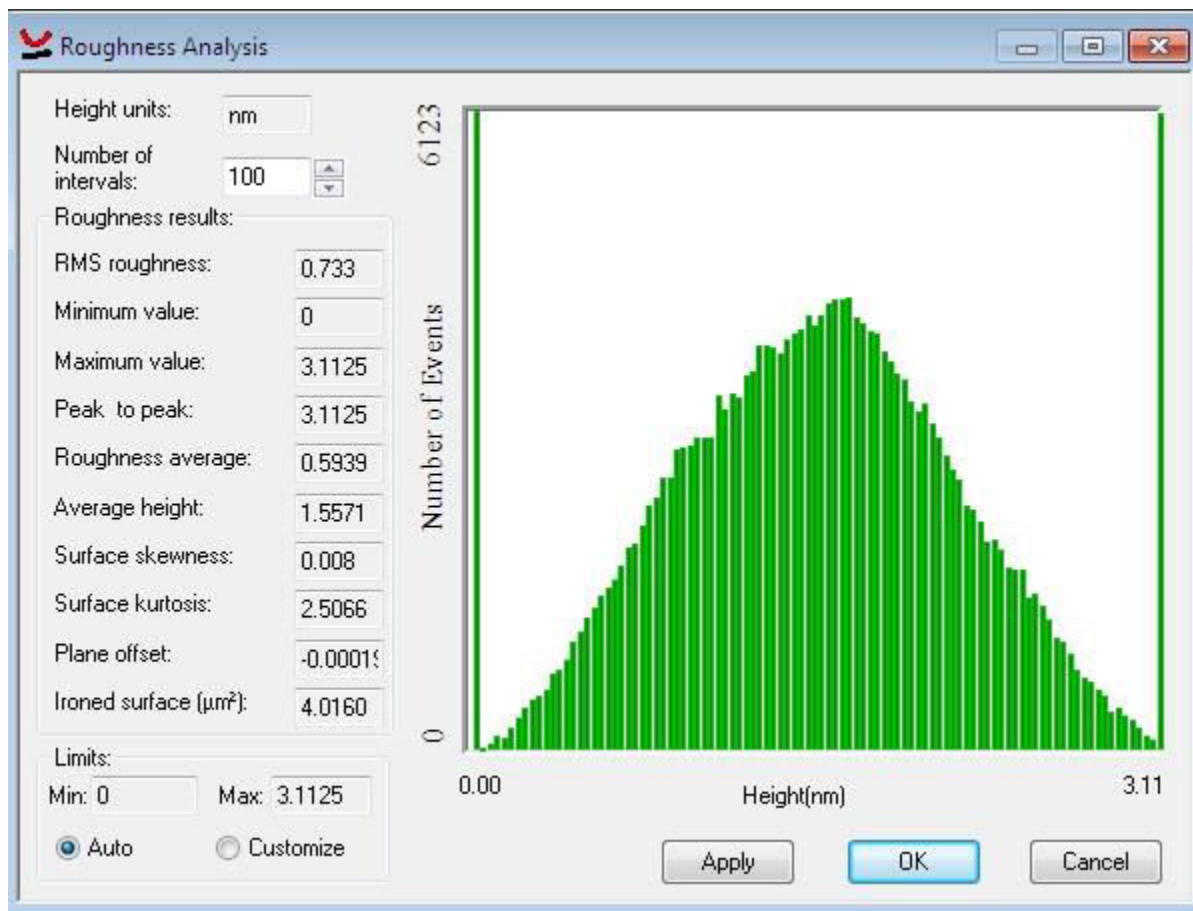
Στις εικόνες 24 και 25 παραθέτουμε τα στατιστικά της τραχύτητας της επιφάνειας του TiN και του οξειδίου αντίστοιχα, όπως προκύπτουν από τη μέθοδο Roughness Analysis του λογισμικού WSxM με το οποίο επεξεργαζόμαστε τις εικόνες από το AFM.



Εκ. 24. Roughness Analysis για το TiN

Η στατιστική μελέτη της επιφανειακής τραχύτητας γίνεται στις τιμές του ύψους, ανεξαρτήτως από τις συντεταγμένες των σημείων στα οποία έχει γίνει η εκάστοτε μέτρηση,

όπου το ύψος μετράται πάντα σε σχέση με το ελάχιστο στην τοπογραφία, δηλαδή σε σχέση με το μεγαλύτερο βαθούλωμα.

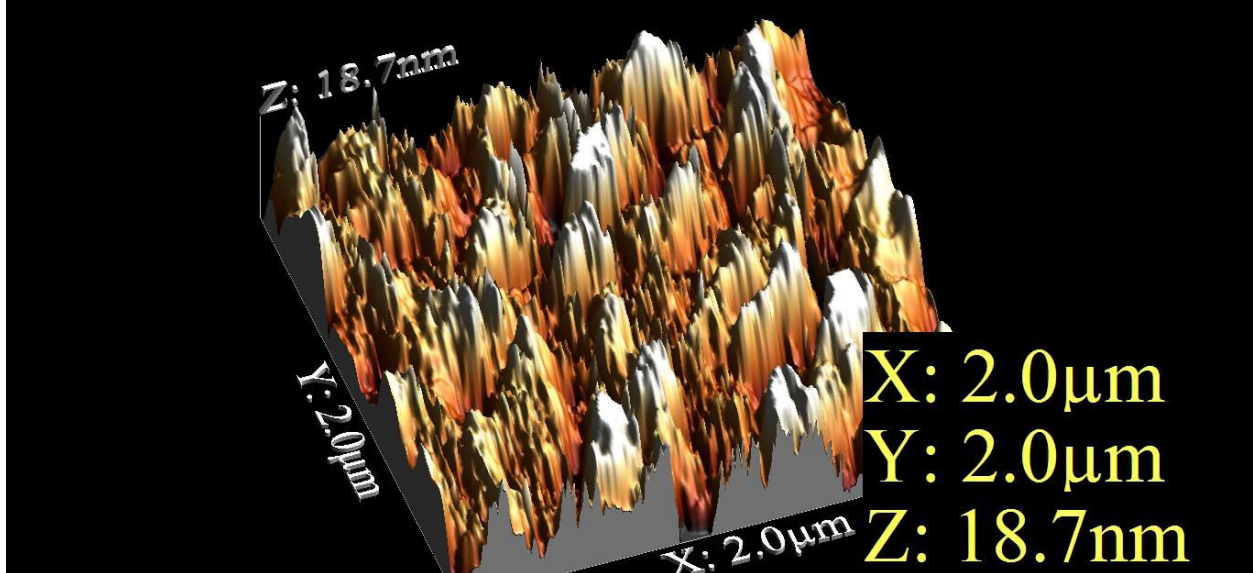


Εικ. 25. Roughness Analysis για το TiO_{2-x} , $0 < x < 2$

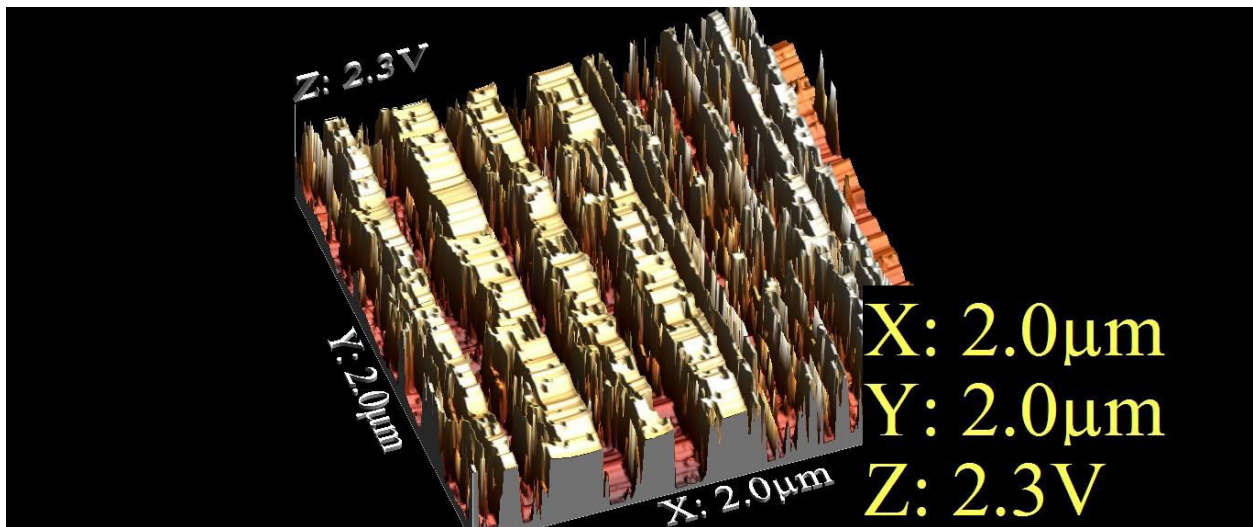
Και στα δύο υλικά παρατηρούμε σχεδόν κανονική Gaussian κατανομή, γεγονός που αποτελεί ένδειξη ότι έχουμε σχετικά ομαλή υφή σε κάθε επιφάνεια, με την υφή του οξειδίου ωστόσο να είναι αρκετά πιο ομαλή. Αριστερά της κορυφής του ιστογράμματος βρίσκονται τα βαθουλώματα ή εσοχές, ενώ δεξιά της κορυφής βρίσκονται τα υψώματα.

Παρακάτω παραθέτουμε τοπογραφίες και χάρτες αγωγιμότητας που ελήφθησαν από περιοχές του TiN και του TiO_{2-x} , $0 < x < 2$. Όλες οι εικόνες καταγράφηκαν σε τετραγωνικές περιοχές πλευράς 2 μm , με set point 140 nN, παράμετρο κέρδους (gain parameter) 0.6 και εφαρμοζόμενη τάση ανάγνωσης (sample bias) 3.5 V. (Τάσεις μικρότερες ή κατ' απόλυτη τιμή από 4 V χρησιμοποιούνται γενικά για ανάγνωση. Με λίγο μεγαλύτερες τάσεις γύρω στα 6.5 V μπορεί να γίνει η εγγραφή-WRITE μιας περιοχής του οξειδίου, ενώ με μεγαλύτερες κατ' απόλυτη τιμή τάσεις αντίστροφης πολικότητας γύρω στα -9 V η διαγραφή-ERASE της.) Περισσότερες λεπτομέρειες γύρω από την πειραματική διαδικασία λήψης των εικόνων AFM περιγράφονται στο παράρτημα Α.

Όλες οι σαρώσεις έγιναν στον Y άξονα, δηλαδή κατακόρυφα.

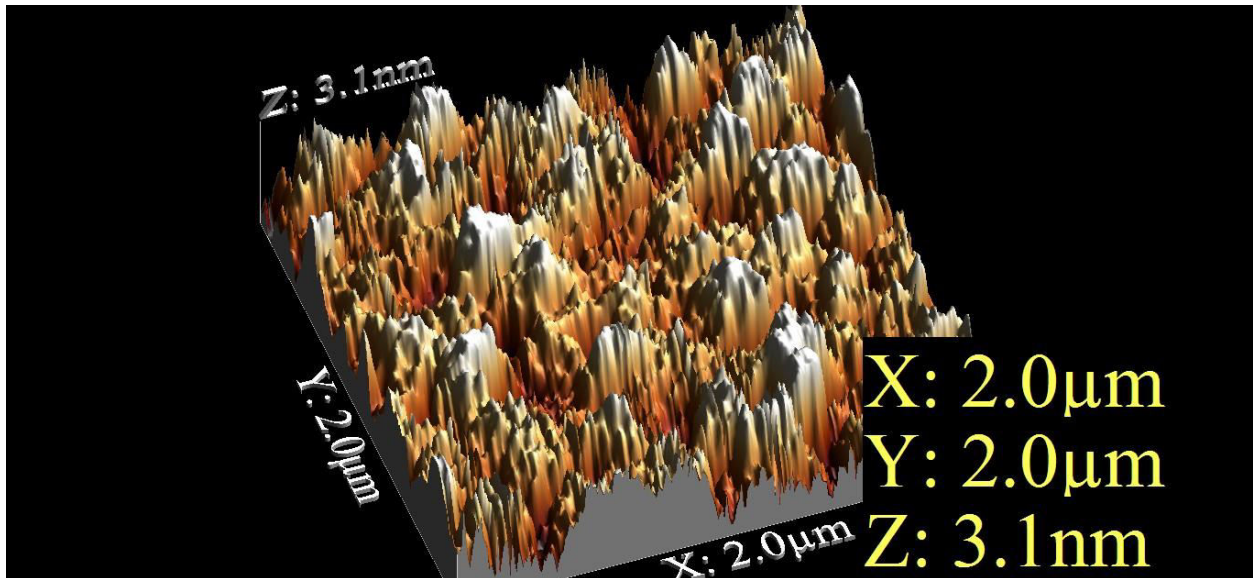


Εικ. 26. Τοπογραφία σε τετραγωνική περιοχή του TiN πλευράς 2 μm

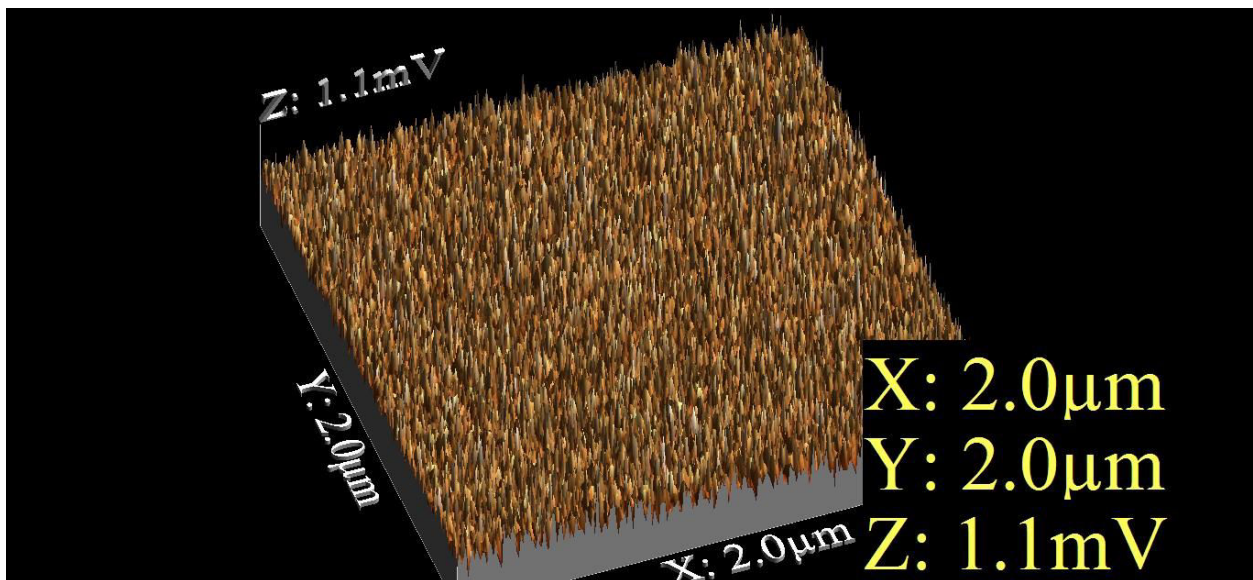


Εικ. 27. Χάρτης αγωγιμότητας της ίδιας τετραγωνικής περιοχής με την εικ. 26

Οι άξονες X και Y των τρισδιάστατων τοπογραφιών (εικ. 26 και 28) αντιστοιχούν στις πλευρικές διαστάσεις της εξεταζόμενης επιφάνειας. Στον άξονα Z καταγράφεται η μέγιστη υψομετρική διαφορά που παρατηρήθηκε. Η απόσταση από το πιο βαθύ ως το πιο υπερυψωμένο σημείο δεν επαρκεί πάντα για τον χαρακτηρισμό μιας επιφάνειας, εφόσον μπορεί να οφείλεται σε τοπική ατέλεια. (Γι' αυτό και είναι επιθυμητό να εξετάζουμε και την Roughness Analysis που προαναφέραμε.) Παρατηρούμε ότι οι υψομετρικές διαφορές είναι πολύ πιο έντονες στο μέταλλο απ' ό,τι στο οξειδίο, κάτι που είχαμε εντοπίσει και στο Roughness Analysis, και υποψιαζόμασταν και απ' τον τρόπο παρασκευής του δείγματος.



Εικ. 28. Τοπογραφία σε τετραγωνική περιοχή του οξειδίου πλευράς 2 μm



Εικ. 29. Χάρτης αγωγιμότητας της ίδιας τετραγωνικής περιοχής με την εικ. 28

Όμοια και στους χάρτες αγωγιμότητας (εικ. 27 και 29) οι άξονες X και Y αντιστοιχούν στις πλευρικές διαστάσεις της εξεταζόμενης επιφάνειας. Στον άξονα Z καταγράφεται η τάση που μετράται. Ο ενισχυτής είναι ένας μετατροπέας ρεύματος σε τάση, οπότε αν διαιρέσουμε τη μετρούμενη τοπικά τάση με τη βαθμίδα ενίσχυσης του ενισχυτή (που την είχαμε ρυθμίσει στα 10^7 V/A), λαμβάνουμε σε κάθε σημείο το διερχόμενο ρεύμα. Όπως είναι αναμενόμενο, το TiN είναι πολύ πιο αγώγιμο από το οξείδιο (με αγώγιμες περιοχές του οξειδίου κάτω απ' αυτό), μιας και σ' αυτό καταμετρώνται τάσεις της τάξης των 2 V που αντιστοιχούν σε ρεύματα

της τάξης των 200 nA, ενώ στο μονωτικό οξειδίο καταμετρώνται τάσεις της τάξης του 1 mV που αντιστοιχούν σε ρεύματα της τάξης των 100 pA (και που πολύ πιθανό να προκύπτουν από διάφορους θορύβους).

Θα έπρεπε τέλος να σημειώσουμε ότι στο TiN παρατηρούνται στήλες που είναι πολύ πιο αγώγιμες από άλλες. Αυτή η διαφορά μάλλον οφείλεται σε τοπικές μορφολογικές ανομοιομορφίες.

Βιβλιογραφικές αναφορές

[1] Gerd Binnig, “Atomic force microscope and method for imaging surfaces with atomic resolution”, US 4724318 A, United States Patent, Feb 9, 1988

[2] Aditya Arya, “What is the diffraction limit of light?”, ResearchGate post

[3] John W. Cross, “Scanning Probe Microscopy (SPM): Imaging Surfaces on a Fine Scale”, mobot

[4] “SEM & AFM”, Optoelectronic Components and Materials Group, University of Michigan

[5] Wenjie Mai, “Fundamental Theory of Atomic Force Microscopy”, Georgia Tech site (gatech)

[6] Digital Instruments CP-II User’s Guide

[7] Y. Martin, C.C. Williams, H.K. Wickramasinghe, J. Appl. Phys. 61, 4723 (1987)

[8] Q. Zhong, D. Innis, K. Kjoller, V.B. Elings, Surf. Sci. Lett. 290, L688 (1993)

[9] “Contact Mode”, MicroMasch Catalog

[10] L. Zhang, T. Sakai, N. Sakuma, T. Ono, and K. Nakayama, “Nanostructural conductivity and surface-potential study of low-field-emission carbon films with conductive scanning probe microscopy”, Applied Physics Letters 75, 3527 (1999)

[11] Atomic Force Microscopy (AFM) Facility Description, Institute of Microelectronics, Demokritos

[12] P. Bousoulas, D. Sakellaropoulos, J. Giannopoulos, D. Tsoukalas, “Improving the resistive switching uniformity of forming-free TiO_{2-x} based devices by embedded Pt

nanocrystals”, Solid State Device Research Conference (ESSDERC), 2015 45th European, p. 274 – 277, 14-18 Sept. 2015

[13] “SCM-PIT: Product Description”, Bruker AFM Probes

[14] “AFM Probe Type: SCM-PIT”, NanoAndMore GMBH

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΣΤΙΣ ΜΗ ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΜΝΗΜΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟΥ COMSOL MULTIPHYSICS

Το λογισμικό COMSOL Multiphysics και η μέθοδος πεπερασμένων στοιχείων

Το COMSOL Multiphysics είναι ένα πακέτο λογισμικού προσομοιώσεων και ανάλυσης πεπερασμένων στοιχείων για διάφορες εφαρμογές φυσικής και επιστημών μηχανικών. Αποτελεί ιδιαίτερα χρήσιμο εργαλείο για μελέτη συζευγμένων φαινομένων φυσικής, ή αλλιώς multiphysics. Το πακέτο είναι ανεξάρτητο πλατφόρμας (cross-platform) και είναι εξίσου εύχρηστο για Windows, Mac και Linux. (Στην παρούσα εργασία εκτελέσαμε όλους τους σχεδιασμούς και τρέξαμε όλες τις προσομοιώσεις σε Windows.) Το COMSOL Multiphysics φημίζεται για τη δυνατότητα εισαγωγής συζευγμένων συστημάτων Μερικών Διαφορικών Εξισώσεων (ΜΔΕ). Οι ΜΔΕ μπορούν να εισαχθούν άμεσα ή με τη χρήση της λεγόμενης ασθενούς μορφής που αποτελεί χαρακτηριστικό στοιχείο της μεθόδου πεπερασμένων στοιχείων.^[1]

Στο σημείο αυτό θα επεξηγήσουμε συνοπτικά τη σημασία της ασθενούς μορφής στη μέθοδο πεπερασμένων στοιχείων. Έστω το μονοδιάστατο πρόβλημα (P1):

$$(P1): \begin{cases} u''(x) = f(x) \text{ στο } (0, 1) \\ u(0) = u(1) = 0 \end{cases} \quad (1),$$

όπου η f είναι γνωστή συνάρτηση, ενώ η u άγνωστη συνάρτηση του x . Αν η u αποτελεί λύση της (1), τότε για κάθε λεία συνάρτηση v που ικανοποιεί τις συνοριακές συνθήκες Dirichlet:

$$v(x = 0) = v(x = 1) = 0 \quad (2)$$

η ασθενής μορφή του (P1) είναι η ακόλουθη^[2]:

$$\begin{aligned} \int_0^1 f(x)v(x)dx &= \int_0^1 u''(x)v(x)dx \Rightarrow \\ \int_0^1 f(x)v(x)dx &= u'(x)v(x)|_0^1 - \int_0^1 u'(x)v'(x)dx \stackrel{(2)}{\Rightarrow} \\ \int_0^1 f(x)v(x)dx &= - \int_0^1 u'(x)v'(x)dx \equiv -\varphi(u, v) \quad (3) \end{aligned}$$

Αντίστοιχα, έστω το δισδιάστατο πρόβλημα Dirichlet (P2):

$$(P2): \begin{cases} u_{xx}(x, y) + u_{yy}(x, y) = f(x, y) \text{ στην } \Omega \\ u = 0 \text{ στο } \partial\Omega \end{cases} \quad (4),$$

όπου η Ω είναι ανοικτή και συνεκτική περιοχή στο (x, y) επίπεδο της οποίας το σύνορο $\partial\Omega$ είναι ομαλό. Αν ολοκληρώσουμε την (4) κατά μέλη χρησιμοποιώντας τις ταυτότητες του Green, παρατηρούμε ότι αν η u αποτελεί λύση της (4), τότε για κάθε λεία v προκύπτει η ασθενής μορφή^{[2], [3]}:

$$\int_{\Omega} f v \, ds = - \int_{\partial\Omega} \nabla u \cdot \nabla v \, ds \equiv -\varphi(u, v) \quad (5)$$

Όπως προαναφέραμε, η επίλυση πολλών προβλημάτων στο COMSOL Multiphysics πραγματοποιείται χάρη στη μορφή που περιγράψαμε.

Το προτεινόμενο μοντέλο για την προσομοίωση ηλεκτρικών και θερμικών φαινομένων

Στο παρόν σημείο της εργασίας εξετάζουμε με χρήση του COMSOL Multiphysics διατάξεις μνήμης εναλλαγής αντίστασης με βάση το οξειδίο του τιτανίου. Στόχος είναι η αξιολόγηση της απόδοσής τους ως μη πτητικές μνήμες. Κατά τη μελέτη μας θεωρήσαμε ότι ο σχηματισμός και η διάσπαση των CFs απαρτίζουν το μηχανισμό που ευθύνεται για το φαινόμενο της εναλλαγής αντίστασης, γι' αυτό και δίνουμε βάση στον έλεγχο των περιοχών όπου εξελίσσονται τα αγώγιμα νήματα.^[4]

Υποθέσαμε ότι τα CFs αποτελούνται από διατεταγμένες αλυσίδες από κενές θέσεις οξυγόνου V_o (oxygen vacancies)^[5], ενώ σε μια πιο ρεαλιστική προσέγγιση θα έπρεπε να συνυπολογίσουμε και τα άτομα παρεμβολής (ενδόθετα άτομα) του τιτανίου.^[6] Επομένως, η φύση των CFs φαίνεται εξαιρετικά πολύπλοκη, γι' αυτό και απαιτείται η ανάπτυξη ενός προηγμένου μοντέλου που θα συνυπολογίζει αλληλεπιδράσεις ιόντων και ηλεκτρονίων υπό την εφαρμογή εξωτερικών σημάτων.^[4]

Το μεγαλύτερο εμπόδιο για την ευρύτερη βιομηχανική εφαρμογή της RRAM αποτελεί η ανεξέλεγκτη διαμόρφωση και ρήξη των CFS, η οποία συνδέεται άμεσα με τη στοχαστική φύση τους.^[7] Επομένως, είναι ζωτικής σημασίας να αναζητηθούν νέοι αποτελεσματικοί τρόποι, εύκολα εφαρμόσιμοι σε βιομηχανική κλίμακα, έτσι ώστε να περιοριστεί ο βαθμός της τυχαιότητας αυτών των αγώγιμων διαδρομών. Παρά το γεγονός ότι η ενσωμάτωση νανοκρυστάλλων, που αναφέραμε στα προηγούμενα κεφάλαια, έχει αποδειχθεί να είναι μια

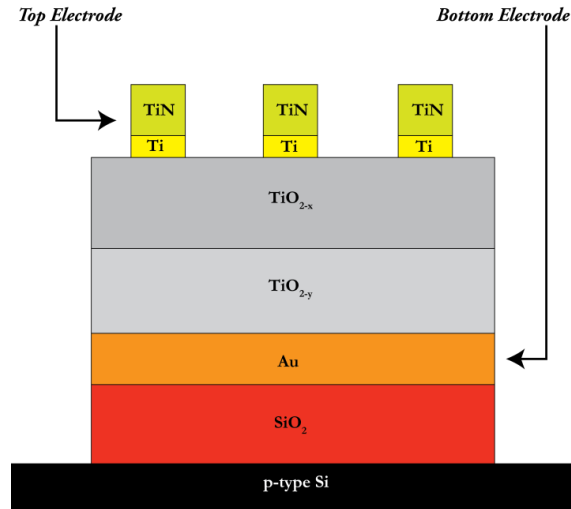
πολλά υποσχόμενη λύση^[8], η άμεση ενσωμάτωσή τους στη γραμμή παραγωγής δεν είναι μια τετριμμένη υπόθεση.

Ως λύση, αντί να χρησιμοποιείται ένα υλικό ως ενεργό στρώμα μεταγωγής, είναι προτιμότερο να γίνει χρήση των πολλαπλών στρωμάτων των υλικών, με το καθένα από αυτά να αναλαμβάνει τη διεκπεραίωση μιας συγκεκριμένης λειτουργίας. Ακολουθώντας αυτή τη μέθοδο, έχουμε τη δυνατότητα να περιορίσουμε τις περιοχές όπου θα συμβούν φαινόμενα εναλλαγής αντίστασης, και κατ' επέκταση να περιορίσουμε τη διασπορά των χαρακτηριστικών εναλλαγής. Αξίζει να αναφέρουμε ότι η κατασκευή δομών πολλαπλών στρωμάτων (πολυεπίπεδων δομών), με 2 έως 4 διαφορετικά επίπεδα, δεν έχει σημαντικό αντίκτυπο στην πολυπλοκότητα των διαδικασιών κατασκευής, δεδομένου ότι στις περισσότερες περιπτώσεις οι ρυθμοί της ροής των αντιδρώντων αερίων μεταβάλλονται προκειμένου να κατασκευαστούν πολλαπλά μονοστρώματα με διαφορετικούς βαθμούς στοιχειομετρίας.^[4]

Υπό το παραπάνω πρίσμα, οι διεπίπεδες δομές (bilayer structures) δείχνουν μια αρκετά υποσχόμενη αρχιτεκτονική^[9] αφού το φαινόμενο της εναλλαγής αντίστασης θα πραγματοποιείται σε ένα από τα δύο στρώματα, δηλαδή στο TiO_{2-x} , ενώ το άλλο στρώμα, δηλαδή το TiO_x , θα λειτουργεί ως μία δεξαμενή ιοντικών οπών, διατηρώντας έτσι το φαινόμενο της εναλλαγής αντίστασης υπό συνεχείς συνθήκες λειτουργίας της διάταξης. Από την άλλη, αυτό το δεύτερο στρώμα εξαιτίας των ατελειών του θα προσθέσει μια αντίσταση σειράς στην ηλεκτρική απόδοση της συσκευής, ελαχιστοποιώντας ως εκ τούτου τα τρέχοντα προβλήματα υπερύψωσης (overshoot) ρεύματος και μειώνοντας την ισχύ λειτουργίας. Έτσι, κατασκευάσαμε στα εργαστήριά μας bilayer δομές διοξειδίου του τιτανίου, και πραγματοποιήσαμε στη συνέχεια δοκιμές για να ελέγξουμε την απόδοσή τους ως μνήμες.

Στις αριθμητικές προσομοιώσεις που εκτελέσαμε η μετανάστευση των ιόντων οξυγόνου υπολογίστηκε από την επίλυση της εξίσωσης ολίσθησης-διάχυσης (drift-diffusion). Συνυπολογίστηκε ακόμη η ηλεκτρονική συνιστώσα του φαινομένου εναλλαγής αντίστασης με την επίλυση της εξίσωσης συνέχειας. Μολονότι η σταδιακή μεταβολή του ρεύματος υποδηλώνει ότι ένας πολύπλοκος μηχανισμός αγωγής λαμβάνει χώρα, η χρησιμοποιούμενη είσοδος για την ηλεκτρική αγωγιμότητα συμβαδίζει ικανοποιητικά με το πρότυπο των μετρήσεων. Αυτό υποδεικνύει ότι η ιοντική μετανάστευση αποτελεί σημαντική παράμετρος για το φαινόμενο εναλλαγής αντίστασης. Οι παραπάνω εξισώσεις επιλύθηκαν συγχρόνως και αυτοσυνεπώς και με την εξίσωση Fourier για το τοπικό φαινόμενο Joule, η οποία θεωρείται η κινητήρια δύναμη για τη λειτουργία RESET. Η προσομοίωση περιελάμβανε την πλήρη bilayer δομή, λαμβάνοντας επίσης υπ' όψιν και τα κάτω και πάνω ηλεκτρόδια (BE και TE) σε μια 3D γεωμετρία. Είναι πολύ σημαντικό να συμπεριληφθεί η επίδραση των ηλεκτροδίων στη σειρά των προσομοιώσεων, αφού η ειδική θερμική αγωγιμότητά τους επηρεάζει άμεσα την περιοχή όπου τα CFs θα διαλυθούν, και ως επέκταση τις τοπικές τιμές της θερμοκρασίας. Το

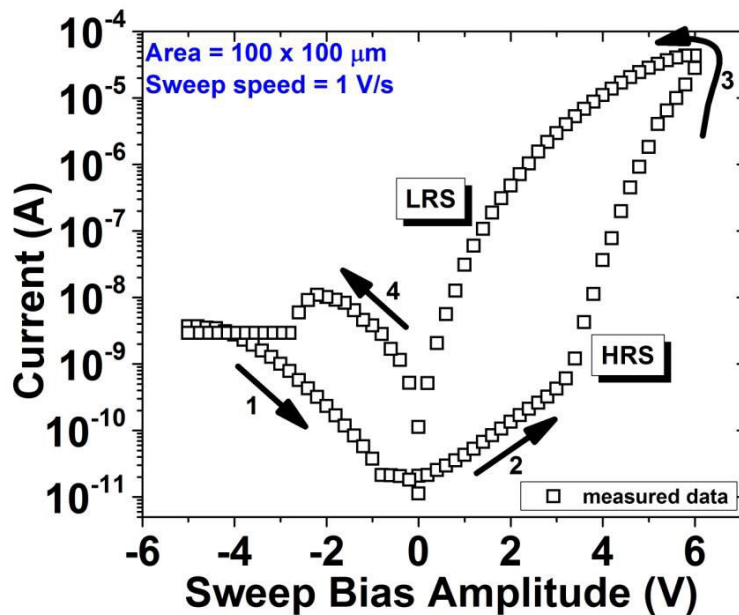
προτεινόμενο μοντέλο αναπαράγει επιτυχώς τις χαρακτηριστικές των SET και RESET τόσο για AC, όσο και για DC εισόδους, και παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για την προέλευση αυτού του ενδιαφέροντος φαινομένου. Επιπρόσθετα, μια μικροσκοπική εξέταση του σχήματος και του μεγέθους των CFs θα μπορούσε να μας διαφωτίσει σχετικά με τις δυνατότητες των πολυεπίπεδων RRAM κατά τις SET και RESET μεταβάσεις, όπως επίσης να μας βοηθήσει να διερευνήσουμε τη συμπεριφορά τους σε πολύ χαμηλές κλίμακες.^[4] (Στην εικ. 30 παραθέτουμε τη δομή της διάταξης που μελετήσαμε στις προσομοιώσεις.)



Εικ. 30. Διατομή της διάταξης που μελετήσαμε στις προσομοιώσεις

Προτού παρουσιάσουμε την προσέγγιση που ακολουθήσαμε στις προσομοιώσεις, θα ήταν χρήσιμο να παραθέσουμε κάποια πειραματικά δεδομένα μας, για να γίνει πλήρως κατανοητός ο προτεινόμενος μηχανισμός εναλλαγής αντίστασης. Η εικ. 31 δείχνει έναν τυπικό DC I-V βρόχο υστέρησης της διάταξης TiN/Ti/TiO_{2-x}/TiO_x/Au. Ο κύκλος της μεταγωγής υποδεικνύεται από τα βέλη 1 έως 4 και με τη σάρωση της τάσης πόλωσης ανάμεσα στα -5 V και 6 V (με βήμα 200 mV) στις εμπρός και πίσω κατευθύνσεις. Δεν επιβλήθηκε ρεύμα συμμόρφωσης (compliance current) στις συσκευές που εμφανίζουν συμπεριφορά αυτοσυμμόρφωσης. Οι διατάξεις έκαναν μεταγωγή από την HRS στην LRS υπό την εφαρμογή μιας θετικής τάσης πόλωσης πάνω στο TE (διαδικασία SET) και επέστρεψαν πίσω στην HRS με την εφαρμογή μιας αρνητικής τάσης πόλωσης (διαδικασία RESET). Όλες οι διατάξεις αρχικά βρίσκονταν στην HRS και εμφάνισαν συμπεριφορά διπολικής εναλλαγής αντίστασης, χωρίς να τους εφαρμοστεί οποιαδήποτε διαδικασία ηλεκτρικού σχηματισμού (electroforming) πριν από την πρώτη λειτουργία. Η βασική ιδέα πίσω από το παραπάνω γεγονός είναι ότι η χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο των εναποτεθειμένων στρωμάτων σε συνδυασμό με την ικανότητα του Ti TE να δρα ως δεξαμενή οξυγόνου εξασφαλίζουν τις απαραίτητες προϋποθέσεις για το σχηματισμό του νηματοειδών διαδρομών που βασίζονται στις κενές θέσεις οξυγόνου.^[10] Είναι επίσης ενδιαφέρον να παρατηρήσουμε ότι η συσκευή παρουσιάζει μια σαφή ανορθωτική

συμπεριφορά, όπως μπορεί να επιβεβαιωθεί από την εξαιρετικά ασύμμετρη καμπύλη της εικ. 31. Το ρεύμα και για την HRS και για την LRS στην περιοχή θετικής τάσης είναι πολύ υψηλότερο σε σχέση με τις τιμές του ρεύματος στην αρνητική τάση, υποδεικνύοντας ότι η διάταξη εμφανίζει επίσης χαρακτηριστικά διόδου. Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι η επαφή μεταξύ των Ti/TiO_{2-x} είναι ωμική^[11] και η επαφή μεταξύ των Au/TiO_x είναι ημιωμική (με ύψος 0.1 eV)^[12], η διαφορά δυναμικού στα ύψη του φράγματος Schottky δεν μπορεί να δικαιολογήσει το παρατηρούμενο φαινόμενο της αυτοενίσχυσης. Γι' αυτό και χρειάζεται να στρέψουμε την προσοχή μας προς το ενεργό πλάτος του φράγματος. Πράγματι, η συσσώρευση των κενών θέσεων οξυγόνου στη διεπιφάνεια ανάμεσα στο BE και το διηλεκτρικό όταν εφαρμόζεται μια θετική τάση μπορεί να μεταβάλει το ενεργό πλάτος του φράγματος, και αυτό να οδηγήσει σε υψηλότερη πυκνότητα των ατελειών, και ως εκ τούτου σε ακόμα υψηλότερα ρεύματα λειτουργίας σε σύγκριση με αυτά των αρνητικών τάσεων.^[13] Επιπλέον, η διαφορετική πυκνότητα των κενών θέσεων οξυγόνου μεταξύ των δύο στρώσεων είναι δυνατό να δημιουργήσει ένα φράγμα το οποίο μπορεί επίσης να επηρεάσει τις ιδιότητες μεταφοράς με εφαρμογή θετικών/αρνητικών τάσεων πόλωσης.^[14]



Εικ. 31. I-V καμπύλη με σάρωση προς τα εμπρός και προς τα πίσω στο δείγμα μας, που αποκαλύπτει τη μετάβαση μεταξύ των HRS (εμπρός σάρωση) και LRS (πίσω σάρωση)

Από την άλλη, κατά τη διάρκεια της αντιστροφής της πολικότητας της τάσης (στάδια 3 και 4 στην εικ. 31) η μετανάστευση των ιόντων οξυγόνου από το TE διαλύει το CF τοπικά, κοντά στο TE, μειώνοντας έτσι την πυκνότητα των κενών θέσεων οξυγόνου, και ως εκ τούτου αυξάνοντας το ενεργό πλάτος του φράγματος. Έτσι, οι τιμές του ρεύματος μειώνονται

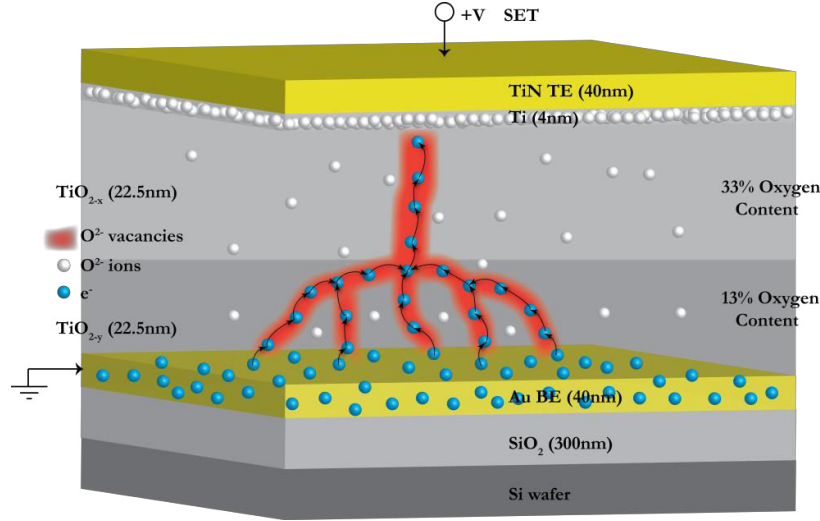
σημαντικά, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη διηθημένων CFs (percolating CFs) με μικρότερη διάμετρο σε σχέση με εκείνα που έχουν σχηματιστεί κατά τη διαδικασία SET.^[4]

Προκειμένου να αναπτύξουμε τις έννοιες που σχετίζονται με το πιθανό σενάριο μεταγωγής, θα υποθέσουμε ότι κατά την εφαρμογή μιας θετικής τάσης πόλωσης στο TE τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα οξυγόνου (O^{2-}) μεταναστεύουν προς τη διεπαφή Ti/TiO_{2-x} , γεγονός που οδηγεί στη δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου (Vo^{2+}). Ενδείξεις της μετανάστευσης ιόντων οξυγόνου έχουν επιδειχθεί όχι μόνο σε TiO_2 διατάξεις μνήμης^{[15], [16]} αλλά και σε πολλές άλλες δομές^{[17], [18], [19], [20]}. Λαμβάνουμε επίσης υπ' όψιν ότι οι κενές θέσεις οξυγόνου εισάγουν πολύ ρηχά επίπεδα ενέργειας^[21] που συμβάλλουν άμεσα στην αγωγιμότητα του διηλεκτρικού με την παγίδευση και την απελευθέρωση των ηλεκτρονίων από την κάθοδο, και με τον σχηματισμό CFs (διαδικασία αυτονόθευσης)^[22]. Έτσι, από δω και στο εξής οι όροι *κενή θέση οξυγόνου*, *ατέλεια* και *παγίδα* θα θεωρούνται ισοδύναμοι. Σε αυτό το σημείο πρέπει να υπογραμμίσουμε τον κρίσιμο ρόλο του Ti TE το οποίο παρέχει έναν τρόπο χειρισμού του αριθμού των παγίδων εντός του υμενίου TiO_{2-x} ελέγχοντας τη διεπιφανειακή δεξαμενή οξυγόνου^[23] και, επομένως, τη ρύθμιση του βαθμού σχηματισμού/ρήξης των CFs. Ως επακόλουθο, η επίδραση της αυτοσυμμόρφωσης που καταγράφεται στη διάταξή μας μπορεί να αποδοθεί στον κορεσμό της μετανάστευσης ιόντων οξυγόνου εντός του TE, και κατ' επέκταση στην ανικανότητα των CFs να αναπτυχθούν περαιτέρω. Αντιστρέφοντας την πολικότητα της τάσης τα ιόντα οξυγόνου απωθούνται από τη διεπαφή για να επανοξειδώσουν τα CFs, μέσω της επανασύνδεσης με χαμηλού βαθμού κατάληψης από ηλεκτρόνια κενές θέσεις οξυγόνου^[24], και ως εκ τούτου να μεταβιβάσουν τη διάταξη στην κατάσταση υψηλής αντίστασης. Επιπλέον, θα πρέπει να επισημάνουμε ότι και για τις δύο διαδικασίες SET/RESET, παρατηρούνται σταδιακές και μη απότομες μεταβάσεις, δηλαδή η εναλλαγή της αντίστασης προβαίνει συνεχώς, και όχι ως ένα γρήγορο άλμα μεταξύ δύο ελεγχουσών τιμών. Αυτή η συμπεριφορά είναι στενά συνδεδεμένη με τον πολύπλοκο μηχανισμό αγωγής που λαμβάνει χώρα^{[25], [26]} και προσφέρει τεράστια πλεονεκτήματα για εφαρμογές πολυεπίπεδης μεταγωγής^[27].

Σύμφωνα με την υπόθεση της διήθησης των ιοντικών οπών οξυγόνου που κάναμε παραπάνω, η LRS σχηματίζεται από ένα μονοπάτι διήθησης (percolation path) που χαρακτηρίζεται από έλλειψη οξυγόνου και το οποίο συνδέει τυχαία τα δύο ηλεκτρόδια. Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι οι σημειακές ατέλειες μεταναστεύουν διαμέσου των ορίων των κόκκων (grain boundaries) και επιφανειών με χαμηλά φράγματα διάχυσης^{[28], [29]}, τα CFs θα πρέπει να αναπτυχθούν κατά μήκος των ορίων των κόκκων ή των προαναφερθέντων επιφανειών. Στην περίπτωση μας η μετάβαση από την άμορφη κατάσταση του κάτω στρώματος (TiO_x) προς την κρυσταλλική κατάσταση του πάνω στρώματος (TiO_{2-x}) θα πρέπει να δημιουργήσει όρια κόκκων στη διεπιφάνεια και τον κυρίως όγκο (bulk) του TiO_{2-x} , τα οποία θα οδηγήσουν στην εύκολη σάρωση ελαττωμάτων κατά την εφαρμογή εξωτερικής διέγερσης,

λόγω της αύξησης της ενεργού απόστασης μεταπήδησης και, κατά συνέπεια, της ταχύτητας ολίσθησης των ατελειών (όπως φαίνεται στην εικ. 32).^[4]

Από την παραπάνω ανάλυση είναι προφανές ότι οι ιοντικές ατέλειες διαδραματίζουν ζωτικό ρόλο στις ηλεκτρονικές ιδιότητες των υμενίων μετάλλου-οξειδίου και ότι τα CFs μπορούν να θεωρηθούν ως πολύ υψηλά τοπικά νοθευμένες περιοχές όπου ιοντικές οπές οξυγόνου V_O^{2+} λειτουργούν σαν προσμείξεις, και ως εκ τούτου επηρεάζουν τις τοπικές τιμές θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας των υμενίων.^[4]



Εικ. 32. Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού εναλλαγής αντίστασης στη διάταξη μνήμης $\text{TiO}_{2-x}/\text{TiO}_{2-y}$. Εδώ φαίνεται πώς η χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο στο κάτω στρώμα προκαλεί το σχηματισμό μεγάλων αγώγιμων συστάδων, και ως συνέπεια η κύρια πτώση τάσης πραγματοποιείται στο ανώτερο στρώμα, όπου επίσης συμβαίνει το φαινόμενο εναλλαγής αντίστασης.

Μια λεπτομερής προσομοίωση των διεργασιών SET/RESET μπορεί να εκτελεστεί με την επίλυση της εξίσωσης ολίσθησης-διάχυσης για τη μεταφορά κενών θέσεων οξυγόνου, της εξίσωσης συνέχειας του ρεύματος για την ηλεκτρική μεταφορά και της εξίσωσης Fourier για τις θερμικές απώλειες^{[30], [31]}:

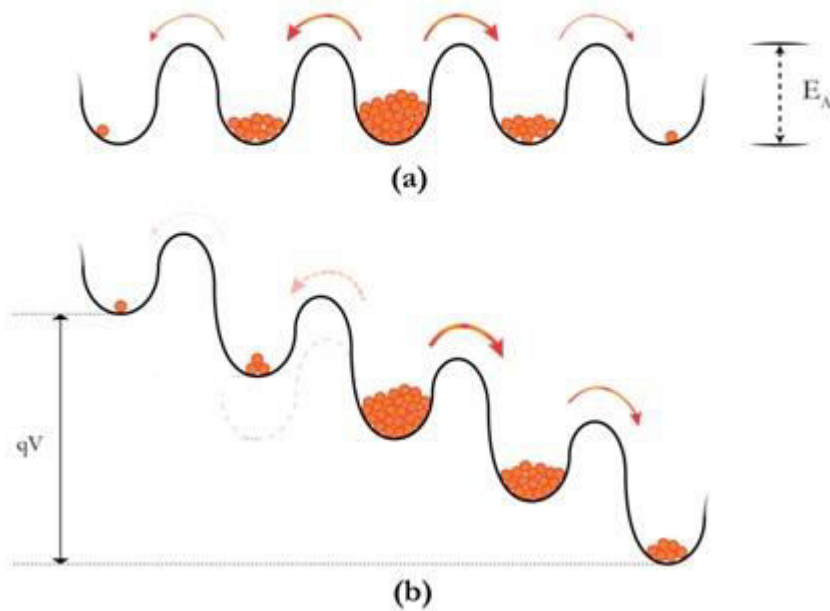
$$\frac{\partial n_D}{\partial t} = \nabla \cdot (D\nabla n_D - \vec{v}n_D) + G \quad (6),$$

$$\nabla \cdot (\sigma\nabla\psi) = 0 \quad (7),$$

$$-\nabla \cdot (k_{th}\nabla T) = \vec{j} \cdot \vec{E} \quad (8),$$

όπου η n_D είναι η συγκέντρωση των ιοντικών οπών, το D ο συντελεστής διάχυσης, το G ο ρυθμός δημιουργίας των ατελειών, η T η απόλυτη θερμοκρασία, το ψ το ηλεκτρικό δυναμικό, το E το ηλεκτρικό πεδίο, η σ η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα, η k_{th} η ειδική θερμική αγωγιμότητα και η v η ταχύτητα ολίσθησης των ιόντων. Η ιοντική μετανάστευση περιγράφεται με χρήση του απλού μοντέλου σημειακών ιόντων των Mott και Gurney.^[32] Σύμφωνα με το

μοντέλο αυτό τα ιόντα διαχέονται ιστροπικά σε όλα τα γειτονικά πηγάδια δυναμικού, λόγω του ομοιόμορφου ενεργειακού φράγματος $E_m = E_A$ για μετανάστευση ιόντων (όπως φαίνεται στην εικ. 33 (a)). Όταν εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο E (εικ. 33 (b)), το ύψος του φράγματος μειώνεται κατά ένα συντελεστή aqE , όπου E είναι το ηλεκτρικό πεδίο που προκύπτει απ' το εφαρμοζόμενο δυναμικό και a η σταθερά πλέγματος.^[33] Ο ρυθμός μεταπήδησης (hopping rate) των ιόντων παρουσιάζει μια εκθετική εξάρτηση από το ύψος του ενεργειακού φράγματος^[34], και έτσι η μετανάστευση επηρεάζεται έντονα προς την κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου, επιβάλλοντας μια ισχυρή κατευθυντική ολίσθηση.^[4]



Εικ. 33. Απεικόνιση της διαμόρφωσης της δυναμικής ενέργειας για ιοντική μεταπήδηση κατά την εφαρμογή (a) μηδενικής και (b) θετικής εφαρμοζόμενης τάσης. Το σταθερό ενεργειακό φράγμα E_A οδηγεί σε μια ιστροπική διάχυση προς όλες τις δυνατικές κατευθύνσεις όταν (a) κανένα εξωτερικό σήμα δεν επιβάλλεται. Η εφαρμογή μιας τάσης V μειώνει το ενεργό ύψος του φράγματος κατά aqE προς την κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου, ενισχύοντας έτσι την κατευθυντικότητα των ιόντων κατά μήκος του εφαρμοζόμενου πεδίου.

Η διαχυτικότητα των ιόντων είναι βασικά ενεργοποιούμενη από την θερμοκρασία, και δίνεται από την ακόλουθη έκφραση:

$$D = \frac{1}{2} a^2 \nu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (9),$$

όπου ν_0 είναι η συχνότητα απόπειρας διαφυγής (10^{13} Hz), k_B η σταθερά του Boltzmann, a η ενεργός απόσταση μεταπήδησης (0.01 nm), και E_a το φράγμα διάχυσης για μετανάστευση

ιόντων. Αν και η ενεργός απόσταση μεταπήδησης (effective hopping distance) για ιόντα οξυγόνου έχει πρακτικά εύρος λίγων νανομέτρων, η τιμή των 0.05 nm χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να επιτευχθεί η βέλτιστη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα. Λαμβάνοντας υπ' όψιν το μείγμα της άμορφης-κρυσταλλικής διεπιφάνειας μεταξύ των δύο στρωμάτων, είναι εύλογο να προσδοκάται μια χαμηλότερη τιμή. Για το φράγμα διάχυσης χρησιμοποιήσαμε την τιμή $E_a = E_a^{migration} = 1.2 \text{ eV}^{[31]}$ και αγνοήσαμε τον όρο που σχετίζεται με το σχηματισμό κενών θέσεων οξυγόνου (0.3 eV), δεδομένου ότι η προσομοίωση ξεκίνησε αφότου είχε σχηματιστεί ένα συνεχές CF και είχαν συνδεθεί μεταξύ τους τα δύο ηλεκτρόδια. Το μέτρο της ταχύτητας ολίσθησης εκφράζεται ως εξής:

$$v = av_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \sinh\left(\frac{qEa}{k_B T}\right) \quad (10),$$

όπου το q είναι το φορτίο των ιοντικών οπών ($q = 2e$ για ιοντικές οπές οξυγόνου). Η ταχύτητα ολίσθησης παρουσιάζει μια ισχυρή εξάρτηση από την απόσταση μεταπήδησης και το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο.^[31]

Επίσης, ο όρος G στην εξίσωση ολίσθησης-διάχυσης περιγράφει τη γέννηση νέων ατελειών κατά τη διαδικασία SET (ο G χρησιμοποιείται αποκλειστικά στο SET), και μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$G = n_G \exp\left(-\frac{(E_b - aqE)}{k_B T}\right) \quad (11),$$

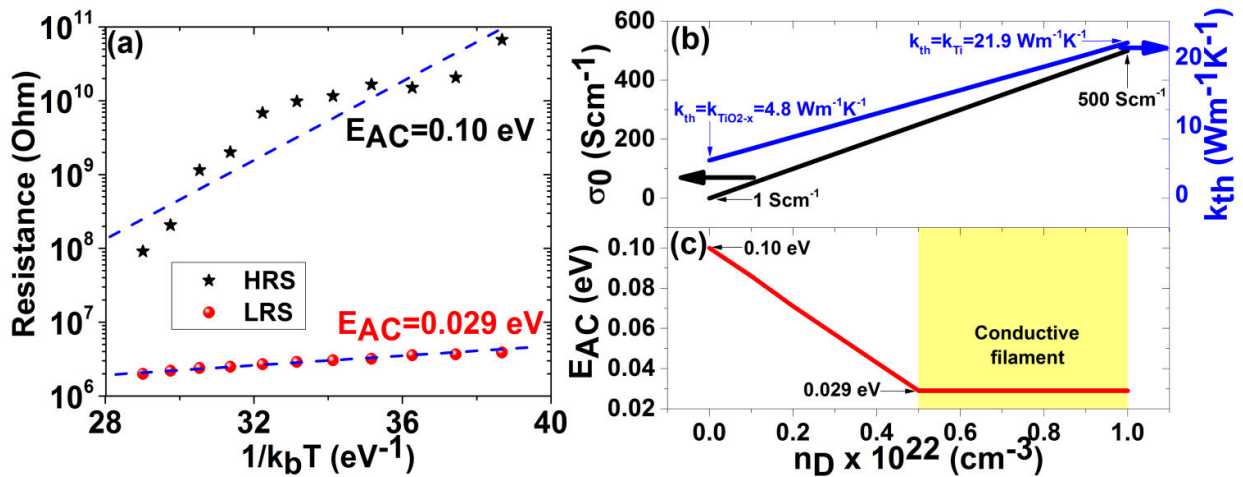
όπου ο όρος aqE περιγράφει τη μείωση του φράγματος ενέργειας E_b λόγω της εφαρμογής του ηλεκτρικού πεδίου και n_G είναι μια σταθερά που σχετίζεται με το ρυθμό της γέννησης ατελειών ($1 \times 10^{30} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ για το Ti). Η μετανάστευση των ιόντων οξυγόνου έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία νέων κενών θέσεων οξυγόνου που δρουν ως προσμείξεις και ενισχύουν τις τοπικές τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (σχηματισμός CF).^[4]

Οι τρεις Μερικές Διαφορικές Εξισώσεις (ΜΔΕ) (6)-(8) λύθηκαν αυτοσυνεπώς με χρήση του COMSOL προκειμένου να υπολογιστούν τα προφίλ της πυκνότητας των ατελειών (n_D), του ηλεκτρικού δυναμικού (ψ) και της απόλυτης θερμοκρασίας (T). Η μεταβατική συνιστώσα της εξίσωσης Fourier παραλείφθηκε, αφού λάβαμε υπ' όψιν την πολύ γρήγορη θερμική απόκριση.^[35]

Προκειμένου να επιλυθεί το σύνολο των παραπάνω εξισώσεων με αυτοσυνέπεια, απαιτούνται οι είσοδοι για την ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα (σ) και θερμική αγωγιμότητα (k_{th}). Εφόσον το CF θεωρείται ότι αποτελείται από κενές θέσεις οξυγόνου, οι οποίες δρουν ως τοπικοί δότες, είναι λογικό να υποθέσουμε ότι η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα θα εξαρτάται από την πυκνότητα των ατελειών, μέσω μιας θερμικά εξαρτημένης εξίσωσης Arrhenius^[30]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_{AC}}{k_B T}\right) \quad (12),$$

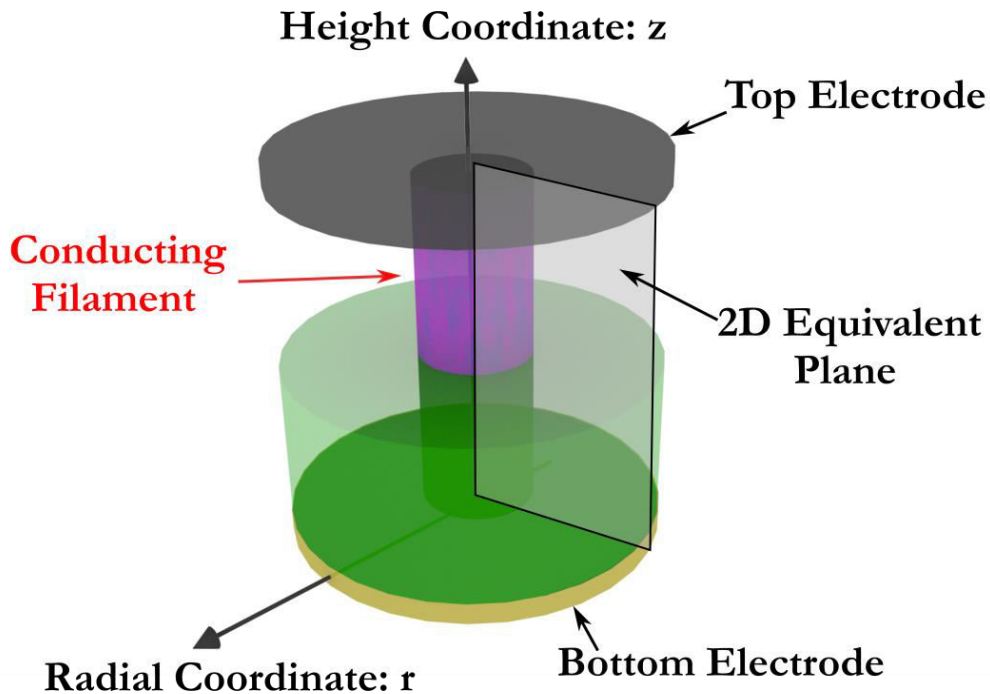
όπου το σ_0 είναι ένας προεκθετικός παράγοντας και η E_{AC} η ενέργεια ενεργοποίησης. Όπως απεικονίζεται στην εικ. 34 (b), το σ_0 αυξάνεται γραμμικά από 1 έως $500 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ με την αύξηση της n_D , που αντιστοιχεί σε μια τιμή $2 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ για την ειδική ηλεκτρική αντίσταση για την υψηλότερη n_D . Επιπλέον, η εικ. 34 (c) δείχνει τις τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης της αγωγής, όπως εξήχθησαν από την εικ. 34 (a), που χρησιμοποιείται στις προσομοιώσεις. Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι 0.029 eV για την υψηλότερη n_D και αυξάνεται γραμμικά μέχρι τα 0.1 eV με τη μείωση της n_D , υποδεικνύοντας την ημιαγωγική φύση ενός σπασμένου CF.^[36] Επιπλέον, μια γραμμική εξάρτηση της k_{th} από την n_D επιλέχθηκε, που να ακολουθεί το νόμο Wiedemann-Franz. Έτσι, για την ελάχιστη τιμή της πυκνότητας ατελειών ($n_D = 0$) επιλέχθηκε μια τιμή $k_{th} = 4.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, η οποία αντιστοιχεί στην θερμική αγωγιμότητα του μονωτικού TiO_{2-x} για $T = 300 \text{ K}$.^[37] Κατά συνέπεια, για τη μέγιστη τιμή της n_D εισήχθη μια θερμική αγωγιμότητα η οποία να αντιστοιχεί σε εκείνη των μεταλλικών CFs, δηλαδή η θερμική αγωγιμότητα του τιτανίου $k_{th} = 21.9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Η απόκλιση της k_{th} σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (300-1700 K) είναι αμελητέα^[38] και αν λάβουμε υπ' όψιν ότι ο λόγος της ηλεκτρικής προς την θερμική αγωγιμότητα είναι σταθερός, υπακούοντας στο νόμο Wiedemann-Franz για τα μέταλλα, το προτεινόμενο μοντέλο μπορεί να περιγράψει τις SET/RESET αποκρίσεις σε πολλά υμένα μέταλλου-οξειδίου.^[39]



Εικ. 34. (a) Μετρημένες ενέργειες ενεργοποίησης για τις HRS και LRS, (b) υποτιθέμενος προεκθετικός συντελεστής σ_0 της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και θερμική αγωγιμότητα k_{th} , και (c) ενέργεια ενεργοποίησης E_{AC} ως συνάρτηση της τοπικής πυκνότητας προσμείξεων n_D

Στην εικ. 35 δείχνουμε την προσομοιωμένη γεωμετρία της πλήρους δομής bilayer με οξείδιο του τιτανίου. Η αξονική συμμετρία δίδωνει μία διάσταση από το πρόβλημα και οι υπολογισμοί εκτελούνται σε ισοδύναμο 2D επίπεδο με ακτινική συντεταγμένη r και

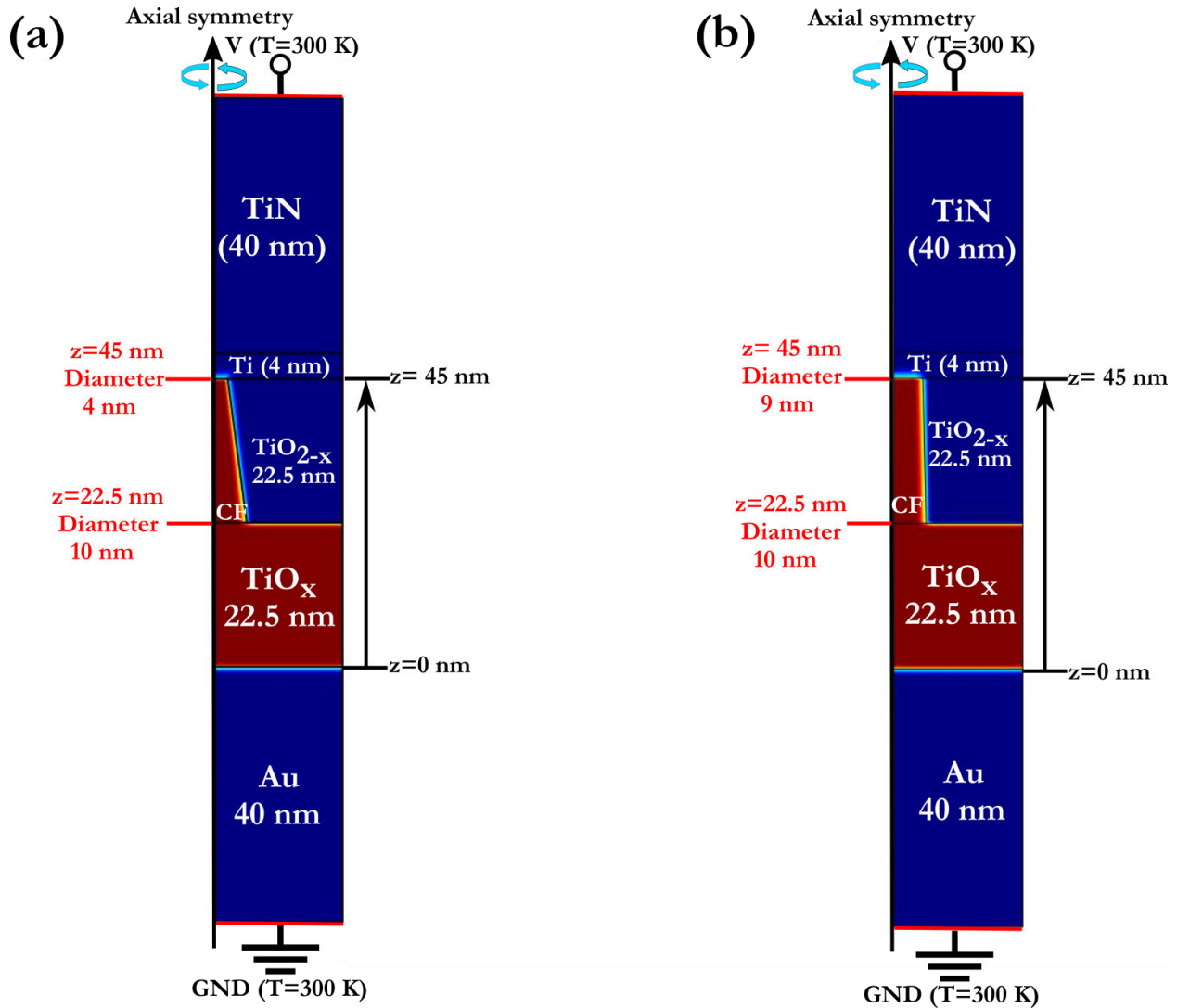
κατακόρυφη συντεταγμένη z . Τόσο το ενεργό οξείδιο, όσο και τα ηλεκτρόδια ελήφθησαν υπ' όψιν κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων ($\sigma_{Au} = 4.5 \times 10^7 S cm^{-1}$, $k_{Au} = 318 W m^{-1} K^{-1}$, $\sigma_{Ti} = 2.4 \times 10^6 S cm^{-1}$, $k_{Ti} = 21.9 W m^{-1} K^{-1}$, $\sigma_{TiN} = 1 \times 10^6 S cm^{-1}$, $k_{TiN} = 28.8 W m^{-1} K^{-1}$). Οι αντίστοιχες συνοριακές συνθήκες που χρησιμοποιήσαμε είναι οι εξής: $\psi = 0$ και $\psi = V$, για τα BE και TE αντίστοιχα, ενώ η συνοριακή συνθήκη $T = 300 K$ εφαρμόστηκε για τις εξωτερικές επιφάνειες των ηλεκτροδίων, λόγω του πολύ μεγαλύτερου εμβαδού τους σε σχέση με το CF. Για το CF ορίστηκε μια ομοιόμορφη αρχική πυκνότητα $n_D = 1 \times 10^{22} cm^{-3}$ σε συνδυασμό με τις συνοριακές συνθήκες $\frac{\partial n_D(x,t)}{\partial x} |_{x=0,t} = 0$ και $n_D(L,t) = 0$, όπου L είναι το μήκος του αγώγιμου νήματος. Λαμβάνοντας υπ' όψιν την πυκνότητα των ατόμων οξυγόνου στο ρουτίλιο TiO_{2-x} ($9.6 \times 10^{22} cm^{-3}$), η μέγιστη πυκνότητα προσμείξεων που επιλέχθηκε ($1 \times 10^{22} cm^{-3}$) αντιστοιχεί σε σχετική ατομική συγκέντρωση 11.1%, ή σε μια ιοντική οπή οξυγόνου για κάθε περίπου 10 άτομα οξυγόνου, κάτι που θα μπορούσε να ερμηνεύσει τη μετάβαση από μονωτική κατάσταση σε κατάσταση μεταλλικής αγωγιμότητας.^[4]



Εικ. 35. Η γεωμετρία που θεωρήσαμε κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων. Η αξονοσυμμετρική γεωμετρία μας γλιτώνει μια διάσταση από το 3D πρόβλημα και επιτρέπει να αναχθούν οι υπολογισμοί σε ένα 2D πρόβλημα. Το CF συνδέει τα TE και BE μέσω της δεξαμενής κενών θέσεων οξυγόνου. Θεωρούμε το CF κυλινδρικού σχήματος.

Παρακάτω θα θεωρήσουμε κωνικό CF με διάμετρο 10 nm στη θέση $z = 22.5$ nm, σύμφωνα με αδιαμφισβήτητες πειραματικές αποδείξεις^[40], και 9 nm στη θέση $z = 45$ nm (SET στην εικ. 36 (b)), ενώ, προκειμένου να τεκμηριώσουμε τα χαρακτηριστικά αυτοδιόρθωσης των διατάξεών μας, θα θεωρήσουμε CF με μικρότερη διάμετρο (4 nm) στη θέση $z = 45$ nm για την περιοχή αρνητικής τάσης (RESET στην εικ. 36 (a)). Αν και αυτή η συγκεκριμένη επιλογή δεν υποστηρίζεται πειραματικά εδώ, τα αποτελέσματα της προσομοίωσης δείχνουν καλή

συμφωνία με τις μετρήσεις. Επιπρόσθετα, τα C-AFM αποτελέσματα που αναγράφονται στη βιβλιογραφία δείχνουν την πιθανή διαμόρφωση CFs με μικρότερη διάμετρο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας RESET.^{[41], [42]}



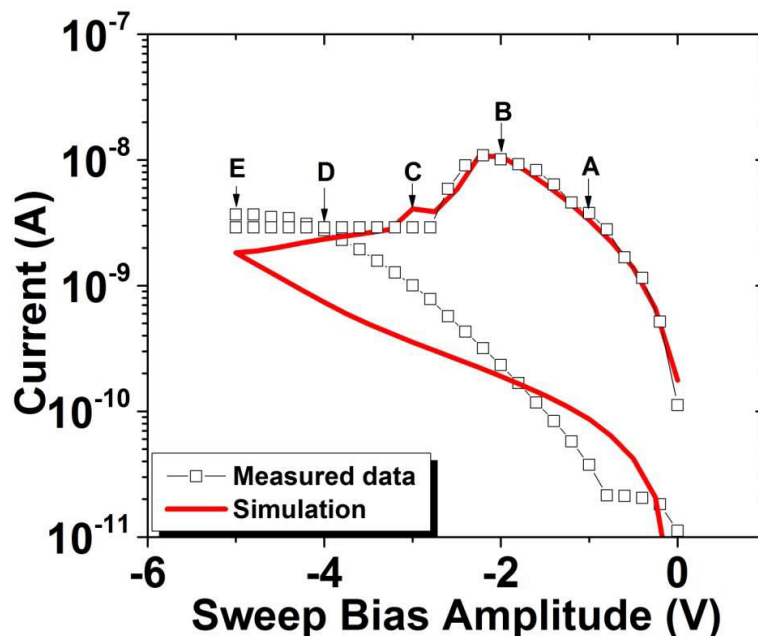
Εικ. 36. Διατομή της προσομοιωμένης κυψελίδας κατά τη διάρκεια των (a) RESET και (b) SET λειτουργιών. Μια ομοιόμορφη πυκνότητα ιοντικών οπών $n_D = 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ορίστηκε μέσα στο στρώμα της δεξαμενής (TiO_x), καθώς και στην περιοχή του CF.

Εκτός αυτού, η υπόθεση αυτή είναι συμβατή με τη συσσώρευση των κενών θέσεων οξυγόνου στη διεπιφάνεια μεταξύ της BE και του διηλεκτρικού, που έχει ως αποτέλεσμα την καταστολή του πλάτους του φράγματος και το αυξημένο μέγεθος του νήματος κατά τη μετάβαση SET, και τη στένωση του αγωγίμου μονοπατιού λόγω της επανασύνδεσης ιόντων οξυγόνου με τις κενές θέσεις οξυγόνου κατά τη μετάβαση RESET. Κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων υποθέτουμε ότι όταν ένα ιόν οξυγόνου αφήνει τη θέση του, μια κενή θέση οξυγόνου/ιοντική οπή δημιουργείται. Για την ολίσθηση/διάχυση των ιόντων οξυγόνου, δεν

θεωρήθηκε καμία ροή στις διεπιφάνειες TE/TiO_{2-x} και TiO_x/BE. Επιπλέον, δεν θεωρήθηκε καμία ολίσθηση μέσα στο στρώμα TiO_x, αλλά μόνο ο όρος της διάχυσης διατηρήθηκε στην εξίσωση ολίσθησης-διάχυσης, επειδή αυτό το στρώμα ενεργεί ως δεξαμενή κενών θέσεων οξυγόνου.^[43]

Οι προσομοιώσεις RESET

Η εικ. 37 απεικονίζει τις μετρημένες και τις υπολογισμένες από την προσομοίωση χαρακτηριστικές I-V κατά τη διαδικασία RESET. Οι καμπύλες I-V συλλέχθηκαν με την εφαρμογή τριγωνικού παλμού για τη σάρωση της τάσης με ρυθμό $\beta = \frac{dV}{dt} = 1 \text{ V s}^{-1}$. Το χρονικό βήμα (Δt) κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων διατηρήθηκε αρκετά μικρό, ώστε να αποφευχθούν τυχόν διαταραχές στην έκβαση της προσομοίωσης λόγω του Δt . Η μετάβαση RESET ξεκινάει στα 2 V και το ρεύμα μειώνεται σταδιακά. Έτσι επιτυγχάνεται διαφορά περίπου μιας τάξης μεγέθους μετά τη $V_{\text{RESET}} = 5 \text{ V}$. Η σταδιακή μετάβαση παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον για εφαρμογές multilevel switching, δεδομένου ότι επιτρέπει τον ακριβή έλεγχο της σπασμένης περιοχής του CF.^[44]



Εικ. 37. Χαρακτηριστικές I-V από πειραματικές μετρήσεις και αριθμητική προσομοίωση κατά τη διάρκεια της διαδικασίας RESET

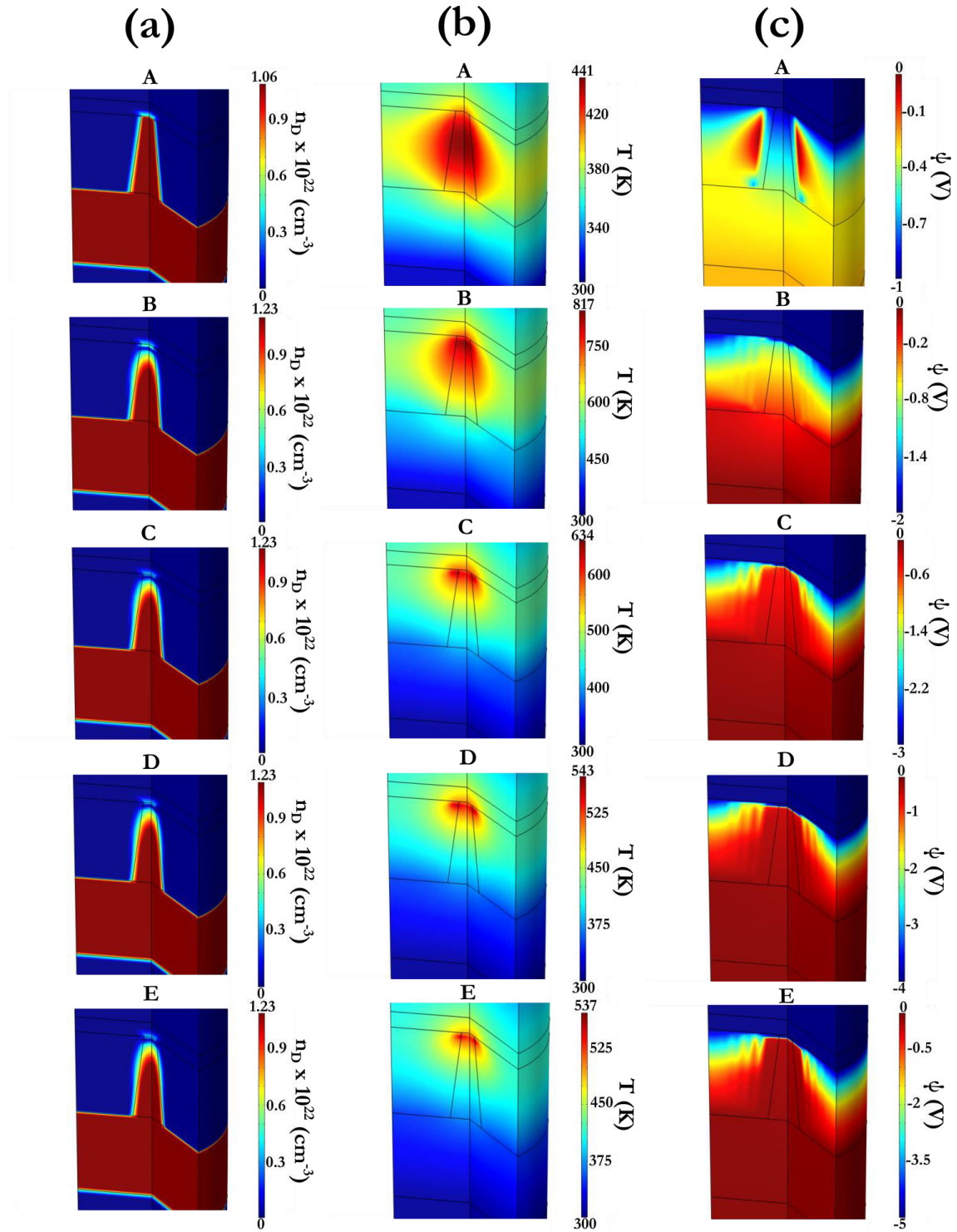
Η εικ. 38 αποκαλύπτει τους υπολογισμένους με την προσομοίωση 3D χάρτες των (a) n_D , (b) T και (c) ψ σε διαφορετικά σημεία δυναμικού (A, B, C, D, E), τα οποία επισημαίνονται στην εικ. 37 και αντιστοιχούν σε εφαρμοζόμενες τάσεις -1, -2, -3, -4 και -5 V αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης παρουσιάζονται επίσης ως συναρτήσεις των κυλινδρικών συντεταγμένων r και z, όπου το z κυμαίνεται από 40 ως 90 nm και το r από -20 ως 20 nm. Τα

γραμμικά προφίλ των υπολογισμένων χαρτών παρουσιάζονται στην εικ. 39 κατά μήκος του άξονα συμμετρίας για τα (a) n_D , (b) T και (c) ψ . Όταν η τάση αυξάνεται (κατ' απόλυτη τιμή) κατά τη διάρκεια της μετάβασης RESET, η τοπική θερμοκρασία αυξάνεται γρήγορα, ως αποτέλεσμα του φαινομένου Joule, όπως φαίνεται απ' τις εικ. 39 (b) και 39 (c). Για χαμηλή κατ' απόλυτη τιμή τάση (σημείο A) η κατανομή της θερμοκρασίας εμφανίζει το αναμενόμενο συμμετρικό προφίλ που οφείλεται στο γεγονός ότι το CF παραμένει άθικτο και το ρεύμα ρέει με ευκολία μέσα απ' αυτό. Καθώς η τάση συνεχίζει να αυξάνεται (κατ' απόλυτη τιμή), ιόντα οξυγόνου μεταναστεύουν από το TE και επανασυνδέονται με τις κενές θέσεις οξυγόνου, οδηγώντας έτσι σε χαμηλότερη πυκνότητα των ελαττωμάτων εντός του CF. Ως αποτέλεσμα, ένα χάσμα (gap) δημιουργείται το οποίο παρεμποδίζει την τρέχουσα διάβαση. Η χαμηλή πυκνότητα ελαττωμάτων μέσα στο gap ευθύνεται για τις χαμηλές τιμές της ηλεκτρικής και της θερμικής αγωγιμότητας.

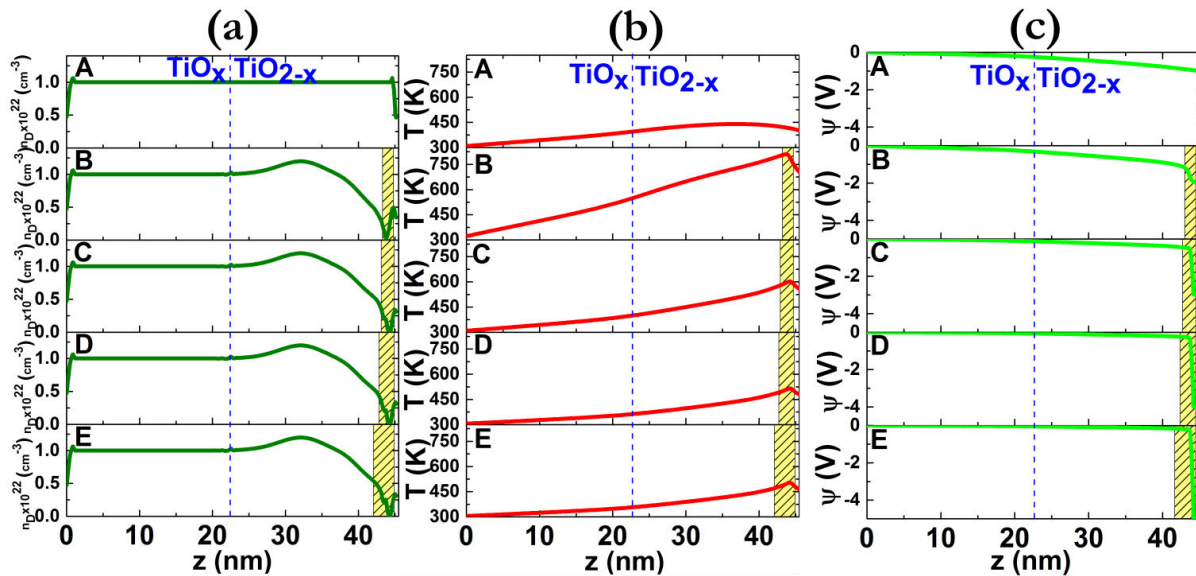
Αυτό το φαινόμενο φέρνει μια σημαντική τοπική αύξηση της θερμοκρασίας και μια πτώση τάσης, όπως φαίνεται στις εικ. 38 (b) και 38 (c) στα σημεία B, C, D και E. Αφού η ταχύτητα ολίσθησης των ιόντων οξυγόνου εξαρτάται με εκθετικό νόμο από την θερμοκρασία, η μετανάστευση των τελευταίων θα είναι τοπικά περιορισμένη στην περιοχή της μέγιστης θερμοκρασίας. Ως εκ τούτου, μια διεύρυνση του απογυμνωμένου χάσματος θα λάβει χώρα, καθώς η τάση θα αυξάνεται ακόμη περισσότερο (κατ' απόλυτη τιμή). Καθώς το χάσμα θα διευρύνεται, τα T και ψ θα γίνουν ολοένα και πιο τοπικά περιορισμένα εντός του χάσματος σε σχέση με το υπόλοιπο CF, καταστέλλοντας μ' αυτόν τον τρόπο την περαιτέρω μετανάστευση ιόντων και διατηρώντας την παρατηρούμενη συμπεριφορά σταδιακού RESET. Επίσης, παρατηρούμε στις εικ. 39 (b) και 39 (c) ότι η κορυφή της θερμοκρασίας μειώνεται για υψηλές τάσεις (κατ' απόλυτη τιμή) RESET (σημεία D και E), δικαιολογώντας έτσι την αυτοπεριοριζόμενη μετάβαση RESET.

Ο σχηματισμός ενός μεγιστοποιημένου χάσματος σήραγγας κατά τη διαδικασία RESET μπορεί να ερμηνευθεί ως κορεσμός της ιοντικής ταχύτητας ολίσθησης. Πράγματι, για να συμβεί ένα φαινόμενο μετανάστευσης, η ταχύτητα ολίσθησης θα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλη για να μετακινηθεί το ιόν κατά μια ατομική απόσταση. Για DC σαρώσεις στο εύρος των λίγων s, η ταχύτητα κατωφλίου θα πρέπει να είναι περίπου $10^{-10} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Όπως απεικονίζεται στην εικ. 40, αρχικά (σημείο B) μια μεγάλη ποσότητα ιόντων υπερβαίνει αυτό το όριο και επανασυνδέεται με κενές θέσεις οξυγόνου. Καθώς η τάση αυξάνεται (κατ' απόλυτη τιμή) (σημεία C, D και E) η τοπικά περιορισμένη κατανομή της θερμοκρασίας είναι τώρα η κινητήρια δύναμη για την ιοντική μετανάστευση. Έτσι, η ολίσθηση των ιόντων παρατηρείται μόνο μέσα στο χάσμα, ενώ πέρα απ' αυτήν την περιοχή η πιθανότητα μετανάστευσης γίνεται τόσο μικρή που η κίνηση των ιόντων οξυγόνου είναι εξαιρετικά δύσκολο να ανιχνευθεί για τα εφαρμοζόμενα σήματα. Έτσι, ένα μέγιστο πάχος χάσματος δημιουργείται ως συνέπεια την

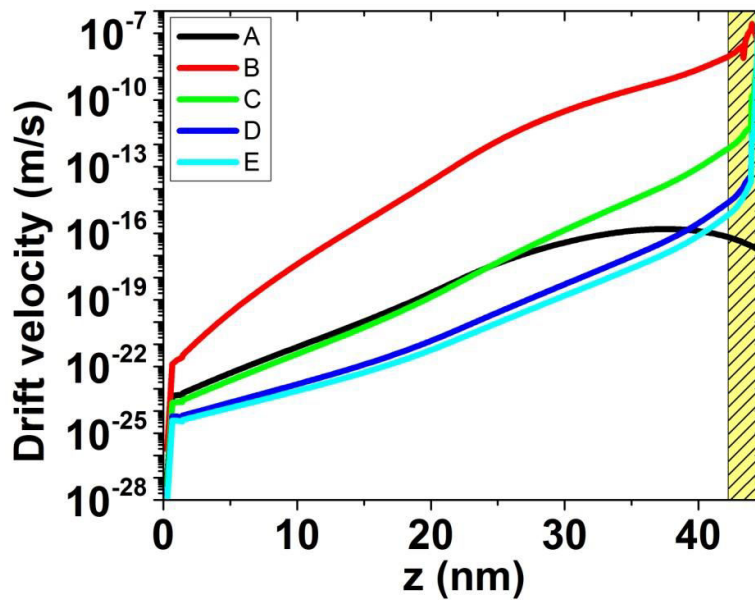
ισχυρής εξάρτησης της ταχύτητας ολίσθησης από τις τοπικές κατανομές ηλεκτρικού πεδίου και θερμοκρασίας, μέσα στη σπασμένη περιοχή του CF.



Εικ. 38. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης κατά τη διάρκεια της διαδικασίας RESET. (a) Υπολογισθείς χάρτες της πυκνότητας των κενών θέσεων οξυγόνου (n_D), (b) της θερμοκρασία (T) και (c) του δυναμικού (ψ) για τις καταστάσεις A (-1 V), B (-2 V), C (-3 V), D (-4 V) και E (-5 V), όπως αυτές ορίζονται στην εικ. 37.



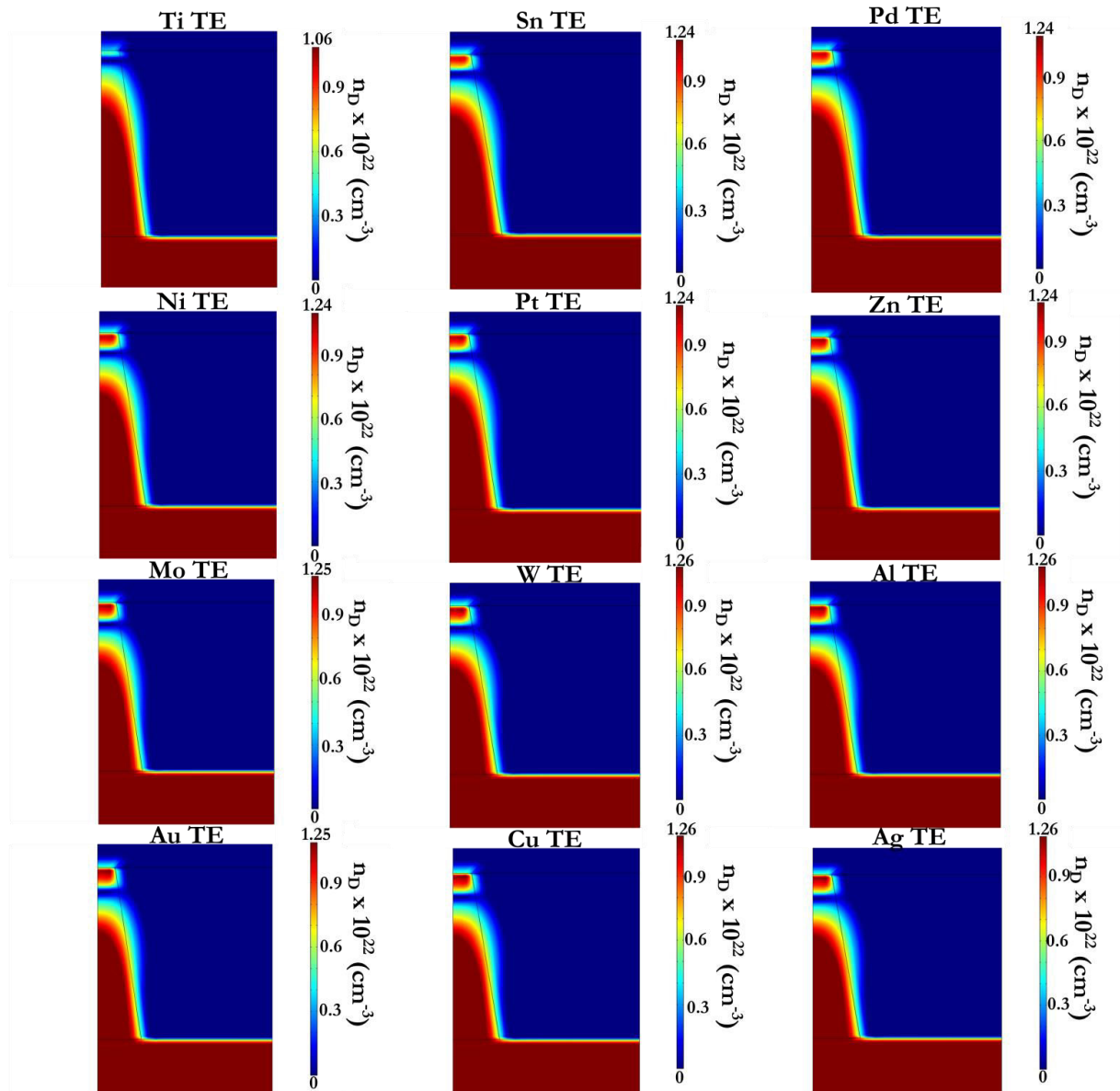
Εικ. 39. Γραμμικά προφίλ κατά τον z -άξονα από την προσομοίωση για (a) n_D , (b) T και (c) ψ για τις καταστάσεις A (-1 V), B (-2 V), C (-3 V), D (-4 V) και E (-5 V), όπως αυτές ορίζονται στην εικ. 37. Η θέση $z = 22.5$ nm σηματοδοτεί την $\text{TiO}_x/\text{TiO}_{2-x}$ διεπιφάνεια. Η σκιασμένη περιοχή αντιστοιχεί στο εκκενωμένο χάσμα (depleted gap).



Εικ. 40. Υπολογισθείσα από την προσομοίωση ταχύτητα ολίσθησης των ιόντων οξυγόνου για τις διάφορες καταστάσεις που ορίζονται στην εικ. 37. Η σκιασμένη περιοχή αντιστοιχεί στο εκκενωμένο χάσμα (depleted gap).

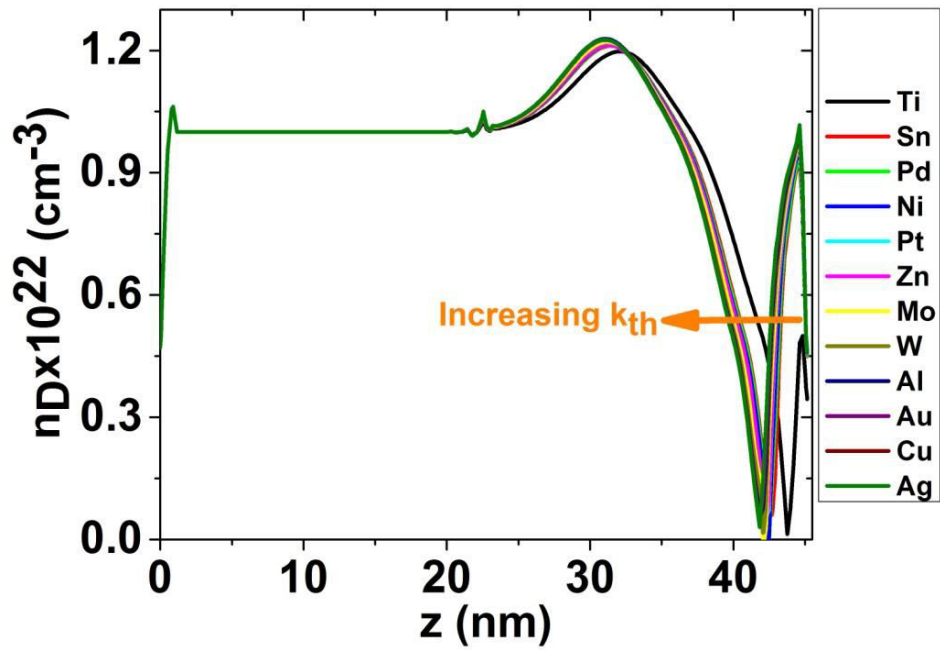
Το μοντέλο μπορεί επίσης να προβλέψει τις θέσεις όπου το CF θα σπάσει λαμβάνοντας υπ' όψιν την επίδραση του TE, και ειδικότερα την τιμή της ειδικής θερμικής αγωγιμότητας. Η εικ. 41 δείχνει τους υπολογισμένους από την προσομοίωση 2D χάρτες της πυκνότητας κενών

θέσεων οξυγόνου, και οι εικ. 42, 43 και 44 παρουσιάζουν τα γραμμικά προφίλ της n_D , τις αντίστοιχες κατανομές απόλυτης θερμοκρασίας και τις χαρακτηριστικές καμπύλες I-V αντίστοιχα. Ο κατάλογος των υλικών που χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων παρουσιάζεται στην εικ. 45, όπου μπορούν επίσης να βρεθούν οι τιμές της ειδικής ηλεκτρικής και της ειδικής θερμικής αγωγιμότητας για καθένα από αυτά τα υλικά.

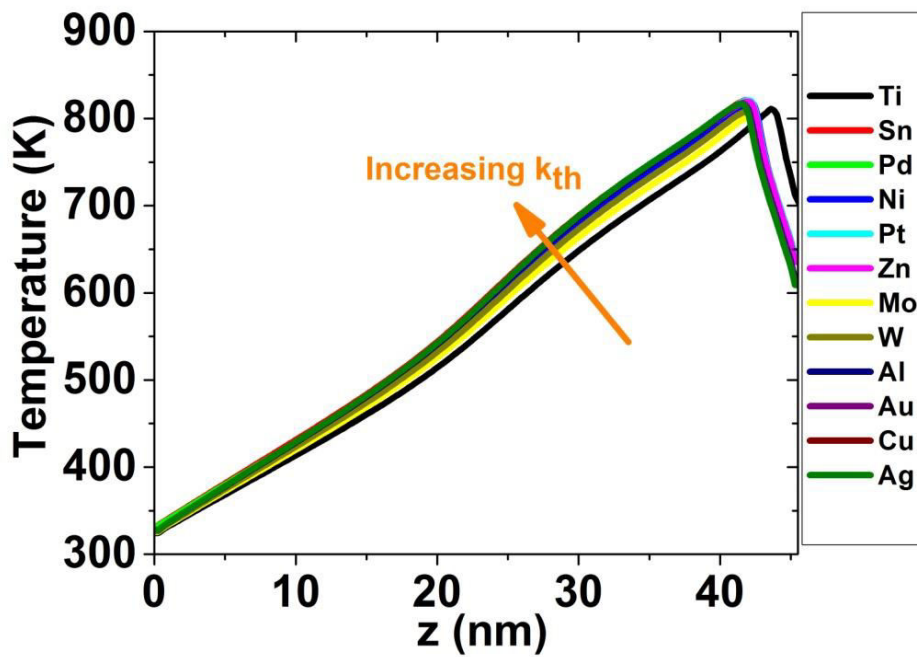


Εικ. 41. Υπολογισθείς από την προσομοίωση χάρτης της πυκνότητας κενών θέσεων οξυγόνου (n_D) για διαφορετικά TEs, με το ίδιο πάχος (4 nm) και στρώμα TiN που διατηρήθηκε για όλα τα είδη ηλεκτροδίων. Τα στοιχεία έχουν συλλεχθεί από την κατάσταση B (-2 V), όπως αυτή ορίζεται στην εικ. 37.

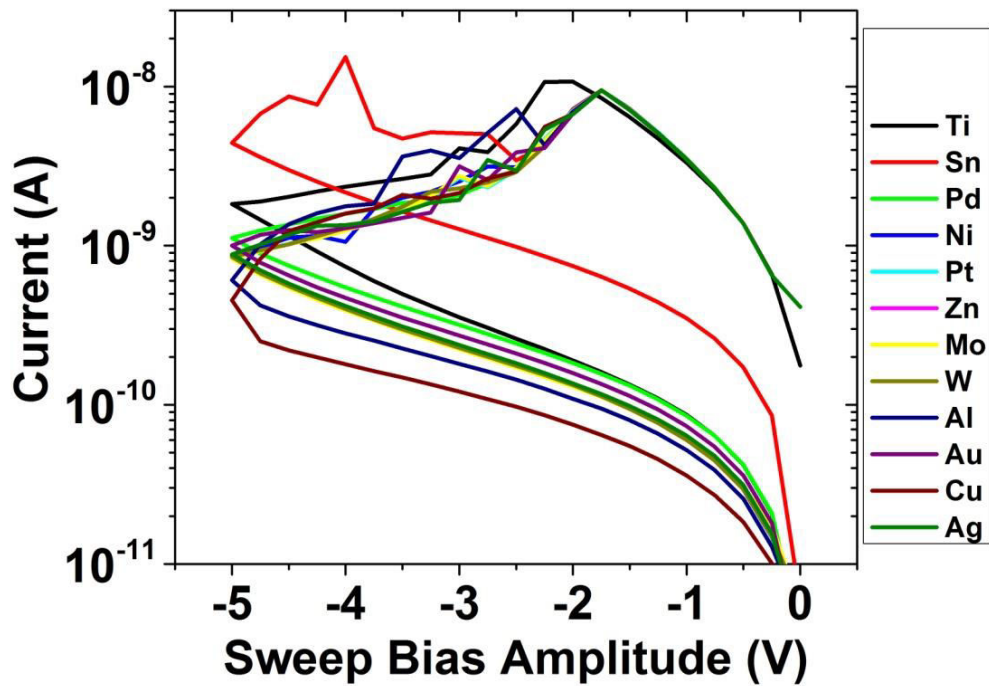
Η περιοχή όπου το χάσμα θα σχηματιστεί εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ειδική θερμική αγωγιμότητα του TE, ενώ το BE έχει μικρή επίδραση εξαιτίας της παρουσίας του παχέος στρώματος TiO_x .



Εικ. 42. Γραμμικά προφίλ κατά τον z-άξονα από την προσομοίωση για την n_D στην κατάσταση B (-2 V), όπως αυτή ορίζεται στην εικ. 37, και για διαφορετικά TEs και κοινό στρώμα TiN.



Εικ. 43. Γραμμικά προφίλ κατά τον z-άξονα από την προσομοίωση για την T στην κατάσταση B (-2 V), όπως αυτή ορίζεται στην εικ. 37, και για διαφορετικά TEs και κοινό στρώμα TiN.



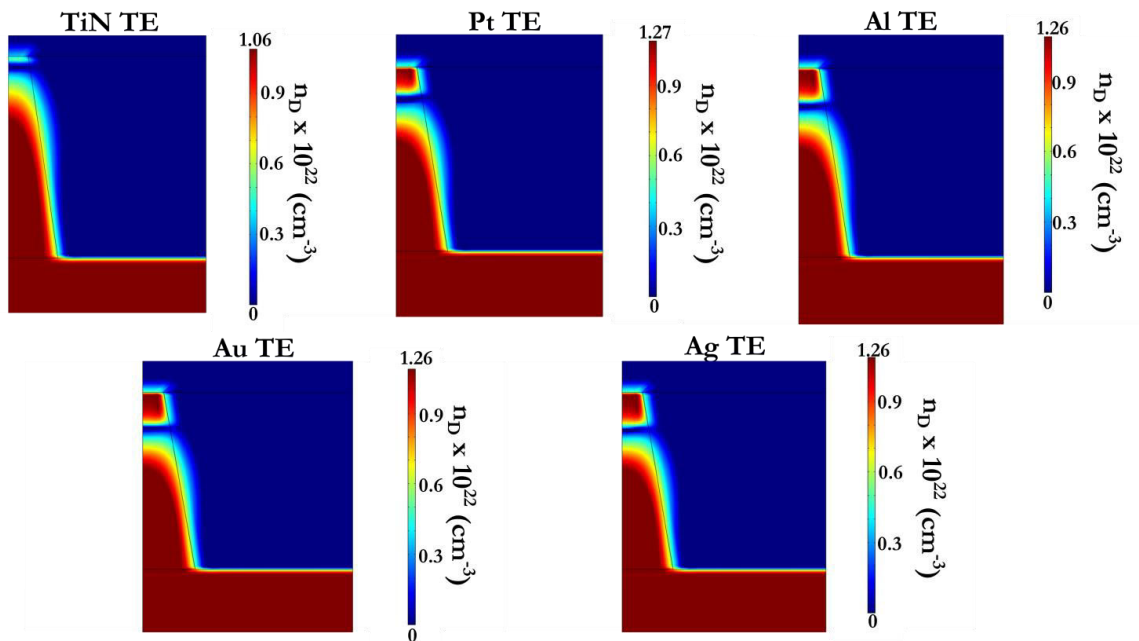
Εικ. 44. Υπολογισθείσες από την προσομοίωση χαρακτηριστικές I-V κατά τη διαδικασία RESET για διαφορετικά TEs και κοινό στρώμα TiN.

TE Material	Electrical Conductivity	Thermal Conductivity
	$\sigma \times 10^6$ (S/m)	k_{th} (W/m ² K)
Ti	2.4	21
Sn	8.7	67
Pd	9.5	72
Ni	14.3	91
Pt	9.3	107
Zn	16.6	116
Mo	18.7	138
W	8.9	174
Al	36.9	237
Au	44.2	317
Cu	58.5	401
Ag	62.1	420

Figure 45. Πίνακας ειδικών ηλεκτρικών και θερμικών αγωγιμοτήτων υλικών

Υλικά με μεγάλη ειδική θερμική αγωγιμότητα θα δώσουν αφορμή για το σχηματισμό του απογυμνωμένου χάσματος μακριά από τη διεπιφάνεια οξειδίου/TE, λόγω του περιορισμού της παραγόμενης θερμότητας Joule. Ο περιορισμός προκύπτει από τη μεγάλη αναντιστοιχία

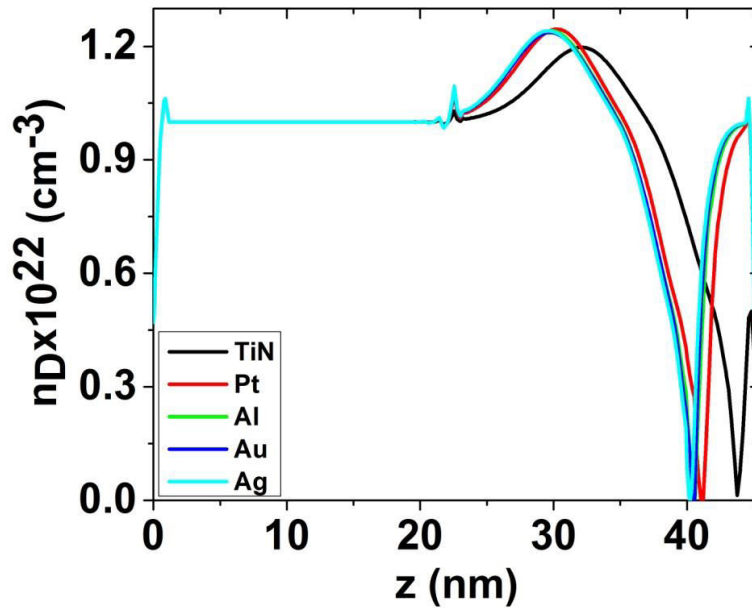
των τιμών της ειδικής θερμικής αγωγιμότητας ανάμεσα στο στρώμα του οξειδίου και το υλικό του TE. Ως αποτέλεσμα, η παραγόμενη θερμότητα θα απορροφηθεί γρήγορα από το υλικό του TE και η περιοχή του σπασμένου CF θα αρχίσει να εμφανίζεται μακριά από τη διεπιφάνεια TE/οξείδιο, όπως μπορεί να παρατηρηθεί στην εικ. 42. Από την άλλη, η επίδραση στη μέγιστη θερμοκρασία είναι αμελητέα (εικ. 43), δεδομένου ότι αυτή εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις τιμές εντός του οξειδίου. Οι υπολογισθείσες χαρακτηριστικές I-V (εικ. 44), παρόλο που διατηρούν παρόμοιο μοτίβο, παρουσιάζουν κάποιες διακυμάνσεις καθώς δοκιμάζουμε διαφορετικά TEs, πιθανώς λόγω των διακυμάνσεων στα τοπικά προφίλ της θερμοκρασίας στα διάφορα σημεία δυναμικού.



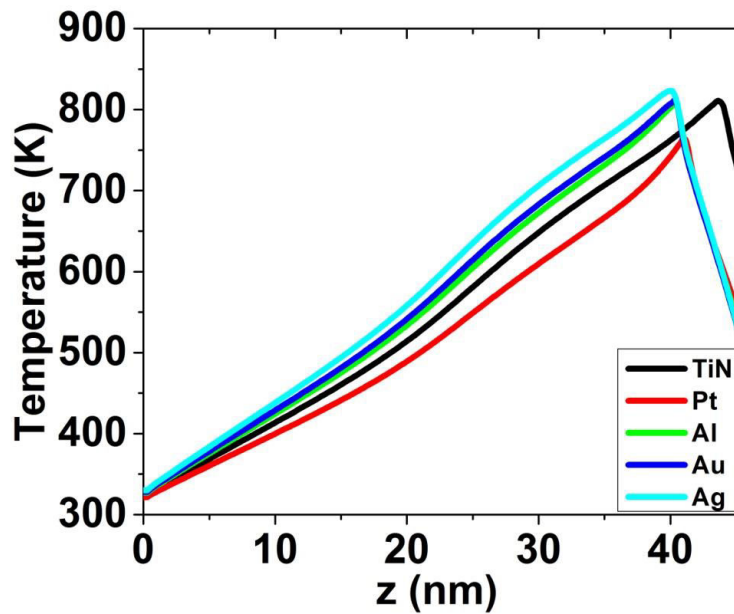
Εικ. 46. Υπολογισθείς από την προσομοίωση χάρτες της πυκνότητας κενών θέσεων οξυγόνου (n_D) για διάφορα προστατευτικά στρώματα, με το ίδιο πάχος (40 nm) και κοινό στρώμα Ti για τα TEs. Τα στοιχεία έχουν συλλεχθεί από την κατάσταση B (-2 V), όπως αυτή ορίζεται στην εικ. 37.

Επιπλέον, εκτελέστηκαν προσομοιώσεις διατηρώντας σταθερό το Ti TE και αλλάζοντας το προστατευτικό στρώμα TiN, προκειμένου να διερευνηθεί εάν διατηρείται το ίδιο μοτίβο. Η εικ. 46 συνοψίζει τους 2D χάρτες της n_D για πέντε διαφορετικά στρώματα που χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων (TiN, Pt, Al, Au, Ag) στο σημείο τάσης B (-2 V). Επίσης, οι εικ. 47, 48 και 49 απεικονίζουν τα αντίστοιχα γραμμικά προφίλ της τοπικής πυκνότητας και της τοπικής απόλυτης θερμοκρασίας, καθώς και τις υπολογισθείσες χαρακτηριστικές I-V αντίστοιχα. Η επίδραση της αντικατάστασης του στρώματος TiN με υλικά που διαθέτουν υψηλότερες τιμές ειδικής θερμικής αγωγιμότητας είναι ακόμα πιο εμφανής, αφού το απογυμνωμένο χάσμα διαμορφώνεται βαθύτερα μέσα στο στρώμα του οξειδίου. Αποδίδουμε αυτό το αποτέλεσμα στο γεγονός ότι η διαφορά στην ειδική θερμική αγωγιμότητα

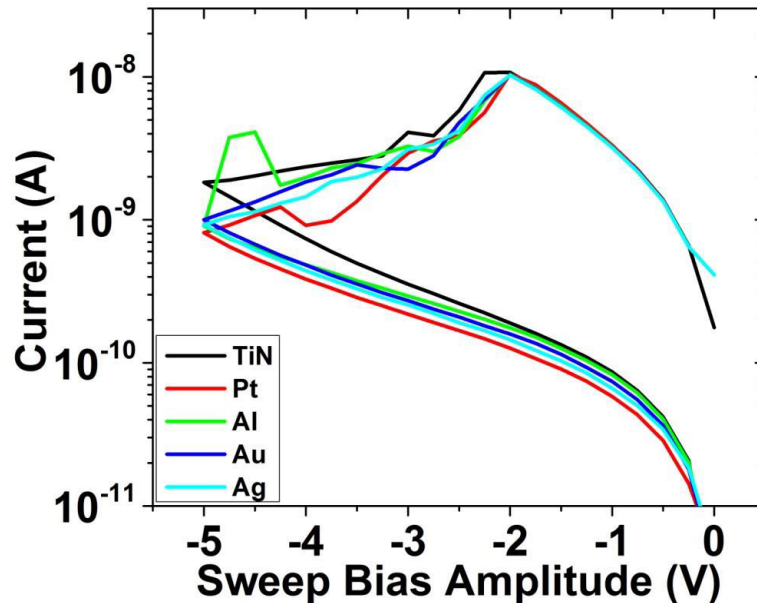
μεταξύ του προστατευτικού στρώματος και της στιβάδας από οξείδιο-TE είναι μεγαλύτερη και ότι το πρώτο έχει ένα μεγαλύτερο πάχος σε σχέση με το TE, και έτσι μπορεί να απομακρύνει την θερμότητα πιο αποτελεσματικά και γρήγορα.



Εικ. 47. Γραμμικά προφίλ κατά τον z-άξονα από την προσομοίωση για την n_D στην κατάσταση B (-2 V), όπως αυτή ορίζεται στην εικ. 37, για διαφορετικά προστατευτικά στρώματα και κοινό στρώμα Ti



Εικ. 48. Γραμμικά προφίλ κατά τον z-άξονα από την προσομοίωση για την T στην κατάσταση B (-2 V), όπως αυτή ορίζεται στην εικ. 37, και για διαφορετικά προστατευτικά στρώματα και κοινό στρώμα Ti.



Εικ. 49. Υπολογισθείσες από την προσομοίωση χαρακτηριστικές I-V κατά τη διαδικασία RESET για διαφορετικά προστατευτικά στρώματα και κοινό στρώμα Ti.

Κατά συνέπεια, η παραγόμενη Joule θέρμανση κατά τη διάρκεια της μετάβασης RESET θα βρίσκεται ακόμη περαιτέρω τοπικά περιορισμένη μέσα στο φιλμ του οξειδίου. Το εκτόπισμα της σπασμένης περιοχής μπορεί να ανιχνευθεί εύκολα από τα γραμμικά προφίλ της εικ. 47, ενώ οι κατανομές της θερμοκρασίας δεν φαίνεται να διαφέρουν σημαντικά (εικ. 48), με εξαίρεση εκείνης του Pt ως προστατευτικό στρώμα TE. Σε αυτήν την περίπτωση η μέγιστη θερμοκρασία μειώνεται μέχρι τους 750 K περίπου, και αυτό πιθανώς οφείλεται στις παραπλήσιες τιμές της ειδικής θερμικής αγωγιμότητας των Ti και Pt, σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά που προσομοιώθηκαν, και στην ταχεία απαγωγή της παραγόμενης θερμότητας. Οι υπολογισθείσες χαρακτηριστικές καμπύλες I-V (εικ. 49) παρουσιάζουν ένα πολύ παρόμοιο μοτίβο, με τις καταγεγραμμένες αποκλίσεις να αποδίδονται στις τοπικές διακυμάνσεις της θερμοκρασίας.

Οι προσομοιώσεις SET

Στη φυσική στερεάς κατάστασης συχνά μελετάμε την έννοια της εκπομπής Poole-Frenkel. Πρόκειται για έναν μηχανισμό με τον οποίο ένας ηλεκτρικός μονωτής μπορεί να άγει ηλεκτρικό ρεύμα. Πήρε το όνομά του από τον Yakov Frenkel, που έκανε σχετική μ' αυτόν δημοσίευση το 1938^[45], καθώς και από τον Horace Hewitt Poole από την Ιρλανδία.

Σύμφωνα με τον μηχανισμό αυτόν, τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν αργά δια μέσου ενός μονωτικού υλικού με την ακόλουθη μέθοδο: Τα ηλεκτρόνια συνήθως παγιδεύονται σε εντοπισμένες καταστάσεις (δηλαδή, εκφραζόμενοι στην καθομιλουμένη, είναι «προσκολλημένα» σε ένα μόνο άτομο, και δεν είναι ελεύθερα να κινούνται τριγύρω στον κρύσταλλο). Περιστασιακά, τυχαίες θερμικές διακυμάνσεις δίνουν σ' αυτά τα ηλεκτρόνια αρκετή ενέργεια ώστε να εξέλθουν από τις αυστηρά καθορισμένες καταστάσεις, και να προχωρήσουν προς τη ζώνη αγωγιμότητας. Μόλις βρεθούν εκεί, τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινηθούν μέσα στον κρύσταλλο για ένα σύντομο χρονικό διάστημα, προτού χαλαρώσουν σε μια άλλη εντοπισμένη κατάσταση (με άλλα λόγια, πριν «προσκολληθούν» σε ένα διαφορετικό άτομο). Το φαινόμενο Poole-Frenkel περιγράφει τον τρόπο με τον οποίον ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται εντός ενός μεγάλου ηλεκτρικού πεδίου δεν χρειάζεται τόσο υψηλή θερμική ενέργεια για να βρεθεί στη ζώνη αγωγιμότητας (επειδή μέρος αυτής της ενέργειας προέρχεται από την έλξη από το ηλεκτρικό πεδίο), και γι' αυτό δεν χρειάζεται τόσο μεγάλες θερμικές διακυμάνσεις και μπορεί να είναι σε θέση να μετακινείται πιο συχνά.^{[46], [47]}

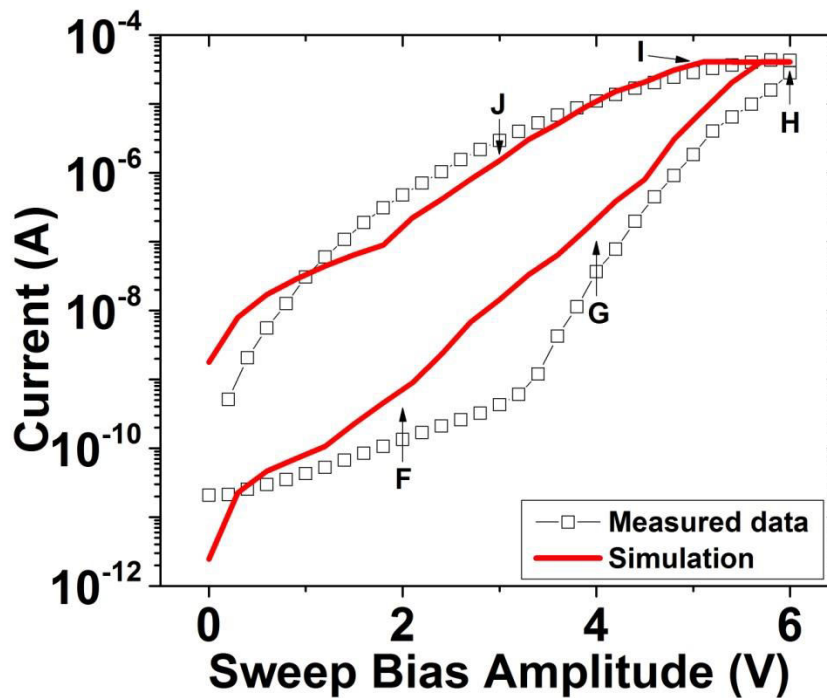
Λαμβάνοντας όλες τις παραμέτρους υπ' όψιν, δηλαδή τόσο τη συχνότητα με την οποία τα ηλεκτρόνια διεγείρονται στη ζώνη αγωγιμότητας, όσο και τα μεγέθη που διέπουν την κίνησή τους από τη στιγμή που θα βρεθούν εκεί, η τυπική ποσοτική έκφραση για το φαινόμενο Poole-Frenkel είναι η εξής^{[46], [47]}:

$$J \propto E \exp \left(- \frac{e \left(\varphi_B - \sqrt{\frac{eE}{\pi\epsilon}} \right)}{k_B T} \right) \quad (13),$$

όπου J είναι η χωρική πυκνότητα του ρεύματος, E το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο, e το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο, φ_B το φράγμα δυναμικού σε μηδενικό ηλεκτρικό πεδίο που πρέπει να υπερπηδήσει το ηλεκτρόνιο προκειμένου να μετακινηθεί απ' το ένα άτομο στο άλλο μέσα στον κρύσταλλο, ϵ η δυναμική διηλεκτρική σταθερά, k_B η σταθερά του Boltzmann και T η απόλυτη θερμοκρασία.

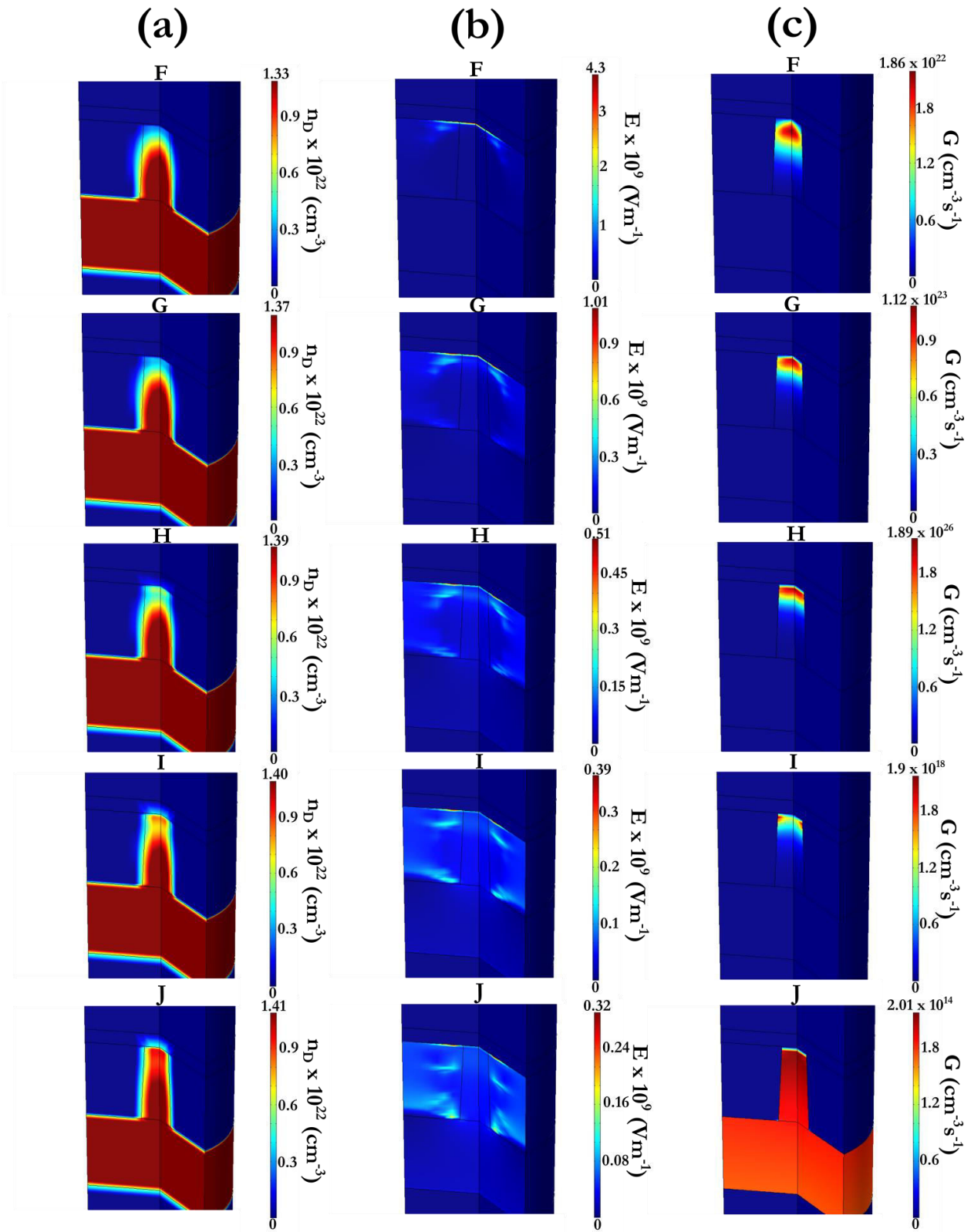
Στην εικ. 50 παρουσιάζουμε τη μετρημένη και την υπολογισθείσα από την προσομοίωση χαρακτηριστική καμπύλη I-V κατά τη διάρκεια της μετάβασης SET, εφαρμόζοντας και πάλι έναν τριγωνικό παλμό για τη σάρωση της τάσης. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, η καμπύλη της προσομοίωσης μπορεί να αναπαράξει με επιτυχία την πειραματική στην LRS ($6 \rightarrow 0$ V), αλλά αποκλίνει απ' αυτή στην HRS ($0 \rightarrow 6$ V). Ο λόγος για αυτήν την ασυνέπεια έγκειται στο απλοποιημένο μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για την ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία είναι κυρίως θερμικά ενεργοποιούμενη και σε συμφωνία με την εκπομπή P-F (Poole-Frenkel) που περιγράψαμε παραπάνω. Ωστόσο, η αποτυχία του μηχανισμού P-F να προσαρμοστεί στα πειραματικά δεδομένα και η συμπεριφορά βαθμιαίας

μεταγωγής δείχνουν ότι απαιτείται η χρήση ενός πιο πολύπλοκου μηχανισμού αγωγιμότητας προκειμένου να αναπαραχθούν πλήρως τα δεδομένα των μετρήσεων.^[26] Επιπλέον, αξίζει να σχολιάσουμε το μοτίβο της σταδιακής εναλλαγής αντίστασης και τα μεγάλα πλεονεκτήματα που αυτό παρέχει για εφαρμογές ενισχυμένης πολυεπίπεδης εναλλαγής αντίστασης (enhanced multilevel resistive switching).^[48]

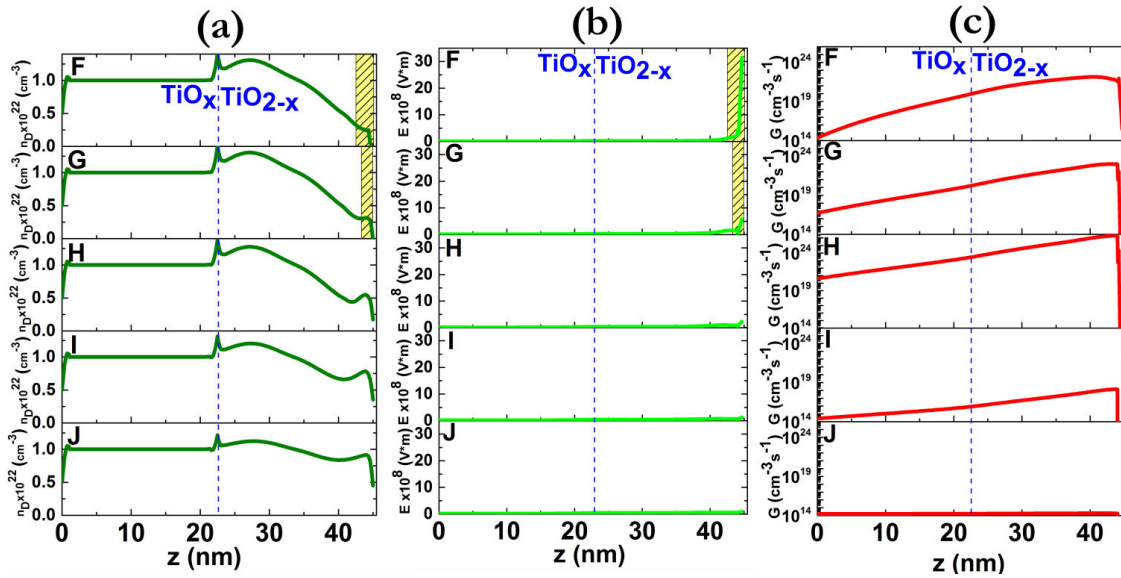


Εικ. 50. Χαρακτηριστικές I-V από πειραματικές μετρήσεις και αριθμητική προσομοίωση κατά τη διάρκεια της διαδικασίας SET

Στην εικ. 51 απεικονίζονται οι υπολογισμένοι από την προσομοίωση 3D χάρτες των (α) n_D (συγκέντρωσης ιοντικών οπών), (b) E (ηλεκτρικού πεδίου) και (c) G (ρυθμού γέννησης των κενών θέσεων οξυγόνου ανά μονάδα όγκου) στα σημεία δυναμικού F, G, H, I και J, ενώ η εικ. 52 παρουσιάζει τα αντίστοιχα γραμμικά προφίλ. Από το απογυμνωμένο χάσμα που υπήρχε αρχικά θα προκύψει ένα υψηλό ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο θα ενισχύσει την παραγωγή κενών θέσεων οξυγόνου με τη μετανάστευση ιόντων οξυγόνου προς το TE. Ως εκ τούτου, το χάσμα θα αρχίσει να γεμίζει με κενές θέσεις οξυγόνου και να αποκαθιστά την ηλεκτρική συνοχή του CF. Όταν το CF έχει σχηματιστεί ξανά, το ηλεκτρικό πεδίο μειώνεται, περιορίζοντας μ' αυτόν τον τρόπο την παραγωγή νέων ιοντικών οπών.



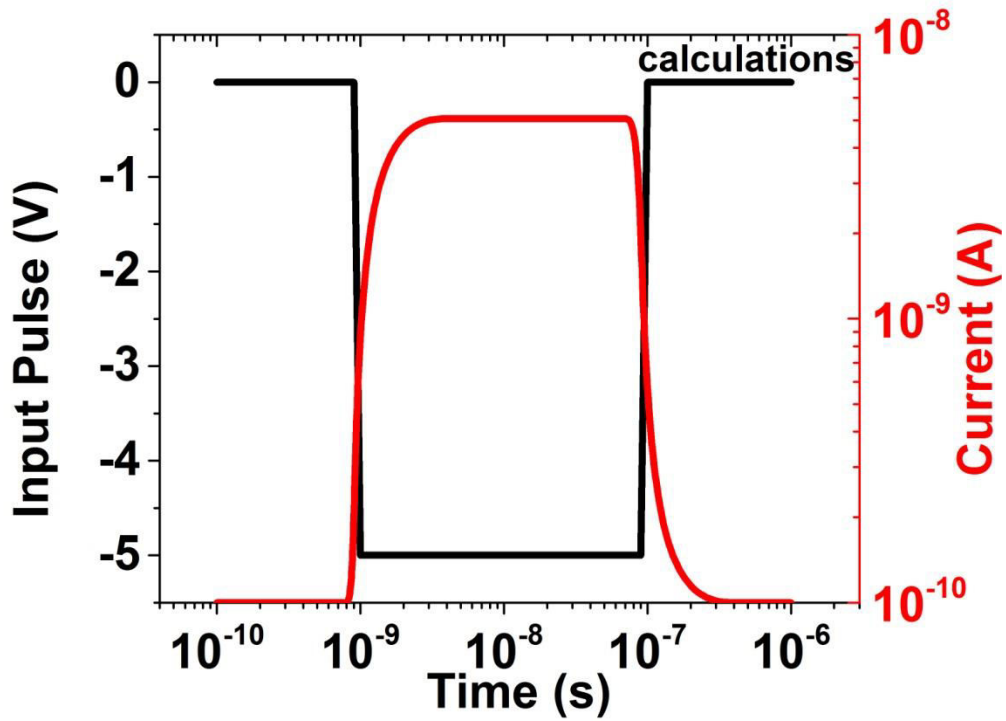
Εικ. 51. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης κατά τη διάρκεια της διαδικασίας SET. (α) Υπολογισθείς χάρτης της πυκνότητας των κενών θέσεων οξυγόνου (n_D), (β) του ηλεκτρικού πεδίου (E) και (γ) του ρυθμού γέννησης ατελειών ανά μονάδα όγκου (G) για τις καταστάσεις F (2 V), G (4 V), H (6 V), I (5 V) και J (3 V), όπως αυτές ορίζονται στην εικ. 49.



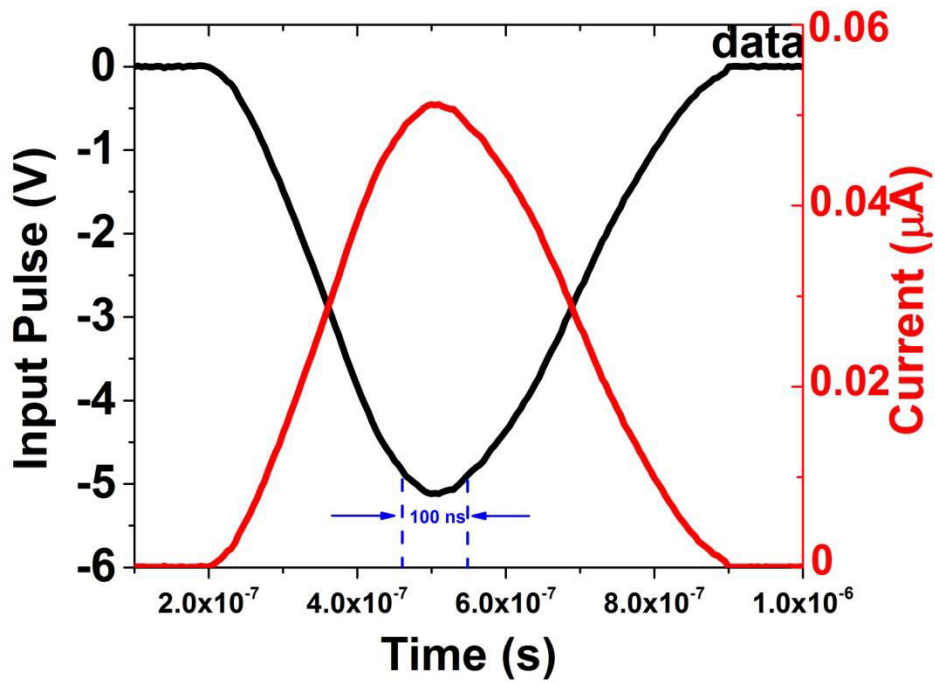
Εικ. 52. Γραμμικά προφίλ κατά τον z-άξονα από την προσομοίωση για (a) n_D , (b) E και (c) G για τις καταστάσεις F (2 V), G (4 V), H (6 V), I (5 V) και J (3 V), όπως αυτές ορίζονται στην εικ. 49. Η θέση $z = 22.5$ nm σηματοδοτεί την $\text{TiO}_x/\text{TiO}_{2-x}$ διεπιφάνεια. Η σκιασμένη περιοχή αντιστοιχεί στο εκκενωμένο χάσμα (depleted gap).

Οι προσομοιώσεις χρονοεξαρτημένων διαδικασιών SET/RESET

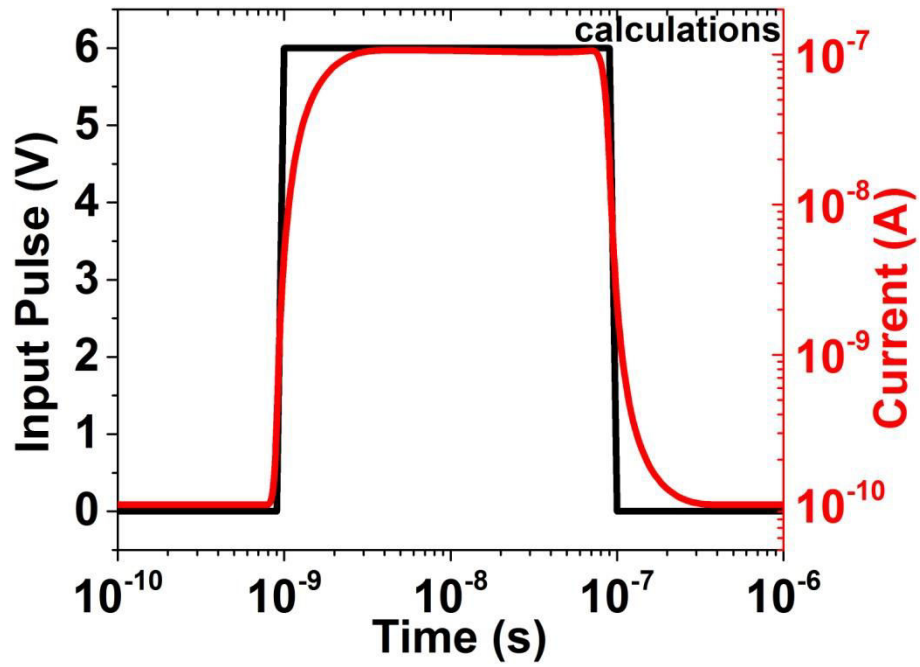
Το προτεινόμενο μοντέλο έχει επίσης τη δυνατότητα, εκτός από την αναπαραγωγή DC χαρακτηριστικών I-V, να εξερευνεί την εξαρτώμενη από το χρόνο απόκριση των στοιχείων μνήμης υπό την εφαρμογή AC σημάτων. Για το λόγο αυτό, κατάλληλοι τετραγωνικοί παλμοί υπεύθυνοι να επιφέρουν μεταβάσεις SET/RESET εφαρμόστηκαν σε μια διάταξη RRAM και η απόκριση συλλέχθηκε ως παλμική I-V σχεδόν ταυτόχρονα με την εφαρμογή του παλμικού σήματος. Όταν ένας τετραγωνικός παλμός τάσης εφαρμόζεται, προκειμένου να επιφέρει τη διαδικασία RESET, η τιμή του ρεύματος είναι περιορισμένη (εικ. 53), ενώ παρόμοιο μοτίβο καταγράφηκε και από τις μετρήσεις (εικ. 54). Ο παλμός είχε πλάτος -5 V και διάρκεια 100 ns, και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε παρθένα στοιχεία μνήμης. Επιπλέον, ένας μεμονωμένος τετραγωνικός παλμός εφαρμόστηκε με στόχο να επιβάλει την κατάσταση SET στο στοιχείο μνήμης (με χαρακτηριστικά 6 V/100 ns), φανερώνοντας την καλή συμφωνία ανάμεσα στην προσομοίωση (εικ. 55) και το πείραμα (εικ. 56). Όπως και να 'χει, αν και κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων οι τιμές του ρεύματος φάνηκαν να χαρακτηρίζονται από απότομες αλλαγές, σε αντίθεση με τα DC αποτελέσματα, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων διατηρήθηκαν οι σταδιακές μεταβάσεις SET/RESET. Αυτή η διαφορά αποδίδεται στο μηδενικό χρόνο ανόδου για τον παλμό τάσης που επιβλήθηκε στις προσομοιώσεις, σε αντίθεση με τον πραγματικό στα πειράματα. Γνωρίζουμε εξάλλου ότι οι παλμοί τάσης που εφαρμόζονται στα πειράματα δεν είναι τέλεια τετράγωνα. Σε κάθε περίπτωση, υφίσταται ένα εύρος τιμών για το οποίο η προτεινόμενη μεθοδολογία μπορεί να περιγράψει επαρκώς τις AC αποκρίσεις.



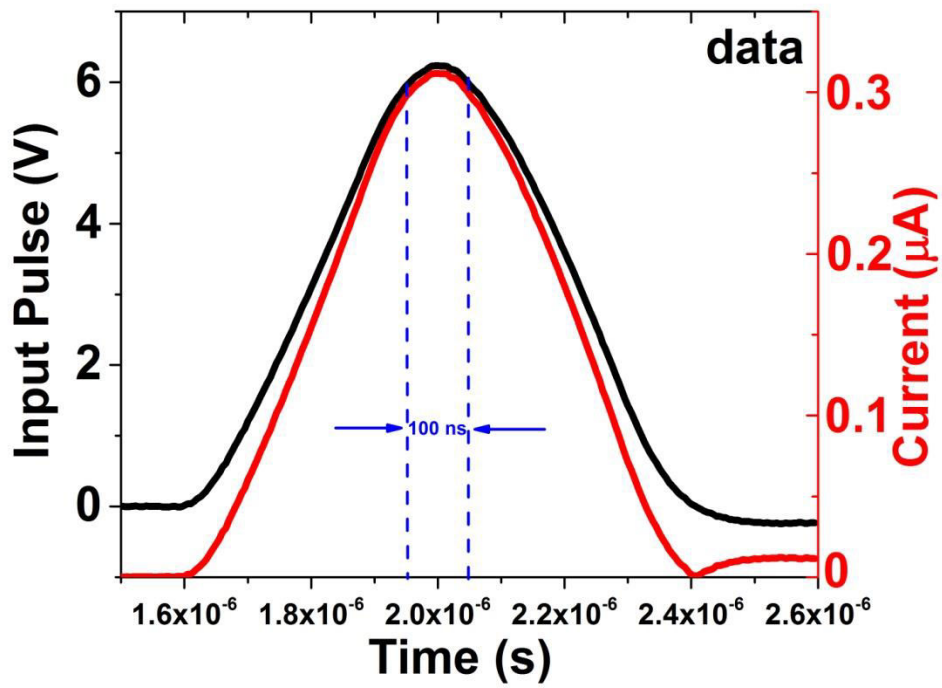
Εικ. 53. Υπολογισθείσα από την προσομοίωση μεταβατική απόκριση ως συνάρτηση του χρόνου, κατά τη διάρκεια της εφαρμογής παλμού τάσης -5 V/100 ns



Εικ. 54. Μετρημένη στο εργαστήριο μεταβατική απόκριση ως συνάρτηση του χρόνου, κατά τη διάρκεια της εφαρμογής παλμού τάσης -5 V/100 ns



Εικ. 55. Υπολογισθείσα από την προσομοίωση μεταβατική απόκριση ως συνάρτηση του χρόνου, κατά τη διάρκεια της εφαρμογής παλμού τάσης 6 V/100 ns



Εικ. 56. Μετρημένη στο εργαστήριο μεταβατική απόκριση ως συνάρτηση του χρόνου, κατά τη διάρκεια της εφαρμογής παλμού τάσης 6 V/100 ns

Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] COMSOL Multiphysics Guide
- [2] Reddy, J.N. (2006). An Introduction to the Finite Element Method (Third ed.). McGraw-Hill. ISBN 9780071267618
- [3] Strauss, Walter. Partial Differential Equations: An Introduction. Wiley
- [4] P. Bousoulas, D. Tsoukalas. "Understanding the SET/RESET characteristics of forming free $\text{TiO}_x/\text{TiO}_{2-x}$ resistive switching bilayer structures through experiments and modeling". "ADVANCED ENGINEERING MATERIALS AND MODELLING". WILEY-Scrivener Publishing LLC, USA (under review)
- [5] S. G. Park, B. Magyari-Kope, and Y. Nishi, Impact of Oxygen Vacancy Ordering on the Formation of a Conductive Filament in TiO_2 for Resistive Switching Memory, IEEE Electron Device Lett., 32, 197-199, 2011
- [6] E. Cho, S. Han, H.-S. Ahn, K.-R. Lee, S. K. Kim, C. S. Hwang, First-principles study of point defects in rutile TiO_{2-x} , Phys. Rev. B, 73, 193202-1 - 193202-4, 2006
- [7] S. Blonkowski, Filamentary model of dielectric breakdown, J. Appl. Phys., 107, 084109-1-084109-9, 2010
- [8] J. H. Yoon, J. H. Han, J. S. Jung, W. Jeon, G. H. Kim, S. J. Song, J. Ye. Seok, K. J. Yoon, M. H. Lee, C. S. Hwang, Highly Improved Uniformity in the Resistive Switching Parameters of TiO_2 Thin Films by Inserting Ru Nanodots, Adv. Mater., 25, 1987–1992, 2013
- [9] K. M. Kim, S. R. Lee, S. Kim, M. Chang, and C. S. Hwang, Self-Limited Switching in $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{TaO}_x$ Memristors Exhibiting Uniform Multilevel Changes in Resistance, Adv. Funct. Mater., 25, 1527–1534, 2015
- [10] T. Gu, Role of oxygen vacancies in TiO_2 -based resistive switches, J. Appl. Phys., 113, 033707-1 - 033707-7, 2013
- [11] J.-J. Huang, C.-W. Kuo, W.-C. Chang, and T.-H. Hou, Transition of stable rectification to resistive-switching in $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ oxide diode, Appl. Phys. Lett., 96 (2010) 262901-1 - 262901-3
- [12] N. Zhong, H. Shima and H. Akinaga, Rectifying characteristic of $\text{Pt}/\text{TiO}_x/\text{metal}/\text{Pt}$ controlled by electronegativity, Appl. Phys. Lett., 96, 042107-1 - 042107-3, 2010

[13] C.-W. Hsu, I-T. Wang, C.-L. Lo, M.-C. Chiang, W.-Y. Jang, C.-H. Lin, and T.-H. Hou, "Self-Rectifying Bipolar TaO_x/TiO₂ RRAM with Superior Endurance over 10¹² Cycles for 3D High-Density Storage-Class Memory", in Proc. IEEE VLSIT, 166-167, 2013

[14] C.-W. Hsu, Y.-F. Wang, C.-C. Wan, I-T. Wang, C.-T. Chou, W.-L. Lai, Y.-J. Lee and T.-H. Hou, Homogeneous barrier modulation of TaO_x/TiO₂ bilayers for ultra-high endurance three-dimensional storage-class memory, Nanotechnology, 25, 165202-1 - 165202-7, 2014

[15] J. J. Yang, F. Miao, M.D. Pickett, D.A.A. Ohlberg, D.R. Stewart, C.N. Lau, R.S. Williams, The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches, Nanotechnology, 20, 215201-1 - 215201-9, 2009

[16] Y. C. Bae, A. R. Lee, J. B. Lee, J. H. Koo, K. C. Kwon, J. G. Park, H. S. Im, and J. P. Hong, Oxygen Ion Drift-Induced Complementary Resistive Switching in Homo TiO_x/TiO_y/TiO_x and Hetero TiO_x/TiON/TiO_x Triple Multilayer Frameworks, Adv. Funct. Mater., 22, 709–716, 2012

[17] C. Chen, S. Gao, F. Zeng, G. S. Tang, S. Z. Li, C. Song, H. D. Fu, and F. Pan, Migration of interfacial oxygen ions modulated resistive switching in oxide based memory devices, J. Appl. Phys., 114, 014502-1 - 014502-7, 2013

[18] M. Sowinska, T. Bertaud, D. Walczyk, S. Thiess, M. A. Schubert, M. Lukosius, W. Drube, C. Walczyk, and T. Schroeder, Hard x-ray photoelectron spectroscopy study of the electroforming in Ti/HfO₂-based resistive switching structures, Appl. Phys. Lett., 100, 233509-1 - 233509-5, 2012

[19] M. K. Yang, G. H. Kim, H. Ju, J.-K. Lee, H.-C. Ryu, An analysis of "non-lattice" oxygen concentration effect on electrical endurance characteristic in resistive switching MnOx thin film, Appl. Phys. Lett., 106, 053504-1-053504-4, 2015

[20] H. Tian, H.-Y. Chen, B. Gao, S. Yu, J. Liang, Y. Yang, D. Xie, J. Kang, T.-L. Ren, Y. Zhang, and H.-S. P. Wong, Monitoring Oxygen Movement by Raman Spectroscopy of Resistive Random Access Memory with a Graphene-Inserted Electrode, Nano Lett., 13, 651–657, 2013

[21] S.-G. Park, B. M.-Köpe, and Y. Nishi, Electronic correlation effects in reduced rutile TiO₂ within the LDA+*U* method, Phys. Rev. B, 82, 115109-1–115109-9, 2010

[22] K. Kamiya, M. Y. Yang, B. M.-Köpe, M. Niwa, Y. Nishi, and K. Shiraishi, Vacancy Cohesion-Isolation Phase Transition Upon Charge Injection and Removal in Binary Oxide-Based RRAM Filamentary-Type Switching, IEEE Trans. Electron Devices, 60, 3400-3406, 2013

[23] S.-Y. Wang, C.-W. Huang, D.-Y. Lee, T.-Y. Tseng, and T.-C. Chang, Multilevel resistive switching in Ti/Cu_xO/Pt memory devices, J. Appl. Phys., 108, 114110-1–114110-6, 2010

[24] B. Gao, J. Kang, L. Liu, X. Liu and B. Yu, A physical model for bipolar oxide-based resistive switching memory based on ion-transport-recombination effect, *Appl. Phys. Lett.*, 98, 232108-1–232108-3, 2011

[25] P. Bousoulas, I. Michelakaki, D. Tsoukalas, Influence of oxygen content of room temperature TiO_{2-x} deposited films for enhanced resistive switching memory performance, *J. Appl. Phys.*, 115, 034516-1 - 034516-9, 2014

[26] S. Yu, X. Guan, and H.-S. Philip Wong, Conduction mechanism of $\text{TiN}/\text{HfO}_x/\text{Pt}$ resistive switching memory: A trap-assisted-tunneling model, *Appl. Phys. Lett.*, 99, 063507-1–063507-3, 2011

[27] C.-W. Hsu, T.-H. Hou, M.-C. Chen, I.-T. Wang, and C.-Li Lo, “Bipolar $\text{Ni}/\text{TiO}_2/\text{HfO}_2/\text{Ni}$ RRAM With Multilevel States and Self-Rectifying Characteristics”, *IEEE Elect. Dev. Lett.*, 34, 885-887, 2013

[28] Y.-M. Kim and J.-S. Lee, Reproducible resistance switching characteristics of hafnium oxide-based nonvolatile memory devices, *J. Appl. Phys.*, 104, 114115-1 -114115-6, 2008

[29] K. McKenna and A. Shluger, The interaction of oxygen vacancies with grain boundaries in monoclinic HfO_2 , *Appl. Phys. Lett.*, 95, 222111- 1 - 222111-3, 2009

[30] S. Larentis, F. Nardi, S. Balatti, D. C. Gilmer, and D. Ielmini, Resistive Switching by Voltage-Driven Ion Migration in Bipolar RRAM—Part II: Modeling, *IEEE Trans. on Elec. Dev.*, 59, 2468-2475, 2012

[31] S. Kim, S.-J. Kim, K. M. Kim, S. R. Lee, M. Chang, E. Cho, Y.-B. Kim, C. J. Kim, U. -I. Chung & I.-K. Yoo, Physical electro-thermal model of resistive switching in bi-layered resistance-change memory, *Nat. Sci. Rep.*, 3, 1680-1–1680-6, 2013

[32] M. F. Mott and R. W. Gurney, *Electronic Process in Ionic Crystals*, Dover U.K., 1948

[33] D. Ielmini, Modeling the universal set/reset characteristics of bipolar RRAM by field- and temperature-driven filament growth, *IEEE Trans. Electron Devices*, 58, 4309–4317, 2011

[34] S. Yu, Y. Wu, and H.-S. P. Wong, Investigating the switching dynamics and multilevel capability of bipolar metal oxide resistive switching memory, *Appl. Phys. Lett.*, 98, 103514-1–103514-3, 2011

[35] B. Govoreanu, S. Clima, I. P. Radu, Y.-Yin Chen, D. J. Wouters, and M. Jurczak, Complementary Role of Field and Temperature in Triggering ON/OFF Switching Mechanisms in Hf/HfO_2 Resistive RAM Cells, *IEEE Trans. Electron Devices*, 60, 2471–2478, 2013

- [36] D. Ielmini, F. Nardi, and C. Cagli, Physical models of size-dependent nanofilament formation and rupture in NiO resistive switching memories, *Nanotechnology*, 22, 254022-1 - 254022-12, 2011
- [37] C. H. Henager, W.T. & Pawlewicz, Thermal conductivities of thin, sputtered optical films, *Applied Optics*, 32, 91–101, 1993
- [38] N. D. Milosevic and K. D. Maglic, Thermophysical properties of solid phase hafnium at high temperatures, *Int. J. Thermophys.*, 27, 530–553, 2006
- [39] D. Ielmini, F. Nardi, and C. Cagli, Universal reset characteristics of unipolar and bipolar metal-oxide RRAM, *IEEE Trans. Electron Devices*, 58, 3246–3253, 2011
- [40] D.-H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X.-S. Li, G.-S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim, C. S. Hwang, Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO₂ resistive switching memory, *Nat. Nanotechnology*, 5, 148-153, 2010
- [41] M. Lanza, G. Bersuker, M. Porti, E. Miranda, M. Nafría, and X. Aymerich, Resistive switching in hafnium dioxide layers: Local phenomenon at grain boundaries, *Appl. Phys. Lett.*, 101, 193502-1–193502-5, 2012
- [42] P. Bousoulas, J. Giannopoulos, K. Giannakopoulos, P. Dimitrakis, D. Tsoukalas, Memory programming of TiO_{2-x} films by Conductive Atomic Force Microscopy evidencing filamentary resistive switching, *Applied Surface Science* 332, 55–61, 2015
- [43] J.-H. Hur, K. M. Kim, M. Chang, S. R. Lee, D. Lee, C. B. Lee, M.-J. Lee, Y.-B. Kim, C.-J. Kim and U.-I. Chung, Modeling for multilevel switching in oxide-based bipolar resistive memory *Nanotechnology*, 23, 225702-1 - 225702-5, 2012
- [44] L. Zhao, H.-Y. Chen, S.-C. Wu, Z. Jiang, S. Yu, T.-H. Hou, H.-S. Philip Wong, and Y. Nishi, Multi-level control of conductive nano-filament evolution in HfO₂ ReRAM by pulse-train operations, *Nanoscale*, 6, 5698-5702, 2014
- [45] J. Frenkel, "On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semi-conductors", *Phys. Rev.*, vol. 54, pp. 647-648, 1938
- [46] Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd edition, Section 7.3.4
- [47] Rottländer et al., *Phys. Rev. B* 65, 054422 (2002)
- [48] Y. Li, P. Yuan, L. Fu, R. Li, X. Gao and C. Tao, Coexistence of diode-like volatile and multilevel nonvolatile resistive switching in a ZrO₂/TiO₂ stack structure, *Nanotechnology*, 26, 391001-1 - 391001-5, 2015

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΘΟΔΩΝ MONTE CARLO ΓΙΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΣΤΙΣ ΜΗ ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΜΝΗΜΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΟΥ MATLAB

Οι μέθοδοι Monte Carlo

Μέθοδος Monte Carlo ονομάζεται οποιαδήποτε μέθοδος που λύνει ένα πρόβλημα με τη δημιουργία τυχαίων αριθμών που ταιριάζουν στο πρόβλημα και παρατηρώντας ότι ένα ποσοστό των αριθμών υπακούει σε κάποια ιδιότητα ή ιδιότητες. Η μέθοδος είναι χρήσιμη για την απόκτηση αριθμητικών λύσεων σε προβλήματα που είναι πολύ περίπλοκα για να λυθούν αναλυτικά. Η πιο συνηθισμένη εφαρμογή μεθόδου Monte Carlo είναι η ολοκλήρωση Monte Carlo.^[1] Άλλες κλάσεις προβλημάτων όπου χρησιμοποιείται ανάλυση Monte Carlo είναι η βελτιστοποίηση και η γεννήτρια κληρώσεων από μια κατανομή πιθανοτήτων.^[2]

Στη φυσική γενικά χρησιμοποιούμε μεθόδους Monte Carlo σε οποιαδήποτε φαινόμενα υπεισέρχεται μεγάλος βαθμός αβεβαιότητας στις εισόδους του προβλήματος, ή απαιτείται εκτίμηση πολυδιάστατων ορισμένων ολοκληρωμάτων σε συστήματα με πολύπλοκες συνοριακές συνθήκες.

Κατ' αρχήν, μια μέθοδος Monte Carlo μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να λύσει οποιοδήποτε πρόβλημα έχει μια πιθανολογική ερμηνεία. Σύμφωνα με το νόμο των μεγάλων αριθμών, ολοκληρώματα που περιγράφονται από την αναμενόμενη τιμή κάποιας τυχαίας μεταβλητής μπορούν να προσεγγιστούν λαμβάνοντας την εμπειρική μέση τιμή (γνωστή και ως μέσος όρος των δειγμάτων) κάποιων ανεξαρτήτων δειγμάτων της μεταβλητής.^{[3], [4]}

Όλες οι μέθοδοι Monte Carlo ακολουθούν ένα συγκεκριμένο μοτίβο:

Βήμα 1: Δημιουργούμε ένα παραμετρικό μοντέλο $y = f(x_1, x_2, \dots, x_q)$, όπου έχουμε ορίσει το πεδίο ορισμού στο οποίο ανήκουν οι πιθανές εισόδους x_1, x_2, \dots, x_q .

Βήμα 2: Γεννάμε τυχαίες εισόδους $x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{iq}$ από μια κατανομή πιθανοτήτων που λειτουργεί μέσα στο παραπάνω πεδίο ορισμού.

Βήμα 3: Κάνουμε εκτίμηση του μοντέλου και αποθηκεύουμε το αποτέλεσμα ως y_i .

Βήμα 4: Επαναλαμβάνουμε τα βήματα 2 και 3 για $i = 1, \dots, n$.

Βήμα 5: Αναλύουμε τα αποτελέσματα με ιστογράμματα, διαστήματα εμπιστοσύνης, συνοπτική στατιστική κ.ο.κ.^[5]

Ο αλγόριθμος για εύρεση της αντίστασης κατά τις SET και RESET διαδικασίες

Στο μέρος αυτό της εργασίας παραθέτουμε έναν αλγόριθμο κινητικής μεθόδου Monte Carlo (KMC – Kinetic Monte Carlo) για τον υπολογισμό της αντίστασης RRAM διατάξεων monolayer διηλεκτρικού διοξειδίου του τιτανίου, χωρίς και με νανοσωματίδια Pt (Si/SiO₂/Au/TiO_{2-x}/Ti/TiN, 0<x<2 και Si/SiO₂/Au/TiO_{2-x}/Pt NCs/TiO_{2-x}/Ti/TiN, 0<x<2, αντίστοιχα), με σκοπό να μελετήσουμε τη στοχαστική φύση των διαδικασιών SET και RESET σε διατάξεις RRAM – κάτι που δεν μπορούσαμε να πετύχουμε με την προηγούμενη μέθοδο, όπου με τις ίδιες συννοριακές και αρχικές συνθήκες λαμβάναμε πάντοτε το ίδιο τελικό αποτέλεσμα. Η κινητική μέθοδος Monte Carlo (KMC) είναι μια μέθοδος υπολογιστικών προσομοιώσεων Monte Carlo της χρονικής εξέλιξης φυσικών διεργασιών. Στην περίπτωσή μας πρόκειται για διεργασίες που λαμβάνουν χώρα με γνωστούς ρυθμούς (πιθανότητες) μετάβασης ανάμεσα σε διαφορετικές καταστάσεις. Είναι σημαντικό να κατανοήσουμε ότι αυτοί οι ρυθμοί είναι είσοδοι στον αλγόριθμο KMC, δηλαδή ότι η μέθοδος από μόνη της δεν μπορεί να τους προβλέψει.

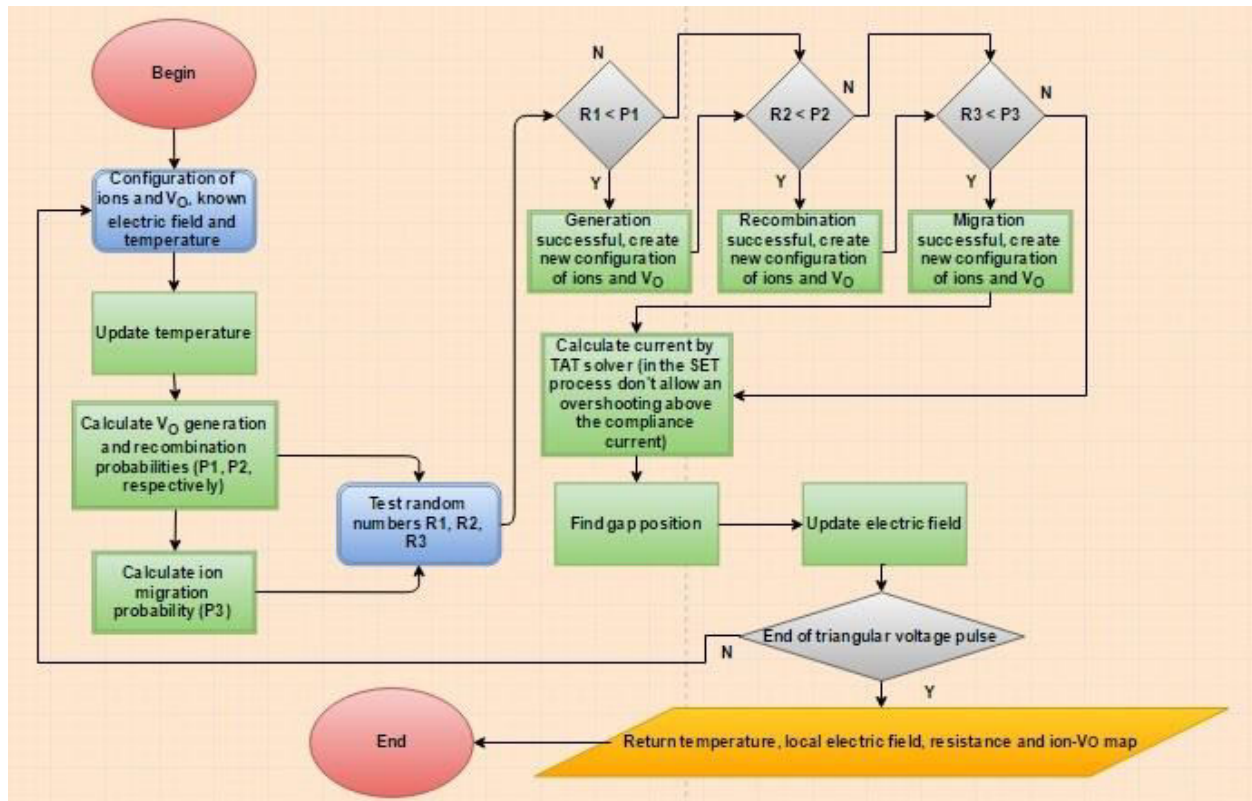
Στον αλγόριθμο που αναπτύξαμε θεωρούμε ότι το CF είναι κυλινδρικού σχήματος (όπως και στο κεφ. 3). (Το διάγραμμα ροής του αλγορίθμου μας φαίνεται στην εικ. 57.) Μελετάμε μια τομή, που είναι ομοεπίπεδη με τον άξονα του κυλίνδρου, ενός τμήματος του CF, ώστε να ανάγουμε το πρόβλημα σε δύο διαστάσεις, ενώ συμπεριλαμβάνουμε στην προσομοίωση και μια δεξαμενή ιόντων οξυγόνου που επαφίεται στο πάνω ηλεκτρόδιο (TE). Η δισδιάστατη δομή που προκύπτει αποτελεί ένα ορθογώνιο πλέγμα που αποτελείται από τετραγωνάκια. Το κάθε τετραγωνάκι έχει διαφορετική ιδιότητα και χρώμα. Μπορεί να είναι είτε λευκό και να αντιστοιχεί σε περιοχή ουδέτερου φορτίου, είτε μπλε και να αντιστοιχεί σε ιόν οξυγόνου (αρνητικά φορτισμένο), είτε κόκκινο και να αντιστοιχεί σε V_o (θετικά φορτισμένο).

Στην πραγματικότητα το ένα τετραγωνάκι δεν αντιστοιχεί σε ένα μόνο ιόν ή V_o, καθώς θέλαμε να χωρίσουμε το μήκος του ορθογωνίου που αντιστοιχεί στα 45 nm πάχους του οξειδίου σε 100 τετράγωνα, δηλ. με 0.45 nm μήκος πλευράς βασικού τετραγώνου, ενώ μια μοναδιαία κυψελίδα ρουτιλίου TiO₂ έχει παραμέτρους a = b = 4.5937 Å και c = 2.9587 Å. Γνωρίζουμε ότι ένα ή δύο ιόντα εγκαταλείπουν μια μοναδιαία κυψελίδα, δηλαδή ότι κατά μέσο όρο 1.5 ιόντα εγκαταλείπουν τη μοναδιαία κυψελίδα. Επίσης, επιλέξαμε την οριζόντια διάσταση (το πλάτος) του μεγάλου ορθογωνίου της προσομοίωσης να εμπεριέχει 30 τετράγωνα (δηλαδή να έχει συνολικό μήκος 13.5 nm, εφόσον αναφέραμε ότι η πλευρά του

βασικού κύβου της προσομοίωσης είναι 0.45 nm), αν και στην πραγματικότητα είναι δυνατό ένα CF να εκτείνεται πολύ πέρα από τα 30 τετράγωνα που συμπεριλάβαμε. (Θα μπορούσαμε ισοδύναμα να θεωρήσουμε ότι παραδίπλα εκτυλίσσονται και άλλα CFs μικρότερης διαμέτρου τα οποία σε κάποιες χρονικές στιγμές ενώνονται ή διαχωρίζονται με το CF που μελετάμε, σχηματίζοντας μια δενδριτική δομή από αγώγιμα μονοπάτια που συνδέουν τα δύο ηλεκτρόδια. Και οι δύο υποθέσεις υποστηρίζονται από τη βιβλιογραφία.^{[6], [7], [8], [9]})

Αν υποθέσουμε ότι η τρίτη διάσταση μιας βασικής κυψελίδας στην προσομοίωση έχει και αυτή διαστάσεις 0.45 nm, ότι έχουμε δηλαδή έναν βασικό κύβο στην προσομοίωση, τότε μπορούμε να παραδεχτούμε εύλογα ότι ένας τέτοιος βασικός κύβος θα περιέχει κατά μέσο όρο αριθμό κενών θέσεων οξυγόνου N_{V_O} που υπολογίζεται ως εξής:

$$N_{V_O} = N_{V_O}(\text{σε μια μοναδιαία κυψελίδα ρουτιλιού TiO}_2) \frac{V_{\text{κύβου προσομοίωσης}}}{V_{\text{μοναδιαίας κυψελίδας ρουτιλιού TiO}_2}} = 1.5 \frac{(0.45 \text{ nm})^3}{abc} \quad (1)$$



Εικ. 57. Διάγραμμα ροής που αναπαριστά τη μορφή του αλγορίθμου που συγγράψαμε για τη μελέτη του φαινομένου εναλλαγής αντίστασης σε RRAM

Όσο το CF βρίσκεται στη διαδικασία δημιουργίας σχηματισμού ή στη διαδικασία της ρήξης του, δηλαδή όταν δεν είναι πλήρως σχηματισμένο ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια, θεωρούμε ότι στο ορθογώνιο της προσομοίωσης υπάρχουν δύο περιοχές με μεταβλητό σύνορο: η αγώγιμη περιοχή που απαρτίζεται από κενές θέσεις οξυγόνου και η περιοχή του χάσματος ανάμεσα στο πάνω όριο της αγώγιμης περιοχής και στο TE. Θεωρούμε μια τυχαία αρχική κατανομή V_0 και ιόντων στο ορθογώνιό μας, με δεδομένες μέγιστες περιεκτικότητες για το κάθε είδος φορτίου. (Θεωρούμε για την ακρίβεια ότι πριν την έναρξη της προσομοίωσης SET το πολύ 5% των θέσεων στο πλέγμα είναι κατειλημμένες από V_0 και το πολύ 5% των θέσεων στο πλέγμα είναι κατειλημμένες από ιόντα. Αντίθετα, θεωρούμε ότι η αρχική κατανομή για την προσομοίωση RESET είναι η τελική κατανομή από μια προσομοίωση SET.) Υποθέτουμε ακόμη ότι οι κενές θέσεις οξυγόνου παραμένουν πολύ πιο δυσκίνητες σε σχέση με τα ιόντα καθ' όλη τη διάρκεια των διαδικασιών SET και RESET, και ότι μία από τις κύριες αιτίες για τις αλλαγές στην κατανομή φορτίου είναι η μετανάστευση των ιόντων.

Διατηρούμε διαρκώς το BE γειωμένο και εφαρμόζουμε έναν τριγωνικό παλμό πλάτους 4 V για το SET και -4 V για το RESET, και διάρκειας 4 s και για τις δύο διαδικασίες, πάνω στο TE. Οι παλμοί αυτοί απεικονίζονται στις εικ. 58 και 59 αντίστοιχα. Για βήμα της προσομοίωσης προτείνουμε $t = 0.05$ s (δηλαδή να γίνουν συνολικά 80 επαναλήψεις για κάθε παλμό SET ή RESET), αν και η επιλογή της παραμέτρου αυτής επαφίεται στην κρίση του χρήστη.

Σε κάθε επανάληψη-σημείο του παλμού τάσης, δηλαδή ανά 0.05 s χρονική διάρκεια στο ίδιο το φαινόμενο, συμβαίνουν τα βήματα που θα περιγράψουμε παρακάτω:

Βήμα 1: Μεταβάλλουμε την θερμοκρασία της διάταξης σύμφωνα με τη σχέση που περιγράφει την θέρμανση Joule:

$$|\Delta T| = |P|R_{th} = |\Delta V_{el}I|R_{th} \quad (2),$$

όπου P η διαχεόμενη ισχύς, ΔV_{el} η εκάστοτε διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια, I το ηλεκτρικό ρεύμα που διαρρέει τη διάταξη και R_{th} η ισοδύναμη θερμική αντίσταση που αναπαριστά την επίδραση της θέρμανσης Joule στην θερμοκρασία, που δίνεται από τη σχέση^{[10], [11]}:

$$R_{th} = \frac{t_{ox}}{8k_{TiO_2}A_{CF}} \quad (3),$$

όπου t_{ox} το πάχος του οξειδίου, k_{TiO_2} η ειδική θερμική αγωγιμότητα του TiO_2 ($8.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) και A_{CF} η κυκλική διατομή του κυλινδρικού CF (πR_{CF}^2), που θεωρούμε ότι μπορεί να είναι έως και 100 φορές μεγαλύτερη απ' την περιοχή που συμπεριλαμβάνουμε στην προσομοίωση.

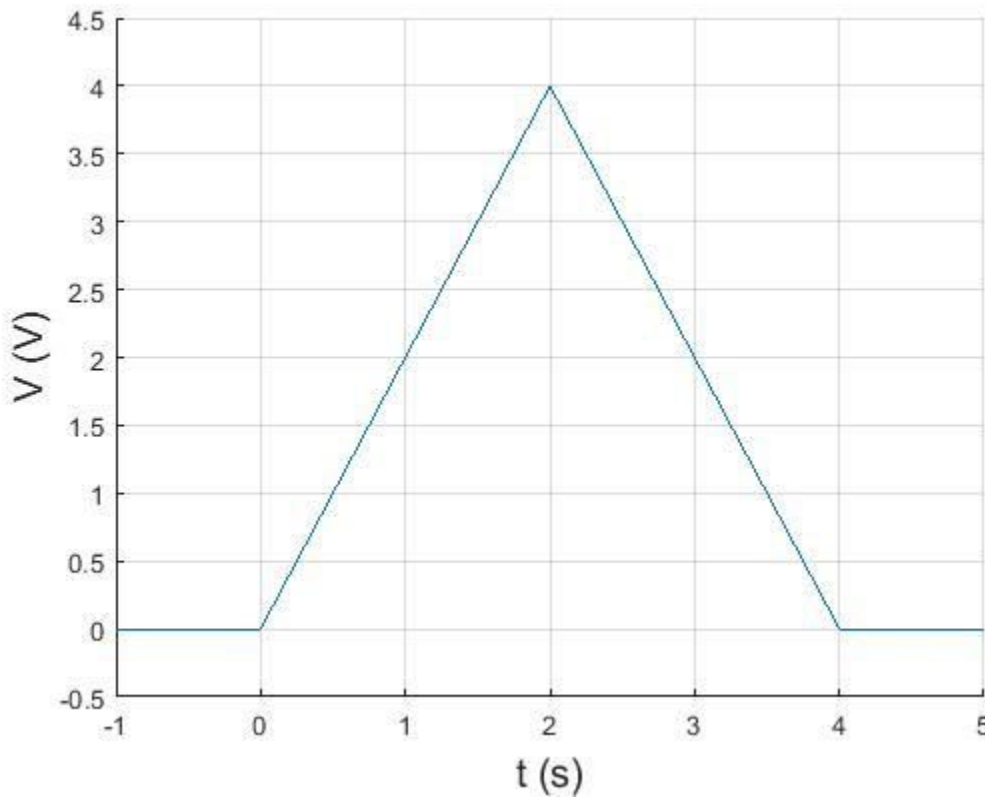
Βήμα 2: Υπολογίζουμε τους ρυθμούς γέννησης V_0 (G), επανασύνδεσης V_0 με ιόν (R) και μετανάστευσης ιόντος (M) σε κάθε θέση, που συνδέονται άμεσα με τις πιθανότητες να

συμβούν τα αντίστοιχα φαινόμενα, τα οποία θυμίζουμε πως ευθύνονται για τη δημιουργία και τη διάσπαση του CF, για τα εκάστοτε τοπικό ηλεκτρικό δυναμικό και θερμοκρασία, από τις σχέσεις^[6]:

$$G = t f_0 \exp\left(-\frac{E_g - \gamma F}{k_B T}\right) \quad (4),$$

$$R = t f_0 \exp\left(-\frac{E_r - \gamma F}{k_B T}\right) \quad (5),$$

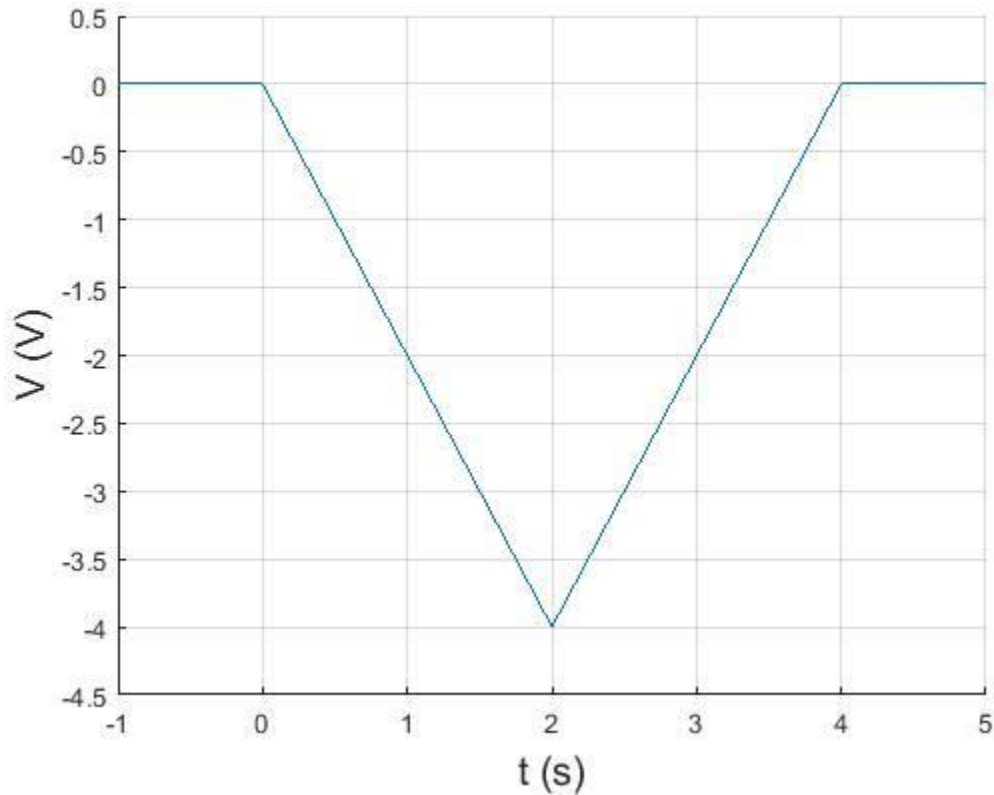
$$M = t f_0 \exp\left(-\frac{E_m - \gamma F}{k_B T}\right) \quad (6),$$



Εικ. 58. Εξωτερικά εφαρμοζόμενος ανάμεσα στα ηλεκτρόδια παλμός τάσης για το SET

όπου t το βήμα της προσομοίωσης, f_0 ένας προεκθετικός όρος ο οποίος με fitting έχει προκύψει για τις δικές μας προσομοιώσεις 10^{13} Hz, E_g η ενέργεια σχηματισμού που εκτιμάται γύρω στο 1 eV για το SET στο TiO_2 και γύρω στα 2.3 eV για το RESET στο TiO_2 (η διαφορά οφείλεται στην ενεργοποίηση κάποιων φωνονίων στο RESET, δηλαδή ταλαντώσεων πλέγματος που δυσχεραίνουν τη γέννηση ιοντικών οπών), E_r η ενέργεια ενεργοποίησης της επανασύνδεσης ιοντικών οπών και ιόντων που εκτιμάται γύρω στα 2 eV για το TiO_2 , E_m το φράγμα μετανάστευσης ιόντων που με fitting προκύπτει 2 eV για το TiO_2 , γ η παράμετρος επιτάχυνσης λόγω ηλεκτρικού πεδίου που είναι ίση με 39 eÅ για το SET και με $\gamma_{\text{RESET}} = \gamma_{\text{SET}}/10$, F

το εκάστοτε τοπικό ηλεκτρικό πεδίο που υπολογίζεται λύνοντας την εξίσωση Poisson, k_B η σταθερά του Boltzmann και T η εκάστοτε θερμοκρασία σε K.



Εικ. 59. Εξωτερικά εφαρμοζόμενος ανάμεσα στα ηλεκτρόδια παλμός τάσης για το RESET

Στην αρχή του παλμού το δυναμικό είναι 0 και στα δύο ηλεκτρόδια, άρα θα είναι και 0 παντού ενδιάμεσα, ενώ η αρχική θερμοκρασία ορίζεται στα 300 K που αντιστοιχούν σε θερμοκρασία δωματίου. Θεωρούμε ότι τα ιόντα μπορούν να μεταναστεύσουν μόνο πάνω και κάτω (κατά μήκος μιας ευθείας που συνδέει τα δύο ηλεκτρόδια), και όχι δεξιά ή αριστερά. Αν βρισκόμαστε στην αρχή του παλμού RESET κάνουμε την επιπλέον παραδοχή ότι ιόντα αρχικά θα μεταναστεύσουν από τη δεξαμενή οξυγόνου προς τα κάτω, και ότι αυτή η απώθηση δικαιολογείται από την αρνητική τιμή της τάσης που εφαρμόζεται στο TE και το αρνητικό φορτίο των ιόντων οξυγόνου. Σε κάθε σημείο του παλμού τάσης, και για κάθε γραμμή του ορθογωνίου του CF και του χάσματος, γεννάμε τους τυχαίους αριθμούς ανάμεσα στα 0 και 1 R_1, R_2, R_3 , και τους συγκρίνουμε με τις πιθανότητες να συμβεί γέννηση (P_1), επανασύνδεση (P_2) ή μετανάστευση (P_3) αντίστοιχα. Για $i = 1, 2, 3$, αν $R_i < P_i$, τότε θεωρούμε ότι το αντίστοιχο φαινόμενο λαμβάνει χώρα, και μεταβάλλουμε με κατάλληλο τρόπο την κατανομή V_o και ιόντων στο πλέγμα.

- Αν πρόκειται να συμβεί γέννηση (generation) ζεύγους ιόντος- V_0 σε ένα κουτάκι ουδέτερου φορτίου, ελέγχουμε τα γειτονικά τετραγωνάκια απ' αυτό που βρισκόμαστε, δηλαδή πάνω αριστερά, πάνω και πάνω δεξιά, αν θέλουμε να σχηματίσουμε το CF στο SET, και περιμένουμε αρνητικά φορτισμένα ιόντα να προσελκυσθούν απ' το TE θετικού δυναμικού δημιουργώντας έτσι θέσεις για V_0 , ή κάτω αριστερά, κάτω και κάτω δεξιά, αν θέλουμε να διαλύσουμε το CF στο RESET, και περιμένουμε αρνητικά φορτισμένα ιόντα να απωθηθούν απ' το TE αρνητικού δυναμικού δημιουργώντας έτσι θέσεις για V_0 , και εφόσον, προφανώς, αυτά τα κουτάκια υπάρχουν και δεν βρισκόμαστε σε σύνορο περιοχής. Κάθε φορά που επιτρέπεται, αφήνουμε ένα V_0 στο εκάστοτε κουτάκι που μελετάμε, και κατόπιν τυχαία (μέσω γεννήτριας τυχαίων αριθμών) επιλέγουμε αν το ιόν θα καταλάβει το κουτάκι πάνω αριστερά, πάνω ή πάνω δεξιά στην περίπτωση του SET, και εφόσον αυτά τα κουτάκια υπάρχουν και δεν βρισκόμαστε σε σύνορο περιοχής, ή κάτω αριστερά, κάτω ή κάτω δεξιά στην περίπτωση του RESET, και εφόσον αυτά τα κουτάκια υπάρχουν και δεν βρισκόμαστε σε σύνορο περιοχής.
- Αν πρόκειται να συμβεί επανασύνδεση (recombination) ζεύγους ιόντος- V_0 σε κουτάκι που περιέχει V_0 ή ιόν ενώ το γειτονικό κουτάκι περιέχει φορέα αντίθετου φορτίου, ελέγχουμε τα γειτονικά τετραγωνάκια απ' αυτό που βρισκόμαστε, δηλαδή πάνω αριστερά, πάνω και πάνω δεξιά, αν θέλουμε να σχηματίσουμε το CF στο SET, και περιμένουμε αρνητικά φορτισμένα ιόντα να προσελκυσθούν απ' το TE θετικού δυναμικού, ή κάτω αριστερά, κάτω και κάτω δεξιά, αν θέλουμε να διαλύσουμε το CF στο RESET, και περιμένουμε αρνητικά φορτισμένα ιόντα να απωθηθούν απ' το TE αρνητικού δυναμικού, και εφόσον, προφανώς, αυτά τα κουτάκια υπάρχουν και δεν βρισκόμαστε σε σύνορο περιοχής. Κάθε φορά που επιτρέπεται, αφήνουμε δύο θέσεις ουδέτερου φορτίου και εξαφανίζουμε ένα ζεύγος ιόντος- V_0 που βρίσκονται δίπλα.
- Αν πρόκειται να συμβεί μετανάστευση (migration) ιόντος από κουτάκι που περιέχει ιόν σε γειτονικό τετραγωνάκι πάνω αριστερά, πάνω ή πάνω δεξιά που είναι άδειο από ιόντα και V_0 στην περίπτωση που θέλουμε να σχηματίσουμε το CF στο SET, και περιμένουμε αρνητικά φορτισμένα ιόντα να προσελκυσθούν απ' το TE θετικού δυναμικού, ή σε γειτονικό τετραγωνάκι κάτω αριστερά, κάτω ή κάτω δεξιά που είναι άδειο από ιόντα και V_0 στην περίπτωση που θέλουμε να διαλύσουμε το CF στο RESET, και περιμένουμε αρνητικά φορτισμένα ιόντα να απωθηθούν απ' το TE αρνητικού δυναμικού, και εφόσον, προφανώς, αυτά τα κουτάκια υπάρχουν και δεν βρισκόμαστε σε σύνορο περιοχής, τότε επιλέγουμε μέσω σύγκρισης της εκάστοτε πιθανότητας μετανάστευσης με αριθμό που δημιουργείται από γεννήτρια τυχαίων αριθμών σε ποια ελεύθερη θέση θα μεταναστεύσει το ιόν.

(Όλα τα παραπάνω μπορούν να γίνουν πολύ πιο κατανοητά ύστερα απ' την προσεκτική μελέτη του κώδικα σε MATLAB που παρατίθεται στο παράρτημα Γ.)

Στο σημείο αυτό οφείλουμε να τονίσουμε ότι στην πραγματικότητα η κατανομή ιόντων και V_0 μεταβάλλεται (λόγω των τριών παραπάνω φαινομένων) απίστευτα πιο γρήγορα από τα 0.05 s, που είναι το χρονικό βήμα της προσομοίωσής μας. Για να είμαστε πολύ πιο ακριβείς, θα έπρεπε να αλλάζουμε την κατανομή με χρονικό βήμα της τάξης των ns. Καθώς όμως δεν έχουμε στη διάθεσή μας ούτε άπειρο χρόνο για την εκτέλεση ενός τόσο χρονοβόρου αρχείου, ούτε απεριόριστη μνήμη στο MATLAB για την αποθήκευση τόσο τεράστιων δομών δεδομένων (για όλα τα φυσικά μεγέθη για τα οποία θέλουμε να συγκρατήσουμε την πληροφορία της χρονικής εξέλιξής τους), ενώ από την άλλη, δεν περιμένουμε τα ποιοτικά και ποσοτικά αποτελέσματα να ήταν ριζικά διαφορετικά αν είχαμε τη δυνατότητα να το κάνουμε, θεωρούμε ικανοποιητικά τα time steps της τάξης των μερικών δεκάδων ms.

Βήμα 3: Σε κάθε σημείο του παλμού τάσης υπολογίζουμε το ηλεκτρικό ρεύμα της διάταξης εκείνη τη χρονική στιγμή, αλλά με μια διαφορετική μέθοδο από αυτή που εφαρμόσαμε στο κεφ. 3 κατά τη μοντελοποίηση με το COMSOL. Τώρα χρησιμοποιήσαμε έναν TAT (Trap-Assisted Tunneling – φαινόμενο σήραγγας υποβοηθούμενο από παγίδες) solver (παρόμοιο με τους ήδη υπάρχοντες στη βιβλιογραφία^[12]) και θεωρήσαμε ότι κάθε vacancy αντιστοιχεί σε παγίδα δύο ηλεκτρονίων (το ιόν του οξυγόνου έχει με τη σειρά του έλλειμμα δύο ηλεκτρονίων). Έτσι, κάθε στοιχειώδης κύβος της διάταξης που προσομοιώνουμε θα περιέχει $2N_{V_0}$ παγίδες ηλεκτρονίων.

Έστω ότι ο συνολικός αριθμός των παγίδων στον κύλινδρο που μελετάμε είναι N για κάποιο σημείο του παλμού τάσης. Έστω επίσης ότι $f_n \in [0, 1]$ είναι η πιθανότητα κατάληψης (από ηλεκτρόνια) της n -οστής παγίδας και R_n ο ρυθμός μεταπήδησης από παγίδα σε ηλεκτρόδιο (στο TE κατά τη διάρκεια του SET, όταν στο πάνω ηλεκτρόδιο εφαρμόζεται θετικό δυναμικό που ελκύει τα ηλεκτρόνια, και στο BE κατά τη διάρκεια του RESET, όταν στο πάνω ηλεκτρόδιο εφαρμόζεται αρνητικό δυναμικό που απωθεί τα ηλεκτρόνια). Θεωρούμε ότι ακριβώς κάτω από το TE και ακριβώς πάνω από το BE υπάρχει από μία στρώση από παγίδες ηλεκτρονίων, και ότι κάθε στιγμή ηλεκτρόνια φτάνουν από τις παγίδες μέσα στο CF στις παγίδες ακριβώς δίπλα στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια, και αμέσως μετά μεταβαίνουν στα ίδια τα ηλεκτρόδια. Κάνουμε για απλοποίηση την παραδοχή ότι κάθε χρονική στιγμή μόνο οι παραπάνω μεταβάσεις, και μάλιστα μόνο αυτές που γίνονται στην κατακόρυφη διεύθυνση που είναι και η διεύθυνση εφαρμογής του ηλεκτρικού πεδίου, συνεισφέρουν στο ολικό ηλεκτρικό ρεύμα της διάταξης (μεταβάσεις από ενδιάμεσες παγίδες σε παγίδες κοντά στο TE στην περίπτωση του SET και μεταβάσεις από ενδιάμεσες παγίδες σε παγίδες κοντά στο BE στην περίπτωση του RESET). Τότε ο ρυθμός μεταπήδησης από παγίδα σε παγίδα κοντά στο ηλεκτρόδιο μπορεί να υπολογιστεί από το μοντέλο Mott για τη μεταπήδηση^[12]:

$$R_n = R_0 \exp\left(-\frac{r_n}{a_0} + \frac{q(V_{el}-V_{loc})}{k_B T}\right) \quad (7),$$

όπου $R_0 \approx 10^{12} Hz$ είναι η συχνότητα δόνησης των ηλεκτρονίων, r_n η απόσταση της παγίδας απ' το εκάστοτε ηλεκτρόδιο (το TE στο SET και το BE στο RESET), $a_0 = 0.33 nm$ το μήκος απόσβεσης της κυματοσυνάρτησης του ηλεκτρονίου σε μια παγίδα, $q = -2e$ με e το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο, V_{el} το δυναμικό του ηλεκτροδίου κοντά στο οποίο τείνει να μεταπηδήσει το ηλεκτρόνιο (το δυναμικό του TE στο SET και το μηδενικό δυναμικό του BE στο RESET, καθώς θεωρούμε ότι δεν υπάρχει πτώση τάσης ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και τις παγίδες που κείνται πολύ κοντά σ' αυτά, αλλά και καθώς θεωρούμε ότι η δεξαμενή οξυγόνου είναι αγωγίμη, άρα ισοδυναμική περιοχή), V_{loc} το τοπικό δυναμικό που υπολογίζεται λύνοντας την εξίσωση Poisson (και είναι μηδέν παντού στην αρχή), k_B η σταθερά του Boltzmann και T η θερμοκρασία σε K.

Το μέτρο του ρεύματος της διάταξης τότε υπολογίζεται από τη σχέση^[12]:

$$I = N_{V_0} |q| \sum_{n=1}^N R_n f_n \quad (8),$$

όπου κατά την άθροιση στον κώδικά μας πέρα από τις παγίδες που διακρίνονται στο ορθογώνιο πλέγμα της προσομοίωσης, για κάθε θέση πολλαπλασιάζουμε την αντίστοιχη συνιστώσα του ρεύματος επί $2\pi N_{tet}$, όπου N_{tet} ο αριθμός των τετραγώνων που χωρίζουν την εκάστοτε θέση από τον άξονα συμμετρίας του κυλινδρικού CF, προκειμένου να συμπεριλάβουμε και τις συνιστώσες του ρεύματος από τις παγίδες που δεν φαίνονται στη δισδιάστατη τομή. (Θεωρούμε ότι δεν υπάρχει φ-συνιστώσα των φυσικών μεγεθών που μελετάμε, και ότι στατιστικά η κατανομή ιόντων και V_0 θα είναι πάνω κάτω η ίδια σε οποιαδήποτε ορθογώνια διατομή του κυλίνδρου, πολλαπλασιασμένη επί έναν μικρό συντελεστή βάρους που εξαρτάται από την απόσταση απ' το TE).

Βήμα 4: Βρίσκουμε τη θέση του χάσματος (gap), υποθέτοντας ότι αυτό αρχίζει πάνω από μια γραμμή που είναι λιγότερο απ' το ήμισυ κατειλημμένη από V_0 . (Αν τέτοια γραμμή δεν υφίσταται, τότε θεωρούμε ότι δεν υφίσταται ούτε χάσμα και ότι το CF εκτείνεται από ηλεκτρόδιο σε ηλεκτρόδιο. Αν πάλι υπάρχει φάσμα, τότε προφανώς τα τυχόν ηλεκτρόνια που μπορούν να πηδήξουν π.χ. απ' την παγίδα που βρίσκονται μέχρι το πάνω ηλεκτρόδιο κατά τη διάρκεια του SET, το πετυχαίνουν μέσω του κβαντικού μηχανισμού σήραγγας που περιγράψαμε παραπάνω.) Μετράμε όλο το ηλεκτρικό φορτίο στο οποίο συνεισφέρουν ιόντα και V_0 τόσο στην περιοχή του gap, όσο και στην περιοχή του CF. Για διευκόλυνση θεωρούμε ότι και στις δύο περιοχές το φορτίο κάθε χρονική στιγμή είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο, δηλαδή ότι υπάρχει μια σταθερή χωρική πυκνότητα φορτίου στο gap ρ_{gap} και μια σταθερή χωρική πυκνότητα φορτίου στο CF ρ_{CF} (σε Cm^{-3}), μιας και είναι εξαιρετικά δύσκολο να υπολογίσουμε με απόλυτη ακρίβεια τις συναρτήσεις της χωρικής πυκνότητας φορτίου στις δύο περιοχές. Εξάλλου τα V_0 και τα ιόντα καταλαμβάνουν σε κάθε χρονική στιγμή ημιτυχαίες

θέσεις που δεν είναι δυνατό να προβλεφθούν με ακρίβεια, αλλά όλες οι κατανομές που προκύπτουν μοιάζουν αρκετά μεταξύ τους (πυκνά CFs και πολύ πιο αραιά χάσματα ανάμεσα σ' αυτά και στη δεξαμενή ιόντων οξυγόνου). Εφόσον δεχόμαστε ότι δεν υπεισέρχεται φ-συνιστώσα πουθενά, θεωρούμε ότι οι ρ που υπολογίσαμε στο ορθογώνιο πλέγμα μας, που προέκυψαν απ' την άθροιση των φορτίων ιόντων και V_0 σε κάθε περιοχή, και τη διαίρεσή τους με τον όγκο της ορθογώνιας λεπτής φέτας της κάθε περιοχής (θεωρώντας ως τρίτη διάσταση το μήκος της πλευράς ενός στοιχειώδους κύβου της προσομοίωσης), παίρνουν την ίδια τιμή σε κάθε διατομή του χάσματος ή του CF αντίστοιχα. (Αν και για μέγιστη ακρίβεια, θα έπρεπε να γίνει πολλαπλασιασμός του χωρικού φορτίου σε κάθε επίπεδο παράλληλο στα ηλεκτρόδια με έναν συντελεστή βάρους σαν αυτόν με τον οποίον πολλαπλασιάσαμε τα f_n .)

Βήμα 5: Με βάση τις τιμές των ρ_{gap} και ρ_{CF} που υπολογίσαμε λύνουμε την εξίσωση Poisson για να βρούμε το τοπικό ηλεκτρικό δυναμικό και το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο σε κάθε κατακόρυφη θέση.

Έστω ότι ο άξονας του κυλίνδρου είναι ο z' . Είμαστε βέβαιοι πως δεν μπορούμε να γνωρίζουμε τίποτα για τις r -συνοριακές συνθήκες (μιας και δεν έχει ανακαλυφθεί ακόμα τρόπος να μετράμε το δυναμικό στην περίμετρο ενός CF, κάτι το οποίο φαντάζει αδύνατο αν αναλογιστούμε ότι δεν γνωρίζουμε καν με ακρίβεια μέχρι πού εκτείνεται το CF και ποια είναι η ακριβής γεωμετρία του – μπορούμε μόνο να κάνουμε την προσέγγιση ότι είναι κυλινδρικό). Από την άλλη, έχουμε ήδη παραδεχτεί ότι το CF μπορεί να εκτείνεται και πολύ πιο μακριά (κατά την ακτινική διεύθυνση) από τον άξονά συμμετρίας του, καθώς ξεκαθάρισαμε από την αρχή ότι δεν μελετάμε στην προσομοίωση παρά μόνο το κοντινότερο στον κυλινδρικό άξονα του CF τμήμα του. Επομένως, θα θεωρήσουμε ότι βρισκόμαστε πολύ μακριά από τα άκρα κατά την r -διεύθυνση, και κατά συνέπεια ότι το ηλεκτρικό δυναμικό αλλάζει μόνο κατά τη z -διεύθυνση, που άλλωστε είναι και η μοναδική διεύθυνση κατά την οποία επιβάλλουμε εξωτερικά βαθμίδα δυναμικού στη διάταξη. Με βάση τα παραπάνω, αποφασίζουμε ότι δεν έχουμε άλλη επιλογή απ' το να λύσουμε την εξίσωση Poisson σε μία διάσταση.

Σε κάθε σημείο του παλμού θεωρούμε ότι παγώνει ο χρόνος και ότι έχουμε στιγμιαία ακίνητα φορτία (V_0 και ιόντα) σε όλο το gap και σε όλο το CF που επιδρούν πάνω στην κίνηση των ηλεκτρονίων. Δικαιούμαστε να κάνουμε μια τέτοια προσέγγιση, εφόσον τα ηλεκτρόνια είναι πολύ πιο ευκίνητα σε σχέση με τα ιόντα. Έτσι βρίσκουμε τα ρ_{gap} και ρ_{CF} που περιγράψαμε πιο πριν.

Θεωρούμε $z = 0$ τη θέση του TE, ακριβώς κάτω απ' τη δεξαμενή οξυγόνου, και $z = t_{ox}$ τη θέση του BE. Βαφτίζουμε (1) την περιοχή του gap και (2) την περιοχή του CF. Ισχύουν οι συνοριακές συνθήκες $V_1(z = 0) = V_{el}$, όπου V_{el} το εκάστοτε δυναμικό-σημείο του παλμού τάσης που εφαρμόζεται στο πάνω ηλεκτρόδιο, και $V_2(z = t_{ox}) = 0$, μιας και το κάτω ηλεκτρόδιο παραμένει διαρκώς γειωμένο, όπως και στο πείραμα.

Επιπρόσθετα, έστω $z = L_{gap}$ η θέση που στην τυχαία χρονική στιγμή τελειώνει το gap και αρχίζει το CF (μετρούμενη απ' το TE). Εφόσον το ηλεκτρικό δυναμικό είναι συνεχές, ξέρουμε ότι θα ισχύει $V_1(z = L_{gap}) = V_2(z = L_{gap})$.

Επιπλέον ισχύει η συνοριακή συνθήκη για τις z-συνιστώσες του πεδίου D ($D_{2z} - D_{1z}$) $|_{z=L_{gap}} = \sigma$, αλλά επειδή δεν υπάρχει κατανομή φορτίου στην επιφάνεια που διαχωρίζει το gap απ' το CF, $\sigma = 0$, και άρα $D_{2z}(z = L_{gap}) = D_{1z}(z = L_{gap})$, ή ισοδύναμα (μιας και μελετάμε μόνο τη z-συνιστώσα στο πρόβλημα), $\varepsilon F_1(z = L_{gap}) = \varepsilon F_2(z = L_{gap})$, οπότε $F_1(z = L_{gap}) = F_2(z = L_{gap})$, όπου F το ηλεκτρικό πεδίο σε V/m και ε η διηλεκτρική σταθερά του TiO_2 . Αλλά γνωρίζουμε ότι $F(z) = -\nabla V = -\frac{\partial V}{\partial z}$, οπότε η απομένουσα συνοριακή συνθήκη είναι η $\frac{\partial V_1}{\partial z}|_{z=L_{gap}} = \frac{\partial V_2}{\partial z}|_{z=L_{gap}}$.

Η εξίσωση Poisson για το ηλεκτρικό δυναμικό V σε κάθε περιοχή του TiO_2 στην περίπτωση που $L_{gap} \neq 0$ είναι η εξής:

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho}{\varepsilon} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial^2 V_1}{\partial z^2} = -\frac{\rho_{gap}}{\varepsilon} \text{ και } \frac{\partial^2 V_2}{\partial z^2} = -\frac{\rho_{CF}}{\varepsilon} \Rightarrow$$

$$V_1 = -\frac{\rho_{gap}}{2\varepsilon} z^2 + C_1 z + C_2 \quad (9),$$

$$V_2 = -\frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon} z^2 + C_3 z + C_4 \quad (10).$$

Από τη συνοριακή συνθήκη $V_1(z = 0) = V_{el}$ και την (9) βρίσκουμε ότι $C_2 = V_{el}$, επομένως:

$$V_1 = -\frac{\rho_{gap}}{2\varepsilon} z^2 + C_1 z + V_{el} \quad (11).$$

Από τη συνοριακή συνθήκη $V_2(z = t_{ox}) = 0$ και την (10) βρίσκουμε ότι $C_4 = \frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon} t_{ox}^2 - C_3 t_{ox}$, επομένως:

$$V_2 = -\frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon} z^2 + C_3 z + \frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon} t_{ox}^2 - C_3 t_{ox} \quad (12).$$

Από τη συνοριακή συνθήκη $\frac{\partial V_1}{\partial z}|_{z=L_{gap}} = \frac{\partial V_2}{\partial z}|_{z=L_{gap}}$, την (11) και τη (12) προκύπτει:

$$-\frac{\rho_{gap}}{2\varepsilon} 2L_{gap} + C_1 = -\frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon} 2L_{gap} + C_3 \Rightarrow$$

$$C_1 = -\frac{L_{gap}(\rho_{CF} - \rho_{gap})}{\varepsilon} + C_3 \quad (13).$$

Αντικαθιστώντας τη (13) στην (11) προκύπτει:

$$V_1 = -\frac{\rho_{gap}}{2\varepsilon} z^2 - \frac{L_{gap}(\rho_{CF} - \rho_{gap})}{\varepsilon} z + C_3 z + V_{el} \quad (14).$$

Από τη συνοριακή συνθήκη $V_1(z = L_{gap}) = V_2(z = L_{gap})$, τη (12) και τη (14) προκύπτει:

$$\begin{aligned} & -\frac{\rho_{gap}}{2\varepsilon} L_{gap}^2 - \frac{L_{gap}(\rho_{CF} - \rho_{gap})}{\varepsilon} L_{gap} + C_3 L_{gap} + V_{el} = \\ & -\frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon} L_{gap}^2 + C_3 L_{gap} + \frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon} t_{ox}^2 - C_3 t_{ox} \Rightarrow \\ & -\frac{\rho_{gap}}{2\varepsilon} L_{gap}^2 - \frac{2(\rho_{CF} - \rho_{gap})}{2\varepsilon} L_{gap}^2 + V_{el} = -\frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon} L_{gap}^2 + \frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon} t_{ox}^2 - C_3 t_{ox} \Rightarrow \\ & \frac{(\rho_{CF} - \rho_{gap})}{2\varepsilon} L_{gap}^2 - \frac{2(\rho_{CF} - \rho_{gap})}{2\varepsilon} L_{gap}^2 + V_{el} - \frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon} t_{ox}^2 = -C_3 t_{ox} \Rightarrow \\ & -\frac{(\rho_{CF} - \rho_{gap}) L_{gap}^2}{2\varepsilon t_{ox}} + \frac{V_{el}}{t_{ox}} - \frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon} t_{ox} = -C_3 \Rightarrow \\ & C_3 = \frac{(\rho_{CF} - \rho_{gap}) L_{gap}^2}{2\varepsilon t_{ox}} + \frac{\rho_{CF} t_{ox}}{2\varepsilon} - \frac{V_{el}}{t_{ox}} \quad (15). \end{aligned}$$

Αντικαθιστώντας τη (15) στη (13) προκύπτει:

$$C_1 = -\frac{L_{gap}(\rho_{CF} - \rho_{gap})}{\varepsilon} + \frac{(\rho_{CF} - \rho_{gap}) L_{gap}^2}{2\varepsilon t_{ox}} + \frac{\rho_{CF} t_{ox}}{2\varepsilon} - \frac{V_{el}}{t_{ox}} \quad (16).$$

Αντικαθιστώντας τη (16) στην (11) προκύπτει:

$$V_1(z) = -\frac{\rho_{gap}}{2\varepsilon} z^2 + \left(-\frac{L_{gap}(\rho_{CF} - \rho_{gap})}{\varepsilon} + \frac{(\rho_{CF} - \rho_{gap}) L_{gap}^2}{2\varepsilon t_{ox}} + \frac{\rho_{CF} t_{ox}}{2\varepsilon} - \frac{V_{el}}{t_{ox}} \right) z + V_{el} \quad (17).$$

Αντικαθιστώντας τη (15) στη (12) προκύπτει:

$$\begin{aligned} V_2 &= -\frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon} z^2 + \left(\frac{(\rho_{CF} - \rho_{gap}) L_{gap}^2}{2\varepsilon t_{ox}} + \frac{\rho_{CF} t_{ox}}{2\varepsilon} - \frac{V_{el}}{t_{ox}} \right) z + \frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon} t_{ox}^2 \\ & - \left(\frac{(\rho_{CF} - \rho_{gap}) L_{gap}^2}{2\varepsilon t_{ox}} + \frac{\rho_{CF} t_{ox}}{2\varepsilon} - \frac{V_{el}}{t_{ox}} \right) t_{ox} \Rightarrow \\ V_2(z) &= -\frac{\rho_{CF}}{2\varepsilon} z^2 + \left(\frac{(\rho_{CF} - \rho_{gap}) L_{gap}^2}{2\varepsilon t_{ox}} + \frac{\rho_{CF} t_{ox}}{2\varepsilon} - \frac{V_{el}}{t_{ox}} \right) z + V_{el} - \frac{(\rho_{CF} - \rho_{gap}) L_{gap}^2}{2\varepsilon} \quad (18). \end{aligned}$$

Γνωρίζοντας ότι σε κάθε περιοχή ισχύει $F(z) = -\nabla V = -\frac{\partial V}{\partial z}$, με παραγωγή των (17) και (18) κατά μέλη προκύπτει:

$$F_1(z) = \frac{\rho_{gap}}{\varepsilon} z - \left(-\frac{L_{gap}(\rho_{CF} - \rho_{gap})}{\varepsilon} + \frac{(\rho_{CF} - \rho_{gap})L_{gap}^2}{2\varepsilon t_{ox}} + \frac{\rho_{CF}t_{ox}}{2\varepsilon} - \frac{V_{el}}{t_{ox}} \right) \quad (19),$$

$$F_2(z) = \frac{\rho_{CF}}{\varepsilon} z - \left(\frac{(\rho_{CF} - \rho_{gap})L_{gap}^2}{2\varepsilon t_{ox}} + \frac{\rho_{CF}t_{ox}}{2\varepsilon} - \frac{V_{el}}{t_{ox}} \right) \quad (20).$$

Η εξίσωση Poisson για το ηλεκτρικό δυναμικό V σε κάθε περιοχή του TiO_2 στην περίπτωση που $L_{gap} = 0$ (δηλαδή όταν έχει πλήρως σχηματιστεί το CF) λύνεται πολύ πιο απλά ως εξής:

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho}{\varepsilon} \Rightarrow$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon} \Rightarrow$$

$$V = -\frac{\rho}{2\varepsilon} z^2 + C_1 z + C_2 \quad (21).$$

Από τη συνοριακή συνθήκη $V(z=0) = V_{el}$ προκύπτει $C_2 = V_{el}$, ενώ από τη συνοριακή συνθήκη $V(z=t_{ox}) = 0$ προκύπτει $-\frac{\rho}{2\varepsilon} t_{ox}^2 + C_1 t_{ox} + V_{el} = 0$, δηλαδή $C_1 = \frac{\rho t_{ox}}{2\varepsilon} - \frac{V_{el}}{t_{ox}}$, συνεπώς:

$$V(z) = -\frac{\rho}{2\varepsilon} z^2 + \left(\frac{\rho t_{ox}}{2\varepsilon} - \frac{V_{el}}{t_{ox}} \right) z + V_{el} \quad (22),$$

και όμοια με πριν βρίσκουμε για το ηλεκτρικό πεδίο:

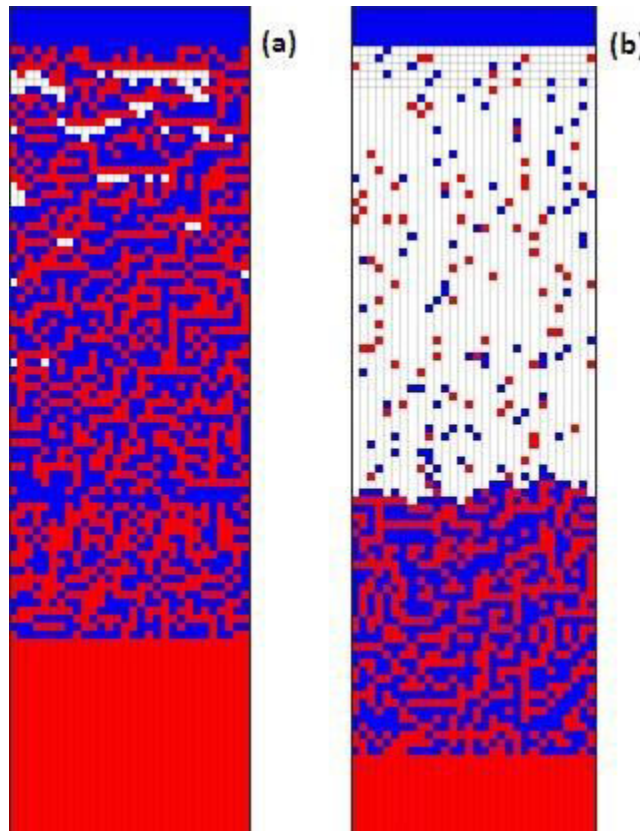
$$F(z) = \frac{\rho}{\varepsilon} z - \left(\frac{\rho t_{ox}}{2\varepsilon} - \frac{V_{el}}{t_{ox}} \right) \quad (23).$$

Αν δεν έχουμε φτάσει στο τέλος του παλμού μετά από όλα τα παραπάνω βήματα, τότε επιστρέφουμε στο βήμα 1. Ειδικά, αποστέλλεται τριγωνικός παλμός πλάτους $V_{READ} = 1$ V για το SET ή $V_{READ} = -1$ V για το RESET, στο σημείο της μέγιστης ή της ελάχιστης τάσης αντίστοιχα αποθηκεύεται η τιμή του ρεύματος, και όταν το πλάτος του παλμού διαιρεθεί μ' αυτήν, ο αλγόριθμος επιστρέφει ως έξοδο την τιμή της αντίστασης της διάταξης. Παράλληλα εμφανίζεται η τελική κατανομή ιόντων και V_0 , αλλά επιστρέφονται και άλλες παράμετροι όπως οι τιμές του ηλεκτρικού πεδίου σε κάθε θέση και η θερμοκρασία της διάταξης.

Όλα όσα περιγράψαμε παραπάνω μπορούν να γίνουν πολύ πιο κατανοητά οπτικά. Γι' αυτό και παρουσιάζουμε στην εικ. 60 ένα σχηματισμένο CF χωρίς χάσμα στο (α) (μετά το πέρας του SET), και ένα CF που έχει διαλυθεί αρκετά (κατά τη διαδικασία του RESET) και έχει

εμφανιστεί ξανά το gap (ενδιάμεση περιοχή που περιέχει κυρίως λευκά κουτάκια) ανάμεσα στην αγώγιμη περιοχή (κυρίως κόκκινη περιοχή με αρκετά μπλε και λευκά κουτάκια) και στη δεξαμενή οξυγόνου που είναι δίπλα στο TE (μπλε περιοχή πάνω πάνω). Όπως προαναφέραμε, τα κόκκινα κουτάκια αντιστοιχούν σε θετικά φορτισμένα V_O , τα μπλε σε αρνητικά φορτισμένα ιόντα O^{2-} , και τα λευκά σε σημεία ουδέτερου φορτίου.

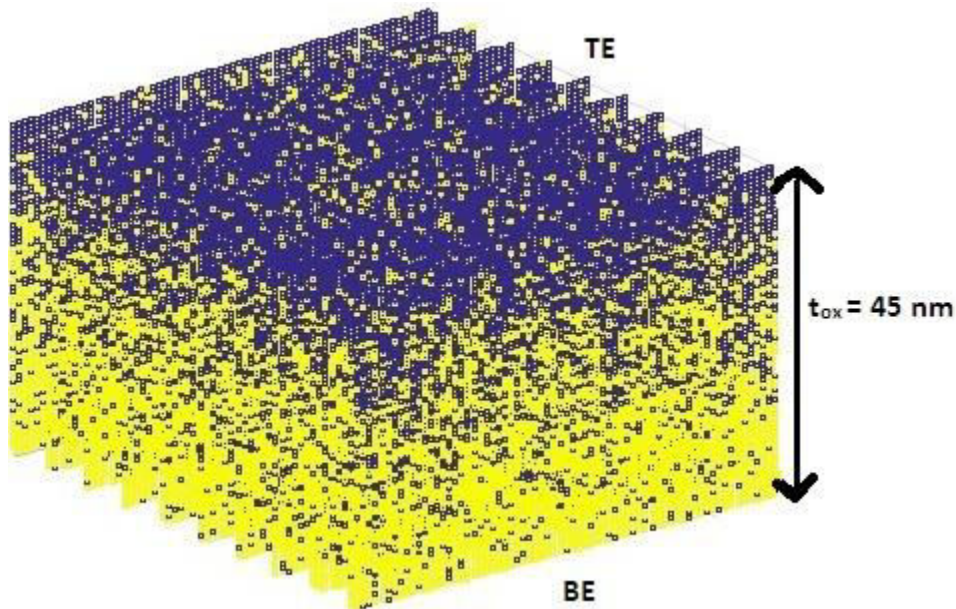
Στην εικ. 61 απεικονίζεται ένα τμήμα του CF, στο ίδιο δείγμα, σε τρεις διαστάσεις, αγνοώντας την παρουσία των ιόντων. Οι κίτρινες κουκίδες αντιπροσωπεύουν τα V_O που κατά τη διαδικασία του SET τείνουν να σχηματίσουν αγώγιμο μονοπάτι (ή αγώγιμα μονοπάτια) ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια. Το μωβ χρώμα αντιστοιχεί στην περιοχή του οξειδίου που παραμένει μονωτική. (Η συνάρτηση της πυκνότητας κενών θέσεων οξυγόνου ανά οριζόντια επιφάνεια σε κάθε διαφορετικό ύψος στην περιοχή ανάμεσα στα ηλεκτρόδια ελήφθη με fitting από καμπύλη που περιγράφει τη συγκέντρωση στατικού φορτίου ως προς τη θέση ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια, σε σχετική διάταξη που βρίσκεται σε κατάσταση λειτουργίας.)



Εικ. 60. (a) Ένα σχηματισμένο CF (διαδικασία SET) και (b) ένα διαλυμένο CF (διαδικασία RESET) σε δείγμα αναφοράς (χωρίς νανοσωματίδια). Οι μπλε κουκίδες αντιστοιχούν σε ιόντα οξυγόνου, οι κόκκινες σε V_O και οι άσπρες σε σημεία ουδέτερου φορτίου. Πάνω απ' το πάνω ηλεκτρόδιο (TE) βρίσκεται η δεξαμενή οξυγόνου.

Προσθήκη νανοσωματιδίου Pt στην περιοχή όπου σχηματίζεται το CF

Όπως περιγράψαμε και στα προηγούμενα κεφάλαια της παρούσας διατριβής, κάποια από τα δείγματα που μελετάμε στα εργαστήρια της ΣΕΜΦΕ και του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» περιέχουν νανοσωματίδια Pt εμφυτευμένα στο οξειδίο. Αποφασίσαμε, λοιπόν, να τα συμπεριλάβουμε και στον αλγόριθμο που εκτελούσαμε με το MATLAB. Στο εργαστήριο έχουν εκτελεσθεί μετρήσεις σε δείγματα με σφαιρικούς νανοκρυστάλλους πλατίνας διαμέτρου 2 nm, 3 nm και 5 nm. Στην προσομοίωση συμπεριλάβαμε την κυκλική διατομή μιας σφαίρας (όπου η διάμετρος της είναι μέγιστη) η οποία καταλαμβάνει 45 βασικά κουτάκια της προσομοίωσης. Όμως το ένα κουτάκι της προσομοίωσης έχει εμβαδό $(0.45 \text{ nm})^2 = 0.2025 \text{ nm}^2$. Άρα το νανοσωματίδιο θα καταλαμβάνει επιφάνεια (πάνω στο ορθογώνιο δισδιάστατο πλέγμα που μελετάμε) ίση με $45 \times 0.2025 \text{ nm}^2 = 9.1125 \text{ nm}^2$. Αν υποθέσουμε ότι αυτή η επιφάνεια είναι κατά προσέγγιση κυκλική και τη διαιρέσουμε με το π , βρίσκουμε 2.9006 nm^2 , που αντιστοιχεί στο τετράγωνο της ακτίνας του κύκλου, που δεχτήκαμε ότι είναι και ακτίνα της σφαίρας του νανοσωματιδίου. Αυτή η ακτίνα προκύπτει ίση με 1.7 nm, άρα προσομοιώνουμε σφαιρικά νανοσωματίδια με διάμετρο περίπου 3.4 nm, λίγο μεγαλύτερη από τη διάμετρο των 3 nm και κάπως μικρότερη απ' τη διάμετρο των 5 nm που μελετήσαμε στο εργαστήριο.

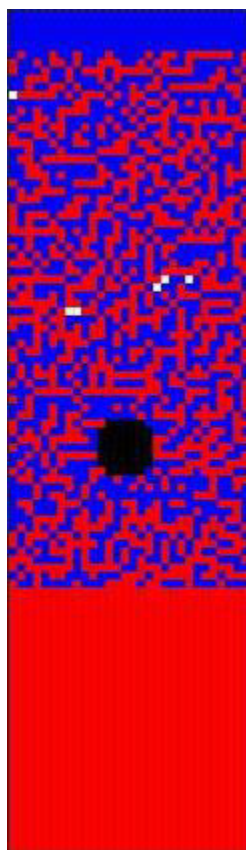


Εικ. 61. 3D αναπαράσταση του CF ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια. Τα V_o σημειώνονται με κίτρινο χρώμα.

Παρουσιάζουμε ένα CF σε δύο διαστάσεις μετά το πέρας της διαδικασίας του SET στην εικ. 62, με τα μαύρα κουτάκια στο κέντρο του ορθογωνίου παραλληλογράμμου να αντιστοιχούν στην περιοχή όπου είναι εμφυτευμένο το νανοσωματίδιο.

Από τις ηλεκτρικές μετρήσεις που έχουμε διεξάγει σε τέτοια δείγματα γνωρίζουμε ότι η προσθήκη νανοσωματιδίων επηρεάζει δραστικά την αντίσταση της RRAM διάταξης, καθώς

ρίχνει την τιμή της από 2 μέχρι και 4 (πιο σπάνια) τάξεις μεγέθους σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές στα δείγματα αναφοράς, τόσο στην LRS, όσο και στην HRS. Από λεπτομερείς προσομοιώσεις με το COMSOL σε δείγματα με πολλά νανοσωματίδια τοποθετημένα στην ίδια ευθεία (που είναι παράλληλη προς τα δύο ηλεκτρόδια) έχουμε παρατηρήσει ότι η μεταβολή του ηλεκτρικού πεδίου σε σχέση με τα δείγματα αναφοράς είναι σχεδόν αμελητέα αριστερά και δεξιά απ' τα νανοσωματίδια, ενώ το ηλεκτρικό πεδίο αυξάνεται ραγδαία με την εφαρμογή διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια στις περιοχές ακριβώς πάνω από κάποιο νανοσωματίδιο και κάτω απ' το TE, και ακριβώς κάτω από κάποιο νανοσωματίδιο και πάνω απ' το BE. Από το COMSOL εξαγάγαμε τον πολλαπλασιαστικό παράγοντα $m(z) = \frac{\text{ηλεκτρικό πεδίο στην κατακόρυφη διεύθυνση πάνω και κάτω από ένα νανοσωματίδιο Pt}}{\text{ηλεκτρικό πεδίο στην κατακόρυφη διεύθυνση σε δείγμα χωρίς νανοσωματίδια Pt}}$ ως συνάρτηση της κατακόρυφης θέσης z ανάμεσα στα TE και BE, κάνοντας fitting σε σημεία γραφικής παράστασης απ' την προσομοίωση.



Εικ. 62. Ένα σχηματισμένο CF (διαδικασία SET) σε δείγμα με νανοσωματίδια. Οι μπλε κουκίδες αντιστοιχούν σε ιόντα οξυγόνου, οι κόκκινες σε V_O και οι άσπρες σε σημεία ουδέτερου φορτίου. Στο κέντρο της εικόνας διακρίνεται το νανοσωματίδιο Pt (μαύρες κουκίδες). (Η σχετική διάσταση του νανοσωματιδίου Pt ως προς τα ιόντα ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα.) Πάνω απ' το πάνω ηλεκτρόδιο (TE) βρίσκεται η δεξαμενή οξυγόνου.

Κατά την εκτέλεση του αλγορίθμου σε δείγματα με νανοσωματίδιο Pt, λοιπόν, ακολουθήσαμε περίπου την ίδια διαδικασία όπως και στα δείγματα αναφοράς, με τη διαφορά

ότι τώρα πολλαπλασιάσαμε το ηλεκτρικό πεδίο πάνω και κάτω απ' το νανοσωματίδιο, και μόνο εκεί, με τον $m(z)$ που εξαγάγαμε απ' το COMSOL.

Σωρευτικές πιθανότητες της αντίστασης στις RRAM διατάξεις

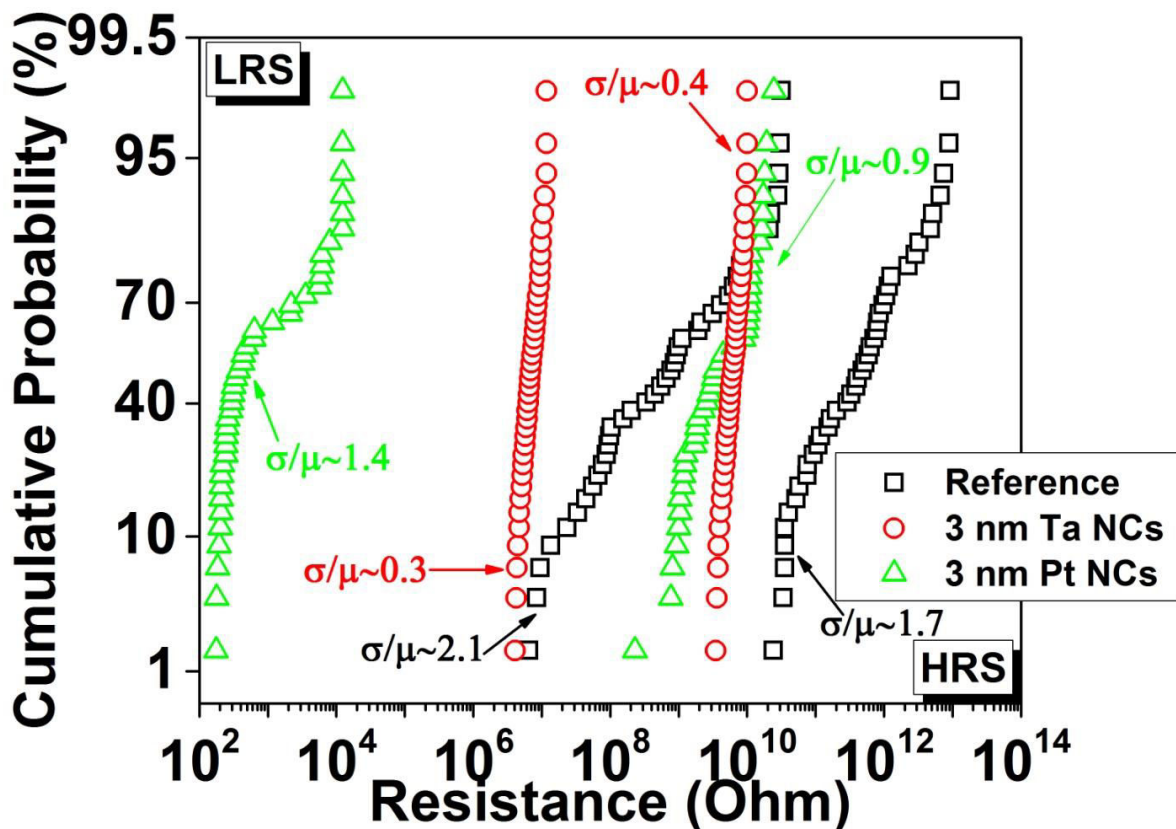
Έχουμε εξηγήσει ότι στο παρόν κεφάλαιο της εργασίας μελετάμε τη στοχαστική φύση των CFs στις RRAM διατάξεις. Βασικός στόχος μας στην περιγραφή του αλγορίθμου που παρουσιάσαμε παραπάνω ήταν να κατανοήσουμε γιατί με την εφαρμογή του ίδιου παλμού τάσης σε πανομοιότυπες διατάξεις που βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία (δωματίου) οι διατάξεις συμπεριφέρονται τόσο διαφορετικά η μια από την άλλη, και στο ίδιο σημείο του παλμού ανάγνωσης (στο πλάτος του) διαρρέονται από διαφορετικής τάξης μεγέθους ρεύματα, δηλαδή η αντίστασή τους παίρνει τόσο έντονα κυμαινόμενες τιμές. (Μάλιστα, θεωρητικά είναι δυνατό, αν και συμβαίνει εξαιρετικά σπάνια, να μην σχηματιστεί κανένα CF ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια, υπό την εφαρμογή της κατάλληλης διαφοράς δυναμικού μεταξύ τους, και να μετρηθούν εξαιρετικά χαμηλές τιμές του ρεύματος, πολύ χαμηλότερες και από nA. Αυτές είναι ωστόσο μη μηδενικές τιμές, και αυτό οφείλεται μάλλον στο φαινόμενο σήραγγας ανάμεσα σε παγίδες ηλεκτρονίων μεγάλων αποστάσεων, ή το πιθανότερο σε θόρυβο.) Για να γίνουν καλύτερα κατανοητές τέτοιες διακυμάνσεις, οι ερευνητές χρησιμοποιούν την έννοια της σωρευτικής πιθανότητας (CP – Cumulative Probability).

Έστω r κάποια τυχαία τιμή που μπορεί να πάρει η αντίσταση R σε μια RRAM διάταξη. (Στη θέση του R θα μπορούσε να μπει οποιοδήποτε φυσικό μέγεθος). Αν εκτελέσουμε το ίδιο πείραμα ή την ίδια προσομοίωση N φορές, στις n από αυτές η αντίσταση θα είναι μικρότερη ή ίση της r , ενώ τις υπόλοιπες ($N - n$) φορές η αντίσταση θα είναι μεγαλύτερη από r . Ορίζουμε ως σωρευτική πιθανότητα (CP) της τιμής r πάνω στην τυχαία μεταβλητή R , και με N επαναλήψεις της ίδιας διαδικασίας που καθορίζει την εκάστοτε τιμή της R , την:

$$CP_R(r) = P(R \leq r) = \frac{n}{N} 100\% \quad (24),$$

όπου $P(R \leq r)$ η πιθανότητα (σε ποσοστό %) η R να είναι μικρότερη από την r σε N επαναλήψεις, και εφόσον μετράται στο ίδιο χρονικό σημείο της διαδικασίας κάθε φορά.

Στην εικ. 63 αναπαρίστανται οι σωρευτικές πιθανότητες της αντίστασης σε διαφορετικά, αλλά πανομοιότυπα δείγματα αναφοράς, δείγματα με νανοσωματίδια Ta και δείγματα με νανοσωματίδια Pt (διαμέτρου 3 nm σε όλες τις περιπτώσεις), για τις LRS και HRS, όπως προέκυψαν από πειραματικές μετρήσεις. Παρατηρούμε ότι στα δείγματα αναφοράς η υψηλότερη τιμή της R_{LRS} δεν απέχει πολύ από τη χαμηλότερη τιμή της R_{HRS} . Αξιοσημείωτο είναι το πόσο πολύ απέχει η καμπύλη της R_{LRS} σε δείγματα που περιέχουν νανοσωματίδια Pt σε σχέση με την αντίστοιχη καμπύλη από δείγματα αναφοράς.

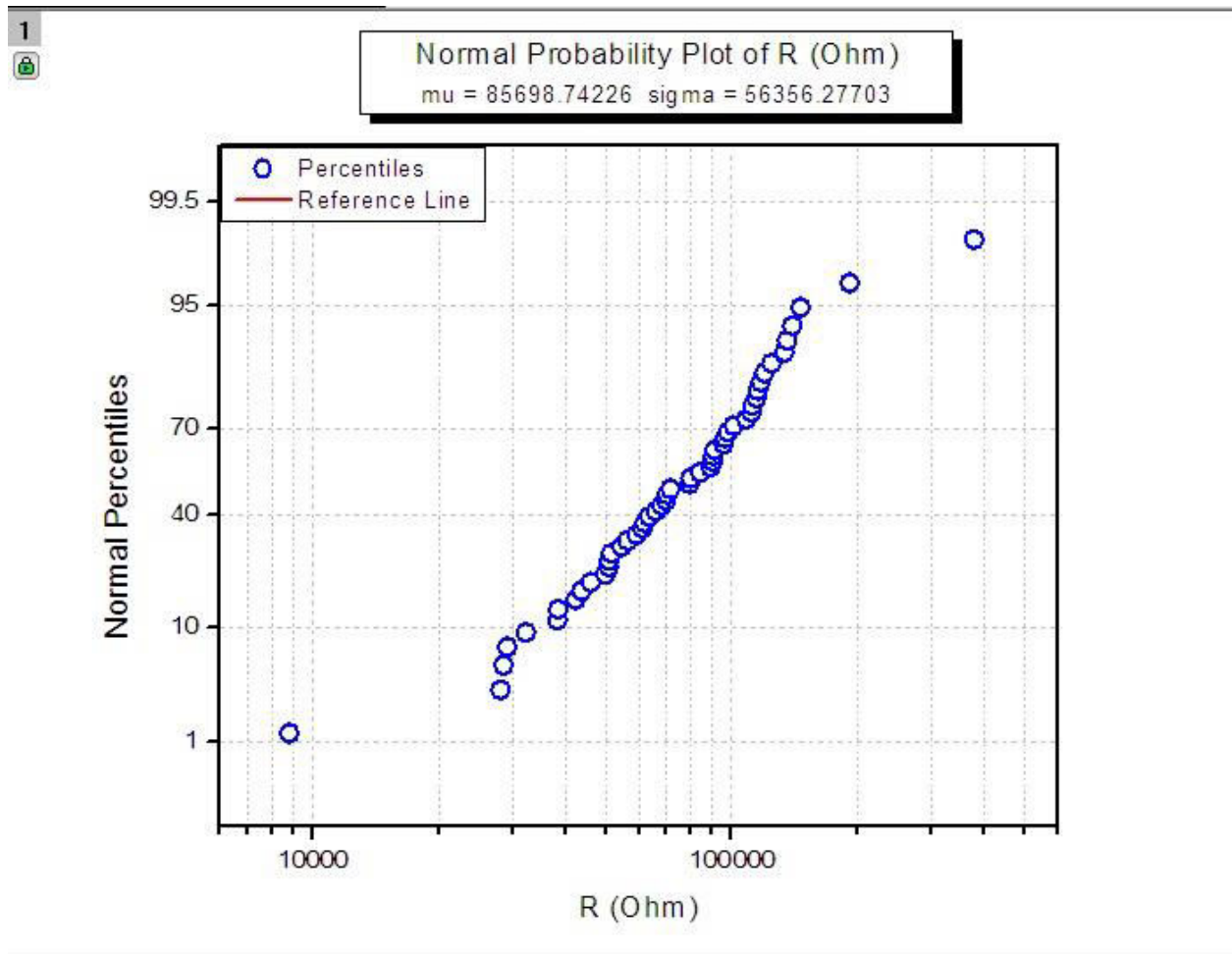


Εικ. 63. Μεταβλητότητα αντίστασης από διάταξη σε διάταξη για τις LRS και HRS σε δείγματα χωρίς νανοσωματίδια, με νανοσωματίδια Ta και νανοσωματίδια Pt (πειραματικές μετρήσεις)

Παρακάτω παραθέτουμε και τις γραφικές παραστάσεις των CP(R) όπως προέκυψαν από τις αλληπαλλήλες ανεξάρτητες εκτελέσεις του αλγορίθμου μας στο MATLAB. Πρέπει να επισημάνουμε ότι αυτές δεν έχουν τόσο μεγάλη αξία ως προς τις αριθμητικές τιμές της αντίστασης που αναγράφονται στον οριζόντιο άξονα – εξάλλου τονίσαμε ότι δεν γνωρίζουμε ούτε μέχρι πού εκτείνεται το CF, ούτε πόσα τέτοια CFs σχηματίζονται και διαλύονται ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια έξω από την μικρή περιοχή που προσομοιώνουμε, ούτε αν όλα τα CFs συνεισφέρουν το ίδιο στο ολικό ρεύμα της διάταξης, άρα και στην τιμή της αντίστασής της. Τα γραφήματα αυτά έχουν αξία αν συγκρίνουμε CP(R) για LRS με CP(R) για HRS στην ίδια διάταξη, ή CP(R) για HRS σε δείγμα αναφοράς με CP(R) για HRS σε δείγμα με νανοσωματίδια. Αυτό διότι ακόμα και αν τα CFs έχουν πολύ διαφορετική διάμετρο απ' αυτήν που προβλέψαμε, ακόμα και αν σχηματίζονται πολλά ή λίγα CFs μέσα στο οξειδίο, και κατά συνέπεια η αντίσταση της διάταξης παίρνει διαφορετικές τιμές απ' αυτές που εξάγουμε, περιμένουμε πάντα ο λόγος R_{HRS}/R_{LRS} να κυμαίνεται σε παραπλήσιες τιμές. Δηλαδή θα ήταν αναμενόμενο στην πραγματικότητα οι καμπύλες των CP(R) να μην να είναι μετατοπισμένες ως προς αυτές που προβλέπει ο αλγόριθμός μας, αλλά οι CP(R) για HRS να απέχουν το ίδιο απ' τις CP(R) για LRS

στον οριζόντιο λογαριθμικό άξονα. Ομοίως και όσον αφορά τη σχετική απόσταση καμπυλών CP(R) για LRS σε δείγματα αναφοράς και CP(R) για LRS σε δείγματα με νανοσωματίδια, και τη σχετική απόσταση καμπυλών CP(R) για HRS σε δείγματα αναφοράς και CP(R) για HRS σε δείγματα με νανοσωματίδια.

Στις εικ. 64 και 65 επιδεικνύουμε τη μεταβλητότητα της αντίστασης στην ίδια διάταξη (χωρίς νανοσωματίδια) κατά την LRS και την HRS αντίστοιχα. Τα γραφήματα αυτά προέκυψαν από την εκτέλεση του αλγορίθμου μας με MATLAB, αλλά με την εφαρμογή στο TE της εξής παλμοσειράς: 50 φορές επανάληψη τριγωνικού παλμού τάσης με πλάτος 4 V και διάρκεια 4 s (SET), ακολουθούμενου από τριγωνικό παλμό τάσης με πλάτος -4 V και διάρκεια 4 s (RESET). Εδώ δεν υπήρχαν ξεχωριστοί παλμοί ανάγνωσης, αλλά η ανάγνωση του ρεύματος συνέβαινε στα σημεία των παλμών πλάτους ± 4 V όπου η τάση ήταν 1 V (SET) και -1 V (RESET) αντίστοιχα, στις μεταβάσεις ± 4 V \rightarrow 0 V.

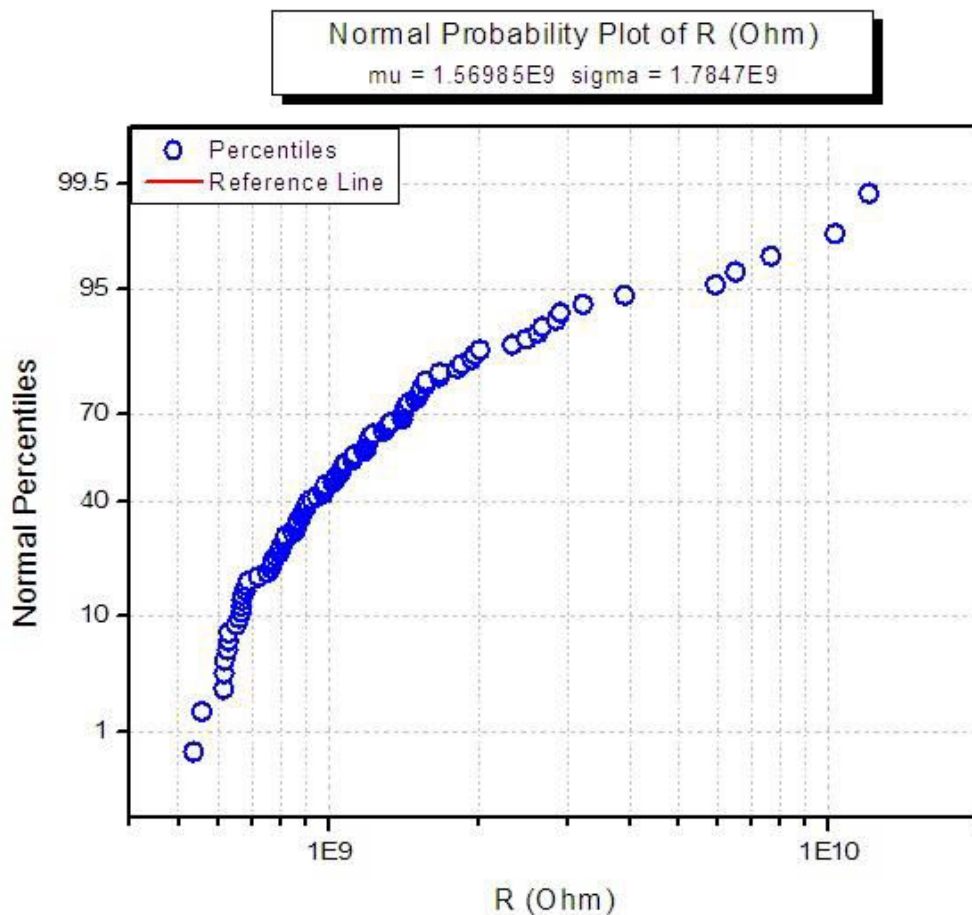


Εικ. 64. Μεταβλητότητα αντίστασης στην ίδια διάταξη (χωρίς νανοσωματίδια) κατά την LRS, με 50 διαδοχικές εφαρμογές του ίδιου τριγωνικού παλμού τάσης με πλάτος 4 V και διάρκεια 4 s (δεδομένα από προσομοίωση)

Στις εικ. 66 και 67 επιδεικνύουμε τη μεταβλητότητα της αντίστασης από διάταξη σε διάταξη για τις LRS και HRS αντίστοιχα, σε δείγματα χωρίς νανοσωματίδια. Τα γραφήματα αυτά προέκυψαν από την εκτέλεση του αλγορίθμου μας με MATLAB. Η εκτέλεση αυτή είναι ισοδύναμη με τη μέτρηση της αντίστασης σε πανομοιότυπες διατάξεις (χωρίς νανοσωματίδια) υπό τις ίδιες ακριβώς συνθήκες, της οποίας οι αντίστοιχες πειραματικές καμπύλες παρατίθενται στην εικ. 63.

Είναι αξιοσημείωτο ότι δεν υπάρχει καμία αλληλοεπικάλυψη της καμπύλης LRS, που ξεκινά λίγο πιο κάτω από $10^4 \Omega$ και φτάνει μέχρι $10^8 \Omega$, με την καμπύλη HRS, που ξεκινά λίγο πιο κάτω από $10^9 \Omega$ και φτάνει μέχρι λίγο πιο πάνω από $10^{10} \Omega$. Δηλαδή και τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, όπως και οι πειραματικές ηλεκτρικές μετρήσεις, επιβεβαιώνουν ότι οι διατάξεις αυτές εμφανίζουν το απαραίτητο βήμα (σκαλοπάτι) στην αντίσταση ανάμεσα στις δύο καταστάσεις λειτουργίας, που είναι απαραίτητο για τη χρήση τους ως μνήμες (παράθυρο μνήμης).

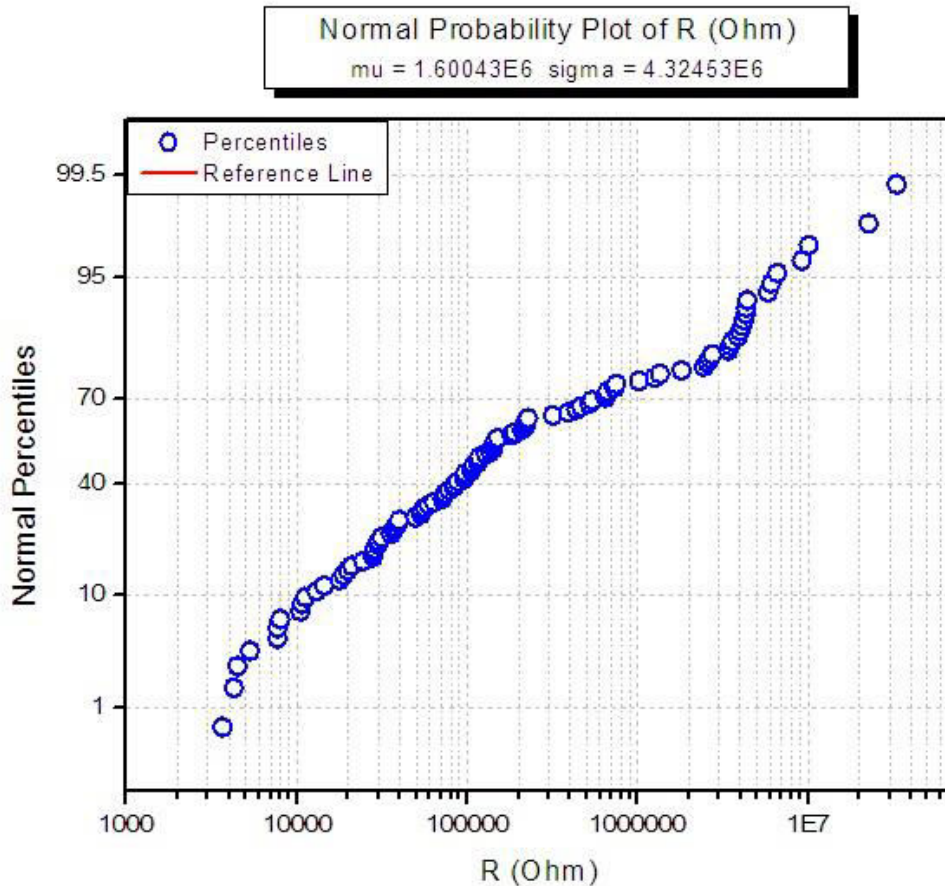
1
🔒



Εικ. 65. Μεταβλητότητα αντίστασης στην ίδια διάταξη (χωρίς νανοσωματίδια) κατά την HRS, με 50 διαδοχικές εφαρμογές του ίδιου τριγωνικού παλμού τάσης με πλάτος -4 V και διάρκεια 4 s (δεδομένα από προσομοίωση)

Ας συγκρίνουμε τώρα και τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με τα αποτελέσματα του πειράματος όσον αφορά τη μεταβλητότητα της αντίστασης από διάταξη σε διάταξη (εικ. 63, 66, 67). Κατά τη SET μετάβαση ο αλγόριθμός μας προβλέπει γενικά και πιο μικρές τιμές της αντίστασης απ' αυτές που παρατηρούνται στο εργαστήριο (έως και δύο τάξεις μεγέθους χαμηλότερα – στο εργαστήριο σπάνια ως ποτέ διαβάζουμε αντιστάσεις της τάξης των 10^4 - 10^5 Ω). Δηλαδή η αντίσταση στην προσομοίωση της LRS παρουσιάζει μεγαλύτερη διακύμανση σε σχέση με το πείραμα. Αντίθετα ο αλγόριθμος προβλέπει με ικανοποιητική ακρίβεια τις μέγιστες τιμές που παίρνει η αντίσταση κατά τη SET μετάβαση (της τάξης των 10^6 - 10^8 Ω), αλλά και τη μέση τιμή της R_{LRS} .

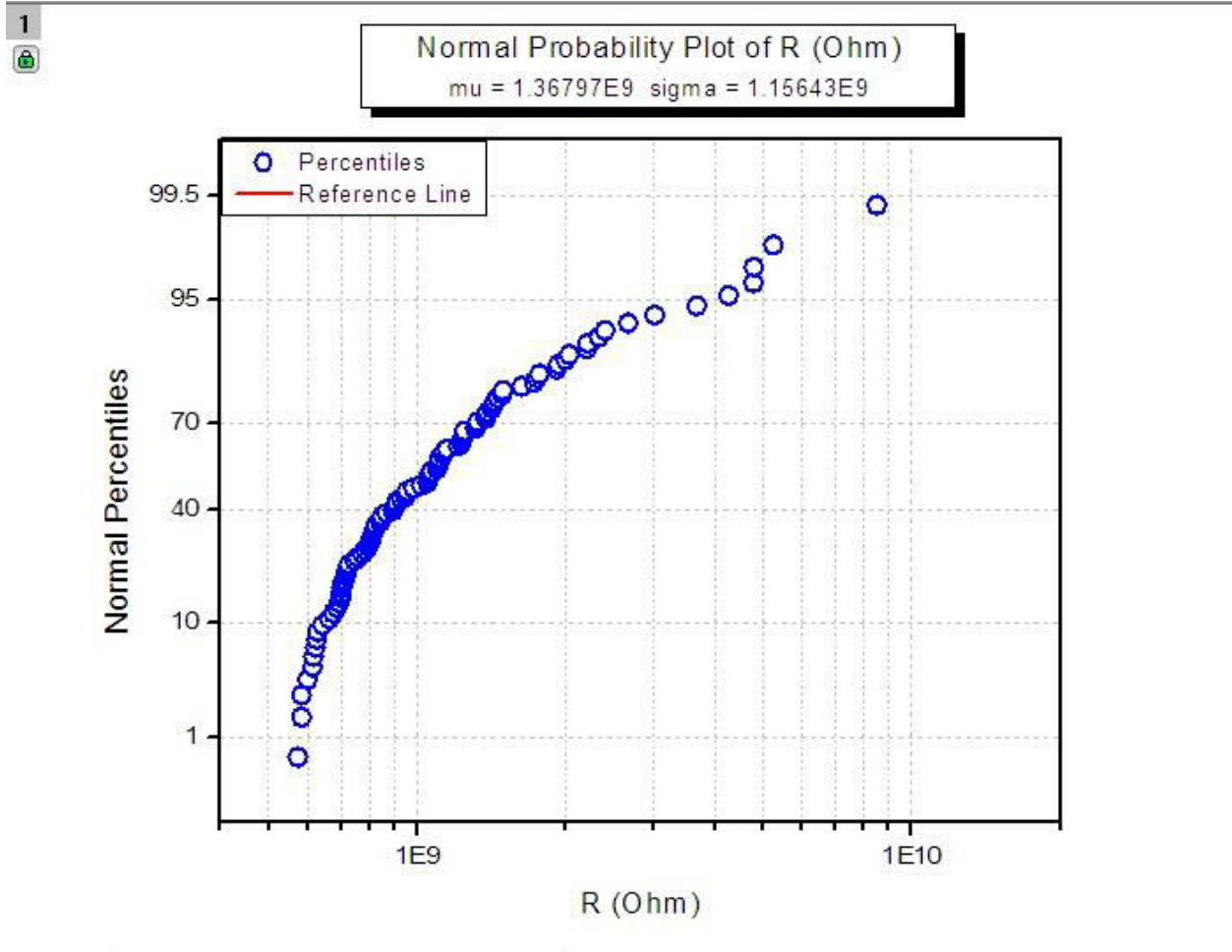
1

Εικ. 66. Μεταβλητότητα αντίστασης από διάταξη σε διάταξη για την LRS σε δείγματα χωρίς νανοσωματίδια (δεδομένα από προσομοίωση)

Ομοίως, κατά τη RESET μετάβαση ο αλγόριθμός μας προβλέπει γενικά και πιο μικρές τιμές της αντίστασης απ' αυτές που παρατηρούνται στο εργαστήριο (αλλά μόνο κατά μία τάξη μεγέθους, δηλαδή προβλέπει και αντιστάσεις της τάξης των 10^9 Ω που σπανίως εμφανίζονται στο πείραμα). Αντίθετα, σχεδόν ποτέ δεν επιστρέφει ως έξοδο τιμές της τάξης των 10^{12} Ω που ενίοτε συναντώνται στο πείραμα. Ωστόσο είναι αρκετά αξιόπιστος κοντά στα 10^{10} Ω που είναι

μα αρκετά πιθανή τάξη μεγέθους για την R_{HRS} , και προβλέπει την σχεδόν κατακόρυφη μορφή της καμπύλης και τη μείωση του λόγου σ/μ (τυπική απόκλιση προς μέση τιμή) σε σχέση με τη SET διαδικασία.



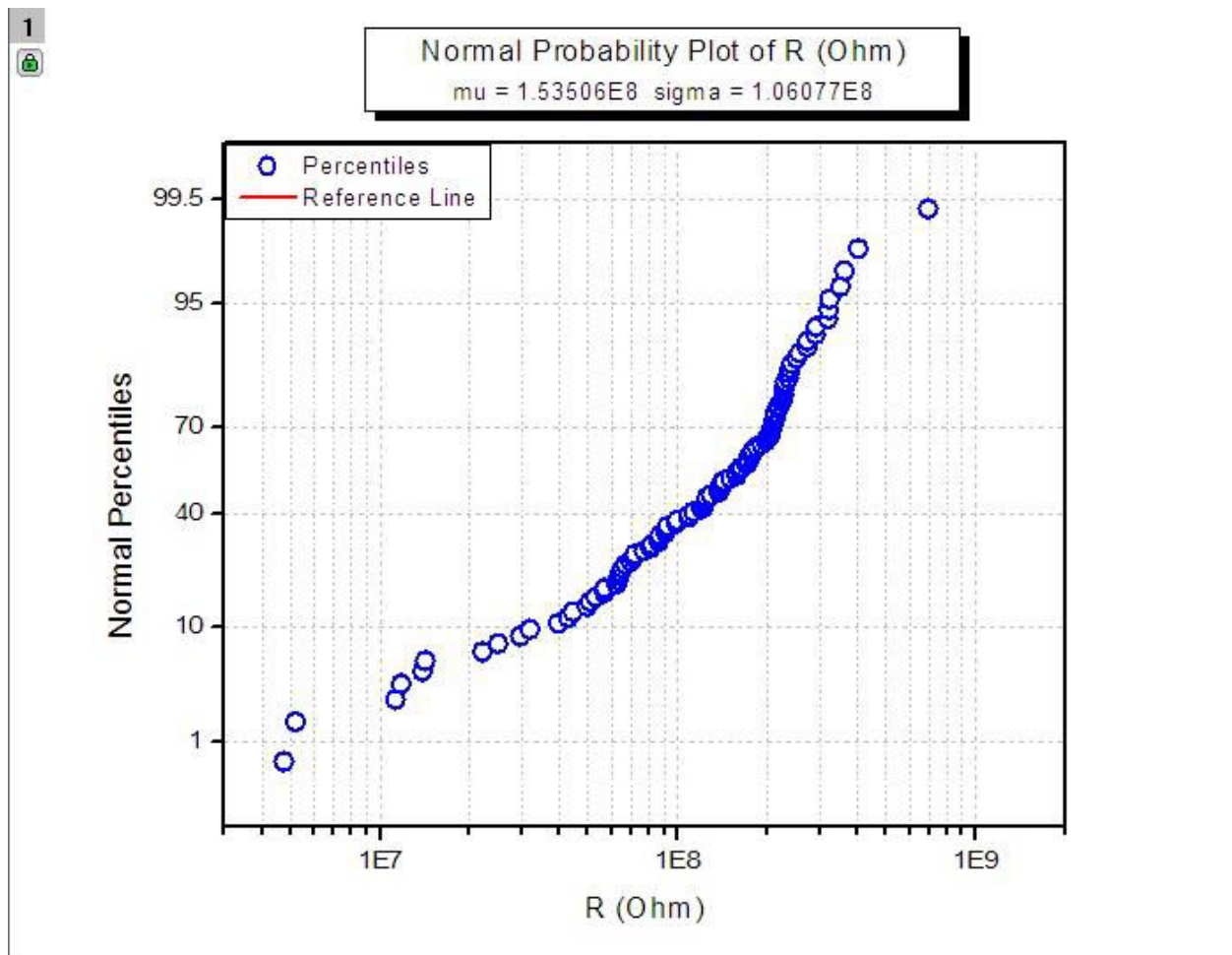
Εικ. 67. Μεταβλητότητα αντίστασης από διάταξη σε διάταξη για την HRS σε δείγματα χωρίς νανοσωματίδια (δεδομένα από προσομοίωση)

Οι τυχόν αποκλίσεις των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης ως προς το πείραμα οφείλονται στο γεγονός ότι τόσο στην LRS, όσο και στην HRS, σε κάποιες εκτελέσεις ο αλγόριθμός μας υπερεκτιμά τον αριθμό των παγίδων που συνεισφέρουν στο ολικό ρεύμα της διάταξης (δεν είναι πάντα σίγουρο ότι θα υπάρχει παγίδα κοντά στο ηλεκτρόδιο ώστε να πραγματοποιηθεί η μεταπήδηση που περιγράφεται απ' το μοντέλο Mott), αλλά και πιθανώς στο γεγονός ότι αγνοεί τοπικές μεταβολές της θερμοκρασίας και δεν λύνει με απόλυτη ακρίβεια την Poisson (εφόσον δεν είμαστε σε θέση να καθορίσουμε την ακριβή συνάρτηση της χωρικής πυκνότητας φορτίου μέσα στο οξειδίο). Ωστόσο, σε πάμπολλες απ' τις εκτελέσεις του πέφτει μέσα και προβλέπει τιμές της αντίστασης που όντως υποστηρίζονται απ' τις πειραματικές μετρήσεις (τις περισσότερες φορές στην περίπτωση της SET διαδικασίας), ενώ

στις υπόλοιπες εκτελέσεις προβλέπει τιμές της αντίστασης που διαφέρουν κατά λίγες τάξεις μεγέθους και δεν θα ήταν απίθανο να μετρηθούν σε παρόμοιες ως προς την κατασκευή διατάξεις RRAM.

Από την άλλη, οφείλουμε να επαινέσουμε τον αλγόριθμο για την εκτίμηση που κάνει ότι οι μέγιστες τιμές της αντίστασης στην LRS διαφέρουν από τις ελάχιστες τιμές της αντίστασης στην HRS κατά 1-2 τάξεις μεγέθους στη συντριπτική πλειοψηφία των περιπτώσεων, όπως και συμβαίνει στην πραγματικότητα με βάση το πείραμα.

Στην εικ. 68 επιδεικνύουμε τη μεταβλητότητα της αντίστασης από διάταξη σε διάταξη κατά τη RESET διαδικασία σε δείγματα με νανοσωματίδια Pt, όπως προκύπτει από τις διαδοχικές εκτελέσεις του αλγορίθμου μας.



Εικ. 68. Μεταβλητότητα αντίστασης από διάταξη σε διάταξη για την HRS σε δείγματα με νανοσωματίδια Pt (δεδομένα από προσομοίωση)

Σημειώνουμε εδώ την εντυπωσιακή ταύτιση με την αντίστοιχη πειραματική καμπύλη (εικ. 63). Μολονότι σε ελάχιστες εκτελέσεις του ο αλγόριθμος προβλέπει και τιμές γύρω απ' τα

$10^7 \Omega$ που σπάνια επαληθεύονται πειραματικά, τόσο στην πειραματική, όσο και στην αλγοριθμική καμπύλη, οι περισσότερες τιμές της αντίστασης συσσωρεύονται στην περιοχή 10^8 - $10^9 \Omega$. Επιπλέον, ο αλγόριθμός μας προβλέπει και τη μετατόπιση των τιμών της αντίστασης προς τα αριστερά (δηλαδή τις υψηλότερες τιμές του ρεύματος λόγω του ενισχυμένου ηλεκτρικού πεδίου πάνω και κάτω απ' το νανοσωματίδιο) σε σχέση με τις τιμές σε δείγματα αναφοράς.

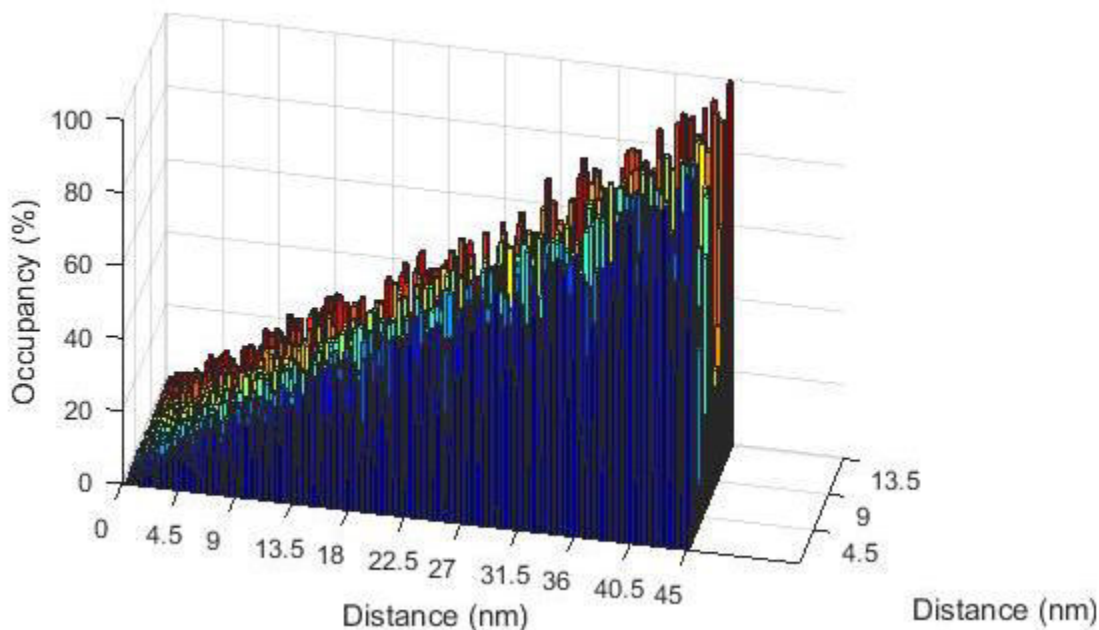
Να αναφέρουμε ακόμα ότι κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας συγγράψαμε και εναλλακτικό αλγόριθμο (με αρκετές τροποποιήσεις ως προς αυτόν που περιγράψαμε παραπάνω) που υπολογίζει το ρεύμα της διάταξης πολύ πιο αναλυτικά (με χρήση ολοκληρωμάτων Fermi-Dirac για τον αριθμό συμπληρωμένων καταστάσεων στις σχέσεις για τον ρυθμό μεταπήδησης ηλεκτρονίων από παγίδα σε ηλεκτρόδιο)^[12] και με πολύ μικρότερο (και μεταβλητό) time step της προσομοίωσης. (Αυτός θα παρουσιαστεί πιθανώς σε διπλωματική διατριβή άλλου συναδέλφου.) Ωστόσο, ο αλγόριθμος που εκθέσαμε παραπάνω διατηρεί το πλεονέκτημα ότι στις περισσότερες περιπτώσεις επιστρέφει ικανοποιητικά αποτελέσματα συμβατά με το πείραμα ενώ οι προσομοιώσεις διαρκούν σημαντικά λιγότερο χρόνο. Ενδεικτικά, στο MATLAB 100 εκτελέσεις (που αντιστοιχούν σε φαινόμενα SET/RESET που συμβαίνουν από μια φορά σε 100 διαφορετικές διατάξεις) διαρκούν 5-10 λεπτά, ενώ στον βελτιστοποιημένο αλγόριθμο η 1 εκτέλεση (που αντιστοιχεί σε φαινόμενο SET/RESET που συμβαίνει από μια φορά σε 1 διάταξη) μπορεί να διαρκέσει 3-4 ώρες. Γι' αυτό και ο παρών αλγόριθμος ενδείκνυται για εξαγωγή σωρευτικών πιθανοτήτων, όπου χρειάζεται να τρέξουμε τον ίδιο κώδικα πολλές φορές.

Η πυκνότητα των V_0 σε κάθε κατακόρυφη θέση ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια

Μέχρι τώρα εστιάσαμε την προσοχή μας στη μελέτη ενός CF σε δύο διαστάσεις. Έτσι όμως δεν μπορούσαμε να έχουμε εποπτεία πόσα V_0 υπάρχουν σε κάθε παράλληλο στα ηλεκτρόδια επίπεδο του CF. Στα ορθογώνια πλέγματα που απεικονίζονται στις εικ. 60 και 62 βλέπουμε το κάθε κουτάκι είτε να περιέχει V_0 (ή ιόν), είτε να είναι ουδέτερα φορτισμένο. Τι συμβαίνει όμως στην τρίτη διάσταση (που αντιστοιχεί στην κάθετη στο επίπεδο της σελίδας διεύθυνση); Είναι όντως η συγκέντρωση των αγωγίμων φορέων η ίδια σε κάθε παράλληλο στον άξονα του κυλίνδρου ορθογώνιο φύλλο που αποκόπτουμε απ' τον κύλινδρο (όπως υποθέσαμε κατά τον υπολογισμό του ρεύματος στη σχέση (8));

Για να απαντήσουμε σ' αυτά τα ερωτήματα, χρησιμοποιούμε τη συνάρτηση της πυκνότητας των αγωγίμων φορέων ανά οριζόντια επιφάνεια σε κάθε διαφορετικό ύψος στην περιοχή ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, που κατασκευάσαμε για να εξάγουμε την εικ. 61, και βασιζόμενοι σ' αυτήν σχεδιάζουμε το τρισδιάστατο γράφημα της πιθανότητας κατάληψης από

V_0 ανά κατακόρυφη θέση ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και απόσταση απ' τον άξονα του κυλινδρικού CF, σε μια στιγμή κατά τον σχηματισμό του CF, που παρουσιάζουμε στην εικ. 69. Σημαντική μεταβολή κατά την r-διεύθυνση δεν υπάρχει σε περιοχή τόσο κοντά στον άξονα του CF. Από την άλλη, παρατηρούμε έντονη μεταβολή στη z-διεύθυνση, εφόσον το επίπεδο κοντά στο BE είναι εξολοκλήρου κατειλημμένο από κενές θέσεις οξυγόνου, που αραιώνουν όσο πιο κοντά πλησιάζουμε στο TE. (Σε άλλη στιγμή του σχηματισμού του CF θα λαμβάναμε και άλλη εικόνα.)



Εικ. 69. Πιθανότητα ύπαρξης ιοντικών οπών σε κάθε θέση ανάμεσα στα ηλεκτρόδια και απόσταση απ' τον άξονα του CF, σε μια στιγμή κατά τον σχηματισμό του (λίγο πριν την ολοκλήρωση της διαδικασίας SET). Η πλευρά που εκτείνεται από 0 μέχρι 45 nm αντιστοιχεί στο ύψος του CF, με τα 0 nm να αντιστοιχούν στο TE και τα 45 nm στο BE. Η πλευρά που εκτείνεται από 0 μέχρι 13.5 nm αντιστοιχεί στη διάμετρο του κυλινδρικού τμήματος του CF που προσομοιώσαμε με τον αλγόριθμό μας.

Αν και δεν περιμένουμε να αλλάξει σημαντικά η τάξη μεγέθους της αντίστασης της διάταξης, αλλά ούτε και να επιβαρυνθούμε ως προς τον χρόνο εκτέλεσης του αλγορίθμου, προτείνουμε σε μια μελλοντική εργασία να συμπεριληφθεί η παραπάνω πιθανότητα ύπαρξης παγίδων ανά σχετική θέση ως προς τα ηλεκτρόδια, σαν συντελεστής βάρους στους τύπους για τον υπολογισμό του ρεύματος, αντί για τον συντελεστή βάρους του f_n που χρησιμοποιήσαμε εμείς στον κώδικά μας, αλλά και για να λάβουμε μια πιο λεπτομερή έκφραση για τη χωρική πυκνότητα φορτίου ρ (κάτι που θα αύξανε αρκετά τη διαδικασία επίλυσής της).

Βιβλιογραφικές αναφορές

[1] “Monte Carlo Method”, Wolfram MathWorld™

[2] Kroese, D. P.; Brereton, T.; Taimre, T.; Botev, Z. I. (2014). "Why the Monte Carlo method is so important today". *WIREs Comput Stat* 6: 386–392

[3] Metropolis, Nicholas; Rosenbluth, Arianna W.; Rosenbluth, Marshall N.; Teller, Augusta H.; Teller, Edward (1953-06-01). "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines". *The Journal of Chemical Physics* 21 (6): 1087–1092

[4] Martino, Luca; Read, Jesse (2013-07-11). "On the flexibility of the design of multiple try Metropolis schemes". *Computational Statistics* 28 (6): 2797–2823

[5] Metropolis, N. and Ulam, S., 1949, "The Monte Carlo Method." *J. Amer. Stat. Assoc.* 44, 335-341

[6] Shimeng Yu, Yang Yin Chen, Ximeng Guan, H.-S. Philip Wong and Jorge A. Kittl, "A Monte Carlo study of the low resistance state retention of HfO_x based resistive switching memory", *Appl. Phys. Lett.* 100, 043507 (2012)

[7] Iulia Salaoru, Ali Khiat, Qingjiang Li, Radu Berdan, Christos Papavassiliou and Themistoklis Prodromakis, "Origin of the OFF state variability in ReRAM cells", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014) 145102 (10pp)

[8] Shibing Long, Carlo Cagli, Daniele Ielmini, Ming Liu, and Jordi Suñé, "Analysis and modeling of resistive switching statistics", *Journal of Applied Physics* 111, 074508 (2012)

[9] Jae Sung Lee, Shinbuhm Lee, and Tae Won Noh, "Resistive switching phenomena: A review of statistical physics approaches", *Applied Physics Reviews* 2, 031303 (2015)

[10] U. Russo, D. Ielmini, C. Cagli, and A. L. Lacaita, "Self-accelerated thermal dissolution model for reset programming in unipolar resistive switching memory (RRAM) devices," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 56, no. 2, pp. 193–200, Feb. 2009

[11] Ugo Russo, Daniele Ielmini, Carlo Cagli, and Andrea L. Lacaita, "Filament Conduction and Reset Mechanism in NiO-Based Resistive-Switching Memory (RRAM) Devices", *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 56, No. 2, February 2009

[12] Ximeng Guan, Shimeng Yu, H. -S. Philip Wong, "On the Switching Parameter Variation of Metal-Oxide RRAM", *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 59, No. 4, February 2012

ΣΥΝΟΨΗ, ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΜΕΛΕΤΗ

Αφότου κάναμε μια συνοπτική ανασκόπηση των πιο γνωστών ειδών μη πτητικών μνημών, εστιάσαμε την προσοχή μας στις RRAM διατάξεις διηλεκτρικού μεταβλητής αντίστασης MIM, με διηλεκτρικό υλικό το υποστοιχειομετρικό οξειδίο του τιτανίου. Παραδεχτήκαμε ότι για τις αλλαγές στην αγωγιμότητα των διατάξεων αυτών οφείλονται η δημιουργία και η ρήξη των αγώγιμων νημάτων (CFs) από κενές θέσεις οξυγόνου. Σε μια πιθανή βιομηχανική εφαρμογή οι παραπάνω διατάξεις που σχηματίζουν CFs ανάμεσα στα ηλεκτρόδιά τους θα μπορούσαν να ενσωματωθούν σε μεταγωγείς διασταύρωσης (crossbar switches), ενώ με κατάλληλες αναβαθμίσεις να συγχωνευθούν με δομές εύκαμπτων ηλεκτρονικών (flexible electronic structures).

Ύστερα παρουσιάσαμε τοπογραφίες, χάρτες αγωγιμότητας και γραφήματα ρεύματος-τάσης σε δείγμα $\text{Si/SiO}_2/\text{Au/TiO}_{2-x}/\text{Pt NCs/TiO}_{2-x}/\text{Ti/TiN}$, $0 < x < 2$, που ελήφθησαν με χρήση του C-AFM στο INN του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος». Σχολιάσαμε τις διαφορές στην τραχύτητα ανάμεσα στο μέταλλο και το οξειδίο, τις περισσότερες και λιγότερες αγώγιμες περιοχές στην επιφάνεια του TiN, και τις ευδιάκριτες καταστάσεις OFF και ON όπως διακρίνονται ξεκάθαρα στις καμπύλες $i-v$. Σε μια μελλοντική εργασία θα ήταν χρήσιμο να πραγματοποιηθεί ηλεκτρικός χαρακτηρισμός στις περιοχές των νανοκρυστάλλων για να μελετηθεί πιο αναλυτικά η τοπική τους επίδραση στην αγωγιμότητα, αλλά και επιφανειακός και ηλεκτρικός χαρακτηρισμός σε άλλα δείγματα διηλεκτρικού μεταβλητής αγωγιμότητας που έχουν παρασκευαστεί στη ΣΕΜΦΕ, με άλλα υλικά για διηλεκτρικό, όπως οξείδια από Ge, Zr, Hf κ.ο.κ.

Στη συνέχεια αναπτύξαμε φυσικό μοντέλο για τις bilayer δομές MIM με $\text{TiO}_x/\text{TiO}_{2-x}$, το οποίο συνδυάζει την ολίσθηση και διάχυση φορέων αγωγιμότητας, την θέρμανση Joule και την ηλεκτρική μεταφορά που περιγράφεται από την εξίσωση συνέχειας του ρεύματος. Εκτελέσαμε τις προσομοιώσεις του μοντέλου στο COMSOL, και εξάγαμε 2D και 3D χάρτες για την πυκνότητα των κενών θέσεων οξυγόνου, το ηλεκτρικό δυναμικό και την απόλυτη θερμοκρασία στην περιοχή των CFs. Επιπλέον, μελετήσαμε την τοπική μεταβολή στο ηλεκτρικό πεδίο και στον ρυθμό γέννησης ατελειών ανά μονάδα όγκου. Εξετάσαμε ακόμη την θερμική επίδραση από διαφορετικά υλικά ηλεκτροδίων και αναπαράγαμε υπολογιστικά τους βρόχους υστέρησης που χαρακτηρίζουν τη λειτουργία ενός memristor. (Οι παραπάνω προσομοιώσεις αφορούσαν τόσο τη διαδικασία SET, όσο και τη διαδικασία RESET.) Συζητήσαμε τη διαφορά υπό την επίδραση DC και AC εξωτερικά εφαρμοζόμενων παλμών τάσης. Μολονότι το παραπάνω μοντέλο κατασκευάστηκε με σκοπό να είναι αυτοτελές και ολοκληρωμένο, θα μπορούσαν τα αρχικά αρχεία σε COMSOL που φτιάξαμε να αποτελέσουν βάση για τη μελέτη πιο σύνθετων συσκευών. Ήδη στο εργαστήριό μας διεξάγονται προσομοιώσεις μετά την προσθήκη

νανοσωματιδίων Pt στην περιοχή του οξειδίου σε μια ελαφρώς τροποποιημένη μορφή των ηρη αρχείων που παραθέτουμε στην παρούσα εργασία.

Τέλος, εφηύραμε αλγόριθμο που περιγράφει τη δημιουργία και ρήξη των CFs με στοχαστικό τρόπο σε monolayer δομές με διηλεκτρικό το TiO_2 . Σύμφωνα με αυτόν, τα ιόντα οξυγόνου και οι ιοντικές οπές οξυγόνου ανακατανέμονται σε κάθε χρονικό βήμα της επανάληψης με ημιτυχαίο τρόπο, με βάση τις εκάστοτε πιθανότητες για γέννηση, επανασύνδεση και μετανάστευση φορέων, που εξαρτώνται από το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο και την θερμοκρασία εκείνη τη χρονική στιγμή. Ανάμεσα στα ηλεκτρόδια της διάταξης εφαρμόζαμε τριγωνικό παλμό πλάτους 4 V και συνολικής διάρκειας 4 s για το SET, και τριγωνικό παλμό πλάτους -4 V και συνολικής διάρκειας 4 s για το RESET, σε τυχαία σχηματισμένες κάθε φορά αρχικές κατανομές από ιόντα και κενές θέσεις οξυγόνου. Επαναλαμβάναμε το ίδιο φαινόμενο δημιουργίας/ρήξης του CF πολλές φορές, και κάθε φορά, για τάσεις ανάγνωσης ± 1 V διαιρούσαμε τη διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα ηλεκτρόδια με το υπολογιζόμενο από τον TAT solver ηλεκτρικό ρεύμα (για την εύρεση του οποίου θεωρήσαμε ότι κάθε ιοντική οπή δρα ως παγίδα ηλεκτρονίων και ότι σύμφωνα με την κβαντομηχανική υπάρχει πεπερασμένη μη μηδενική πιθανότητα μεταπήδησης ενός ηλεκτρονίου από παγίδα σε ηλεκτρόδιο), ώστε να προκύψει η αντίσταση της διάταξης. Είδαμε πως οι προκύπτουσες γραφικές παραστάσεις των σωρευτικών πιθανοτήτων της αντίστασης παρουσιάζουν σημαντική ομοιότητα με τις αντίστοιχες από τις πειραματικές μετρήσεις. Ελέγξαμε τον αλγόριθμο τόσο σε δείγματα αναφοράς, όσο και σε δείγματα με νανοσωματίδια, και παρατηρήσαμε διακριτές καταστάσεις OFF/ON στα δείγματα αναφοράς και σαφή μετατόπιση σε μικρότερες τιμές της αντίστασης για τα δείγματα με ενσωματωμένα νανοσωματίδια Pt σε σχέση με τα δείγματα αναφοράς, σε πλήρη συμφωνία με το πείραμα. Αξίζει να αναφερθεί ότι ήδη εκπονείται διπλωματική εργασία στο εργαστήριο ηλεκτρικού χαρακτηρισμού της ομάδας Ηλεκτρονικής Φυσικής της ΣΕΜΦΕ ΕΜΠ στην οποία οι ρυθμοί μεταπήδησης από παγίδα σε ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιούνται για την εύρεση των τιμών του ρεύματος υπολογίζονται με πιο αναλυτικό τρόπο (με χρήση ολοκληρωμάτων Fermi).

Εύχομαι καλή επιτυχία στις επόμενες γενιές φοιτητριών και φοιτητών της ΣΕΜΦΕ που θα αναλάβουν την τροποποίηση και εκτέλεση του αλγορίθμου που συγγράψαμε για δείγματα με ενσωματωμένα νανοσωματίδια Ta, αλλά και την τελειοποίηση μεθόδων υπολογισμού του ρεύματος με βάση τις διαμέτρους και τον αριθμό των αγώγιμων μονοπατιών ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια των διατάξεων. Ανυπομονώ να διαβάσω και τα πρώτα αποτελέσματα από τη μελέτη με Quantum ESPRESSO που αφορά τον υπολογισμό της ηλεκτρονιακής δομής και την ακριβέστερη μοντελοποίηση των υλικών που παρασκευάζουμε – μια φιλόδοξη και τολμηρή αποστολή που έχουν ήδη αναλάβει κάποιοι συνάδελφοι.

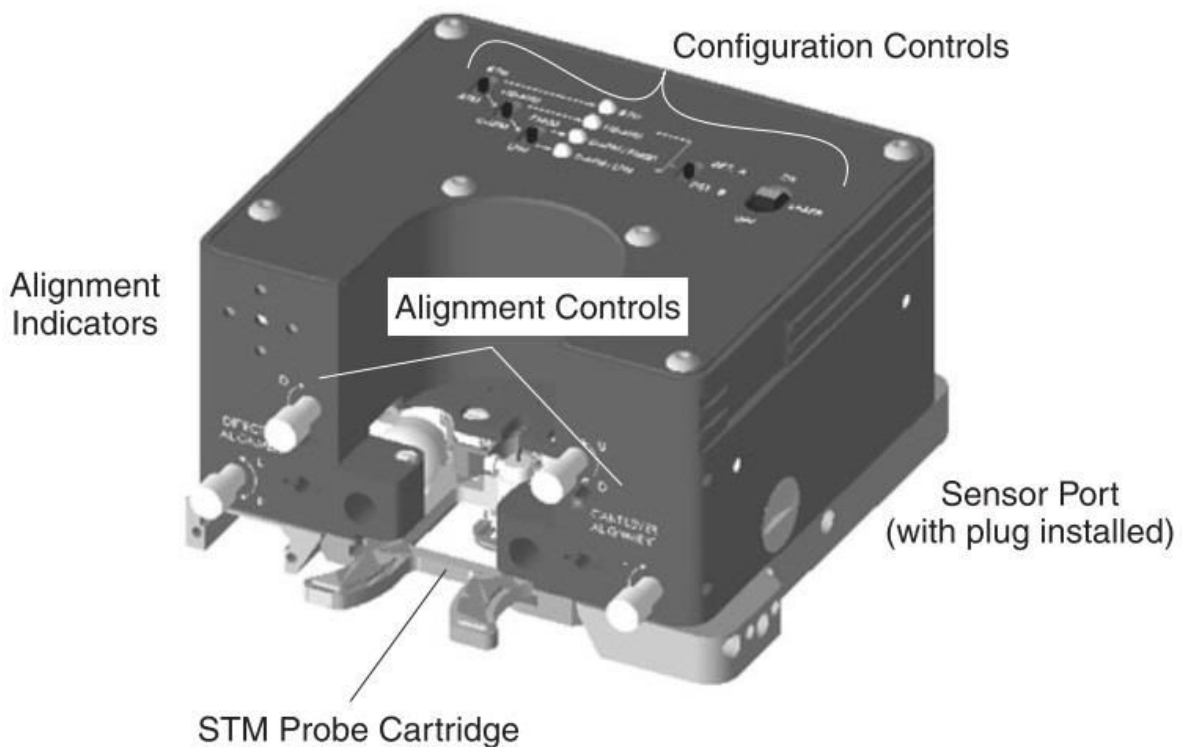
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΛΗΨΗΣ ΤΩΝ AFM ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Για να λάβουμε γραφήματα $i-v$, τοπογραφίες και χάρτες αγωγιμότητας πάνω σε διατάξεις μνήμης της μορφής που περιγράφηκε στο κεφ. 1 ακολουθούμε τα εξής βήματα:

- Βεβαιωνόμαστε ότι η θερμοκρασία του δωματίου είναι ανάμεσα στους 20-25 °C και η υγρασία κοντά στο 30%.
- Αφού σιγουρευτούμε ότι είναι τοποθετημένη η κατάλληλη ακίδα και ότι το δείγμα βρίσκεται στη θέση του, ανοίγουμε τα λογισμικά που θα χρησιμοποιηθούν, δηλαδή το WinTV2000, που δείχνει στην οθόνη μεγεθυμένη την εικόνα που φαίνεται απ' το μικροσκόπιο, και το ProScan XP που είναι το λογισμικό του μηχανήματος.
- Για μετρήσεις αγωγίμου AFM επιλέγουμε τη θέση του διακόπτη C-AFM στην κεφαλή του οργάνου.
- Πηγαίνουμε στο ProScan XP. Σβήνουμε τη δέσμη του laser.
- Επιλέγουμε από το Tabs το Setup, και κατόπιν το Configure Parts.
- Για Head Mode επιλέγουμε το AFM.
- Στο Beam Bounce Cantilever επιλέγουμε τον τύπο του προβόλου που θέλουμε να χρησιμοποιήσουμε. (Στην περίπτωση που δεν υπάρχει στις επιλογές ο τύπος που θέλουμε να χρησιμοποιήσουμε, δημιουργούμε νέο αρχείο όπου φροντίζουμε να εισάγουμε τη σταθερά ελατηρίου του δικού μας προβόλου. Στις μετρήσεις της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήσαμε SCM-PIT με σταθερά ελατηρίου 2.8 N/m.)
- Ανάβουμε τη δέσμη του laser.
- Επιλέγουμε από το Tabs το Setup, και κατόπιν το Scan Configuration.
- Στην ανάλυση των εικόνων επιλέγουμε 512×512.
- Επιλέγουμε από το Tabs το Setup, και κατόπιν το Input Configuration.
- Επιλέγουμε τις ποσότητες που θέλουν να μετρηθούν. Στην περίπτωσή μας επιλέγουμε να κάνουμε Add την Topography και το Raw A1M3 για ηλεκτρικές μετρήσεις. Σε όλα επιλέγουμε και το βελάκι που κοιτάζει προς τα αριστερά για να πάρουμε την ίδια εικόνα και στη σάρωση της επιστροφής. Στο Topography επιλέγουμε και το AC Track.
- Επιλέγουμε από το View το Layout, και κατόπιν το Quad, ώστε να εμφανίζονται στην οθόνη και οι 4 εικόνες (2 της Topography και 2 του Raw A1M3) κατά τη διάρκεια της σάρωσης. Στο βήμα αυτό μπορούμε να επιλέξουμε και σε τι φυσικά μεγέθη να αντιστοιχούν οι μεταβολές στις εικόνες που θα προκύψουν.

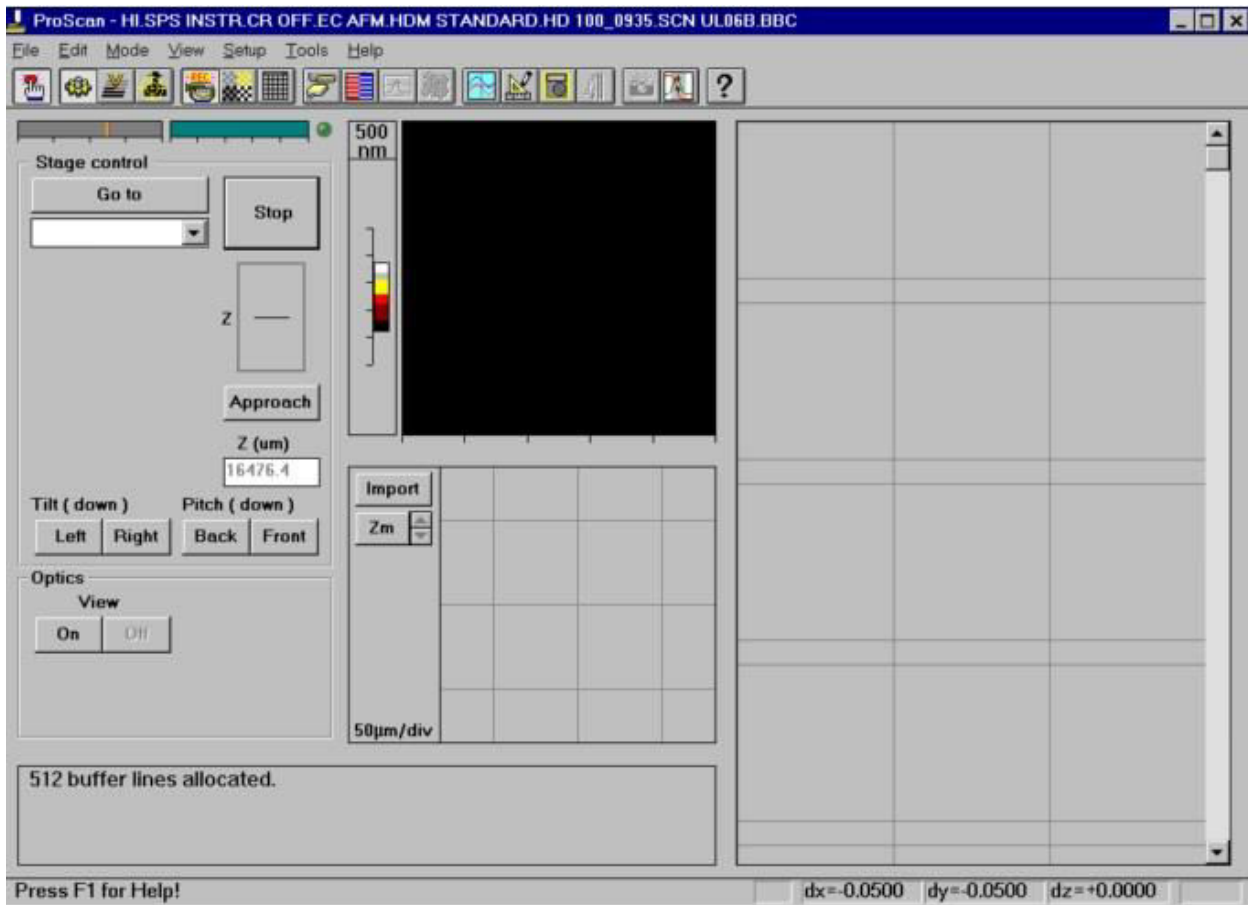
- Επιλέγουμε από το Tabs το Setup, και κατόπιν το Approach. Επιλέγουμε το Fine για C-AFM μετρήσεις. Στο Approach Type επιλέγουμε το Autoselect.
- Πηγαίνουμε στο μικροσκόπιο και κάνουμε εστίαση στον πρόβολο.
- Πηγαίνουμε στο WinTV2000. Ανοίγουμε δύο πολύμετρα –το ένα για τον θόρυβο και το άλλο για την ενίσχυση των σημάτων– επιλέγοντας 2 φορές από το πρόγραμμα το εικονίδιο του πολυμέτρου. Επιλέγουμε στο CH του πρώτου πολυμέτρου το A – B (που αντιστοιχεί στη διαφορά των δύο σημάτων, και άρα στον θόρυβο) και στο CH του δεύτερου πολυμέτρου το A + B (που αντιστοιχεί στο άθροισμα των δύο σημάτων, και άρα στην ενίσχυση).
- Φέρνουμε την ακτίνα σε ύψος $3l/4$ από το χαμηλότερο σημείο του προβόλου στην οθόνη, όπου l το συνολικό μήκος του προβόλου, χρησιμοποιώντας τους ρότορες του Cantilever Alignment.
- Χρησιμοποιούμε τους ρότορες του Detector Alignment για την ευθυγράμμιση των ανιχνευτών. Θέλουμε στα φωτάκια να ανάψει η πράσινη κουκίδα στο κέντρο και να σβήσουν τελείως οι κόκκινες τριγύρω, ενώ ο θόρυβος να είναι κατ' απόλυτη τιμή μικρότερος από 100 mV (ιδανικά αρνητικός και όσο πιο κοντά στο 0 γίνεται) και η ενίσχυση ισχυρότερη από 1.06 V (ιδανικά όσο το δυνατόν υψηλότερη).



Εικ. Α1. Δομή της κεφαλής του AFM

- Επιστρέφουμε στο ProScan XP. Πηγαίνουμε στο εικονίδιο με το γρανάζι και επιλέγουμε στο Pitch το Front. Το πατάμε αργά και το κρατάμε πατημένο για λίγο κάποιες διαδοχικές φορές. (Έτσι όπως χάνει ύψος η κεφαλή, κατεβαίνει ουσιαστικά μόνο το ένα από τα τρία κοχλιωτά στηρίγματα. Γι' αυτό η κεφαλή αποκτά μεγάλη κλίση προς τα πίσω. Για να μην τερματίσει και χτυπήσει το πίσω μέρος της κεφαλής τη βάση του οργάνου, γέρνουμε λίγο μπροστά την κεφαλή πριν το Approach με το Pitch → Front.)
- Εστιάζουμε πάνω στο δείγμα με το μικροσκόπιο. Το κατεβάζουμε αργά και προσεκτικά με το Z bar.
- Μόλις ο πρόβολος συναντήσει τη σκιά του, πατάμε το Approach. Έχουμε διαρκώς το δάχτυλο πάνω στο Stop για να είμαστε σε θέση να διακόψουμε τη διαδικασία σε περίπτωση που αντιληφθούμε ότι η κάθοδος βγαίνει εκτός ελέγχου.
- Πηγαίνουμε στο εικονίδιο με την ακίδα πάνω σε επιφάνεια. Στο Topography και στον Y άξονα πατάμε διαδοχικά Autosize (A μέσα σε τετραγωνάκι) και κατεβάζουμε το Slope. Επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία μέχρι να γίνουν όσο το δυνατόν πιο οριζόντιες η πράσινη και η κόκκινη καμπύλη στο γράφημα. (Οι δύο καμπύλες αντιστοιχούν στις δύο κατευθύνσεις σάρωσης.)
- Ανεβάζουμε το Size μέχρι το επιθυμούμενο (στις μετρήσεις μας ήταν τα 2 μm) με βήμα 0.5 μm. Κάθε φορά επαναλαμβάνουμε το προηγούμενο βήμα.
- Επιλέγουμε τις βέλτιστες για την περίπτωσή μας τιμές των παραμέτρων Rate, Set P, Gain, Sample Bias. (Στο κεφ. 2 επεξηγείται ποιες τιμές χρησιμοποιήσαμε.)
- Πατάμε Image και περιμένουμε μέχρι να εμφανιστούν οι επιθυμητές εικόνες στην οθόνη.
- Αποθηκεύουμε τις εικόνες στον φάκελο που επιθυμούμε.
- Για να εξάγουμε καμπύλη ρεύματος-τάσης (i-v):
 1. Πατάμε Scan OFF.
 2. Από το Mode επιλέγουμε το Spectroscopy I-V.
 3. Επιλέγουμε σε μια τοπογραφία το σημείο που θέλουμε να μετρήσουμε το ρεύμα πατώντας το.
 4. Επιλέγουμε το εύρος στο οποίο θέλουμε να εφαρμόσουμε δυναμικό (π.χ. από -3 μέχρι 3 V). Επιλέγουμε κατάλληλα Rate, Average και Gain (το οποίο προσέχουμε να είναι το ίδιο με το Gain που είναι επιλεγμένο στον ενισχυτή).
 5. Πατάμε Run.
 6. Όταν εμφανιστεί το γράφημα, με το Auto και τα βελάκια βρίσκουμε την πιο ευδιάκριτη μορφή του.
 7. Πατάμε Copy και ανοίγουμε αρχείο κειμένου για να αποθηκεύσουμε τα δεδομένα της γραφικής. (Δεν είναι δυνατό να αποθηκευτεί το γράφημα

απευθείας σε μορφή εικόνας.) Μεταφέρουμε τα δεδομένα σε άλλο λογισμικό (π.χ. OriginPro) και σχεδιάζουμε από εκεί τη γραφική παράσταση.



Εικ. Α2. Το παράθυρο του λογισμικού ProScan XP

- Όταν τελειώσουμε τη δουλειά μας και αποθηκεύσουμε ό,τι χρειαζόμαστε, από το File επιλέγουμε διαδοχικά τα Clean Buffers και Empty Buffers, ώστε να μην παραμείνουν εικόνες στους buffers του προγράμματος.
- Πηγαίνουμε στο εικονίδιο με την ακίδα πάνω σε επιφάνεια. Στο Topography και στον Y άξονα πατάμε διαδοχικά Autosize (A μέσα σε τετραγωνάκι) και κατεβάζουμε το Slope. Επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία μέχρι να γίνουν όσο το δυνατόν πιο οριζόντιες η πράσινη και η κόκκινη καμπύλη στο γράφημα. Στη συνέχεια κατεβάζουμε το Size μέχρι την τιμή που είχε πριν αρχίσουμε να μετράμε, με βήμα -0.5 μm. Κάθε φορά επαναλαμβάνουμε την προηγούμενη διαδικασία.
- Προτού αφαιρέσουμε το δείγμα από τη βάση, σηκώνουμε την κεφαλή με το Z bar, που εμφανίζεται στο εικονίδιο με το γρανάζι που περιγράψαμε προηγουμένως. Προσέχουμε να μην υπάρχουν εμπόδια στο δρόμο της κεφαλής.^[1]
- Επεξεργαζόμαστε όλες τις εικόνες με το λογισμικό WSxM.

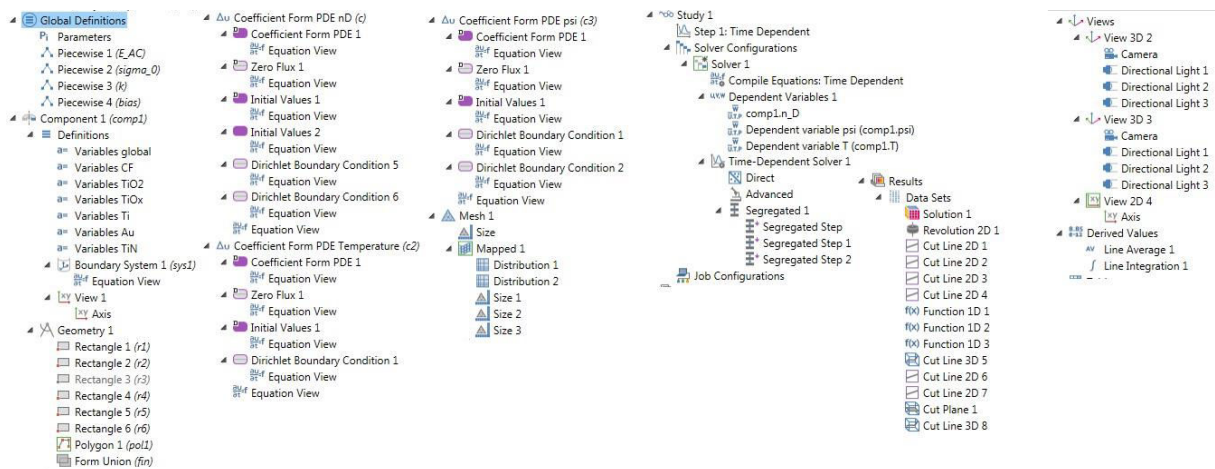
Βιβλιογραφική αναφορά

[1] Digital Instruments CP-II User's Guide

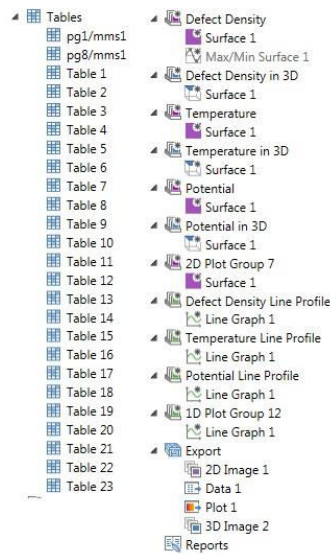
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΣΧΕΔΙΑΣΗΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΜΝΗΜΗΣ ΣΤΟ COMSOL MULTIPHYSICS

Παρακάτω εστιάζουμε σε όλα τα βασικά σημεία του αρχείου “Bilayer_RESET.mph” στο COMSOL Multiphysics 4.4 με το οποίο εξήχθησαν τα γραφήματα και οι χάρτες που παρουσιάσαμε στο κεφάλαιο 3. (Για το SET τα σχεδιαστικά βήματα που ακολουθήσαμε ήταν παρόμοια.)



Εκ. Β1. Model Builder 1



Εκ. Β2. Model Builder 2

Parameters			
Name	Expression	Value	Description
alpha	0.05E-9 [m]	5.0000E-11 m	Hopping distance in m
f	1E13[1/s]	1.0000E13 1/s	Attempt-to-escape frequ...
A	1E30 [1/(m^3*s)]	1.0000E30 1/(...	Coefficient of generation...
beta	0.5E-9[m]	5.0000E-10 m	Mesh size in m
kB	8.617E-5[eV/K]	1.3806E-23 J/K	Boltzmann constant in eV...
q	2*(1.609E-19)[C]	3.2180E-19 C	Electric charge of V_O in...
Eb	1[eV]	1.6022E-19 J	Energy barrier for ion hop...
Ea	1.2[eV]	1.9226E-19 J	Diffusion barrier in eV
epsilon	10^-12 [V/m]	1.0000E-12 V/m	Small electric field in V/m

Εκ. Β3. Parameters

Piecewise

Plot Create Plot

Function Name

Function name: E_AC

Definition

Argument: x

Extrapolation: Constant

Smoothing: No smoothing

Intervals

Star	End	Function
0	0.5E28	$-(1.32E-48)*x+1.13E-20$
0.5E28	1E28	0.047E-19

Εκ. Β4. Piecewise E_{AC}

Piecewise

Plot Create Plot

Function Name

Function name:

Definition

Argument:

Extrapolation:

Smoothing:

Intervals

Star	End	Function
0	1E28	$(49999E-28)*x + 1$

Εκ. B5. Piecewise σ_0

Piecewise

Plot Create Plot

Function Name

Function name:

Definition

Argument:

Extrapolation:

Smoothing:

Intervals

Star	End	Function
0	1E28	$(17.1E-28)*x + 4.8$

Εκ. B6. Piecewise k_{th}

Piecewise

Plot
 Create Plot

Function Name

Function name:

Definition

Argument:

Extrapolation:

Smoothing:

Intervals

Star	End	Function
0	1	1*x
1	2	-1*x+2

Εκ. Β7. Piecewise για το εφαρμοζόμενο στο TE δυναμικό (ενώ το BE είναι γειωμένο)

Variables

Geometric Entity Selection

Geometric entity level:



Active

Variables

Name	Expression	Unit	Description
E_r	-d(psi,r)	V/m	Electric field - r
E_z	-d(psi,z)	V/m	Electric field - z
E	sqrt((E_r+epsilon)^2 + (E_z...)	V/m	Electric field
v	alpha*f*(exp(-Ea/(kB*T)))*(s...	m/s	Drift velocity of V_O
sigma0	sigma_0(n_D)	S/m	Pre-exponential factor of...
J	sigma1*E	A/m ²	Current Density
Vb	bias(t)	V	Top electrode bias

Εκ. Β8. Global variables

Variables

Geometric Entity Selection

Geometric entity level: Domain

Selection: Manual



Active

3



Variables

Name	Expression	Unit	Description
vd_r	$((v \cdot E_r) / (abs(E) + \epsilon))$	m/s	r-component of drift velo...
vd_z	$((v \cdot E_z) / (abs(E) + \epsilon))$	m/s	z-component of drift velo...
k1	$k(n_D)$	W/(m·K)	Thermal conductivity
sigma1	$(\sigma_0) \cdot \exp((-E_{AC}(n_D)) / ...)$	S/m	Electrical conductivity
G	0		$A \cdot (\exp(-(E_b - (q \cdot \alpha \cdot E)) / ...)$
D	$(1/2) \cdot (\alpha^2) \cdot f \cdot \exp(-E_a / (...)$	m ² /s	Diffusivity

Euk. B9. CF variables

Variables

Geometric Entity Selection

Geometric entity level: Domain

Selection: Manual



Active

6



Variables

Name	Expression	Unit	Description
vd_r	$((v \cdot E_r) / (abs(E) + \epsilon))$	m/s	r-component of drift velo...
vd_z	$((v \cdot E_z) / (abs(E) + \epsilon))$	m/s	z-component of drift velo...
k1	$k(n_D)$	W/(m·K)	Thermal conductivity
sigma1	$(\sigma_0) \cdot \exp((-E_{AC}(n_D)) / ...)$	S/m	Electrical conductivity
G	0		Generation rate of V _O
D	$(1/2) \cdot (\alpha^2) \cdot f \cdot \exp(-E_a / (...)$	m ² /s	Diffusivity

Euk. B10. TiO₂ variables

Variables

Geometric Entity Selection

Geometric entity level: Domain

Selection: Manual

2
Active

Variables

Name	Expression	Unit	Description
vd_r	0		r-component of drift velo...
vd_z	0		z-component of drift velo...
k1	k(n_D)	W/(m·K)	Thermal conductivity
sigma1	$\sigma_0 \exp((-E_{AC}(n_D))/(k...$	S/m	Electrical conductivity
G	0		Generation rate of V_O
D	$(1/2) \cdot (\alpha^2) \cdot f \cdot \exp(-E_a/(...$	m ² /s	Diffusivity

Euk. B11. TiO_x variables

Variables

Geometric Entity Selection

Geometric entity level: Domain

Selection: Manual

4
Active

Variables

Name	Expression	Unit	Description
k1	21.9[W/(m·K)]	W/(m·K)	Thermal conductivity
sigma1	2.4E6[S/m]	S/m	Electrical conductivity
vd_r	0		r-component of drift velo...
vd_z	0		z-component of drift velo...
G	0		Generation rate of V_O
D	0		Diffusivity

Euk. B12. Ti variables

Variables

Geometric Entity Selection

Geometric entity level:

Selection:

1
Active

Variables

Name	Expression	Unit	Description
k1	318[W/(m*K)]	W/(m-K)	Thermal conductivity
sigma1	4.5E7[S/m]	S/m	Electrical conductivity
vd_r	0		r-component of drift velo...
vd_z	0		z-component of drift velo...
G	0		Generation rate of V_O
D	0		Diffusivity

Euk. B13. Au variables

Variables

Geometric Entity Selection

Geometric entity level:

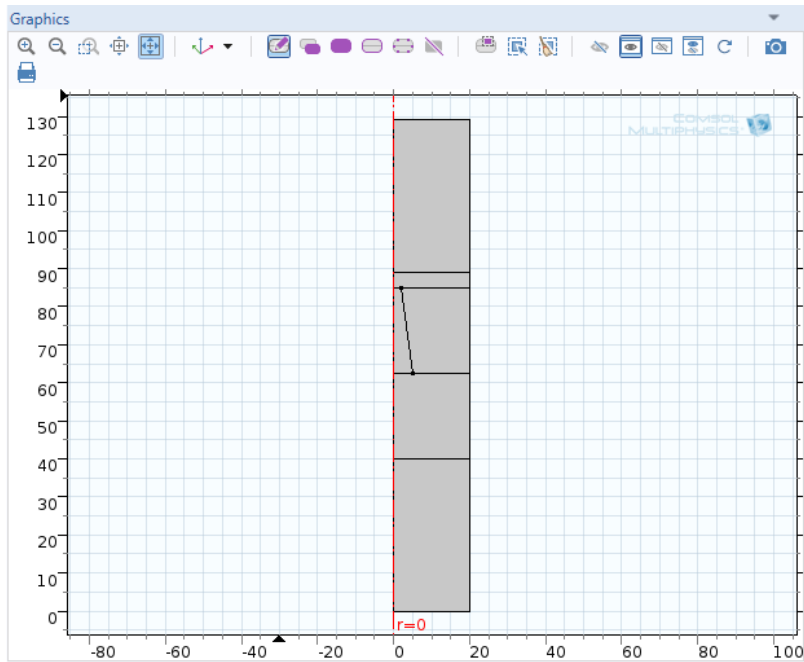
Selection:

5
Active

Variables

Name	Expression	Unit	Description
k1	28.84[W/(m*K)]	W/(m-K)	Thermal conductivity
sigma1	1E6[S/m]	S/m	Electrical conductivity
vd_r	0		r-component of drift velo...
vd_z	0		z-component of drift velo...
G	0		Generation rate of V_O
D	0		Diffusivity

Euk. B14. TiN variables



Εικ. B15. Graphics

Rectangle

Build Selected Build All Objects

▼ Object Type

Type:

▼ Size

Width: nm

Height: nm

▼ Position

Base:

r: nm

z: nm

▼ Rotation Angle

Rotation: deg

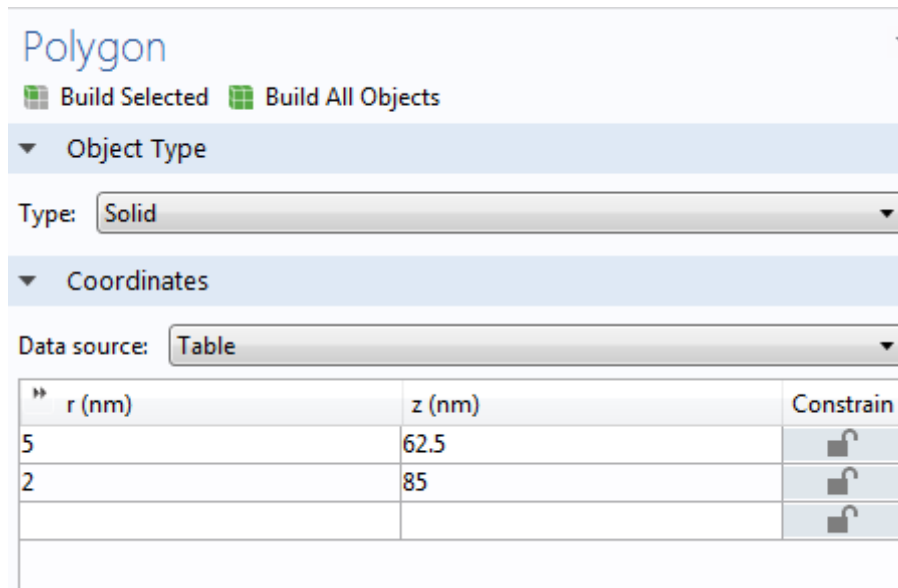
► Layers

▼ Selections of Resulting Entities

Create selections

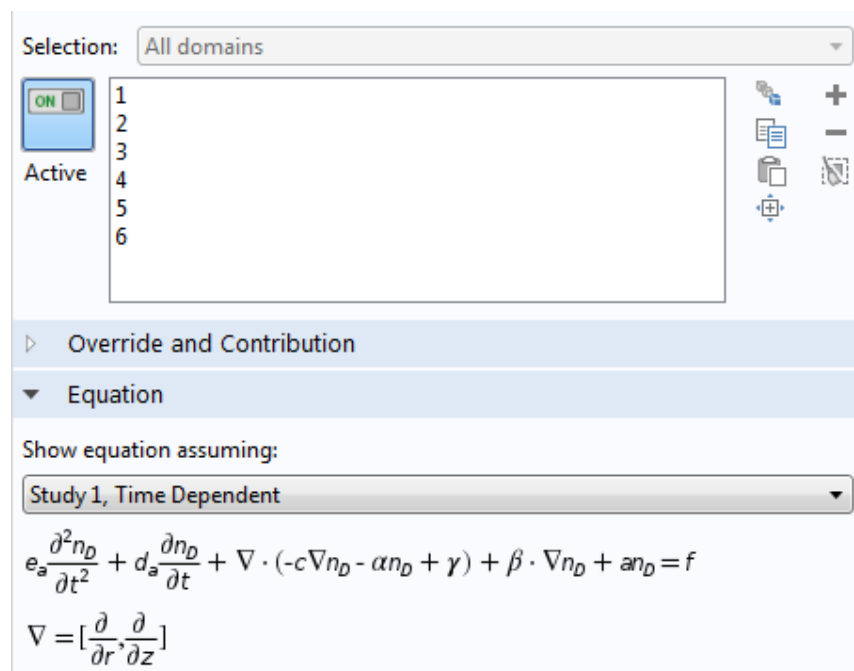
Contribute to:

Εικ. B16. Ένα από τα ορθογώνια



Εικ. B17. Το πολύγωνο

Για τις εξισώσεις (3.6), (3.7) και (3.8) χρησιμοποιήσαμε τρία “Coefficient Form PDE” από τον Model Builder. Η γενική τους εξίσωση είναι αυτή που απεικονίζεται στην εικ. B18. Στη θέση των συντελεστών e_a , d_a , c , α , γ , β , a και f βάλουμε κάθε φορά τις αντίστοιχες ποσότητες ώστε η γενική μορφή να μετασχηματιστεί στη μορφή κάθε μιας εκ των εξισώσεων (3.6)-(3.8). Στη θέση του χαρακτηριστικού φυσικού μεγέθους που διαφορίζεται ως προς τη θέση και το χρόνο βάλουμε διαδοχικά τα n_D , T και ψ .



Εικ. B18. Coefficient Form PDE για την n_D . Η μορφή για τα T και ψ είναι η ίδια, μόνο που έχουμε T ή ψ αντίστοιχα στη θέση της n_D .

▼ Study Settings

Time unit:

Times: s

Relative tolerance:

▸ Results While Solving

▼ Physics and Variables Selection

Modify physics tree and variables for study step

Physics	Solve for	Discretization
Coefficient Form PDE nD (c)	✓	Physics settings
Coefficient Form PDE Temperature (c2)	✓	Physics settings
Coefficient Form PDE psi (c3)	✓	Physics settings

▼ Values of Dependent Variables

Initial values of variables solved for

Method:

Study:

Time (s):

Values of variables not solved for

Method:

Study:

Time (s):

Εκ. B19. Study: Time Dependent

Line Average

— Evaluate ▼

▼ Data

Data set:

Time selection:

▼ Expression + ▼

Expression:

Unit:

Description:

▼ Integration Settings

Method:

Integration order:

Compute surface integral

▼ Data Series Operation


Operation:

Εκ. B20. Derived Values: Line Average 1 για το δυναμικό ψ

Line Integration ▼ | 📌

☰ Evaluate ▼

▼ Data

Data set: 

Time selection:

▼ Expression + ▼ | 🚦 ▼

Expression:

Unit:

Description:

▼ Integration Settings

Method:

Integration order:

Compute surface integral

▼ Data Series Operation

Operation:

Εικ. B21. Derived Values: Line Integration 1 για το ηλεκτρικό ρεύμα I , που υπολογίζεται με ολοκλήρωση της ποσότητας $2\pi rJ$ κατά μήκος μιας γραμμής με ακτινική διεύθυνση

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

ΚΩΔΙΚΕΣ ΣΕ MATLAB ΓΙΑ ΤΙΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΜΟΝΤΕ CARLO

Μέρη από αρχείο αλγορίθμου Roquefort-Ermioni για την εξαγωγή σωρευτικών πιθανοτήτων της αντίστασης σε δείγμα αναφοράς (χωρίς νανοσωματίδια) κατά τη διαδικασία SET

Σημείωση: Σε όλες τις εκτελέσεις των αρχείων που παρουσιάζουμε στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήσαμε κατά το SET ρεύμα συμμόρφωσης (compliance current) 200 μ A αποκόπτοντας τυχόν τιμές μεγαλύτερες απ' αυτό, όπως ακριβώς κάναμε και στα αντίστοιχα πειράματα στο εργαστήριο όπου το ρεύμα συμμόρφωσης επιβλήθηκε εξωτερικά από το μηχάνημα.

```
Ni = 100; % Number of iterations

for c = 1:1:Ni
    t_p = 4; % Pulse duration in sec
    T = 40; % Number of sampling points
    I = zeros(2.5*T+1, 1); % Initial values of the electric
current in A matrix
    Temp = zeros(2.5*T, 1); % Initial values of the temperature
in K matrix

    epsilon_r = 129.5; % Relative dielectric permittivity of
TiO2
    epsilon_0 = 8.8541878176*10^-12; % Vacuum permittivity in
F/m
    epsilon = epsilon_0*epsilon_r; % Dielectric permittivity of
TiO2 in F/m
    e = 1.6021766208*10^-19; % Elementary charge in C
    q = -2*e; % Electric charge of oxygen ions in C
    R0 = 10^12; % Vibration frequency of an electron in Hz
    a0 = 0.33*10^-9; % Attenuation length of the electron wave
function in a trap
    kB = 8.6173324*10^-5; % Boltzmann constant in eV/K
    t_ox = 45*10^-9; % Distance between electrodes in m
    a = (t_ox)/(saf); % Length of an elementary rectangular side
in the simulation in m
    k_th = 8.3; % Effective thermal conductivity of TiO2 in
W.m^-1.K^-1
    phi = t_ox*sbf/(2*saf); % Radius of the CF in m
    A_CF = 3.14159*phi^2; % Area of the cylindrical CF
```

```

V = zeros(saf, 2.5*T); % Pre-allocation of the local
electric potential in V array for different applied voltages
F = zeros(saf, 2.5*T); % Pre-allocation of the local
electric field in V/m array for different applied voltages
f0 = 10^13; % Fitted pre-exponential rate factor in Hz
A = 10^-10; % 1 ångström = 10^-10 m
gamma = 39*A; % Field-acceleration parameter in e.m
t_0 = 1/f0; % Inverse pre-exponential rate factor in s
Em = 2; % Migration barrier in eV
Er = 2; % Recombination activation energy in eV
Eg = 1; % V_O formation energy in eV
I_CC = 200*10^-6; % Compliance current in A

GAPpath = zeros(2.5*T, 1); % Pre-allocation of the position
of the beginning of the conductive path array
GAP = zeros(2.5*T, 1); % Pre-allocation of the gap boundary
position array
R_th = t_ox/(8*k_th*100*A_CF); % Equivalent thermal
resistance of TiO2 in K.W^-1

% Rutile unit cell parameters
a_cell = 4.5937*10^-10; % a = b (in m)
c_cell = 2.9587*10^-10; % c in m
V_cell = (a_cell^2)*c_cell; % Cell volume
N_V_O_cell = 1.5; % Average number of V_O in a rutile unit
cell. (We assume that either one or two oxygen ions will leave
the cell.)

V_cube = (t_ox/saf)^3; % Volume of a basic cube
N_V_O = V_cube*N_V_O_cell/V_cell; % Average number of V_O in
a basic cube

R = zeros(2.5*T, saf); % Pre-allocation of the recombination
factor array
G = zeros(2.5*T, saf); % Pre-allocation of the generation
factor array
M = zeros(2.5*T, saf); % Pre-allocation of the migration
factor array

% Applied triangular voltage pulse

V_tri = zeros(2.5*T, 1);
t_v = 0.1;
for i = 1:1:T+1
    V_tri(i + 1, 1) = V_tri(i, 1) + t_v;

```

```

end
for i = T+2:1:2*T
    V_tri(i, 1) = V_tri(i - 1, 1) - t_v;
end
% READ triangular voltage pulse (amplitude = 1 V)
for i = 2*T+1:1:2.25*T+1
    V_tri(i + 1, 1) = V_tri(i, 1) + t_v;
end
for i = 2.25*T+2:1:2.5*T
    V_tri(i, 1) = V_tri(i - 1, 1) - t_v;
end

% Initial values of counters
t_step = 0;
k = 1;
t = (t_p)/(2*T); % Simulation step in s

for w = 1:1:2.5*T
    t_step = t_step + 1;

    Temp(w, 1) = T0 + V_tri(w, 1)*I(k, 1)*R_th; % Absolute
temperature in K

    % Generation, recombination and migration effects
    T0 = Temp(w, 1);
    k = k + 1;
    for i = (sar + 1):1:(sa-1)
        if (w ==1)
            G(w, i-sar) = (t/t_0)*exp(-(Eg -
gamma*0)/(kB*300));
            R(w, i-sar) = (t/t_0)*exp(-(Er -
gamma*0)/(kB*300));
            M(w, i-sar) = (t/t_0)*exp(-(Em -
gamma*0)/(kB*300));
        else
            G(w, i-sar) = (t/t_0)*exp(-(Eg - gamma*F(i -
sar, w-1))/(kB*Temp(w-1, 1)));
            R(w, i-sar) = (t/t_0)*exp(-(Er - gamma*F(i -
sar, w-1))/(kB*Temp(w-1, 1)));
            M(w, i-sar) = (t/t_0)*exp(-(Em - gamma*F(i -
sar, w-1))/(kB*Temp(w-1, 1)));
        end
    end
end

```

[...]

Κάποια cases από τις διαδικασίες της γέννησης και επανασύνδεσης των αγώγιμων φορέων:

```

if X(i, 1) == 0
    A1 = rand;
    if A1 < G(w, i-sar)
        switch (X(i-1, 1)) || (X(i-1, 2))
            case (X(i-1, 1) == 0) || (X(i-1, 2) ==
0)
                X(i, 1) = 1;
                A3 = rand;
                if A3 < 0.5
                    X(i-1, 1) = -1;
                else
                    X(i-1, 2) = -1;
                end
            case (X(i-1, 1) == 0) || (X(i-1, 2) ==
1)
                X(i, 1) = 1;
                A3 = rand;
                if A3 < R(w, i-sar)
                    X(i-1, 2) = 0;
                else
                    X(i-1, 1) = -1;
                end
            case (X(i-1, 1) == 1) || (X(i-1, 2) ==
0)
                X(i, 1) = 1;
                A3 = rand;
                if A3 < R(w, i-sar)
                    X(i-1, 1) = 0;
                else
                    X(i-1, 2) = -1;
                end
            case (X(i-1, 1) == 0) || (X(i-1, 2) == -
1)
                X(i-1, 1) = -1;
                X(i, 1) = 1;
            case (X(i-1, 1) == -1) || (X(i-1, 2) ==
0)
                X(i-1, 2) = -1;
                X(i, 1) = 1;
            case (X(i-1, 1) == 1) || (X(i-1, 2) ==
1)
                A3 = rand;
                if A3 < 0.5
                    A4 = rand;
                    if A4 < R(w, i-sar)
                        X(i-1, 1) = 0;

```

```

        X(i, 1) = 1;
    else
        A5 = rand;
        if A5 < R(w, i-sar)
            X(i-1, 2) = 0;
            X(i, 1) = 1;
        end
    end
end
else
    A4 = rand;
    if A4 < R(w, i-sar)
        X(i-1, 2) = 0;
        X(i, 1) = 1;
    else
        A5 = rand;
        if A5 < R(w, i-sar)
            X(i-1, 1) = 0;
            X(i, 1) = 1;
        end
    end
end
end
case (X(i-1, 1) == 1) || (X(i-1, 2) == -
1)
    A3 = rand;
    if A3 < R(w, i-sar)
        X(i-1, 1) = 0;
        X(i, 1) = 1;
    end
case (X(i-1, 1) == -1) || (X(i-1, 2) ==
1)
    A3 = rand;
    if A3 < R(w, i-sar)
        X(i-1, 2) = 0;
        X(i, 1) = 1;
    end
end
end
elseif X(i, 1) == -1
    A1 = rand;
    if A1 < M(w, i-sar)
        switch (X(i-1, 1)) || (X(i-1, 2))
            case (X(i-1, 1) == 0) || (X(i-1, 2) ==
0)
                X(i, 1) = 0;
                A3 = rand;
                if A3 < 0.5
                    X(i-1, 1) = -1;

```

```

else
    X(i-1, 2) = -1;
end
case (X(i-1, 1) == 0) || (X(i-1, 2) ==
1)
    X(i, 1) = 0;
    A3 = rand;
    if A3 < R(w, i-sar)
        X(i-1, 2) = 0;
    else
        X(i-1, 1) = -1;
    end
case (X(i-1, 1) == 1) || (X(i-1, 2) ==
0)
    X(i, 1) = 0;
    A3 = rand;
    if A3 < R(w, i-sar)
        X(i-1, 1) = 0;
    else
        X(i-1, 2) = -1;
    end
case (X(i-1, 1) == 0) || (X(i-1, 2) == -
1)
    X(i-1, 1) = -1;
    X(i, 1) = 0;
case (X(i-1, 1) == -1) || (X(i-1, 2) ==
0)
    X(i-1, 2) = -1;
    X(i, 1) = 0;
case (X(i-1, 1) == 1) || (X(i-1, 2) ==
1)
    A3 = rand;
    if A3 < 0.5
        A4 = rand;
        if A4 < R(w, i-sar)
            X(i-1, 1) = 0;
            X(i, 1) = 0;
        else
            A5 = rand;
            if A5 < R(w, i-sar)
                X(i-1, 2) = 0;
                X(i, 1) = 0;
            end
        end
    end
else
    A4 = rand;
    if A4 < R(w, i-sar)

```



```

        X(i-1, 2) = 0;
        X(i, 1) = 0;
    else
        A5 = rand;
        if A5 < R(w, i-sar)
            X(i-1, 1) = 0;
            X(i, 1) = 0;
        end
    end
end
end
case (X(i-1, 1) == 1) || (X(i-1, 2) == -
1)
    A3 = rand;
    if A3 < R(w, i-sar)
        X(i-1, 1) = 0;
        X(i, 1) = 0;
    end
case (X(i-1, 1) == -1) || (X(i-1, 2) ==
1)
    A3 = rand;
    if A3 < R(w, i-sar)
        X(i-1, 2) = 0;
        X(i, 1) = 0;
    end
end
end
end
if X(i, sb) == 0
    A1 = rand;
    if A1 < G(w, i-sar)
        switch (X(i-1, sb-1)) || (X(i-1, sb))
            case (X(i-1, sb-1) == 0) || (X(i-1, sb)
== 0)
                X(i, sb) = 1;
                A3 = rand;
                if A3 < 0.5
                    X(i-1, sb-1) = -1;
                else
                    X(i-1, sb) = -1;
                end
            case (X(i-1, sb-1) == 0) || (X(i-1, sb)
== 1)
                X(i, sb) = 1;
                A3 = rand;
                if A3 < R(w, i-sar)
                    X(i-1, sb) = 0;
                else

```

```

        X(i-1, sb-1) = -1;
    end
    case (X(i-1, sb-1) == 1) || (X(i-1, sb)
== 0)
        X(i, sb) = 1;
        A3 = rand;
        if A3 < R(w, i-sar)
            X(i-1, sb-1) = 0;
        else
            X(i-1, sb) = -1;
        end
    case (X(i-1, sb-1) == 0) || (X(i-1, sb)
== -1)
        X(i-1, sb-1) = -1;
        X(i, sb) = 1;
    case (X(i-1, sb-1) == -1) || (X(i-1, sb)
== 0)
        X(i-1, sb) = -1;
        X(i, sb) = 1;
    case (X(i-1, sb-1) == 1) || (X(i-1, sb)
== 1)
        A3 = rand;
        if A3 < 0.5
            A4 = rand;
            if A4 < R(w, i-sar)
                X(i-1, sb-1) = 0;
                X(i, sb) = 1;
            else
                A5 = rand;
                if A5 < R(w, i-sar)
                    X(i-1, sb) = 0;
                    X(i, sb) = 1;
                end
            end
        end
        else
            A4 = rand;
            if A4 < R(w, i-sar)
                X(i-1, sb) = 0;
                X(i, sb) = 1;
            else
                A5 = rand;
                if A5 < R(w, i-sar)
                    X(i-1, sb-1) = 0;
                    X(i, sb) = 1;
                end
            end
        end
    end
end

```

```

== -1)
        case (X(i-1, sb-1) == 1) || (X(i-1, sb)
            A3 = rand;
            if A3 < R(w, i-sar)
                X(i-1, sb-1) = 0;
                X(i, sb) = 1;
            end
        case (X(i-1, sb-1) == -1) || (X(i-1, sb)
== 1)
            A3 = rand;
            if A3 < R(w, i-sar)
                X(i-1, sb) = 0;
                X(i, sb) = 1;
            end
        end
    end
elseif X(i, sb) == -1
    A1 = rand;
    if A1 < M(w, i-sar)
        switch (X(i-1, sb-1)) || (X(i-1, sb))
            case (X(i-1, sb-1) == 0) || (X(i-1, sb)
== 0)
                X(i, sb) = 0;
                A3 = rand;
                if A3 < 0.5
                    X(i-1, sb-1) = -1;
                else
                    X(i-1, sb) = -1;
                end
            case (X(i-1, sb-1) == 0) || (X(i-1, sb)
== 1)
                X(i, sb) = 0;
                A3 = rand;
                if A3 < R(w, i-sar)
                    X(i-1, sb) = 0;
                else
                    X(i-1, sb-1) = -1;
                end
            case (X(i-1, sb-1) == 1) || (X(i-1, sb)
== 0)
                X(i, sb) = 0;
                A3 = rand;
                if A3 < R(w, i-sar)
                    X(i-1, sb-1) = 0;
                else
                    X(i-1, sb) = -1;
                end
    end

```

```

== -1)
    case (X(i-1, sb-1) == 0) || (X(i-1, sb)
        X(i-1, sb-1) = -1;
        X(i, sb) = 0;
    case (X(i-1, sb-1) == -1) || (X(i-1, sb)
        X(i-1, sb) = -1;
        X(i, sb) = 0;
    case (X(i-1, sb-1) == 1) || (X(i-1, sb)
        A3 = rand;
        if A3 < 0.5
            A4 = rand;
            if A4 < R(w, i-sar)
                X(i-1, sb-1) = 0;
                X(i, sb) = 0;
            else
                A5 = rand;
                if A5 < R(w, i-sar)
                    X(i-1, sb) = 0;
                    X(i, sb) = 0;
                end
            end
        else
            A4 = rand;
            if A4 < R(w, i-sar)
                X(i-1, sb) = 0;
                X(i, sb) = 0;
            else
                A5 = rand;
                if A5 < R(w, i-sar)
                    X(i-1, sb-1) = 0;
                    X(i, sb) = 0;
                end
            end
        end
    case (X(i-1, sb-1) == 1) || (X(i-1, sb)
        A3 = rand;
        if A3 < R(w, i-sar)
            X(i-1, sb-1) = 0;
            X(i, sb) = 0;
        end
    case (X(i-1, sb-1) == -1) || (X(i-1, sb)
        A3 = rand;
        if A3 < R(w, i-sar)

```

```

                                X(i-1, sb) = 0;
                                X(i, sb) = 0;
                                end
                            end
                        end
                    end
                end
            end
        [...]

        f = zeros(saf, sb); % Electron occupation probability of
each trap array
        Ro = zeros(saf, sb); % Electron hopping rate from trap
to electrode in Hz array
        r = zeros(saf, sb); % Distance between trap and
electrode in m array

        % Current computation
        for i = (sar + 1):1:sa
            for j = 1:1:sb
                if X(i, j) == 1
                    A8 = rand;
                    r(i - sar, j) = (i - sar - 0.5)*t_ox/saf;
                    f(i - sar, j) = A8*(i - sar)/saf;
                    if (w == 1)
                        Ro(i - sar, j) = R0*exp(-r(i - sar,
j)/a0 - 2*(V_tri(w, 1) - 0)/(kB*300));
                    else
                        Ro(i - sar, j) = R0*exp(-r(i - sar,
j)/a0 - 2*(V_tri(w, 1) - V(i - sar, w-1))/(kB*Temp(w-1, 1)));
                    end
                    Ir = -N_V_O*q*Ro(i - sar, j)*f(i - sar,
j)*2*pi*abs((sb/2 - j + 0.5)); % We take into consideration the
total current through integration in cylindrical coordinates
                    I_CCcon = (I_CC/sbf)*exp(-r(i - sar, j)/a0);
                    if (Ir <= I_CCcon)
                        I(k, 1) = I(k, 1) + Ir; % Current trap
contribution current to total current
                    end
                end
            end
        end

        % Position of gap computation
        rgap = zeros(saf, sb);
        for j = 1:1:sb
            if X(sa, j) == 1
                rgap(sa - sar, j) = 1;
            end
        end
    end
end

```

```

        end
    end
    if X(sa, 1) == 1
        if X(sa - 1, 1) == 1
            rgap(sa - sar - 1, 1) = 1;
        end
        if X(sa - 1, 2) == 1
            rgap(sa - sar - 1, 2) = 1;
        end
    end
    end
    if X(sa, sb) == 1
        if X(sa - 1, sb) == 1
            rgap(sa - sar - 1, sb) = 1;
        end
        if X(sa - 1, sb-1) == 1
            rgap(sa - sar - 1, sb - 1) = 1;
        end
    end
    end
    for j = 2:1:sb-1
        if X(sa, j) == 1
            if X(sa - 1, j) == 1
                rgap(sa - sar - 1, j) = 1;
            end
            if X(sa-1, j-1) == 1
                rgap(sa - sar - 1, j-1) = 1;
            end
            if X(sa-1, j+1) == 1
                rgap(sa - sar - 1, j+1) = 1;
            end
        end
    end
    end
    for i = sa-1:-1:sar+1
        if rgap(i - sar, 1) == 1
            if X(i-1, 1) == 1
                rgap(i - sar - 1, 1) = 1;
            end
            if X(i-1, 2) == 1
                rgap(i - sar - 1, 2) = 1;
            end
        end
    end
    end
    for i = sa-1:-1:sar+1
        if rgap(i - sar, sb) == 1
            if X(i-1, sb) == 1
                rgap(i - sar - 1, sb) = 1;
            end
            if X(i-1, sb-1) == 1

```

```

        rgap(i - sar - 1, sb-1) = 1;
    end
end
end
for i = sa-1:-1:sar+1
    for j = 2:1:sb-1
        if rgap(i - sar, j) == 1
            if X(i-1, j) == 1
                rgap(i - sar - 1, j) = 1;
            end
            if X(i-1, j-1) == 1
                rgap(i - sar - 1, j-1) = 1;
            end
            if X(i-1, j+1) == 1
                rgap(i - sar - 1, j+1) = 1;
            end
        end
    end
end

cp = zeros(saf, 1);
for i = 1:1:saf
    for j = 1:1:sb
        if rgap(i, j) == 1
            cp(i, 1) = cp(i, 1) + 1;
        end
    end
end

for i = sa:-1:sar + 1
    if cp(i - sar, 1) ~= 0
        GAPpath(t_step, 1) = i - sar;
    end
end

L = 0; % Logical value for the edge of the CF. When we
reach the edge of the CF, L becomes equal to 1.
i = sa;
while L == 0
    i = i - 1;
    if i <= sar
        L = 1;
        GAP(t_step, 1) = i - sar;
    elseif cp(i - sar, 1) < (sb/2) % We consider that we
have reached the edge of the CF when one of its lines is less
than half empty of V_0
        L = 1;
    end
end

```

```

        GAP(t_step, 1) = i - sar;
    end
end

Lgap(c, 1) = GAP(t_step, 1);
cgv_0 = 0; % Counter of V_0
cgi = 0; % Counter of ions
if Lgap(c, 1) ~= 0
    for i = 1 + sar:1:Lgap(c, 1)
        if X(i, j) == 1
            cgv_0 = cgv_0 + 1;
        elseif X(i, j) == -1
            cgi = cgi + 1;
        end
    end
end
cg = cgv_0 - cgi; % Electric space charge divided by e

% Solving the Poisson equation to find the local
electric potential and the local electric field
cfv_0 = 0;
cfi = 0;
if Lgap(c, 1) ~= 0
    for i = Lgap(c, 1):1:sa
        if X(i, j) == 1
            cfv_0 = cfv_0 + 1;
        elseif X(i, j) == -1
            cfi = cfi + 1;
        end
    end
else
    for i = 1 + sar:1:sa
        if X(i, j) == 1
            cfv_0 = cfv_0 + 1;
        elseif X(i, j) == -1
            cfi = cfi + 1;
        end
    end
end
cf = cfv_0 - cfi;
CF = -q*N_V_0*(cf/((saf - Lgap(c, 1))*sbf*V_cube)); %
Space charge density inside the CF in C/m^3
CG = -q*N_V_0*(cg/(Lgap(c, 1)*sbf*V_cube)); % Space
charge density outside the CF in C/m^3
if Lgap(c, 1) ~= 0
    for i = (1 + sar):1:(Lgap(c, 1) + sar)

```



```

        V(i - sar, w) = -CG*(((i - sar -
0.5)*t_ox/saf)^2)/(2*epsilon) - (V_tri(w, 1)/t_ox + ((CG -
CF)*((Lgap(c, 1)-0.5)*t_ox/saf)^2)/(2*epsilon*t_ox) - (CG -
CF)*((Lgap(c, 1)-0.5)*t_ox/saf)/epsilon -
CF*t_ox/(2*epsilon))*(i - sar - 0.5)*t_ox/saf + V_tri(w, 1);
        F(i - sar, w) = CG*((i - sar -
0.5)*t_ox/saf)/epsilon + (V_tri(w, 1)/t_ox + ((CG -
CF)*((Lgap(c, 1)-0.5)*t_ox/saf)^2)/(2*epsilon*t_ox) - (CG -
CF)*((Lgap(c, 1)-0.5)*t_ox/saf)/epsilon - CF*t_ox/(2*epsilon));
    end
    for i = (Lgap(c, 1) + sar + 1):1:sa
        V(i - sar, w) = -CF*(((i - sar -
0.5)*(t_ox/saf))^2)/(2*epsilon) - (V_tri(w, 1)/t_ox + ((CG -
CF)*((Lgap(c, 1)-0.5)*t_ox/saf)^2)/(2*epsilon*t_ox) -
CF*t_ox/(2*epsilon))*((i - sar - 0.5)*t_ox/saf) + V_tri(w, 1) +
((CG - CF)*((Lgap(c, 1)-0.5)*t_ox/saf)^2)/(2*epsilon);
        F(i - sar, w) = CF*((i - sar -
0.5)*(t_ox/saf))/epsilon + V_tri(w, 1)/t_ox + ((CG -
CF)*((Lgap(c, 1)-0.5)*t_ox/saf)^2)/(2*epsilon*t_ox) -
CF*t_ox/(2*epsilon);
    end
    else
        for i = (sar + 1):1:sa
            V(i - sar, w) = -CF*(((i - sar -
0.5)*(t_ox/saf))^2)/(2*epsilon) + (CF*t_ox/(2*epsilon) -
V_tri(w, 1)/t_ox)*(i - sar - 0.5)*(t_ox/saf) + V_tri(w, 1);
            F(i - sar, w) = CF*((i - sar -
0.5)*(t_ox/saf))/epsilon - CF*t_ox/(2*epsilon) + V_tri(w,
1)/t_ox;
        end
    end
end

Res(c, 1) = V_tri(2.25*T + 1, 1)/I(2.25*T + 1, 1);

end

% Gap length in nm
for c = 1:1:Ni
    L1 = Lgap(c, 1);
    if (L1>1)
        Lgap_nm(c, 1) = (10^9)*(Lgap(c, 1) - 0.5)*t_ox/saf;
    else
        Lgap_nm(c, 1) = 0;
    end
end

```

```

end

Lgap_tot = 0; % Total length of all the gaps in nm
for l = 1:1:Ni
    Lgap_tot = Lgap_tot + Lgap_nm(l, 1);
end
Lgap_avg = Lgap_tot/Ni; % Average length of gap in nm

clear('Y'); % Clear the name Y
Y = zeros(sa, sb, 3); % Pre-allocate space for the color array
% Filling the color array
for idxx = 1:sa
    for idxy = 1:sb
        if (X(idxx, idxy) == -1)
            Y(idxx, idxy, 3) = 255;
        end
        if (X(idxx, idxy) == 0)
            Y(idxx, idxy, 1) = 255;
            Y(idxx, idxy, 2) = 255;
            Y(idxx, idxy, 3) = 255;
        end
        if (X(idxx, idxy) == 1)
            Y(idxx, idxy, 1) = 255;
        end
    end
end
end
save('set.mat', 'X');
imshow(Y, 'InitialMagnification', 1000)
grid on;
axis on;
set(gca, 'xtick', (0.5:1:30));
set(gca, 'ytick', (0.5:1:11)); % Plot the results with a grid

```

Μέρη από αρχείο αλγορίθμου Roquefort-Ermioni για την εξαγωγή σωρευτικών πιθανοτήτων της αντίστασης σε δείγμα αναφοράς (χωρίς νανοσωματίδια) κατά τη διαδικασία RESET

```

X = importdata('set.mat'); % Obtain the final X array from
the SET procedure

for j = 1:1:sb
    X(sar+1, j) = -1; % We consider that oxygen ions migrate
from the oxygen reservoir to the CF during the RESET process
end

```

[Παρόμοιες εντολές με το SET.]

```
Em = 2; % Migration barrier in eV
Er = 2; % Recombination activation energy in eV
Eg = 2.3; % VO formation energy in eV
```

[Παρόμοιες εντολές με το SET.]

```
% Applied triangular voltage pulse

V_tri = zeros(2.5*T, 1);
t_v = 0.1;
for i = 1:1:T+1
    V_tri(i + 1, 1) = V_tri(i, 1) - t_v;
end
for i = T+2:1:2*T
    V_tri(i, 1) = V_tri(i - 1, 1) + t_v;
end
% READ triangular voltage pulse (amplitude = 1 V)
for i = 2*T+1:1:2.25*T+1
    V_tri(i + 1, 1) = V_tri(i, 1) - t_v;
end
for i = 2.25*T+2:1:2.5*T
    V_tri(i, 1) = V_tri(i - 1, 1) + t_v;
end

% Initial values of counters
t_step = 0;
k = 1;

for w = 1:1:2.5*T

    [...]

    % Current computation
    for i = (sar + 1):1:sa
        for j = 1:1:sb
            if X(i, j) == 1
                A8 = rand;
                r(i - sar, j) = (saf - i + sar +
0.5)*t_ox/saf;
                f(i - sar, j) = A8*(saf - i + sar)/saf;
                if (w == 1)
                    Ro(i - sar, j) = R0*exp(-r(i - sar,
j)/a0 - 2*(0 - 0)/(kB*300));
```

```

else
    Ro(i - sar, j) = R0*exp(-r(i - sar,
j)/a0 - 2*(0 - V(i - sar, w-1))/(kB*Temp(w-1, 1)));
end
    Ir = -N_V_O*q*Ro(i - sar, j)*f(i - sar,
j)*2*pi*abs((sb/2 - j + 0.5)); % We take into consideration the
total current through integration in cylindrical coordinates
    I(k, 1) = I(k, 1) + Ir; % Current trap
contribution current to total current
end
end
end

[...]

end

[...]
```

Προσθήκη εντολών σε αρχείο αλγορίθμου Roquefort-Ermioni για την εξαγωγή σωρευτικών πιθανοτήτων της αντίστασης όταν συμπεριλαμβάνονται και νανοσωματίδια κατά τη SET διαδικασία

```

% Fitting parameters
a1 = 1.95341;
a2 = 0.9631;
x0 = 1.01874;
p = 1.19336;

for i = 1:1:saf
    dist = (abs((saf/2 - i)))*a; % Distance between line i
and the centre of the nanoparticle in nm
    x = dist*(10^9); % Distance between line i and the
centre of the nanoparticle in m
    mult_fact(i, 1) = a2 - (a2 - a1)/(1 + (x/x0)^p);
end

[...]

for i = (sar+1):1:sa
    for j = (sbf/2 - 2):1:(sbf/2 + 2)
        Vtot(i - sar, j, w) = mult_fact(i - sar, 1)*V(i
- sar, j, w);
        Ftot(i - sar, j, w) = mult_fact(i - sar, 1)*F(i
- sar, j, w);
    end
end
```

```

for j = 1:1:(sbf/2 - 3)
    Vtot(i - sar, j, w) = V(i - sar, j, w);
    Ftot(i - sar, j, w) = F(i - sar, j, w);
end
for j = (sbf/2 + 3):1:sbf
    Vtot(i - sar, j, w) = V(i - sar, j, w);
    Ftot(i - sar, j, w) = F(i - sar, j, w);
end
end

```

Σε όλες τις εντολές που αφορούν τους παράγοντες γέννησης, μετανάστευσης και επανασύνδεσης αγώγιμων φορέων και τα ηλεκτρικά ρεύματα τοποθετούμε τα Vtot και Ftot στη θέση των V και F που χρησιμοποιούσαμε αντίστοιχα προηγουμένως. Το mult_fact προκύπτει με fitting του παράγοντα τοπικής ενίσχυσης του ηλεκτρικού πεδίου λόγω της παρουσίας νανοσωματιδίων, όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων με COMSOL Multiphysics. Την ίδια διαδικασία ακολουθήσαμε και κατά τη μοντελοποίηση των RESET φαινομένων σε δείγματα με νανοσωματίδια. (Εννοείται ότι αρχικά κάναμε pre-allocation στους πίνακες Vtot και Ftot.)

Αρχείο αλγορίθμου Roquefort-Ermioni για 3D απεικόνιση ενός CF σε δείγμα αναφοράς (χωρίς νανοσωματίδια)

```
% Roquefort-Ermioni method for a 3D CF depiction
```

```

Con_initial = [1
0.99643
0.99286
0.98929
0.98571
0.98214
0.97857
0.975
0.97143
0.96786
0.96429
0.96071
0.95714
0.95357
0.95
0.93667
0.92333
0.91
0.89667
0.88333
0.87

```

0.85667
0.84333
0.83
0.81667
0.80333
0.79
0.77667
0.76333
0.75
0.73667
0.72333
0.71
0.69667
0.68333
0.67
0.65667
0.64333
0.63
0.61667
0.60333
0.59
0.57667
0.56333
0.55
0.528
0.506
0.484
0.462
0.44
0.418
0.396
0.374
0.352
0.33
0.308
0.286
0.264
0.242
0.22
0.208
0.196
0.184
0.172
0.16
0.148
0.136
0.124

```

0.112
0.1
0.088
0.076
0.064
0.052
0.04
0.0384
0.0368
0.0352
0.0336
0.032
0.0304
0.0288
0.0272
0.0256
0.024
0.0224
0.0208
0.0192
0.0176
0.016]; % Concentration of V_O value for each slice of the
material derived by fitting (a.u.)

Con = 90*Con_initial; % Percentage of V_O concentration

% Dimensions of X:
sa = 70;
sb = 70;
sc = 10;

% Res = zeros(1000, 1);

% for c = 1:1:1000

X = zeros(sa, sb, sc); % % Pre-allocate space for the X matrix

for i = 1:1:sa
    Coni = Con(i)/100;
    X(i, :, :) = rand(1, sb, sc)<Coni; % Randomly fill less than
Con(i)% of the matrix with Oxygen Vacancies. "1" corresponds to
positively charged V_O.
end

[xc, yc, zc] = meshgrid(1:sa, 1:sb, 1:sc);
scatter3(xc(:), zc(:), yc(:), 5, X(:)) % Plot the results. The
yellow dots correspond to the V_O inside the CF.

```

% end

ΤΕΛΟΣ