



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών

Και Φυσικών Επιστημών

ΝΑΝΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΜΝΗΜΗΣ

Διδακτορική Διατριβή

Παναγιώτης Μπούσουλας

Διπλωματούχος Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών
και Φυσικών Επιστημών

Επιβλέπων

Δημήτρης Τσουκαλάς

Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2017



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών
Και Φυσικών Επιστημών

ΝΑΝΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΜΝΗΜΗΣ

Διδακτορική Διατριβή

Παναγιώτης Μπούσουλας

Διπλωματούχος Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών
και Φυσικών Επιστημών

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Τσουκαλάς Δημήτρης, Καθηγητής ΕΜΠ (επιβλέπων)

Ράπτης Ιωάννης, Καθηγητής ΕΜΠ

Normand Pascal, Ερευνητής Α, ΕΚΕΦΕ «Δ»

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Τσουκαλάς Δημήτρης, Καθηγητής ΕΜΠ (επιβλέπων)

Ράπτης Ιωάννης, Καθηγητής ΕΜΠ

Normand Pascal, Ερευνητής Α, ΕΚΕΦΕ «Δ»

Τσέτσερης Λεωνίδας, Αναπ. Καθηγητής ΕΜΠ

Ζεργιώτη Ιωάννα, Αναπ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Ξανθάκης Ιωάννης, Καθηγητής ΕΜΠ

Δημητράκης Παναγιώτης, Ερευνητής Β, ΕΚΕΦΕ «Δ»

ΑΘΗΝΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2017

Νανοηλεκτρονικές Διατάξεις Μνήμης

Διδακτορική Διατριβή

του

Παναγιώτη Μπούσουλα

Διπλωματούχου Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών

Copyright © Μπούσουλας Α. Παναγιώτης, 2017

Με επιφύλαξη παντός νόμιμου δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσεως, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό, πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα, που περιέχονται σ' αυτό το έγγραφο, εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ολοένα και αυξανόμενη αγορά διατάξεων μνήμης λόγω της ταχύτατης διάδοσης φορητών ηλεκτρονικών συσκευών (smartphones, tablets κ.α.), έχει οδηγήσει σε ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας των μη-πτητικών μνημών, δηλαδή των μνημών που διατηρούν την αποθηκευμένη πληροφορία ακόμα και με απώλεια τροφοδοσίας ισχύος. Οι μνήμες FLASH αποτελούν μέχρι σήμερα τον κυρίαρχο εκπρόσωπο των μη-πτητικών μνημών, και έχουν καταφέρει να επιβιώσουν μέχρι τον τεχνολογικό κόμβο των 16 nm. Ωστόσο οι μνήμες FLASH φτάνουν τα φυσικά όρια σμίκρυνσής τους, λόγω κυρίως των μεγάλων ρευμάτων διαρροής που παρουσιάζουν σε μικρά πάχη οξειδίων και τα οποία καθιστούν τις καταστάσεις εγγραφής/διαγραφής μη διακρισιμες. Επίσης, είναι επιβεβλημένο να εξερευνηθούν νέα σενάρια διατάξεων μνήμης ώστε να καλυφθεί το κενό που υπάρχει ανάμεσα στην υψηλής απόδοσης, χαμηλής πυκνότητας ολοκληρωσης και δαπανηρές SRAM και DRAM, και στις χαμηλού κόστους, υψηλής πυκνότητας και χαμηλής απόδοσης HDD.

Για αυτό το λόγο τα τελευταία χρόνια βρίσκεται σε εξέλιξη μια εντατική προσπάθεια, τόσο σε ακαδημαϊκό όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο, ούτω ώστε να ξεπεραστούν τα θέματα σμίκρυνσης των διατάξεων μνήμης, εξετάζοντας νέα υλικά και φυσικούς μηχανισμούς, με αυξημένη ικανότητα σμίκρυνσης. Ο κύριος σκοπός είναι η δημιουργία καινοτόμων διατάξεων, οι οποίες θα συνδυάζουν την υψηλή απόδοση και ηλεκτρική αντοχή των SRAM και DRAM, μαζί με την υψηλή πυκνότητα ολοκληρωσης και σταθερότητα των συμβατικών μνημών HDD. Αυτό το καινούργιο σενάριο μνήμης μπορεί να οριστεί ως Storage Class Memory. Εάν και φαίνεται δύσκολο ώστε να βρεθεί μια τεχνολογία που να μπορεί να ενσωματώσει όλα τα παραπάνω προαπαιτούμενα, ορισμένες καινοτόμες διατάξεις φαίνονται υποσχόμενες για μελλοντικές εφαρμογές μη-πτητικών μνημών.

Επιπροσθέτως, η ανάπτυξη νέων διατάξεων μη-πτητικών μνημών δε λαμβάνει χώρα μόνο για να ικανοποιηθούν οι ακόρεστες ανάγκες της τεχνολογίας για αυξημένη χωρητικότητα, αλλά αποτελούν αντικείμενο εντατικής έρευνας στο χώρο των λογικών κυκλωμάτων και των νευρομορφικών (neuromorphic) ιδιοτήτων. Ορισμένες διεργασίες, όπως η εκμάθηση πραγματικών εικόνων, η αναγνώριση προτύπων και η λήψη αποφάσεων είναι εξαιρετικά δαπανηρές για τους συμβατικούς επεξεργαστές που στηρίζονται στη Boolean λογική, εν αντίθεση με τον ανθρώπινο εγκέφαλο, όπου οι παραπάνω διεργασίες λαμβάνουν χώρα αρκετά εύκολα. Κάτω από αυτό το πλαίσιο, οι νέες διατάξεις μνήμης θα μπορούσαν να εκτελούν σύνθετες διεργασίες χαμηλής ισχύος, μιμούμενες τις αντίστοιχες διεργασίες του εγκεφάλου, με στόχο την τεχνητή εκμάθηση και την αναγνώριση προτύπων.

Μια από τις πιο υποσχόμενες τεχνολογίες για μη-πτητικές μνήμες και νευρομορφικές εφαρμογές, είναι οι μνήμες εναλλαγής αντίστασης βασισμένες σε οξείδια μετάλλων ή RRAM. Οι συγκεκριμένες διατάξεις αποτελούν ένα από τους πιο πιθανούς υποψήφιους για τις μελλοντικές διατάξεις μνήμης, λόγω κυρίως της απλής δομής τους και της εύκολης ενσωμάτωσής τους στις CMOS διεργασίες, της χαμηλής κατανάλωσης ισχύος, των γρήγορων ταχυτήτων λειτουργίας και της υψηλής ηλεκτρικής αντοχής σε διαδοχικούς κύκλους εγγραφής/διαγραφής. Όλες αυτές οι ιδιότητες καθιστούν τις μνήμες RRAM κατάλληλες για μελλοντικές Storage Class Memory εφαρμογές. Επίσης, η εγγενής ανομοιομορφία των ηλεκτρικών τους χαρακτηριστικών, οι οποίες φαίνεται να αποτελούν μέχρι στιγμής το σημαντικότερο εμπόδιο για ευρεία βιομηχανική

παραγωγή, μπορεί να αναδειχθεί ως ένας απρόσμενος σύμμαχος για τη μοντελοποίηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των δικτύων των συνάψεων (synapses networks).

Αυτή η διατριβή έχει ως στόχο τη μελέτη του φαινομένου εναλλαγής της αντίστασης, τόσο σε θεωρητικό όσο και σε πειραματικό επίπεδο. Για το λόγο χρησιμοποιήθηκαν μια σειρά από υλικά με σκοπό να εξερευνηθεί η επίδραση των πολυδιάστατων κατασκευαστικών παραμέτρων στην ηλεκτρική συμπεριφορά των κυττάρων μνήμης, με τη μεγαλύτερη έμφαση να δίνεται στο οξείδιο του τιτανίου (TiO_x), στο οξείδιο του χαφνίου (HfO_x) και στο οξείδιο του ταντάλου (TaO_x). Τα παραπάνω υλικά έχουν παρουσιάσει στη διεθνή βιβλιογραφία εντυπωσιακές ιδιότητες, ενώ τα δύο τελευταία έχουν επιτυχώς ενσωματωθεί στη CMOS γραμμή παραγωγής. Έτσι, θεωρήθηκε επιβεβλημένο να μελετηθεί η συμπεριφορά τους ως διατάξεις μη-πτητικών μνημών, δίνοντας έμφαση σε όλο το εύρος των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων. Παράλληλα, με τη βοήθεια θεωρητικών υπολογισμών βασισμένοι στη Density Functional Theory (DFT), διερευνήθηκαν οι αναγκαίες συνθήκες που πρέπει να επικρατούν σε ατομικό επίπεδο ώστε να πραγματοποιηθεί το φαινόμενο εναλλαγής της αντίστασης.

Με βάση τη θεωρία πεπερασμένων στοιχείων πραγματοποιήθηκε επίλυση τριών διαφορικών εξισώσεων σε 3D γεωμετρία, λαμβάνοντας σημαντικές πληροφορίες ως αναφορά την τοπική συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου, της θερμοκρασίας και του ηλεκτρικού δυναμικού. Μελετήθηκε επιπλέον η επίδραση του φράγματος διάχυσης καθώς και του μήκους άλματος ιόντων στις χαρακτηριστικές ρεύματος-τάσης, εξακριβώνοντας τη φύση της απότομης/βαθμιαίας αλλαγής της αντίστασης. Παράλληλα, για την κατανόηση της ανομοιομορφίας των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των διατάξεων RRAM, αναπτύχθηκε ένας αλγόριθμος με βάση τη προσέγγιση Monte-Carlo και πραγματοποιήθηκε συστηματική μελέτη της επίδρασης διαφόρων φυσικών παραμέτρων στις συναρτήσεις αθροιστικής κατανομής των μνημών RRAM.

Η εισαγωγή μεταλλικών νανοσωματιδίων εντός διηλεκτρικής μήτρας TiO_{2-x} αποδείχθηκε μια απλή και πολλά υποσχόμενη τεχνική, ως αναφορά τη βελτίωση της στατιστικής κατανομής των μνημών RRAM, του παράθυρου μνήμης και της εξωτερικής τάσης λειτουργίας. Η ύπαρξη ενός μεγάλου παράθυρου μνήμης είναι επίσης ιδιαίτερος σημαντική για multilevel εφαρμογές. Ο κύριος λόγος για τη βελτιωμένη ηλεκτρική συμπεριφορά, είναι η τοπική ενίσχυση του ηλεκτρικού πεδίου λόγω της παρουσίας των νανοσωματιδίων και ο περιορισμός των διαθέσιμων αγώγιμων μονοπατιών όπου το φαινόμενο εναλλαγής της αντίστασης θα λάβει χώρα.

Μελετήθηκε επίσης η ενσωμάτωση δύο, τριών και πολλαπλών στρωμάτων ως ενεργό υλικό στο κύτταρο μνήμης RRAM, με σκοπό τη μείωση του ρεύματος λειτουργίας. Το τελευταίο επιτυγχάνεται με εναπόθεση στρωμάτων διηλεκτρικού με χαμηλό ποσοστό οξυγόνου, ούτως ώστε να λειτουργούν στη πράξη ως σειριακές αντιστάσεις, με αποτέλεσμα η μεγαλύτερη πτώση τάσης να γίνεται στο αντίστοιχο στρώμα με υψηλό ποσοστό οξυγόνου. Το αποτέλεσμα είναι ο περιορισμός του φαινομένου εναλλαγής της αντίστασης σε ένα μικρό μέρος του ενεργού υλικού και ως συνέπεια η βελτίωση της στατιστικής ανομοιομορφίας. Πραγματοποιήθηκαν επίσης μετρήσεις για νευρομορφικές εφαρμογές με στόχο να εξερευνηθεί η χρήση των κυττάρων μνήμης για τεχνητή εκμάθηση και αναγνώριση προτύπων. Η απλή δομή των μνημών RRAM επιτρέπει επίσης την ολοκλήρωσή τους σε αλληλοδιασταυρούμενες δομές, με στόχο την αύξηση της πυκνότητας ολοκλήρωσης.

ABSTRACT

The ever-increasing market for memories due to the widespread of portable electronics, (smartphones, tablets, etc.), has led to an enormous expansion of non-volatile memories, namely memories which maintain the stored information even without voltage supply. The main leader is represented by Flash technology, which has dominated the market in the last decades and has now reached the 16 nm scaling node. However, Flash memory is reaching its scaling limits due to issues related with big leakage currents in thin film oxides, which render the write/erase states indistinguishable. In addition, there is a urgent need to explore new memory concepts capable of filling the gap which actually exists between the high-performance, low area density and expensive SRAM and DRAM, and the low cost, high density, but low-performance HDD.

For this reason, in the last years there has been a huge effort in both industrial and academic research groups to overcome this scaling issue by realizing new and revolutionary non-volatile memories with novel materials, new physical concepts and increased scaling capability. The main purpose is to obtain a novel device with the high-performance and endurance of SRAM and DRAM, combined with the high density integration and robustness of conventional HDD. This new concept has been defined as Storage Class Memory. Although it seems not easy to find a new technology able to fit all the proposed requirements, some novel devices are promising for future non-volatile applications.

In addition to the need of novel non-volatile memory concepts in order to satisfy the insatiable requirements of memory technology for enhanced capacity, new devices are also object of active research for novel logic and neuromorphic computation. Some operations like real-world image learning, pattern recognition and decision are extremely expensive for conventional Boolean CMOS processors, while for human brain, they represent quite easy processes. In this framework, the new devices could help in developing complex, high density and low power neuromorphic networks able to efficiently perform artificial learning and recognition tasks.

One of the most promising technologies for both non-volatile memory and neuromorphic computation is represented by metal-oxide resistive switching memory, or RRAM. These devices have become one of the top competitors for new generation memory due to its extreme ease of fabrication in the back-end of a CMOS process, fast switching, relatively high endurance and low power operation. All these properties make RRAM extremely interesting for future Storage Class Memory. In addition, its intrinsic variability of the switching characteristics, which represents the major concern for industrial memory production, could become the winning feature for neuromorphic network synapses.

This doctoral dissertation focuses on the study of resistive switching effect, on both theoretical and experimental level. For this reason, a variety of materials were used in order to investigate the influence of the complex fabrication parameters on the electrical performance of the memory cells, focusing mainly on titanium oxide (TiO_x), hafnium oxide (HfO_x) and tantalum oxide (TaO_x). In the literature, exceptional properties have been presented for the

above materials, whereas the last two have been successfully integrated in the CMOS process line. Thus, it was considered of outmost importance to study their response as non-volatile memories, focusing on the whole spectrum of their electrical characteristics. In addition, by employing theoretical calculations based on the Density Functional Theory (DFT), the basic conditions, which must apply on atomic scale in order for the resistive switching effect to take place, were examined.

According to the theory of finite elements, the solution of three partial differential equations was achieved in 3D geometry, gaining significant insights in terms of local density of oxygen vacancies, temperature and electric potential profiles. The influence of the diffusion barrier and ion hopping distance on the current-voltage characteristics was also studied, elucidating on the origins of the sharp/gradual resistance change. At the same time, in order to understand the variability of the electrical characteristics of RRAM devices, a Monte-Carlo based algorithm was developed and a systematic study on the influence of various physical parameters (such as recombination energy, generation energy, migration energy) on the cumulative distribution functions of RRAM cells was carried out.

The incorporation of metallic nanoparticles within TiO_x dielectric matrix was proved a simple and promising technique, towards the enhancement of the statistical dispersion of RRAM devices, memory window and external operating voltage. The existence of a large memory window is of great importance for multilevel applications, induced either with external pulses or with compliance current limit control. The main reason for the improved electrical performance is the local increase of the electric field due to the presence of nanoparticles and the confinement of the potential percolation paths where resistive switching effect will take place.

The integration of two, three or multiple layers as active material within the RRAM memory cell was also examined, in order to reduce the operating currents. The latter is achieved by depositing dielectric layers under low oxygen content conditions, acting thus as series resistances, resulting in bigger voltage drop in the layer with the biggest oxygen content. Consequently, the resistive switching effect is limited between a small region of the active layer, improving thus the statistical variability. Measurements towards neuromorphic applications were also carried out, in order to assess the potential applicability of the memory cells for artificial learning and pattern recognition. In addition, the simple structure of the RRAM cells, permits their integration into crossbar architectures, with aim to enhance the area density of the chip.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η διαδικασία εκπόνησης μιας διδακτορικής διατριβής θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως ένα ταξίδι χωρίς σίγουρο προορισμό. Η εναλλαγή των συναισθημάτων χαράς και λύπης, ανάλογα με την έκβαση των πειραμάτων καθώς και ο συνεχής σχεδιασμός των επόμενων βημάτων, ούτως ώστε να ανταπεξέλθουμε επιτυχώς στο ιδιαίτερα ανταγωνιστικό περιβάλλον των διατάξεων μνήμης, καθιστούν αυτό το ταξίδι ιδιαίτερα επίπονο. Η κατάσταση περιπλέκεται ακόμα περισσότερο εάν αναλογιστούμε τον τρόπο με τον οποίο οι εκάστοτε ιθύνοντες αντιμετωπίζουν τους νέους επιστήμονες, τόσο εντός όσο και εκτός των τειχών των ελληνικών πανεπιστημίων. Ωστόσο, όλες αυτές οι αντιξοότητες κάθε άλλο παρά μας πτοούν, αλλά χαλκεύουν το χαρακτήρα μας και μας πεισμώνουν ακόμα περισσότερο ούτως ώστε να ολοκληρώσουμε το έργο μας. Η γνωριμία με ανθρώπους αφιερωμένους στην έρευνα και η καθημερινή αλληλεπίδραση μαζί τους, αποτελεί ένα φάρο ελπίδας σε αυτή την πορεία. Αυτή η μικρή εισαγωγή αφιερώνεται, δίχως άλλη σκέψη, σε εκείνους.

Δε θα μπορούσα να μην ξεκινήσω από τον επιβλέποντά μου καθηγητή Δημήτρη Τσουκαλά, με τον οποίο η συνεργασία μου αρχίζει από την εποχή που ήμουν προπτυχιακός φοιτητής. Η βαθιά γνώση της φυσικής των ημιαγώγιμων διατάξεων σε συνδυασμό με την πλήρη εποπτεία των κατασκευαστικών διεργασιών της μικροηλεκτρονικής και νανοτεχνολογίας, χαρακτηριστικά τα οποία σπάνια απαντώνται σε ένα άτομο, καθώς και η εξασφάλιση ενός εύρυθμου ερευνητικού περιβάλλοντος σε συνδυασμό με την αδιάκοπη καθοδήγησή του, αποτέλεσαν τα σημεία κλειδιά για την επιτυχή ολοκλήρωση αυτής της διατριβής. Ευχαριστώ επίσης ιδιαίτερω τα υπόλοιπα δύο μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής και συγκεκριμένα τον ακούραστο καθηγητή ΕΜΠ Ιωάννη Ράπτη, για τη συνεργασία του σε διάφορα τεχνικά θέματα σχετικά με αυτή τη δουλειά, και τον ερευνητή Α του ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος” Δρ. Pascal Normand, για τις γόνιμες συζητήσεις στα θέματα των μη-πτητικών μνημών και τις συμβουλές του στη λιθογραφία με δέσμη ηλεκτρονίων. Επίσης, δεν μπορώ να μην αναφερθώ στη συμβολή του αναπληρωτή καθηγητή ΕΜΠ Λεωνίδα Τσέτσερη και του Δημήτρη Καλτσά, με τους οποίους οι θεωρητικές συζητήσεις στην ερμηνεία του φαινομένου εναλλαγής της αντίστασης αποδείχθηκαν ιδιαίτερης σημασίας. Η συνεισφορά και η εμπειρία τους με τους υπολογισμούς DFT που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη του παραπάνω φαινομένου στο οξείδιο του τιτανίου, ήταν εξαιρετικής σημασίας. Δε πρέπει επίσης να παραλείψω να αναγνωρίσω τη σημαντική βοήθεια που είχαμε από το Δρ. του ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος” Κώστα Γιαννακόπουλο για τις εικόνες TEM και τις μετρήσεις C-AFM, καθώς επίσης και το Δρ. Παναγιώτη Δημητράκη του ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος” για τις διαφωτιστικές κουβέντες που είχαμε κατά καιρούς σε διάφορα θέματα που άπτονται των μνημών RRAM. Επίσης, οφείλω να ευχαριστήσω θερμά τον Δρ. Γιώργο Κόκκορη και τον Δρ. Λευτέρη Καπετανάκη του ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος”, για τις σημαντικότερες συνεισφορές τους σε ζητήματα προσομοίωσης και μετρήσεων εμπέδησης, αντίστοιχα. Είναι προφανές ότι ένα σημαντικό κομμάτι της διατριβής διαδραματίστηκε στον καθαρό χώρο του Ινστιτούτου Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος”, του οποίου η συνεισφορά του τεχνικού προσωπικού αναγνωρίζεται ιδιαίτερω. Πρέπει επίσης να αναφερθώ στην εξαιρετική συνεργασία που είχα με τους δύο χειριστές του

συστήματος ηλεκτρονικής λιθογραφίας, Δρ. Αντώνης Olziersky και Δρ. Γιώργος Παπαγεωργίου, που οδήγησε στην κατασκευή των αλληλοδιασταυρωμένων δομών.

Φυσικά και δεν γίνεται να μην αναφερθώ στους συνεργάτες μου, τους παλιούς μου επιβλέποντες και τους φοιτητές που συνεργάστηκα σε αυτή την πορεία. Θα ξεκινήσω με τους Δρ. Tang Jun και Δρ. Emanuel Verrelli για την υπομονή που έδειξαν κατά τη διάρκεια της εξοικείωσης μου στο περιβάλλον του εργαστηρίου και τις πολύτιμες συμβουλές τους. Πρέπει να τονίσω τη συμβολή του Δρ. Verrelli, του οποίου αυτή η διατριβή αποτελεί κάπως συνέχεια της δουλειάς του. Η βοήθεια και οι υποδείξεις του στην αρχή αυτής της προσπάθειας αποτέλεσαν ένα ασφαλές σημείο εκκίνησης. Συνεχίζοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα μέλη της ερευνητικής ομάδας του εργαστηρίου με τα οποία είχα την τύχη να συνεργαστώ όλα αυτά τα χρόνια. Συγκεκριμένα (με τυχαία σειρά) τους Δρ. Σπύρο Σταθόπουλο, Δρ. Βαγγέλη Σιοτάδη, Δημήτρη Τσιαλούκη, Ειρήνη Μιχελακάκη, Λάμπρο Πατσιούρα, Δρ. Μαριάνθη Παναγοπούλου και Λεωνίδα Μαδιανό. Η διατήρηση ενός σχεδόν οικογενειακού περιβάλλοντος και η καθημερινή αλληλεπίδραση/αλληλουποστήριξη σε διάφορες ευχάριστες και δυσάρεστες στιγμές, είναι στοιχεία τα οποία σπάνια απαντώνται σε έναν εργασιακό χώρο. Θα ήθελα ιδιαίτερα να σταθώ στη συμβολή του Σπύρου και του Δημήτρη στην πορεία αυτής της διατριβής καθώς και τη γενικότερη επιβίωση του εργαστηρίου. Οι αστείρευτες γνώσεις, σπάνια εργαστηριακή και ερευνητική κατάρτιση του πρώτου σε συνδυασμό με τις διαχειριστικές ικανότητες και οργανωτική δεξιοτεχνία του δεύτερου, αποτέλεσαν πηγή έμπνευσης για μένα. Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω τα μέλη της ερευνητικής ομάδας της αναπληρώτριας καθηγήτριας ΕΜΠ Ιωάννα Ζεργιώτη για το ευχάριστο κλίμα και καθημερινή επικοινωνία που είχαμε, στα πλαίσια της κοινής μας συμβίωσης στον Τομέα Φυσικής του ΕΜΠ. Συγκεκριμένα τους Δρ. Μαριαννέζα Χατζηπέτρου, Δρ. Φιλήμονα Ζαχαράτο, Δρ. Μαρία Μασσαούτη, Ιωάννη Θεοδωράκο, Σίμο Παπάζογλου και Μαρίνα Μακρρύγιαννη.

Δε θα μπορούσα επίσης να μη σταθώ στην ιδιαίτερη τύχη που είχα να συνεργαστώ με αξιόλογους φοιτητές, στα πλαίσια της εκπόνησης των διπλωματικών τους εργασιών. Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά, με βάση τη χρονολογική σειρά ανάληψης της εργασίας, τους Ελένη Βάθη, Ιάσονα Γιαννόπουλο, Διονύση Σακελλαρόπουλο, Patrick Asenov, Ασημίνα Καραγεωργίου, Βαγγέλη Ασλανίδη, Αντρέα Pazyuk, Στέφανο Μάζαρη, Θανάση Χουσιάδα, Μαρίνα Φαραζή, Λεονάρντο ΝτελαΚρουζ και Κρεβετζάκη Λένα. Ιδιαίτερη μνεία αξίζει στους Ιάσονα και Patrick για τον υπερβάλλον ζήλο, πολύωρη καθημερινή εργασία και συστηματικό τρόπο μελέτης που επέδειξαν κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας, γεγονός κάπως ασυνήθιστο για προπτυχιακούς φοιτητές.

Κλείνοντας, νομίζω ότι είναι αυτονόητο ότι οφείλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου Αναστάσιο και Γεωργία, καθώς και τα αδέρφια μου Άγγελο, Χρήστο και Σωτηρία για την αδιάκοπη υποστήριξη τους και κατανόηση τους όλα αυτά τα χρόνια του ακαδημαϊκού στίβου. Ένα μεγάλο ευχαριστώ επίσης στους πολύ καλούς μου φίλους Ανδρέα Πλοκαμάκη και Νίκο Βαρβάρογλου για την υπομονή και στήριξή τους.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	xiii
------------------	------

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
----------------	---

1 Τεχνολογία Μνημών Εναλλαγής Αντίστασης	5
---	----------

1.1 Τεχνολογία Μη-Πτητικών Μνημών	5
---	---

1.2 Ιεραρχία Διατάξεων Μνήμης.....	6
------------------------------------	---

1.3 Κατηγορίες Μνημών Εναλλαγής Αντίστασης.....	8
---	---

1.3.1 Μνήμες Αλλαγής Φάσης (PCM)	9
--	---

1.3.2 Μνήμες Μεταφοράς Ροπής Spin (STT-MRAM)	11
--	----

1.3.3 Σιδηροηλεκτρικές Μνήμες (FRAM)	12
--	----

1.3.4 Μνήμες Εναλλαγής Αντίστασης (RRAM).....	13
---	----

1.4 Ιστορική Αναδρομή του Φαινομένου Εναλλαγής της Αντίστασης.....	15
--	----

1.5 Βασικές Αρχές και Ταξινόμηση των Μνημών RRAM	16
--	----

1.5.1 Μικροσκοπικοί Μηχανισμοί Μετακίνησης Οπών Οξυγόνου.....	16
---	----

1.5.2 Κατηγοριοποίηση των Μνημών RRAM	20
---	----

1.6 Ανασκόπηση των Βασικών RRAM Μοντέλων.....	23
---	----

1.7 Αναφορές.....	27
-------------------	----

2 Κατασκευή Μνημών RRAM από ένα Στρώμα Οξειδίου Μετάλλου	35
---	-----------

2.1 Εισαγωγή.....	35
-------------------	----

2.2 Πειραματικές Μέθοδοι Εναπόθεσης Οξειδίων.....	35
---	----

2.3 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών TiO_x	37
---	----

2.3.1 Επίδραση της Ροής Μοριακού Οξυγόνου	37
---	----

2.3.2 Επίδραση του Πάχους του Επάνω Ηλεκτροδίου.....	41
--	----

2.4 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών HfO_x	46
---	----

2.5 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών TaO_x	49
---	----

2.6 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών με Νανοσωματίδια TiO_x και HfO_x	50
--	----

2.7 Προσομοιώσεις εκ πρώτων αρχών (DFT) του Φαινομένου RS	51
2.8 Αναφορές.....	59
3 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός μέσω Μικροσκοπίας C-AFM.....	65
3.1 Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (AFM).....	65
3.2 Μετρήσεις αγωγίμου AFM (C-AFM).....	68
3.2.1 Χαρακτηριστικές Καμπύλες Ρεύματος-Τάσης	69
3.2.2 Ενδείξεις Αγωγίμων Μονοπατιών σε Φάσματα C-AFM	72
3.2.3 Επίδειξη Φαινομένου RRAM σε μικρές διαστάσεις	75
3.3 Αναφορές.....	77
4 Προσομοίωση του Φαινομένου RS.....	79
4.1 Εισαγωγή.....	79
4.2 Το Αναλυτικό Μοντέλο.....	79
4.2.1 Επίδραση του Όρου Διάχυσης Soret	84
4.2.2 Επίδραση του Φράγματος Διάχυσης	85
4.2.3 Επίδραση του Μήκους Άλματος των Ιόντων.....	87
4.3 Προσομοίωση της Μετάβασης RESET	88
4.4 Προσομοίωση της Μετάβασης SET	90
4.5 Προσομοίωση Πολλαπλής Ικανότητας SET (Multilevel Capability).....	92
4.6 Αναφορές.....	97
5 Εισαγωγή Νανοδομημάτων εντός Διηλεκτρικής Μήτρας (TiO_x).....	103
5.1 Εισαγωγή.....	103
5.2 Μικροσκοπία TEM Νανοδομημάτων Pt και Ta.....	103
5.3 Επίδραση του μεγέθους και της πυκνότητας Νανοδομημάτων Pt στο φαινόμενο RS.....	105
5.4 Επίδραση του μεγέθους και της πυκνότητας Νανοδομημάτων Ta στο φαινόμενο RS.....	115
5.5 Δίλημμα Τάσης-Χρόνου (Voltage-Time Dilemma)	117
5.6 Φαινόμενο Εναλλαγής Χωρητικότητας (CS) και Φάσματα Εμπέδησης.....	118
5.7 Επίδειξη Πολλαπλής Ικανότητας SET Χαμηλής Ισχύος	119
5.8 Αναφορές.....	122

6 Στατιστική Ερμηνεία του Φαινομένου RS	129
6.1 Φαινόμενο RS με Διαφορετική Πολικότητα (<i>Bipolar Switching</i>)	129
6.2 Βασικά Μοντέλα για τις SET/RESET Μεταβάσεις.....	130
6.3 Ανασκόπηση της Εφαρμογής της Θεωρίας Διαφυγής (<i>Percolation Theory</i>) στο Φαινόμενο RS	132
6.4 Προσέγγιση Monte-Carlo.....	135
6.4.1 Επίδραση της Ενέργειας Ενεργοποίησης στην Κατανομή CDF	140
6.4.2 Επίδραση του I_{α} στην Κατανομή CDF	144
6.5 Τυχαίος Θόρυβος (RTN) σε Διατάξεις Μνήμης.....	146
6.6 Αναφορές.....	147
7 Κατασκευή Μνημών RRAM από δύο Στρώματα Οξειδίων Μετάλλων..	151
7.1 Εισαγωγή και Δομικός Χαρακτηρισμός	151
7.2 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών TiO_x/TiO_{2-y}	154
7.3 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών TiO_x/HfO_{2-y}	156
7.4 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών TiO_x/Ta_2O_{5-y}	157
7.5 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών TiO_x/V_2O_{5-y}	158
7.6 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών TiO_x/SiO_{2-y}	159
7.7 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών TiO_x/WO_{3-y}	160
7.8 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών TiO_x/MgO_{2-y}	161
7.9 Προσομοίωση των SET/RESET Μεταβάσεων.....	162
7.10 Αναφορές.....	171
8 Κατασκευή Μνημών RRAM από τρία Στρώματα Οξειδίων Μετάλλων	177
8.1 Εισαγωγή.....	177
8.2 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών $TiO_x/HfO_{2-y}/TiO_x$	178
8.3 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών $TiO_x/Ta_2O_{5-y}/TiO_x$	181
8.4 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών $TiO_x/V_2O_{5-y}/TiO_x$	182
8.5 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών $TiO_x/SiO_{2-y}/TiO_x$	183
8.6 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών $TiO_x/WO_{3-y}/TiO_x$	184
8.7 Προσομοίωση των SET/RESET Μεταβάσεων.....	185

8.8 Κατασκευή και Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών Πολλαπλών Στρωμάτων Οξειδίων Μετάλλων	187
8.9 Αναφορές.....	191
9 Κατασκευή Μνημών RRAM σε Αρχιτεκτονική Αλληλοδιασταυρωμένων Δομών (Crossbar Structures)	197
9.1 Ανασκόπηση της Λιθογραφίας Ηλεκτρονικής Δέσμης	197
9.2 Παρασιτικό Ρεύμα και Διατάξεις Επιλογής (Selection Devices)	201
9.3 Κατασκευή Μεταλλικών Νανοκαλωδίων Πλάτους 100, 50 και 30 nm	206
9.4 Κατασκευή και Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Δομών Πλάτους 100 nm.....	212
9.5 Κατασκευή και Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Δομών Πλάτους 50 nm.....	215
9.6 Αναφορές.....	218
10 Νευρομορφικές Ιδιότητες (Neuromorphic Properties) σε Μνήμες RRAM.....	223
10.1 Εισαγωγή.....	223
10.2 Ιδιότητες Νευρώνων (STP, LTP) και Εκμάθηση (Learning)	224
10.3 Neuromorphic Properties και Προσομοίωση σε Μνήμες RRAM με δύο Στρώματα Οξειδίων των Μετάλλων	227
10.4 Neuromorphic Properties και Προσομοίωση σε Μνήμες RRAM με τρία Στρώματα Οξειδίων των Μετάλλων	228
10.5 Αναφορές	231
Ανακεφαλαίωση και Προοπτικές.....	235

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Αντικείμενο της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη του φαινομένου εναλλαγής της αντίστασης και η εφαρμογή του σε μη-πτητικές διατάξεις μνήμης. Για το σκοπό αυτό εναποτέθηκαν μια σειρά από διηλεκτρικά υλικά, με βάση την τεχνική RF magnetron sputtering, και ενσωματώθηκαν σε ηλεκτρικές διατάξεις με στόχο τη μελέτη διαφόρων τεχνικών χαρακτηριστικών των κυττάρων μνήμης, όπως το εύρος του παράθυρου μνήμης, η αντοχή σε διαδοχικούς κύκλους προγραμματισμού (endurance), η ταχύτητα λειτουργίας (switching speed) και η διατήρηση της κατάστασης εγγραφής/διαγραφής χωρίς επιπρόσθετο προγραμματισμό (retention). Παράλληλα πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις με βάση τις τεχνικές πεπερασμένων στοιχείων και Monte-Carlo, για να κατανοηθεί εις βάθος ο τρόπος δημιουργίας/καταστροφής αγώγιμων μονοπατιών, που θεωρείται ως ο κυρίαρχος μηχανισμός στις μνήμες RRAM, όπως επίσης και η εγγενής στατιστική ανομοιομορφία των αντίστοιχων ηλεκτρικών τους χαρακτηριστικών. Η επίδειξη του φαινομένου εναλλαγής της αντίστασης σε δομές $50 \times 50 \text{ nm}^2$ σε συνδυασμό με την καταγραφή νευρομορφικών ιδιοτήτων, μπορούν να χαρακτηριστούν ως συγκριτικά πλεονεκτήματα των μνημών RRAM. Η δομή της διδακτορικής διατριβής είναι η ακόλουθη:

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια σύντομη ανασκόπηση της υπάρχουσας τεχνολογίας των μη-πτητικών μνημών, αρχίζοντας από τις μνήμες FLASH και την ιεραρχία μνημών σε επίπεδο υπολογιστή. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι μνήμες αλλαγής φάσης, οι μνήμες μεταφοράς ροπής spin, οι σιδηροηλεκτρικές μνήμες και οι μνήμες εναλλαγής αντίστασης. Στις τελευταίες γίνεται μια σύντομη ιστορική αναδρομή του φαινομένου εναλλαγής της αντίστασης και παρουσιάζονται οι βασικές αρχές και τα μοντέλα ερμηνείας, σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία.

Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζεται η κατασκευή και ο πλήρης ηλεκτρικός χαρακτηρισμός διατάξεων RRAM, με ενεργό υλικό TiO_x , HfO_x και TaO_x . Το πάχος του ενεργού υλικού, η επίδραση της ροής του μοριακού οξυγόνου κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης όπως επίσης και η επιρροή του πάχους του επάνω ηλεκτροδίου, είναι οι παράμετροι που μελετήθηκαν ενδελεχώς πειραματικά. Πραγματοποιήθηκε επίσης ενσωμάτωση νανοσωματιδίων με μεταλλικό πυρήνα και οξειδωμένο κέλυφος σε κύτταρα RRAM και λήψη φασμάτων εναλλαγής αντίστασης. Τα αποτελέσματα καταδεικνύουν τη σημαντική επίδραση των grain boundaries στο φαινόμενο εναλλαγής της αντίστασης. Πιο συγκεκριμένα, η αιτία για το απότομο/βαθμιαίο switching που εμφανίζεται στα δείγματα με νανοσωματίδια/λεπτά υμένα αντιστοιχώς, φαίνεται να εντοπίζεται στη διαθεσιμότητα των πιθανών αγώγιμων μονοπατιών. Επίσης, θεωρητικές μελέτες μέσω υπολογισμών DFT ανέδειξαν τον ρόλο των oxygen vacancies/titanium interstitials στο σχηματισμό των αγώγιμων διαύλων, όπως επίσης και την επιρροή των διεπαφών ηλεκτροδίου/οξειδίου μετάλλου.

Αντικείμενο του τρίτου κεφαλαίου είναι η μελέτη του φαινομένου εναλλαγής της αντίστασης μέσω μικροσκοπίας C-AFM. Αρχικά διαπιστώσαμε πως τα υμένα μας είναι ποιοτικά, ομοιόμορφα και έχουν χαμηλή τραχύτητα. Η καταγραφή χαρακτηριστικών καμπύλων ρεύματος-τάσης και η εμφάνιση φαινομένου υστέρησης σε μικρά ρεύματα, ανέδειξαν τις δυνατότητες που υπάρχουν για μείωση των διαστάσεων. Η ανάλυση των εικόνων τοπογραφίας ρεύματος έδειξε την πιθανή

εμφάνιση αγώγιμων μονοπατιών κατά τη διάρκεια της διαδικασίας SET, όπως επίσης και εμφανείς διαφορές στην αγωγιμότητα του οξειδίου κατά τις SET/RESET μεταβάσεις.

Το τέταρτο κεφάλαιο αναφέρεται στη δημιουργία ενός αναλυτικού μοντέλου, βασισμένου στη θεωρία των αγώγιμων μονοπατιών, με στόχο την ερμηνεία του φαινομένου εναλλαγής της αντίστασης. Η επίλυση συστήματος τριών μερικών διαφορικών εξισώσεων (εξίσωση διάχυσης-ολίσθησης, εξίσωση συνέχειας ηλεκτρικού ρεύματος και εξίσωση διάδοσης θερμοκρασίας) έδωσε σημαντικές πληροφορίες όσον αφορά την τοπική συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου, της θερμοκρασίας και του ηλεκτρικού δυναμικού. Η διερεύνηση των αιτιών της απότομης/βαθμιαίας αλλαγής της αντίστασης ανέδειξε το σημαντικό ρόλο και την αλληλεπίδραση της ταχύτητας ολίσθησης και διαχυτότητας των ιόντων κατά τη διάρκεια των SET/RESET μεταβάσεων, ενώ πραγματοποιήθηκε μελέτη της επίδρασης της ενέργειας ενεργοποίησης για διάχυση (diffusivity barrier), του μήκους άλματος ιόντων και του όρου διάχυσης Soret στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των διατάξεων μνήμης. Επίσης το μοντέλο μπορεί να αναπαράγει την ικανότητα εναλλαγής ανάμεσα σε πολλαπλά επίπεδα αντίστασης, που είναι εξαιρετικής σημασίας για multilevel switching εφαρμογές.

Στο πέμπτο κεφάλαιο εστιάζουμε στην εισαγωγή μεταλλικών νανοσωματιδίων (Pt και Ta) εντός διηλεκτρικής μήτρας TiO_{2-x} με στόχο τη βελτίωση της στατιστικής διασποράς των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των διατάξεων μνήμης. Η τοπική ενίσχυση του ηλεκτρικού πεδίου φαίνεται να συμβάλλει σε αυτό το σκοπό, καθώς η έντονη εξάρτηση της πιθανότητας δημιουργίας κενών θέσεων οξυγόνου από την κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου, δείχνει ότι η δημιουργία των αγώγιμων νημάτων θα αρχίσει στις περιοχές γύρω από τα νανοσωματίδια. Ενώ και με τους δύο τύπους νανοσωματιδίων παρατηρήθηκε βελτίωση της συνάρτησης αθροιστικής κατανομής, στα δείγματα με σχετικά μεγάλα νανοσωματίδια Pt (διαμέτρου 3-5 nm), καταγράφηκαν επίσης μεγάλα παράθυρα μνήμης, τα οποία μας έδωσαν τη δυνατότητα να πραγματοποιήσουμε multilevel εφαρμογές χαμηλής ισχύος. Το δίλημμα τάσης-χρόνου εξετάστηκε επίσης, αναδεικνύοντας τους περιορισμούς που υπάρχουν στην ταχύτητα λειτουργίας και του χρόνου διατήρησης της κατάστασης προγραμματισμού σε συνδυασμό με τις τιμές της τάσης προγραμματισμού. Η λήψη φασμάτων εμπέδησης και χαρακτηριστικών χωρητικότητας-τάσης με φαινόμενο υστέρησης, μας βοήθησαν στο να κατανοήσουμε περαιτέρω τους μηχανισμούς εναλλαγής της αντίστασης των μνημών RRAM.

Στο έκτο κεφάλαιο προσανατολιζόμαστε στη στατιστική ερμηνεία του φαινομένου εναλλαγής της αντίστασης. Ο τυχαίος τρόπος με τον οποίον λαμβάνει χώρα η δημιουργία κενών θέσεων οξυγόνου έχει άμεσο αντίκτυπο στον τρόπο σχηματισμού των αγώγιμων νημάτων. Η στοχαστικότητα του φαινομένου γίνεται περισσότερο πολύπλοκη εάν αναλογιστούμε ότι η θέση των κενών θέσεων οξυγόνου μπορεί να μεταβάλλεται από διάταξη σε διάταξη πάνω στο ίδιο δείγμα, αλλά ακόμα και στην ίδια διάταξη κάτω από διαδοχικούς κύκλους λειτουργίας. Έτσι αναπτύχθηκε ένας αλγόριθμος βασισμένος στη θεωρία Monte-Carlo, ούτως ώστε να κατανοηθεί η φύση της στατιστικής διασποράς των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών και να αναπαραχθούν οι πειραματικές συναρτήσεις αθροιστικής κατανομής, τόσο σε δείγματα με νανοσωματίδια όσο και σε δείγματα χωρίς. Η επίδραση της ενέργειας ενεργοποίησης των φαινομένων γέννησης, επανασύνδεσης και μετακίνησης οπών οξυγόνου καθώς και του compliance current (I_{cc})

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

εξετάστηκαν λεπτομερώς, στην προσπάθεια να κατανοηθούν τα εγγενή αίτια αυτής της στατιστικής ανομοιομορφίας. Επιπροσθέτως, παρουσιάζεται μια σύντομη ερμηνεία του τυχαίου θορύβου στις μνήμες RRAM, που επίσης αλλοιώνει τα ηλεκτρικά τους χαρακτηριστικά.

Στο έβδομο κεφάλαιο γίνεται επίδειξη του φαινομένου εναλλαγής της αντίστασης σε διατάξεις μνήμης με δύο στρώματα οξειδίων των μετάλλων ως ενεργό υλικό. Το κίνητρο για την κατασκευή αυτού του τύπου των διατάξεων είναι αφενός η μείωση των ρευμάτων λειτουργίας και αφετέρου ο περιορισμός του διαθέσιμου χώρου για την εμφάνιση των αγώγιμων νημάτων. Τα δύο στρώματα επιτυγχάνονται αλλάζοντας κατασκευαστικά το ποσοστό του οξυγόνου σε κάθε στρώμα, σε διατάξεις με στρώματα από το ίδιο υλικό είτε από διαφορετικά υλικά. Επίσης πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις των αντίστοιχων ηλεκτρικών χαρακτηριστικών με βάση το αναλυτικό μοντέλο που αναπτύχθηκε στο τέταρτο κεφάλαιο.

Στο επόμενο κεφάλαιο εξετάζουμε τη δυνατότητα περαιτέρω μείωσης των ρευμάτων λειτουργίας των διατάξεων RRAM, ολοκληρώνοντας τρία ή περισσότερα στρώματα οξειδίων των μετάλλων ως ενεργό υλικό. Η λογική παραμένει η ίδια σε σχέση με το προηγούμενο κεφάλαιο, δηλαδή ο ρόλος αυτών των στρωμάτων είναι να λειτουργούν ως σειριακές αντιστάσεις, με αποτέλεσμα το μεγαλύτερο μέρος της πτώσης τάσης να λαμβάνει χώρα στο στρώμα με το μεγαλύτερο βαθμό στοιχειομετρίας οξυγόνου. Χρησιμοποιώντας αγώγιμα νήματα μικρής διαμέτρου, κατέστη δυνατή η αναπαραγωγή των αντίστοιχων ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των διατάξεων μνήμης.

Το ένατο κεφάλαιο διαπραγματεύεται την κατασκευή μεταλλικών νανοκαλωδίων πλάτους 100, 50 και 30 nm, με τελικό στόχο την ενσωμάτωση τους ως ηλεκτροδία σε αρχιτεκτονική αλληλοδιασταυρωμένων δομών (crossbar structures). Χρησιμοποιήθηκε ρητίνη δύο στρωμάτων και έγιναν αρκετά πειράματα για την δόση που απαιτείται, ώστε να σχηματιστούν οι επιθυμητές δομές. Η κατασκευή μιας ολοκληρωμένης διάταξης RRAM, απαιτεί ωστόσο τρία επίπεδα λιθογραφίας και προσεκτική επεξεργασία των δειγμάτων ύστερα από κάθε βήμα, γεγονός που περιορίζει τις επιλογές για ενσωμάτωση διαφορετικών υλικών με ξεχωριστά πάχη. Παρόλα αυτά, κατασκευάστηκαν δομές RRAM με ενεργό υλικό είτε νανοσωματίδια οξειδίου του μετάλλου είτε λεπτό υμένιο, που εμφανίζουν φαινόμενα υστέρησης. Γίνεται αναφορά επίσης στο πρόβλημα του παρασιτικού ρεύματος.

Στο δέκατο και τελευταίο κεφάλαιο, γίνεται μια πρώτη προσπάθεια εκμετάλλευσης της στατιστικής ανομοιομορφίας των διατάξεων RRAM, με σκοπό την επίδειξη νευρομορφικών ιδιοτήτων. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων STP και LTP σε διατάξεις με δύο και τρία στρώματα οξειδίου του μετάλλου ως ενεργό υλικό, ενώ οι εικόνες προσομοίωσης υποδηλώνουν ότι αυτή η αναλογική συμπεριφορά οφείλεται κυρίως στη συνεργατική σχέση μεταξύ ταχύτητας ολίσθησης και διαχυτότητας κατά τη διάρκεια της SET μετάβασης, και της ακυρωτικής σχέσης κατά τη RESET μετάβαση.

Τέλος, η διατριβή ολοκληρώνεται με μια ανασκόπηση των ερευνητικών θεμάτων που επιλύθηκαν καθώς επίσης αποτιμάται η επιστημονική συμβολή της παρούσας εργασίας. Η μελέτη πληθώρας υλικών, μέσω τεχνικών δομικού και ηλεκτρικού χαρακτηρισμού, καθώς και η ανάπτυξη αναλυτικών μοντέλων που αναπαράγουν τα πειραματικά αποτελέσματα, αποτελούν σημαντικά βήματα για την κατανόηση του φαινομένου εναλλαγής της αντίστασης. Μελλοντικές έρευνες στην

ίδια κατεύθυνση θα πρέπει να περιλαμβάνουν μελέτες C-AFM, σε υπέρλεπτα υμένια (<5 nm) εναποθεθειμένα με την τεχνική ALD, όπως επίσης και συνδυασμός στρωμάτων με βάση τη μέθοδο RF Sputtering και ALD. Η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων (Pt, Au) εντός των παραπάνω υμενίων αναμένεται να ελαττώσει και άλλο τις εξωτερικές τάσεις λειτουργίας και να βελτιώσει τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά. Επιπροσθέτως, η κατασκευή δομών πλάτους 30 nm αποτελεί τεχνολογική πρόκληση, ειδικά εάν συνδυαστεί με την ενσωμάτωση τρίτου ηλεκτροδίου πύλης για επίδειξη λειτουργίας transistor και memristor στο ίδιο array. Επίσης, η δυνατότητα για neuromorphic εφαρμογές ανοίγει ένα τεράστιο πεδίο εκμετάλλευσης των μνημών RRAM, με σπουδαίο ερευνητικό ενδιαφέρον και ισχυρό αντίκτυπο στα βιολογικά συστήματα.

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΜΝΗΜΩΝ ΕΝΑΛΛΑΓΗΣ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗΣ

1.1 Τεχνολογία Μη-Πτητικών Μνημών

Τις τελευταίες δεκαετίες η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση για φορητές κυρίως ηλεκτρονικές συσκευές, έχει οδηγήσει τη βιομηχανία των διατάξεων μνήμης σε ραγδαία εξέλιξη και συνεχείς βελτιώσεις. Η ανάγκη για υψηλής απόδοσης υπολογιστές με embedded εφαρμογές έχει επιφέρει την ανάγκη για ανάπτυξη μη-πτητικών μνημών (non-volatile memories) με υψηλή πυκνότητα ολοκλήρωσης και γρήγορη ταχύτητα λειτουργίας. Η υπάρχουσα κυρίαρχη τεχνολογία ενσωματώνεται από τις μνήμες Flash, οι οποίες έχουν επικρατήσει στην αγορά των ηλεκτρονικών διατάξεων και μπορούν να βρεθούν σε κινητά τηλέφωνα, tablets, laptops, GPS και σε παρόμοιες συσκευές προσωπικής χρήσης. Η αλματώδης αύξηση της τεχνολογίας των μη-πτητικών μνημών προήλθε ως συνέπεια του νόμου του Moore, ο οποίος προέβλεπε την εκθετική αύξηση του αριθμού των διατάξεων που ολοκληρώνονται σε ένα ολοκληρωμένο κύκλωμα, επιτρέποντας έτσι την παραγωγή φθηνότερων διατάξεων μνήμης με μεγάλη χωρητικότητα. Για αυτό το λόγο, το κόστος ενός Megabyte τόσο για σκληρούς δίσκους (hard disk drives) όσο και για μνήμες NAND Flash, έχει δραματικά μειωθεί τις τελευταίες τρεις δεκαετίες. Αρχίζοντας από 100.000 \$ ανά GB για τις μνήμες NAND Flash το 1990 [1], η ίδια μνήμη κοστίζει σήμερα περίπου 0.3 \$ (πηγή Amazon Italy). Αυτή η μείωση αντιστοιχεί σε διπλασιασμό της πυκνότητας ολοκλήρωσης κάθε περίπου 15 μήνες [1].

Η επίτευξη μεγαλύτερης πυκνότητας κάλυψης της επιφάνειας κατέστη δυνατή χάρις τις τεράστιες προσπάθειες που έλαβαν χώρα σε επίπεδο βιομηχανίας και ακαδημαϊκής έρευνας και οι οποίες οδήγησαν σε σημαντική πρόοδο στον τομέα της λιθογραφίας, ο οποίος είναι ιδιαίτερα κρίσιμος για τη σμίκρυνση των διαστάσεων, στην τεχνολογία των διεργασιών της μικροηλεκτρονικής και στην αύξηση των διαστάσεων των δισκιδίων (wafers), από τα 150 mm το 1987 στα 300 mm σήμερα, ενώ βρίσκεται κάτω από εντατική μελέτη η χρήση δισκιδίων 450 mm από την Intel, Samsung και TSMC. Επιπροσθέτως, αυξημένη χωρητικότητα μνήμης έχει επιτευχθεί και χάρη στην ικανότητα αποθήκευσης πολλαπλών bit σε μεμονωμένα κύτταρα μνήμης (multilevel cell), ενώ υπάρχει και η δυνατότητα δημιουργίας 3D αρχιτεκτονικών, η οποία αναμένεται να οδηγήσει στο εγγύς μέλλον σε δραματική αύξηση της πυκνότητας ολοκλήρωσης. Η ανάπτυξη 3D δομών αποτελεί αντικείμενο εντατικής μελέτης από τεράστιες εταιρείες στο χώρο της μικροηλεκτρονικής (Samsung, Micron), και παρά τις σημαντικές τεχνολογικές, και όχι μόνο, δυσκολίες που ανακύπτουν, μπορούν να αλλάξουν εντελώς το χάρτη της ενεργής χωρητικότητας των διατάξεων μνήμης.

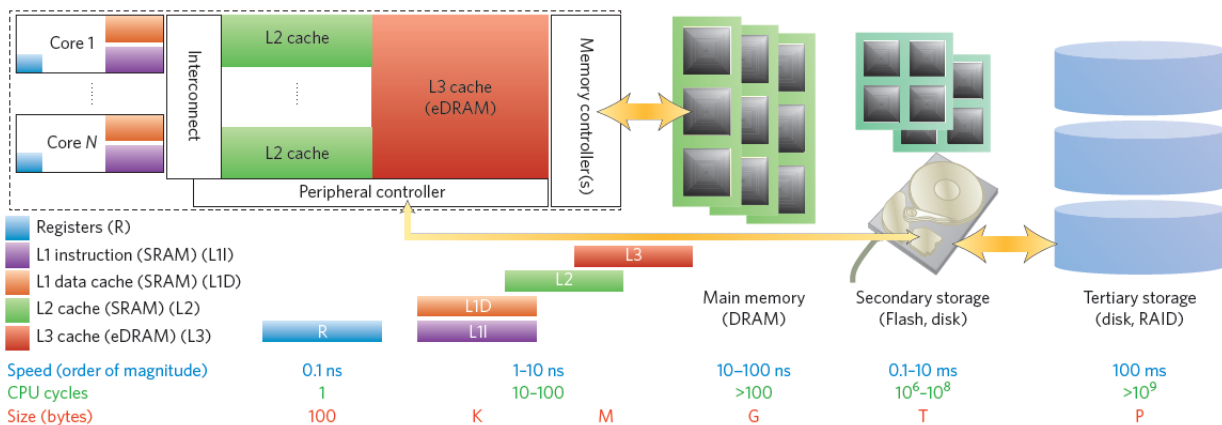
Ο κυρίαρχος εκπρόσωπος των μη-πτητικών μνημών αντιπροσωπεύεται από τις μνήμες Flash. Στα πλαίσια αυτής της τεχνολογίας, κάθε bit πληροφορίας αποθηκεύεται σε ένα τρανζίστορ με δύο πύλες, δηλαδή σε ένα transistor που διαθέτει μια εξωτερική πύλη ελέγχου (top control gate) και μία ενσωματωμένη πύλη (floating gate) ανάμεσα σε δύο στρώματα οξειδίου. Η αρχή λειτουργίας έχει ως εξής: η παρουσία/απουσία ηλεκτρονίων, και ως εκ τούτου φορτίου στην ενσωματωμένη

πύλη οδηγεί σε μεταβολή της τάσης κατωφλίου V_T του τρανζίστορ. Όταν αποθηκεύονται ηλεκτρόνια, η V_T αυξάνει, δυσκολεύοντας έτσι την εναλλαγή της αγωγιμότητας του MOSFET. Η διαδικασία ανάγνωσης πραγματοποιείται καταγράφοντας το ρεύμα στον απαγωγό. Στην περίπτωση που η V_T είναι πολύ υψηλή, δε διαρρέει ρεύμα το τρανζίστορ και ως συνέπεια επιτυγχάνεται μια λογική κατάσταση OFF, ενώ όταν η V_T είναι χαμηλή, σχηματίζεται ο αγωγίμος διαυλος και επιτυγχάνεται μια λογική κατάσταση ON.

Δύο διαφορετικές αρχιτεκτονικές έχουν ευρέως χρησιμοποιηθεί στις μνήμες Flash: NOR και NAND [1,2]. Στις μέρες μας, η αρχιτεκτονική NAND η οποία υλοποιείται στην πράξη από τρανζίστορ συνδεδεμένα στη σειρά, έχει επικρατήσει στην αγορά των μη-πτητικών μνημών σε βάρος της αρχιτεκτονικής NOR, στην οποία χρησιμοποιούνται τρανζίστορ σε παράλληλη σύνδεση. Κατά τη διάρκεια των διαδικασιών εγγραφής/διαγραφής σε μία μνήμη τύπου NAND, τα ηλεκτρόνια από το κανάλι του MOSFET πρέπει να βρεθούν στην ενσωματωμένη πύλη μέσω φαινομένου σήραγγας, με βάση το μηχανισμό Fowler-Nordheim [1]. Αυτή η διαδικασία είναι σχετικά αργή, καθώς απαιτούνται περίπου 0.1 ms για να λάβει χώρα, τα οποία σε συνδυασμό με την υψηλή τάση που εφαρμόζεται (~20 V) δεν επιτρέπουν αντοχή σε διαδοχικούς κύκλους προγραμματισμού (cyclining endurance) μεγαλύτερη από 10^5 [3]. Ωστόσο, η εύκολη ενσωμάτωση της τεχνολογίας Flash στη C-MOS γραμμή παραγωγής εδώ και περίπου 20 χρόνια, την καθιστά αρκετά ώριμη και κυρίαρχη στην αγορά των μη-πτητικών μνημών.

1.2 Ιεραρχία Διατάξεων Μνήμης

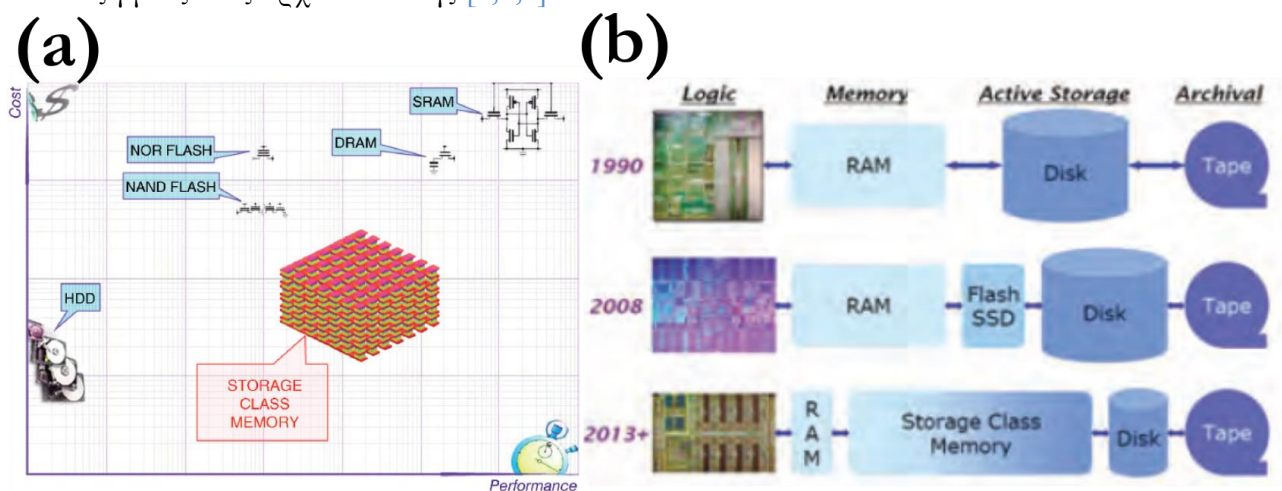
Ένας υπολογιστής αποτελείται από μνήμες διαφορετικού τύπου, ανάλογα με το σκοπό χρήσης και την εκτελεστική ικανότητα της CPU [4]. Στο Σχήμα 1.1 απεικονίζονται οι βασικές δομές μνήμης στο εσωτερικό ενός υπολογιστή. Η CPU διαβάζει δεδομένα και αποθηκεύει τα αποτελέσματα των υπολογισμών σε τρία επίπεδα προσωρινής μνήμης (L1, L2 και L3). Αυτές οι μνήμες χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλή ταχύτητα ανάγνωσης/διαγραφής, της τάξης των μερικών nanosecond, το οποίο σημαίνει ότι για κάθε προσπάθεια πρόσβασης στη μνήμη η CPU εκτελεί μερικές δεκάδες κύκλους [4]. Οι προσωρινές μνήμες L1 και L2 υλοποιούνται στην πράξη από μνήμες SRAM (Static Random Access Memory), οι οποίες εμφανίζουν υψηλή ταχύτητα πρόσβασης (<1 ns), αλλά υστερούν σημαντικά ως προς το κόστος παραγωγής και την μεγάλη επιφάνεια κάλυψης.



1.2 Ιεραρχία διατάξεων μνήμης

Σχήμα 1.1: Ιεραρχία μνήμης σε έναν υπολογιστή. Οι φυσικές μνήμες (physical memories) περιγράφονται από τις μνήμες καταχώρησης (registers) κοντά στη CPU και τα τρία επίπεδα προσωρινής μνήμης (cache memory), την κύρια, τη δευτερεύουσα και την τριτογενή. Η ταχύτητα πρόσβασης στη μνήμη είναι άμεσα εξαρτώμενη από τον αριθμό των κύκλων λειτουργίας της CPU και το φυσικό μέγεθος σε bytes της μνήμης [4].

Οι μνήμες SRAM στην πράξη αποτελούνται από έξι τρανζίστορ με διαστάσεις περίπου $100F^2$, όπου F είναι το ελάχιστο χαρακτηριστικό μέγεθος (feature size) που μπορεί να επιτευχθεί με βάση τη λιθογραφία. Αντιθέτως, η προσωρινή μνήμη L3 υλοποιείται από τη μνήμη DRAM (Dynamic Random Access Memory), η οποία εμφανίζει ελαφρά γρηγορότερους χρόνους πρόσβασης σε σχέση με τη SRAM, της τάξης των 10-30 ns [3], αλλά επιτρέπει μεγαλύτερη πυκνότητα ολοκλήρωσης και με μικρότερο κόστος, καθώς αποτελείται από ένα τρανζίστορ και έναν πυκνωτή. Και οι δύο μνήμες (SRAM, DRAM) είναι πτητικές, το οποίο σημαίνει απώλεια της αποθηκευμένης πληροφορίας όταν χαθεί η παροχή τροφοδοσίας. Μετά τη μνήμη DRAM, τα δεδομένα αποθηκεύονται σε ένα δεύτερο επίπεδο, το οποίο αποτελείται από μνήμες Flash και σκληρούς δίσκους. Αυτές οι μνήμες χαρακτηρίζονται από αργούς χρόνους πρόσβασης, της τάξης των 1 μ s με 1 ms για τις μνήμες Flash, ή ακόμα μεγαλύτερους για τους σκληρούς δίσκους [1,4]. Το συγκριτικό τους πλεονέκτημα είναι η μεγάλη χωρητικότητα αποθήκευσης δεδομένων, η μη-πτητικότητα και το χαμηλό κόστος ανά μονάδα αποθηκευμένης πληροφορίας, καθιστώντας τις ιδανικές για αποθήκευση δεδομένων της τάξης των tera-bits. Ωστόσο, οι πολύ χαμηλοί χρόνοι πρόσβασης σε σχέση με τις μνήμες SRAM και DRAM, προκαλούν σοβαρά προβλήματα ως αναφορά τη συνολική απόδοση αυτών των μνημών [4,5]. Ως συνέπεια, το μεγαλύτερο πρόβλημα για τη μελλοντική ανάπτυξη υπολογιστών με υψηλή απόδοση είναι οι χαμηλοί χρόνοι πρόσβασης στα δεδομένα και όχι η απόδοση των CPU, εγείροντας έτσι επιτακτικά την ανάγκη για την ανάπτυξη μιας νέας αρχιτεκτονικής [1,5,6].



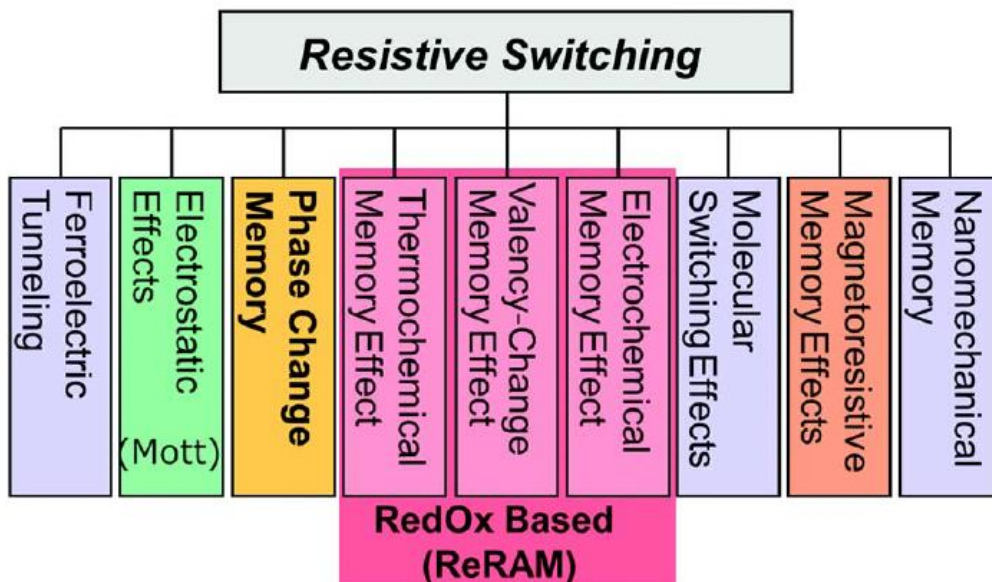
Σχήμα 1.2: (a) Ποιοτικό διάγραμμα του κόστους ως συνάρτηση της απόδοσης διάφορων μνημών. Η Storage Class Memory αποτελεί το συνδετικό κρίκο ανάμεσα στις υψηλής απόδοσης αλλά ακριβές SRAM, DRAM και της μεγάλης πυκνότητας ολοκλήρωσης αλλά χαμηλής απόδοσης Flash, HDD, (b) χρονική εξέλιξη των διαφόρων κλάσεων μνήμης, με τη SCM να ενσωματώνει τις περιοχές των λογικών διεργασιών και αποθήκευσης πληροφορίας [6].

Ο χάρτης των υπαρχουσών διατάξεων μνήμης που κατασκευάζονται στη βιομηχανία είναι χωρισμένος στις υψηλής απόδοσης, χαμηλής πυκνότητας ολοκλήρωσης και ακριβές μνήμες προσωρινής αποθήκευσης (SRAM και DRAM) και της χαμηλής απόδοσης, υψηλής πυκνότητας

ολοκλήρωσης και φθηνές μη-πτητικές μνήμες (Flash, magnetic disks), όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1.2 (a). Με στόχο να καλυφθεί το κενό ανάμεσα σε αυτές τις δύο κατηγορίες, η IBM έχει προτείνει το σενάριο μιας ενιαίας Storage Class Memory (SCM) [5]. Αυτή η καινούργια μνήμη θα πρέπει να είναι ικανή να γεφυρώσει τα θετικά χαρακτηριστικά των δύο κατηγοριών, όπως οι υψηλές ταχύτητες ανάγνωσης/εγγραφής (τουλάχιστον μικρότερες από 100 ns) ούτως ώστε να καταστεί δυνατή η τουλάχιστον μερική αντικατάσταση της DRAM, μειώνοντας έτσι το κόστος και αυξάνοντας την ικανότητα αποθήκευσης, σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος ανά bit πληροφορίας και την υψηλή πυκνότητα ολοκλήρωσης των τυπικών μνημών Flash. Το Σχήμα 1.2 (b) απεικονίζει τη χρονική εξέλιξη της ιεραρχίας των διατάξεων μνήμης [6], όπου ο διαχωρισμός μεταξύ των λογικών διεργασιών και της αποθήκευσης δεδομένων, τείνει να μην είναι διακριτός με την εισαγωγή της SCM η οποία επιτρέπει την ταυτόχρονη εκτέλεση των δύο παραπάνω λειτουργιών, εγκαινιάζοντας μια νέα εποχή στην αρχιτεκτονική υπολογιστών με δυνατότητα αποθήκευσης τεράστιου όγκου πληροφοριών και γρήγορης πρόσβασης σε αυτά. Σε αυτό το πλαίσιο, οι μνήμες εναλλαγής αντίστασης φαίνονται πολλά υποσχόμενες για την ενσάρκωση των μελλοντικών SCM [7].

1.3 Κατηγορίες Μνημών Εναλλαγής Αντίστασης

Σχεδόν όλες οι εμπορικές μνήμες βασίζονται στην αποθήκευση ή παγίδευση φορτίου. Για παράδειγμα, η SRAM βασίζει τη λειτουργία της σε δύο αναστροφείς οι οποίοι μπορούν να βρίσκονται σε δύο σταθερές καταστάσεις, μετακινώντας ηλεκτρόνια ή ισοδύναμα φορτίο [4]. Η DRAM αποτελείται από έναν πυκνωτή που αποθηκεύει φορτίο και μια διάταξη επιλογής.



Σχήμα 1.3: Ταξινόμηση των μνημών εναλλαγής αντίστασης [2].

Η μνήμη Flash βασίζεται στην παγίδευση φορτίου σε μια ενσωματωμένη πύλη, η οποία προκαλεί μεταβολές στην τάση κατωφλίου του MOSFET. Σε ένα γενικότερο πλαίσιο, η αποθήκευση πληροφορίας είναι συνυφασμένη με την μετακίνηση ηλεκτρονίων [4]. Ωστόσο, οι νέου τύπου μνήμες βασίζονται σε μια διαφορετική λογική, στην οποία η αποθήκευση των λογικών σταθμών '0'

1.3 Κατηγορίες μνημών εναλλαγής αντίστασης

και '1' είναι στενά συνδεδεμένη με αλλαγές σε ατομικό επίπεδο, αποφέροντας έτσι διαφορετικές στάθμες αντίστασης [7-9]. Καταρχήν, οποιοδήποτε φυσικό φαινόμενο που προκαλεί εναλλαγή της αντίστασης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μνήμη αντίστασης. Μια γενική ταξινόμηση αυτών των μνημών παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.3. Μεταξύ όλων των προτεινόμενων μνημών, μερικές τεχνολογίες κερδίζουν ιδιαίτερη δυναμική λόγω των εντυπωσιακών ιδιοτήτων, και συγκεκριμένα οι μνήμες αλλαγής φάσης, οι μνήμες μεταφοράς ροπής spin, οι σιδηροηλεκτρικές μνήμες, οι ηλεκτροχημικές μνήμες (CBRAM) και οι μνήμες αλλαγής σθένους (RRAM). Στον πίνακα του Σχήματος 1.4 παρουσιάζεται μια σύγκριση διαφόρων χρήσιμων παραμέτρων των διαφορετικών διατάξεων μνήμης [3].

Table 1 | Comparison of key features of existing and emerging memories.

	SRAM	eDRAM	DRAM	eFlash (NOR)	Flash (NAND)	FeRAM	PCM	STT-MRAM	RRAM
Endurance (cycles)	Unlimited	Unlimited	Unlimited	10 ⁵	10 ⁵	10 ¹⁴	10 ⁹	Unlimited	10 ⁹
Read/write access time (ns)	<1	1-2	30	10/10 ³	100/10 ⁶	30	10/100	2-30	1-100
Density	Low (six transistors)	Medium	Medium	Medium	High (multiple bits per cell)	Low (limited scalability)	High (multiple bits per cell)	Medium	High (multiple bits per cell)
Write power	Medium	Medium	Medium	High	High	Medium	Medium	Medium	Medium
Standby power	High	Medium	Medium	Low	Low	Low	Low	Low	Low
Other	Volatile	Volatile. Refresh power and time needed	Volatile. Refresh power and time needed	High voltage required	High voltage required	Destructive readout	Operating T<125°C	Low read signal	Complex mechanism

Significant disadvantages are marked in bold. Estimates for emerging memories are based on expectations for functioning chips, not demonstrations of individual bits. See text for abbreviations.

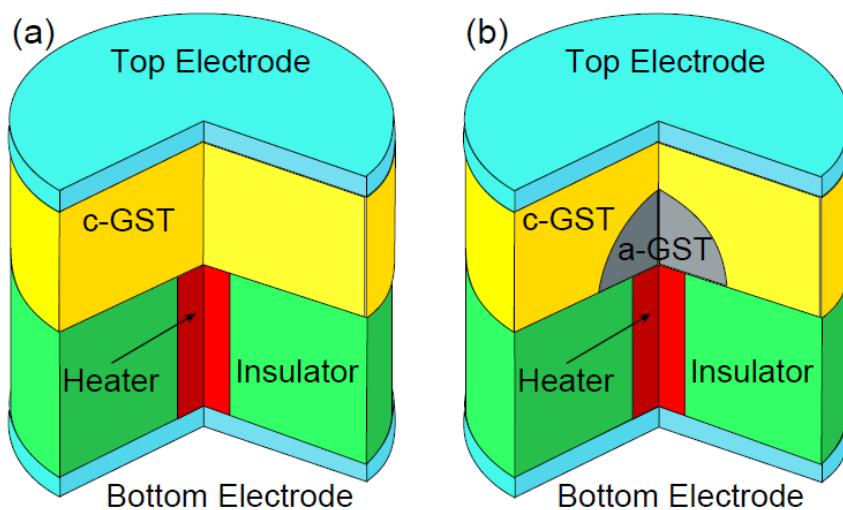
Σχήμα 1.4: Πίνακας της απόδοσης διαφορετικών τύπων μνημών. Οι συμβολισμοί eDRAM και eFLASH συμβολίζουν embedded DRAM και FLASH, αντίστοιχα. Τα μειονεκτήματα κάθε τεχνολογίας σημειώνονται με έντονο κείμενο [3].

1.3.1 Μνήμες Αλλαγής Φάσης (PCM)

Η τεχνολογία των μνημών αλλαγής φάσης στηρίζεται στις διαφορετικές ηλεκτρικές ιδιότητες της κρυσταλλικής και άμορφης φάσης που εμφανίζεται σε ορισμένη κατηγορία υλικών, καθώς και την ικανότητά τους να αντιστρέφουν τη δομή τους κάτω από την εφαρμογή κατάλληλων παλμών τάσης [2]. Στις μέρες μας οι μνήμες αλλαγής φάσης αποτελούνται συνήθως από ένα μείγμα chalcogenide υλικών, όπως Ge, Sb και Te (Ge₂Sb₂Te₅ ή GST). Η εναλλαγή από την κρυσταλλική φάση, η οποία εμφανίζει χαμηλή αντίσταση, στην άμορφη φάση, η οποία παρουσιάζει υψηλή αντίσταση, απαιτεί την εφαρμογή υψηλής τάσης με στόχο να ζεσταθεί το υλικό GST κοντά στη θερμοκρασία τήξης. Μετά τη διαδικασία της τήξης, η τάση απότομα διακόπτεται, με αποτέλεσμα το υλικό να ψύχεται άμεσα και να μεταβαίνει στην άμορφη κατάσταση. Η αναστρέψιμη αλλαγή από την άμορφη στην κρυσταλλική φάση απαιτεί την άνοδο της θερμοκρασίας πάνω από το σημείο κρυστάλλωσης αλλά κάτω από το σημείο τήξης. Αυτό οδηγεί σε αναδιοργάνωση των ατόμων σε μία κρυσταλλική κατάσταση. Οι διατάξεις αυτού του τύπου μπορούν να βρεθούν σε διάφορες αρχιτεκτονικές, με την πιο κοινή να εμφανίζεται στο Σχήμα 1.5 [2]. Σε αυτή τη δομή, το ρεύμα ρέει μέσω ενός heater, δηλαδή ένα κανάλι το οποίο χάρις τη λεπτή διάμετρό του

επιτρέπει αποδοτική θέρμανση του GST, που είναι τοποθετημένο ακριβώς από επάνω του. Στο Σχήμα 1.5 (a), (b) απεικονίζεται η PCM στην κρυσταλλική και άμορφη φάση, αντίστοιχα, όπου η χαρακτηριστική δομή θόλου εμφανίζεται κοντά στο heater στο υλικό GST.

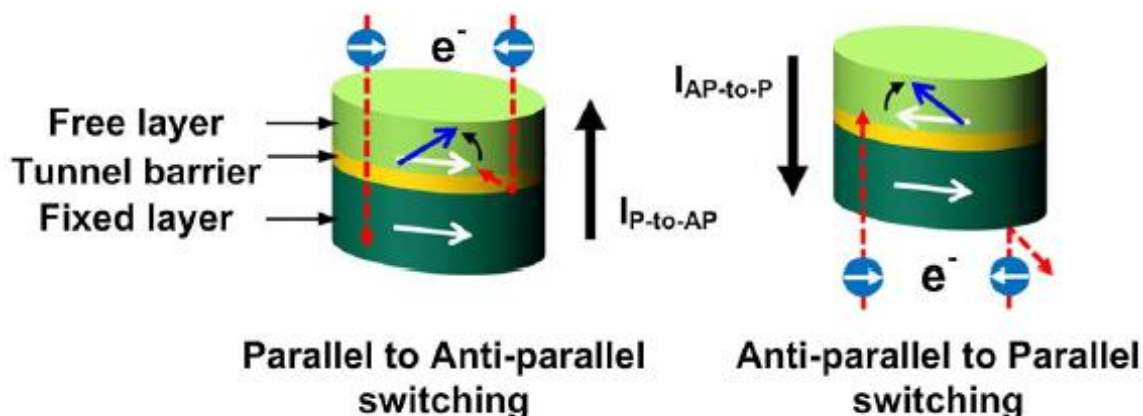
Οι μνήμες αλλαγής φάσης αποτελούν μια από τις πιο ώριμες τεχνολογίες εναλλακτικών διατάξεων μνήμης, και ως εκ τούτου ιδανικός υποψήφιος για SCM εφαρμογές [1,2,6]. Τα πλεονεκτήματα των συγκεκριμένων διατάξεων μνήμης είναι η απλή δομή δύο ακροδεκτών, το σχετικά μεγάλο παράθυρο μνήμης (10^3 , το οποίο επιτρέπει τη χρήση πολλαπλών σταθμών αντίστασης για αυξημένη χωρητικότητα μνήμης), γρήγορη εγγραφή (η διαδικασία της κρυστάλλωσης λαμβάνει χώρα σε μερικές δεκάδες ns, ενώ της αμορφοποίησης είναι ακόμα ταχύτερη, απαιτώντας μόλις μερικά ns), χαμηλή τάση λειτουργίας (1-2 V) και υψηλή αντοχή σε διαδοχικούς κύκλους της τάξης του 10^{12} [10]. Επίσης έχουν γίνει σημαντικά βήματα ως προς το θέμα της σμίκρυνσης των διατάξεων, χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια από νανοσώληνες άνθρακα [11]. Μολοταύτα, μερικά επιμέρους θέματα είναι αναγκαίο να ξεπεραστούν ούτως ώστε η PCM να φτάσουν σε σημείο βιομηχανικής παραγωγής. Συγκεκριμένα, είναι δύσκολο να μειωθεί το ρεύμα κατά τη διαδικασία RESET (δηλαδή το ρεύμα τήξης του GST), στα επίπεδα των 20-30 μA , όπως προτάσσουν τα αποδεκτά όρια της CMOS τεχνολογίας. Ο λόγος είναι ότι για να λιώσει το GST, υψηλές θερμοκρασίες και αντιστοιχώς υψηλές πυκνότητες ρεύματος, είναι αναγκαίες. Επίσης η PCM είναι ένα παθητικό στοιχείο δύο ακροδεκτών, οπότε απαιτείται η ολοκλήρωση με μια διάταξη επιλογής. Τα μειωμένα σε διαστάσεις τρανζίστορ MOSFET δε μπορούν να υποστηρίξουν τα μεγάλα ρεύματα για τη διαδικασία RESET, οπότε πρέπει να γίνει χρήση πολυ-κρυσταλλικών διόδων από Si [12] ή διακοπών με τάση κατωφλίου [13], δηλαδή διατάξεων που δεν υφίστανται αλλαγή φάσης. Τέλος, η αστάθεια των σταθμών αντίστασης θέτει ένα όριο ως αναφορά την πολλαπλή ικανότητα αποθήκευσης δεδομένων. Συγκεκριμένα, η άμορφη φάση είναι μια μετασταθής φάση, εμφανίζοντας μεταβολές στην αντίσταση με την πάροδο του χρόνου εξαιτίας της καταστροφής των ατελειών που συνεισφέρουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα και κατά επέκταση στην πτώση της αντίστασης λόγω κρυστάλλωσης [14-16].



Σχήμα 1.5: Βασική δομή μια μνήμης αλλαγής φάσης, όπου διακρίνονται το επάνω και κάτω ηλεκτρόδιο, το κρυσταλλικό GST και ο μονωτής όπου ο heater επιτρέπει τη διέλευση ρεύματος και τοπική άνοδο της θερμοκρασίας. **(a)** Η στάθμη χαμηλής αντίστασης αντιστοιχεί σε πλήρη κρυσταλλική περιοχή, **(b)** ενώ στη στάθμη υψηλής αντίστασης εμφανίζεται ο χαρακτηριστικός άμορφος θόλος.

1.3.2 Μνήμες Μεταφοράς Ροπής Spin (STT-MRAM)

Μαγνητικές μνήμες με τη μορφή σκληρών δίσκων υπάρχουν εδώ και πολλές δεκαετίες και χρησιμοποιούνται κυρίως για την αποθήκευση μεγάλου όγκου δεδομένων [1,6]. Η φυσική αρχή λειτουργίας είναι αρκετά απλή, επιτρέποντας την αποθήκευση '1' και '0' bits δεδομένων. Η τοπική μαγνήτιση ενός σιδηρομαγνητικού δίσκου μπορεί να μεταβληθεί κατά τη διάρκεια αποθήκευσης πληροφορίας, και η φορά του spin ανιχνεύεται από μια κεφαλή η οποία μπορεί να γράφει/διαβάσει την αντίστοιχη μαγνητική κατάσταση. Για αυτό το λόγο οι ταχύτητες αυτού του τύπου των μη-πτητικών μνημών είναι αρκετά χαμηλές, της τάξης των μερικών kbits/s, εξαιτίας των μηχανικών τμημάτων που πρέπει να μετακινήσουν την κεφαλή μέχρι την περιοχή αποθήκευσης δεδομένων. Τα τελευταία χρόνια βρίσκεται κάτω από εντατική μελέτη η ανάπτυξη μια καινοτόμας κατηγορίας μαγνητικών μνημών, οι οποίες ονομάζονται μνήμες μεταφοράς ροπής spin (Spin-Transfer-Torque). Ενώ η κύρια αρχή λειτουργίας παραμένει παρόμοια με τους σκληρούς δίσκους, οι διαδικασίες ανάγνωσης και εγγραφής λαμβάνουν χώρα μέσω ηλεκτρικών παλμών και χωρίς την ανάμιξη μηχανικών τμημάτων, βελτιώνοντας έτσι εντυπωσιακά την ταχύτητα λειτουργίας. Η βασική δομή αποτελείται από μια μαγνητική επαφή σήραγγας (Magnetic Tunnel Junction - MTJ), η οποία σχηματίζεται από δύο σιδηρομαγνητικά μέταλλα και έναν λεπτό μονωτή, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1.6. Τα δύο σιδηρομαγνητικά στρώματα αποτελούνται συνήθως από κράματα, όπως CoFeB [3]. Ένα από αυτά τα στρώματα ονομάζεται fixed στρώμα ή στρώμα αναφοράς, καθώς η κατάσταση μαγνήτισης σε αυτό δε μπορεί να αλλάξει [17]. Αντιθέτως τα άλλα σιδηρομαγνητικά στρώματα μπορούν να μεταβάλλουν την κατάσταση μαγνήτισης, εμφανίζοντας παράλληλη ή όχι μαγνήτιση σε σχέση με το στρώμα αναφοράς. Για την εναλλαγή της μαγνήτισης πραγματοποιείται διέλευση ρεύματος από το free στρώμα. Το ρεύμα δεν εμφανίζει κάποια συγκεκριμένη κατάσταση πόλωσης, λόγω του τυχαίου προσανατολισμού του spin των ηλεκτρονίων. Μόλις φτάσουν στο στρώμα αναφοράς, τα ηλεκτρόνια που έχουν αντίθετο spin σε σχέση με αυτό θα γυρίσουν πίσω στο free στρώμα, δημιουργώντας έτσι μια ροπή ηλεκτρονίων. Εάν το ρεύμα είναι αρκετά μεγάλο, η ροπή των ηλεκτρονίων είναι ικανή να αντιστρέψει μόνιμα την κατάσταση μαγνήτισης του free στρώματος. Η αντίστροφη κατάσταση μαγνήτισης επιτυγχάνεται με την έγχυση ρεύματος από το στρώμα αναφοράς.



Σχήμα 1.6: Μηχανισμός λειτουργίας των μνημών μεταφοράς ροπής spin. Η παράλληλη ή όχι των spin των ηλεκτρονίων σε σχέση με το στρώμα αναφοράς (fixed layer) καθορίζει την κατάσταση μνήμης [17].

Οι δύο καταστάσεις μαγνήτισης είναι ηλεκτρικά διακριτές, καθώς η κατάσταση παραλληλίας των spin εμφανίζει μικρότερη αντίσταση σε σχέση με την κατάσταση μη-παραλληλίας. Αυτό το φαινόμενο αναφέρεται ως μαγνητική αντίσταση μέσω φαινομένου σήραγγας ή TMR (Tunnel Magneto-Resistance). Ένα από τα κύρια ζητήματα των μαγνητικών μνημών STT-MRAM είναι το πολύ μικρό παράθυρο μνήμης μεταξύ των δύο καταστάσεων των spin, που αλλάζει περίπου 2 φορές. Επίσης, η θερμική ευστάθεια του free στρώματος μαγνήτισης είναι ιδιαίτερης σημασίας για την ικανότητα διατήρησης της αποθηκευμένης πληροφορίας χωρίς επιπρόσθετο προγραμματισμό (retention). Ο χρόνος που απαιτείται για την εναλλαγή της κατάστασης μαγνήτισης μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση των Neel-Arrhenius [3,4,17]:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E}{k_B T}} \quad (1.1)$$

όπου E είναι το φράγμα ανάμεσα στις δύο καταστάσεις, k_B η σταθερά του Boltzmann, T η τοπική θερμοκρασία και τ_0 ένας μέσος χρόνος της τάξης του 1 ns. Πολλές προσπάθειες έχουν γίνει για την αύξηση του φράγματος E , ωστόσο υπερβολική αύξησή του οδηγεί σε μεγάλους χρόνους εναλλαγής της κατάστασης μαγνήτισης, οπότε επιβάλλεται η επίτευξη μιας βέλτιστης ισορροπίας ανάμεσα σε αυτές τις δύο ιδιότητες. Όσον αφορά το θέμα της σμίκρυνσης, έχουν κατασκευαστεί διατάξεις μικρότερες από τον τεχνολογικό κόμβο των 20 nm [3]. Αυτό το χαρακτηριστικό σε συνδυασμό με την άριστη ικανότητα αντοχής σε διαδοχικούς προγραμματισμούς (endurance) και τη σχετικά γρήγορη ταχύτητα λειτουργίας (περίπου 10 ns), καθιστά τις μνήμες STT-MRAM έναν καλό αντικαταστάτη για την τεχνολογία DRAM. Όλα τα παραπάνω σε συνδυασμό με την μεγάλη χωρητικότητα μνήμης των STT-MRAM, καθιστούν επίσης αυτές τις μνήμες ως πιθανές υποψήφιες για SCM εφαρμογές.

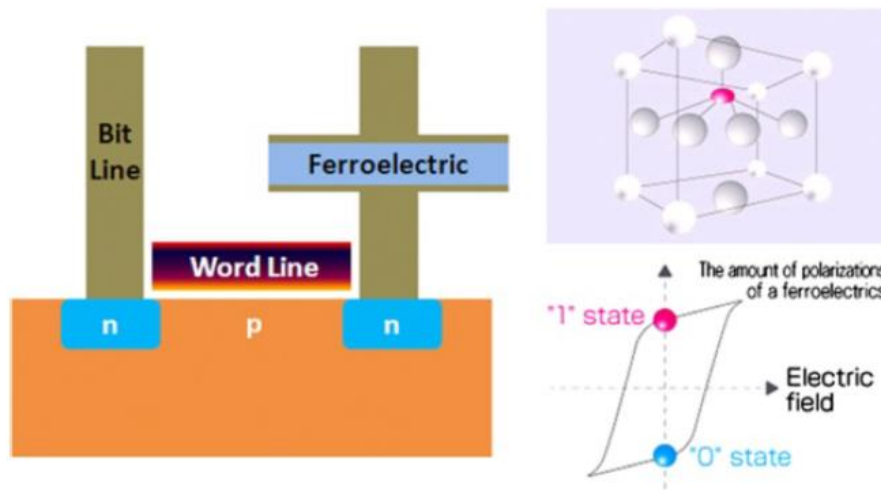
1.3.3 Σιδηροηλεκτρικές Μνήμες (FRAM)

Η σιδηροηλεκτρικές μνήμες FRAM (Ferroelectric Random Access Memory) είναι μια κατηγορία μη-πτητικών μνημών RAM που συνδυάζουν την υψηλή ταχύτητα ανάγνωσης και χρόνους εγγραφής δεδομένων των DRAM και αποτελούνται από ένα τρανζίστορ και έναν πυκνωτή, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1.7. Η πρόσβαση στο κύτταρο μνήμης γίνεται μέσω του τρανζίστορ, το οποίο επιτρέπει την ανάγνωση της κατάστασης μνήμης του σιδηροηλεκτρικού υλικού που έχει ολοκληρωθεί σε δομή απλού πυκνωτή. Παρόλο την ονομασία του, η μνήμη FRAM δεν έχει ιόντα σιδήρου. Η κατάσταση πόλωσης, επαγόμενη από ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, είναι αυτή που επιτρέπει τη χρήση των συγκεκριμένων διατάξεων ως στοιχεία μνήμης. Στις μέρες μας χρησιμοποιούνται ως ενεργά υλικά σε μνήμες FRAM κράματα PZT (lead zirconate titanate), ενώ εξετάζεται και η χρήση άλλων υλικών. Η κύρια ανάπτυξη μνημών FRAM πραγματοποιείται από την εταιρεία Ramtron International.

Η FRAM είναι η πιο κοινή μνήμη για χρήση σε ηλεκτρονικούς υπολογιστές με την ικανότητα να συντηρεί τα δεδομένα όταν χαθεί η τροφοδοσία, όπως ακριβώς κάνουν και οι υπόλοιπες μη-πτητικές μνήμες [18]. Αυτό επιτυγχάνεται χάρις τη χρήση ενός σιδηροηλεκτρικού υλικού στη θέση ενός συμβατικού διηλεκτρικού υλικού, ανάμεσα στους οπλισμούς ενός πυκνωτή. Η εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου κατά μήκος ενός σιδηροηλεκτρικού υλικού θα οδηγήσει στην

1.3 Κατηγορίες μνημών εναλλαγής αντίστασης

ανάπτυξη εσωτερικής πόλωσης, η οποία θα απολεσθεί όταν εξαφανιστεί το ηλεκτρικό πεδίο. Ωστόσο, το σιδηροηλεκτρικό υλικό θα εμφανίζει φαινόμενο υστέρησης στη γραφική παράσταση της πόλωσης συναρτήσει του ηλεκτρικού πεδίου, και θα συγκρατεί την κατάσταση πόλωσης. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα έγκειται στο γεγονός ότι η ανάγνωση πληροφορίας απαιτεί έναν πλήρη κύκλο και εγγραφή ενός bit σε κάθε κύτταρο μνήμης. Ωστόσο, εάν η κατάσταση μνήμης αλλάξει, ανιχνεύεται ένα μικρό ρεύμα το οποίο οδηγεί στο λανθασμένο συμπέρασμα ότι η διάταξη μνήμης βρίσκεται στην κατάσταση OFF. Παρόλα αυτά, η εξαιρετική αντοχή σε διαδοχικούς κύκλους προγραμματισμού (μέχρι 10^{14}) [19], παρέχει τη δυνατότητα για αυξημένη διάρκεια ζωής αυτών των μνημών ακόμα και εάν κάθε κύκλος ανάγνωσης πρέπει να συνοδεύεται με ένα κύκλο εγγραφής. Η μνήμη FRAM είναι γρηγορότερη από τη Flash και αναμένεται να αντικαταστήσει τις EEPROM και SRAM σε ορισμένες εφαρμογές (π.χ. PDAs) και να αποτελέσει ένα σημαντικό κομμάτι των μελλοντικών ασύρματων προϊόντων. Εάν και οι πρώτες εμπορικές μνήμες FRAM είχαν μεγάλο αντίκτυπο στην αγορά των μη-πτητικών μνημών, με την πρώτη διάταξη να κυκλοφορεί στην αγορά το 1993 [20], οι σημερινές διατάξεις έχουν απόδοση καλύτερη από της μνήμες Flash, αλλά ακόμα υστερούν ως προς τις DRAM.



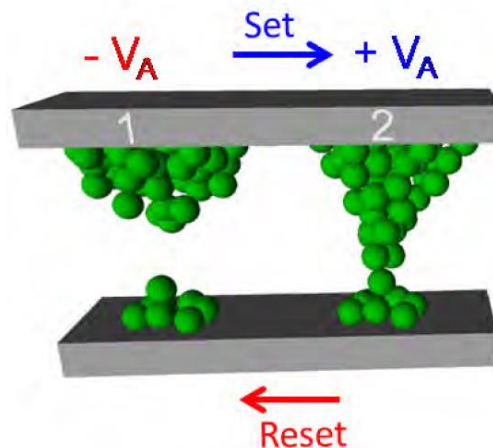
Σχήμα 1.7: Βασική δομή ενός FRAM κυττάρου μνήμης. Παρουσιάζονται επίσης η κρυσταλλική δομή ενός σιδηροηλεκτρικού υλικού και η αντίστοιχη καμπύλη υστέρησης.

1.3.4 Μνήμες Εναλλαγής Αντίστασης (RRAM)

Μια άλλη κατηγορία μνημών αντίστασης που δύναται να ικανοποιήσει τις απαιτήσεις μιας SCM είναι οι μνήμες εναλλαγής αντίστασης βασισμένες σε οξειδία μετάλλων ή RRAM (resistive random access memory) [21-23]. Αυτού του τύπου οι μνήμες είναι ιδιαίτερα ελκυστικές για διάφορους λόγους, όπως π.χ. η αρκετά εύκολη κατασκευή τους καθώς αποτελούνται από ένα μεταλλικό κάτω ηλεκτρόδιο (συνήθως Pt ή TiN), ένα διηλεκτρικό υλικό και ένα μεταλλικό επάνω ηλεκτρόδιο, παρόμοιο με το κάτω ηλεκτρόδιο. Έτσι, γίνεται φανερό ότι η κατασκευή μπορεί να λάβει χώρα στο τέλος των CMOS διεργασιών (back-end of the CMOS line), ελαττώνοντας αρκετά το κόστος παραγωγής και την ενεργή επιφάνεια κατάληψης μιας μνήμης RRAM. Μια τυπική διάταξη RRAM έχει τουλάχιστον δύο καταστάσεις, μία κατάσταση υψηλής αντίστασης (high resistance state - HRS) και μία χαμηλής αντίστασης (low resistance state - LRS). Η μετάβαση από τη HRS στη LRS ονομάζεται SET, ενώ η αντίστροφη RESET. Η πρώτη αναφορά για

φαινόμενο εναλλαγής της αντίστασης έγινε το 1960 [24]. Εκείνη την περίοδο, η παρατήρηση φαινομένων υστέρησης απαιτούσε εφαρμογή υψηλών τάσεων, περίπου 100 V, εξαιτίας της δυσκολίας ανάπτυξης λεπτών υμενίων. Ωστόσο, τα τελευταία δεκαπέντε χρόνια, η πρόοδος στην τεχνολογία εναπόθεσης υλικών επέτρεψε τη δημιουργία φιλμ με πάχος μικρότερο των 100 nm, μειώνοντας έτσι την εξωτερική τάση λειτουργίας κάτω από τα 5 V και ανοίγοντας το δρόμο για την κατασκευή καινοτόμων διατάξεων μνήμης. Αρχικά υλικά έχουν ανακαλυφθεί να εμφανίζουν το φαινόμενο εναλλαγής της αντίστασης, με τους perovskite oxides [25,26] και τα binary metal oxides να αποτελούν τα πιο σημαντικά ευρήματα. Οι αρχικές μελέτες επικεντρώθηκαν σε υλικά όπως το NiO [27-30] και TiO₂ [31,32]. Εν συνεχεία, μελετήθηκε μια μεγάλη κατηγορία υλικών που χρησιμοποιούνται στη σειρά διεργασιών CMOS, όπως το HfO₂ [33,34], Al₂O₃ [35] και Ta₂O₅ [36-39] και μπορούν να κατασκευαστούν με σχετική ευκολία.

Η φυσική αρχή λειτουργίας του φαινομένου αποτελεί ακόμη αντικείμενο διαβούλευσης μεταξύ των μελών της ακαδημαϊκής κοινότητας. Γενικά μιλώντας υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες του φαινομένου εναλλαγής της αντίστασης: μονοπολικό (unipolar) και διπολικό (bipolar). Στο μονοπολικό φαινόμενο, οι μεταβάσεις SET/RESET λαμβάνουν χώρα για την ίδια πολικότητα τάσης σε αντίθεση με το διπολικό, όπου απαιτείται εναλλαγή της πολικότητας (Σχήμα 1.8). Στις μέρες μας, το μεγαλύτερο ενδιαφέρον από ερευνητικής πλευράς έχει επικεντρωθεί στις διπολικές διατάξεις μνήμης, λόγω κυρίως της καλύτερης ηλεκτρικής συμπεριφοράς, ως αναφορά τις ιδιότητες μνήμης, σε σχέση με τις μονοπολικές διατάξεις. Σε μία διάταξη μνήμης διπολικού χαρακτήρα, συνήθως είναι απαραίτητη η εφαρμογή μιας διαδικασίας ηλεκτροσχηματισμού (electroforming) για το σχηματισμό των πρώτων αγώγιμων μονοπατιών [40]: μια μεγάλη τάση (συνήθως θετική) εφαρμόζεται ώστε να επάγει μια ήπια διηλεκτρική κατάρρευση (soft breakdown) του διηλεκτρικού, ελαττώνοντας τοπικά τη συγκέντρωση των ιόντων οξυγόνου και αυξάνοντας τη συγκέντρωση των ατελειών, όπως οι κενές θέσεις οξυγόνου (oxygen vacancies). Το ρεύμα αυξάνεται συνεχώς και απαιτείται εξωτερικός έλεγχος, όπως ένα τρανζίστορ ολοκληρωμένο σε σειρά με το κύτταρο μνήμης, σε μία μέγιστη τιμή (compliance current limit - I_{cc}). Το τελικό αποτέλεσμα είναι η ένωση των δύο ηλεκτροδίων με ένα αγώγιμο δίαυλο (conducting filament - CF) [41]. Ύστερα είναι εφικτή η παρατήρηση του φαινομένου εναλλαγής της αντίστασης, στην HRS ύστερα από την εφαρμογή αρνητικής τάσης και τη μετακίνηση ιόντων οξυγόνου προς το CF, προκαλώντας τη διάτρησή του [42]. Η εφαρμογή θετικής τάσης επάγει τη LRS μέσω αναδημιουργίας του CF.



1.4 Ιστορική αναδρομή του φαινομένου εναλλαγής της αντίστασης

Σχήμα 1.8: Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου εναλλαγής της αντίστασης σε μία διάταξη RRAM. Η μετάβαση SET οδηγεί στο σχηματισμό ενός αγώγιμου διαύλου, ενώ αντιθέτως η μετάβαση RESET στην καταστροφή του. Οι δύο μεταβάσεις λαμβάνουν χώρα σε διαφορετικές πολικότητες (bipolar switching).

Μια παρόμοια, αλλά ελαφρώς διαφορετική προσέγγιση ακολουθείτε στις μνήμες αγώγιμης-γέφυρας (conductive-bridge resistive memory - CBRAM). Σε αυτού του τύπου τις διατάξεις το επάνω ηλεκτρόδιο αποτελείται από ένα ενεργό υλικό (συνήθως Cu ή Ag) το οποίο διεισδύει στο διηλεκτρικό (συνήθως αποτελείται από chalcogenide) κατά τη διάρκεια της μετάβασης SET δημιουργώντας ένα μεταλλικό CF, ενώ στην μετάβαση RESET τα άτομα του ενεργού ηλεκτροδίου επιστρέφουν πίσω. Το κάτω ηλεκτρόδιο αποτελείται από αδρανές χημικά υλικό.

Και οι δύο τύπου μνήμες (RRAM και CBRAM) εμφανίζουν πολύ γρήγορους χρόνους εναλλαγής αντίστασης (της τάξης του ns) και μπορούν να λειτουργήσουν με την εφαρμογή τάσης μόλις 1-2 V και με ρεύματα της τάξης των 20-30 μA [45]. Μολοταύτα, περαιτέρω μείωση του I_{cc} οδηγεί στην εμφάνιση αρκετών θεμάτων αξιοπιστίας και ηλεκτρικής ανομοιομορφίας των διατάξεων, όπως αστάθεια του CF [46], τυχαίο θόρυβο (random telegraph noise) [47,48], φαινόμενα καταπόνησης (stress effects) [49], θέματα αστάθειας του χρόνου retention [50], υποβάθμιση της συμπεριφοράς μνήμης σε διαδοχικούς κύκλους και αποτυχία (failure) του κυττάρου μνήμης [51,52]. Όλα αυτά τα θέματα εγείρουν σοβαρά ερωτήματα ως προς τη βιομηχανική προοπτική των μνημών εναλλαγής αντίστασης. Για αυτό το λόγο, η διατριβή αυτή έχει επικεντρωθεί στην κατανόηση αυτών των προβλημάτων καθώς και τη διατύπωση πιθανών λύσεων. Επίσης, ενώ το πρόβλημα της εγγενούς ανομοιομορφίας των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των RRAM φαινόταν στην αρχή το μεγαλύτερο τροχοπέδη για την ευρεία επικράτηση αυτών των μνημών, η μεγάλη ομοιότητα που εμφανίζουν με τις νευρομορφικές ιδιότητες (neuromorphic properties) του ανθρώπινου εγκεφάλου και η ικανότητα να αναπαράγουμε τεχνητές συνάψεις, έχει δημιουργήσει ένα νέο κύμα ενθουσιασμού στην επιστημονική κοινότητα. Μια εισαγωγική αναφορά για αυτόν το σπουδαίο τομέα δίνεται στο τελευταίο κεφάλαιο αυτής της διατριβής.

1.4 Ιστορική Αναδρομή του Φαινομένου Εναλλαγής της Αντίστασης

Το φαινόμενο εναλλαγής της αντίστασης (resistive switching - RS) αναφέρεται σε ένα φυσικό μηχανισμό όπου η αντίσταση ενός διηλεκτρικού υλικού μεταβάλλεται ως αποτέλεσμα της απόκρισής του σε ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Διαφέρει από το φαινόμενο της διηλεκτρικής κατάρρευσης το οποίο οδηγεί σε μόνιμη αλλαγή της αντίστασης (και αρκετές φορές σε μη αναστρέψιμη βλάβη στο δείγμα), καθώς δεν είναι εφικτή η επαναφορά της αντίστασης στην αρχική κατάσταση. Εν αντιθέσει, σε μια διαδικασία RS η εναλλαγή της αντίστασης είναι επαναλήψιμη αρκετές φορές. Εάν και φαινόμενα RS έχουν αναφερθεί σε πληθώρα υλικών [53], σε αυτή την ενότητα θα εστιάσουμε στα οξείδια μετάλλων.

Οι αρχικές μελέτες στο φαινόμενο RS χρονολογούνται από το 1962 και η πρώτη αναφορά έρχεται από τον Hickmott [24]. Μετέπειτα ακολούθησαν εντατικές μελέτες στις δεκαετίες του 1960 και 1970, όπου προήλθε και η πρώτη πρόταση για χρήση του RS σε μη-πτητικές μνήμες [54]. Τις δεκαετίες του 1970 και 1980 σημειώθηκε σημαντική μείωση του ερευνητικού ενδιαφέροντος στο φαινόμενο RS, λόγω κυρίως των δυσκολιών που υπήρχαν στη κατανόηση του

μηχανισμού RS και στον έλεγχό του. Επίσης, η αλματώδης ανάπτυξη της τεχνολογίας του πυριτίου επισκίασε σε μεγάλο βαθμό την τεχνολογική εκμετάλλευση αυτού του φαινομένου. Ωστόσο, εκείνη την περίοδο, έλαβαν χώρα δύο σημαντικές ανακαλύψεις στον τομέα των υλικών και της κατεργασίας τους, που επηρέασαν σημαντικά την πορεία του φαινομένου RS. Αρχικά, η παρατήρηση φαινομένων υπεραγωγιμότητας σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες [55] ανανέωσε το ενδιαφέρον στη φυσική της μετάβασης στα οξείδια των μετάλλων. Επίσης, η αυξημένη ζήτηση για υψηλής ποιότητας οξείδια μετάλλων, οδήγησε σε σημαντική βελτίωση των μεθόδων ανάπτυξης λεπτών υμενίων, συμπεριλαμβανομένων της εναπόθεσης μέσω ιοντοβολής σε ραδιοσυχνότητες (RF sputtering) και μέσω laser (pulsed-laser deposition) [56]. Παράλληλα σημειώθηκε σημαντική πρόοδος στις τεχνικές μικροσκοπίας και φασματοσκοπίας, οι οποίες επέτρεψαν την εξερεύνηση διαφόρων φυσικών ιδιοτήτων σε επίπεδο μικρο-κλίμακας [57]. Δεύτερον, ο ασταμάτητος αγώνας για τη μείωση των διαστάσεων των ηλεκτρονικών διατάξεων, επέφερε αλματώδη ανάπτυξη της τεχνολογίας των ημιαγωγών. Σύμφωνα με το νόμο του Moore, η πυκνότητα κάλυψης της επιφάνειας ενός chip πρέπει να διπλασιάζεται κάθε 18 μήνες [58]. Στις αρχές του 2000, το ελάχιστο μέγεθος των διατάξεων ήταν περίπου 100 nm [59], εγείροντας στην επιστημονική κοινότητα ανησυχίες ως προς τους φυσικούς περιορισμούς της διαδικασίας σμίκρυνσης των παραδοσιακών διατάξεων πυριτίου. Για αυτό το λόγο έχει φουντώσει το ενδιαφέρον για εναλλακτικά υλικά και διατάξεις για ηλεκτρονικές εφαρμογές, και συγκεκριμένα για διατάξεις μη-πτητικών μνημών.

Σημαντικά βήματα στο χώρο του RS αναφέρθηκαν το 2000 από τα groups των Bednorz [60] και Ignatiev [61], όπου παρατήρησαν επαναλήψιμες μεταβολές της αντίστασης σε μη-πτητικές μνήμες με δύο ακροδέκτες, τόσο σε DC όσο και σε AC εξωτερικά σήματα. Αυτές οι δύο αναφορές ανέδειξαν τη δυναμική του φαινομένου RS για μη-πτητικές εφαρμογές και αναζωογόνησαν το ενδιαφέρον για αυτού του τύπου τις διατάξεις. Στα μετέπειτα χρόνια η ερευνητική δραστηριότητα σε αυτό τον τομέα σημείωσε μια θεαματική άνοδο, οδηγώντας στη διατύπωση πολυάριθμων μοντέλων, ούτως ώστε να ερμηνευτούν οι φυσικές αρχές αυτού του ενδιαφέροντος αλλά και συνάμα περίεργου φαινομένου. Προτάθηκε επίσης από μεγάλη μερίδα της επιστημονικής κοινότητας η πιθανή χρήση του RS ως νέα γενιά μη-πτητικών μνημών, υπό την ονομασία RRAM [62]. Μέχρι σήμερα, μια πληθώρα από υλικά έχουν εξεταστεί ως πιθανοί υποψήφιοι για RRAM εφαρμογές, και αρκετά τεχνικά θέματα που άπτονται της ενσωμάτωσης αυτών των υλικών σε ηλεκτρικές διατάξεις καθώς και την αρχιτεκτονική των τελευταίων, έχουν ήδη επιτυχώς αντιμετωπιστεί. Αρκετές εταιρίες, όπως η Samsung [63] και η Hewlett-Packard [64] έχουν αφιερώσει σημαντικό ερευνητικό χρόνο ως προς την εμπορική αξιοποίηση των διατάξεων RRAM, αποφέροντας αξιοσημείωτα αποτελέσματα [65].

1.5 Βασικές Αρχές και Ταξινόμηση των Μνημών RRAM

1.5.1 Μικροσκοπικοί Μηχανισμοί Μετακίνησης Οπών Οξυγόνου

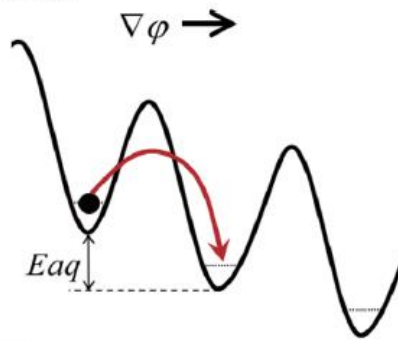
Οι ποιο κοινού τύπου ατέλειες σε οξείδια μετάλλων είναι οι κενές θέσεις οξυγόνου (oxygen vacancies), των οποίων η συγκέντρωση και η χωρική κατανομή μπορεί να επηρεάσει σε σημαντικό βαθμό τις ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού. Για παράδειγμα, σε πολλά ημιαγωγίμα οξείδια, οι κενές

1.5 Βασικές αρχές και ταξινόμηση των μηχάνων RRAM

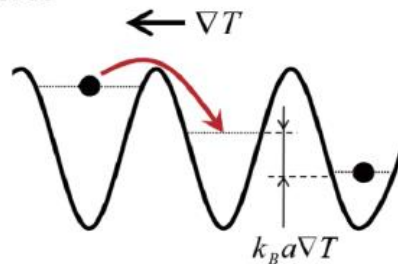
θέσεις οξυγόνου δρουν πρακτικά ως δότες [66] καθώς η δημιουργία τους συνοδεύεται από την απελευθέρωση ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας, οδηγώντας σε σημαντικές μεταβολές της τοπικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Έτσι, είναι κρίσιμο να κατανοήσουμε τους μηχανισμούς με βάση τους οποίους μετακινούνται οι οπές οξυγόνου, καθώς παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του φαινομένου RS. Οι τρεις καθοριστικές δυνάμεις σε μικροσκοπικό επίπεδο που επηρεάζουν τη μετακίνηση των κενών θέσεων οξυγόνου (ή ισοδύναμα των ιόντων οξυγόνου) είναι το ηλεκτρικό πεδίο, η τοπική αύξηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης των ατελειών, γύρω από τη περιοχή του CF. Έτσι θα παρουσιάσουμε παρακάτω τα αίτια προέλευσης αυτών των δυνάμεων που καθορίζουν τη δυναμική της μετακίνησης των κενών θέσεων οξυγόνου.

(α). Ηλεκτρικό πεδίο

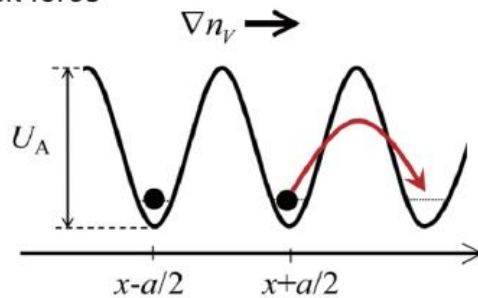
(a) E-field force



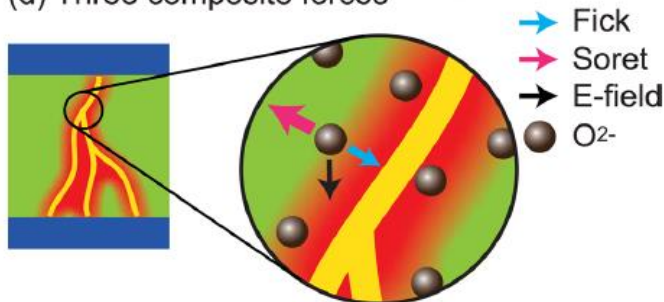
(b) Soret force



(c) Fick force



(d) Three composite forces



Η κύρια αιτία της μετακίνησης των οπών οξυγόνου είναι το ηλεκτρικό πεδίο. Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι οπές οξυγόνου είναι θετικά φορτισμένες και τα ιόντα οξυγόνου αρνητικά, κατά τη θετική πόλωση μιας διάταξης RRAM, οι οπές θα μετακινηθούν προς τη κάθοδο και τα ιόντα προς την άνοδο. Η συνολική ιοντική κίνηση είναι συνεπώς παράλληλη με το ηλεκτρικό πεδίο. Σε μία κρυσταλλική διηλεκτρική μήτρα, η μετακίνηση των οπών οξυγόνου μπορεί να περιγραφεί ως μια διαδικασία άλματος (hopping process) ανάμεσα σε γειτονικά πηγάδια δυναμικού, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1.9 (a). Κάτω από την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου, ο ρυθμός άλματος των ιόντων δίνεται από τη σχέση [67]:

$$r_{hop} = \nu e^{-\beta(E_a - qaE)} \quad (1.2)$$

όπου ν είναι η συχνότητα διαφυγής ($\sim 10^{13}$ Hz) [68], $\beta = 1/k_B T$ είναι η αντίστροφη θερμοκρασία, E_a είναι η ενέργεια ενεργοποίησης (~ 1 eV) [69], a η σταθερά πλέγματος και q το ιοντικό φορτίο.

Σχήμα 1.9: Σχηματική αναπαράσταση των δυνάμεων σε μικροσκοπική κλίμακα που επάγουν τη μετακίνηση των οπών οξυγόνου. Οι μαύρες κουκίδες συμβολίζουν τα ιόντα οξυγόνου. (a) Ολίσηση λόγω του ηλεκτρικού πεδίου, (b) Διάχυση Soret λόγω βαθμίδας στη θερμοκρασία

και (c) Διάχυση Fick λόγω βαθμίδας στη συγκέντρωση. (d) Ένα σχετικά μεγάλο ηλεκτρικό ρεύμα (κίτρινη γραμμή) εξαιτίας της ήπιας διηλεκτρικής κατάρρευσης παράγει θερμότητα λόγω φαινομένου Joule, η οποία δημιουργεί βαθμίδα στη θερμοκρασία στην περιοχή γύρω από τον αγώγιμο διάυλο (κόκκινη περιοχή). Η συνεργιστική δράση του ηλεκτρικού πεδίου, και των βαθμίδων στη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση, αποτελούν την κινητήρια δύναμη για τη μετακίνηση των ιόντων οξυγόνου ή αντιστοίχως των κενών θέσεων οξυγόνου.

Αξίζει να σημειώσουμε ότι σε θερμοκρασία δωματίου, η επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου στη διαδικασία αλμάτων των ιόντων δεν είναι μεγάλη ώστε να ερμηνεύσει την πραγματική κίνηση των ιόντων κατά τη διάρκεια του φαινομένου RS. Παραδειγματος χάρη, για ένα τυπικό ηλεκτρικό πεδίο της τάξης $E \sim 0.1$ V/m, φορτίο ιόντων $q=2$, $\alpha=0.5$ nm, και $T=300$ K ($\beta \sim 40$ eV⁻¹), η επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου είναι αμελητέα, αποφέροντας ρυθμό άλματος $r_{hop} \sim 10^{-4}$ s⁻¹, δηλαδή ένα γεγονός ανά μία ώρα. Μια μικρή τιμή του ρυθμού άλματος ωστόσο, θα οδηγήσει σε μεγάλους χρόνους διατήρησης της αποθηκευμένης πληροφορίας (retention) αλλά και σε μικρές ταχύτητες εγγραφής/διαγραφής. Το τελευταίο δεν είναι συμβατό με τις αυξημένες απαιτήσεις των μη-πτητικών μνημών νέας γενιάς, και του έχει αποδοθεί στη βιβλιογραφία ο όρος δίλημμα τάσης-χρόνου (voltage-time dilemma) [70]. Στην πράξη όμως έχουν αναφερθεί φαινόμενα RS σε πολύ γρήγορους χρόνους προγραμματισμού, ακόμα και της τάξης του sub-nanosecond [71], γεγονός το οποίο υποδηλώνει ότι η το ηλεκτρικό πεδίο δε γίνεται να είναι η μόνη κινητήρια δύναμη για τη μετακίνηση των ιόντων, αλλά πρέπει να υπεισέρχεται και ένας άλλος μηχανισμός επιτάχυνσης της διαδικασίας του RS.

Ένας τέτοιος μηχανισμός είναι η τοπική θέρμανση λόγω φαινομένου Joule. Κάτω από την επίδραση μιας εξωτερικής τάσης, η διέλευση ρεύματος μέσα από τους αγώγιμους διαύλους δύναται να αυξήσει τοπικά τη θερμοκρασία, η οποία μπορεί να φτάσει τα 700-900 K στις περιοχές γύρω από το CF [72]. Σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες ο ρυθμός άλματος των ιόντων μπορεί να φτάσει τα επίπεδα του $r_{hop} \sim 10^7$ s⁻¹, το οποίο μπορεί να ερμηνεύσει τους πολύ γρήγορους χρόνους RS που έχουν καταγραφεί. Επιπροσθέτως, η κλίση στη βαθμίδα της θερμοκρασίας που παράγεται λόγω φαινομένου Joule, μπορεί να δημιουργήσει ένα τρίτο μηχανισμό επιτάχυνσης της κίνησης των ιόντων.

(β). Δύναμη Soret λόγω θέρμανσης Joule

Χωρίς την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, η κλίση στη βαθμίδα της θερμοκρασίας ∇T μπορεί να οδηγήσει σε ανισοτροπικό hopping, παράγοντας μια κατευθυντική κίνηση ιόντων. Όπως απεικονίζεται και στο Σχήμα 1.9 (b), ένα ιόν οξυγόνου αναμένεται να μετακινηθεί από μια “θερμή” περιοχή σε μία “ψυχρή”, λόγω της μεγαλύτερης θερμικής ενέργειας που διαθέτει στην πρώτη περιοχή. Καθώς η μέση ταχύτητα των ιόντων οξυγόνου είναι μεγαλύτερη στη θερμότερη περιοχή, οι οπές οξυγόνου αναμένεται να ακολουθήσουν αντίστροφη πορεία, δηλαδή από τη ψυχρότερη στη θερμότερη περιοχή. Μια τέτοια κίνηση που πηγάζει από τη βαθμίδα στην κλίση της θερμοκρασίας οδηγεί στην εμφάνιση μια μικροσκοπικής δύναμης, που ονομάζεται δύναμη Soret.

Η δύναμη Soret μπορεί να χαρακτηριστεί ως η κινητήρια δύναμη για τη συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου κατά τη διάρκεια του electroforming και της μετάβασης SET. Μερικοί ερευνητές ισχυρίζονται ότι οι δύο παραπάνω διεργασίες λαμβάνουν χώρα σε δύο φάσεις [73]. Στο πρώτο βήμα δημιουργούνται οι ηλεκτρικά αγώγιμοι διάυλοι, όπως αναπαριστώνται με τις κίτρινες

1.5 Βασικές αρχές και ταξινόμηση των μνημών RRAM

γραμμές στο Σχήμα 1.9 (d). Αξίζει να σημειώσουμε ότι αυτό το CF είναι ένας προσωρινός διάδρομος για τη διέλευση ηλεκτρονίων χωρίς να συνοδεύεται από ατομικές επανατοποθετήσεις, άρα είναι κάπως διαφορετικό από το συνηθισμένο CF των μη-πτητικών μνημών. Έχει επίσης προταθεί το επιχείρημα, ότι τα CFs δημιουργούνται ως αποτέλεσμα της ήπιας διηλεκτρικής κατάρρευσης του υλικού και επομένως εξαφανίζονται όταν διακοπούν τα εξωτερικά σήματα [74]. Αυτά οι αγωγάμοι δρόμοι οδηγούν σε τοπική αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία με τη σειρά της οδηγεί στην ανάπτυξη της βαθμίδας ∇T . Εάν λάβουμε υπόψη ότι ένα μεγάλο μέρος των CFs θα ακολουθεί τις δυναμικές γραμμές του ηλεκτρικού πεδίου, η βαθμίδα ∇T θα είναι σχεδόν κάθετη στο πεδίο, υποδηλώνοντας ότι η δύναμη Soret θα αναπτύσσεται και αυτή κάθετα ως το πεδίο. Αυτή η δύναμη θα προσελκύει οπές οξυγόνου στο CF και θα οδηγεί στη διαμόρφωση περιοχών με υψηλή συγκέντρωση κενών θέσεων οξυγόνου (vacancy-rich region), δημιουργώντας τελικά percolating CFs. Καθώς η βαθμίδα ∇T δεν εξαρτάται από τη κατεύθυνση του ρεύματος, η δύναμη Soret είναι ανεξάρτητη της πολικότητας της τάσης και πρέπει να διαδραματίζει σπουδαίο ρόλο στο μονοπολικό RS.

(γ). Επίδραση της θέρμανσης Joule στη δύναμη Fick

Η θέρμανση Joule μπορεί να οδηγήσει σε διαμόρφωση και μια άλλη μικροσκοπική δύναμη, που αντιτίθεται στη δύναμη Soret, και τείνει να επαναφέρει σε ισορροπία τον πληθυσμό των κενών θέσεων οξυγόνου. Όταν υπάρχει μια μεγάλη ανισοκατανομή στη συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου n , η αρχή της μέγιστης εντροπίας επιβάλλει την εξισορρόπηση του πληθυσμού n σε όλο τον όγκο του υλικού. Έτσι, οι οπές οξυγόνου θα κινηθούν από τις περιοχές υψηλής συγκέντρωσης προς τις περιοχές χαμηλής συγκέντρωσης, λόγω του φαινομένου της διάχυσης, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1.9 (c). Μια τέτοια δύναμη λόγω της βαθμίδας ∇n ονομάζεται δύναμη Fick και είναι ιδιαίτερης σημασίας σε περιοχές υψηλής θερμοκρασίας, λόγω της εκθετικής εξάρτησης του ρυθμού άλματος ιόντων από την τοπική θερμοκρασία.

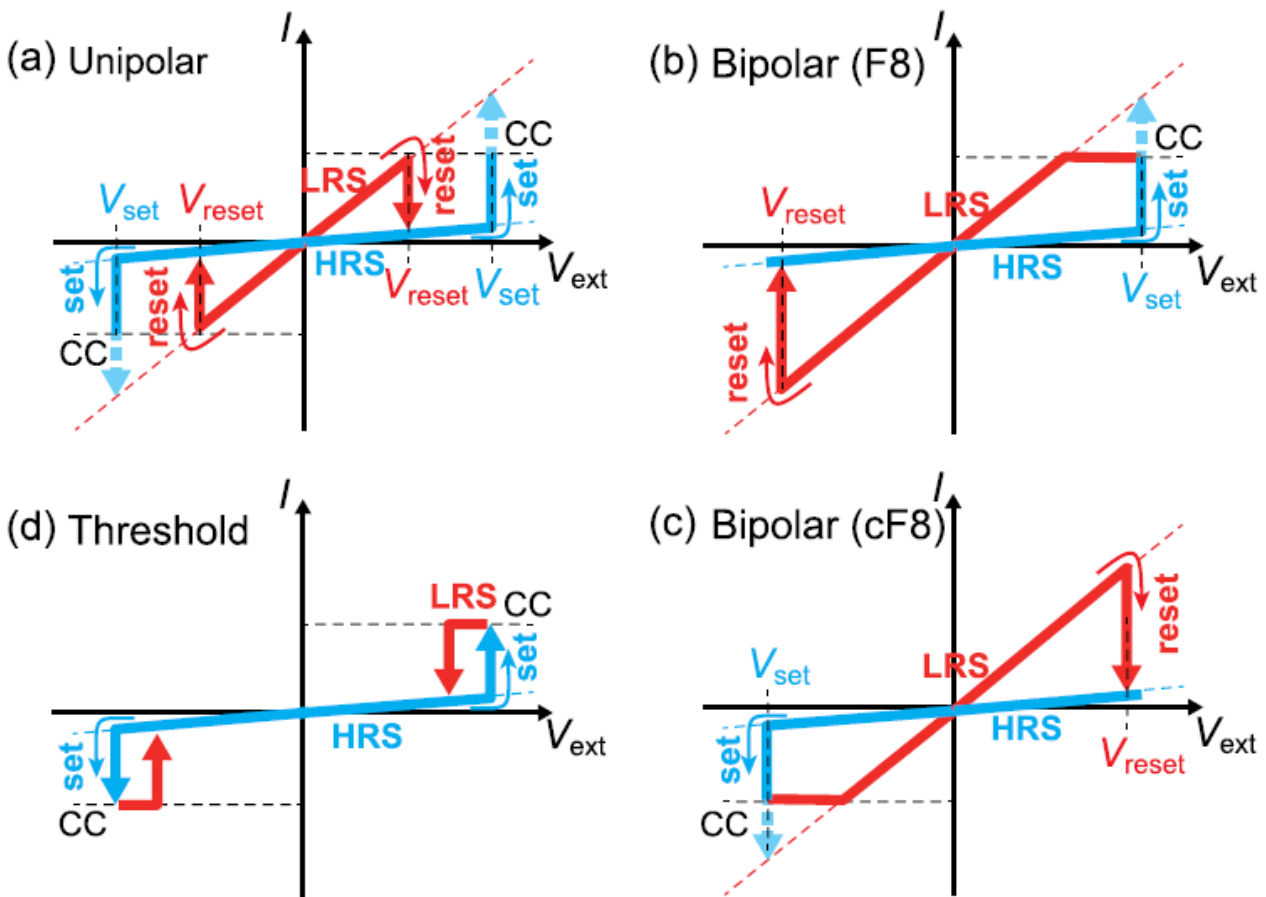
Επίσης η δύναμη Fick παίζει σημαντικό ρόλο κατά τη διάρκεια της μετάβασης RESET. Όταν ένα οξειδίο είναι στην αρχική του κατάσταση (pristine state), η συγκέντρωση n των κενών θέσεων οξυγόνου θα είναι αρχικά ομοιόμορφα κατανεμημένη σε όλο τον όγκο του υλικού. Ως συνέπεια, δεν αναμένεται σημαντική ροή ιόντων εξαιτίας της σχεδόν μηδενικής βαθμίδας ∇n . Από την άλλη πλευρά, όταν το οξειδίο βρίσκεται στη LRS, στις περιοχές υψηλής συγκέντρωσης οπών οξυγόνου θα λάβει χώρα ο σχηματισμός percolating CFs. Η μεγάλη συγκέντρωση οπών οξυγόνου θα οδηγήσει στην ανάπτυξη μιας μεγάλης βαθμίδας ∇n . Λόγω επίσης και της υψηλής θερμοκρασίας, κυριαρχεί η δύναμη Fick και οι οπές οξυγόνου εμφανίζουν την τάση να κινηθούν προς τις περιοχές χαμηλής συγκέντρωσης, οδηγώντας έτσι τη διάταξη μνήμης από τη LRS στη HRS.

Η αλληλεπίδραση των τριών αυτών δυνάμεων θα καθορίζει τη συνολική κίνηση των ιόντων μέσα στο διηλεκτρικό υλικό, καθώς η ροή ρεύματος επαγόμενη από το ηλεκτρικό πεδίο θα δημιουργήσει θέρμανση Joule και κλίση στη βαθμίδα ∇n σχεδόν ταυτόχρονα. Ωστόσο, μια αναλυτική περιγραφή της επίδρασης αυτών των τριών μηχανισμών κατά τη διάρκεια του φαινομένου RS, πρέπει να μελετηθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια. Πειράματα με μικροσκοπία in-situ TEM αναμένεται να δώσουν σημαντικές πληροφορίες ως προς τη κρυσταλλική δομή του υλικού σε

πραγματικούς χρόνους RS [75], όπως και θεωρητικές μελέτες με προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής προκειμένου να γίνει αντιληπτή σε βάθος η κίνηση των ιόντων κατά τη διάρκεια του παραπάνω φαινομένου [76].

1.5.2 Κατηγοριοποίηση των Μνημών RRAM

Μια αρχική κατηγοριοποίηση του φαινομένου RS είναι χρήσιμη για την καλύτερη κατανόηση της φυσικής του φαινομένου. Έτσι διακρίνεται το μονοπολικό, διπολικό και το φαινόμενο RS που εμφανίζεται μετά από μια τάση κατωφλίου (threshold switching) (Σχήμα 1.10). Το μονοπολικό και το διπολικό RS εμφανίζουν τουλάχιστον δύο σταθερές καταστάσεις αντίστασης χωρίς την εφαρμογή εξωτερικού πεδίου, και είναι επομένως κατάλληλες για μη-πτητικές εφαρμογές. Εν αντιθέσει, το threshold RS μπορεί να έχει πολλαπλές καταστάσεις αντίστασης κατά την εφαρμογή ενός πεδίου, όμως διατηρεί μία στάθμη αντίστασης όταν πάψει να εφαρμόζεται το εξωτερικό σήμα. Ως συνέπεια, η λειτουργία μνήμης χαρακτηρίζεται ως πτητική. Σε ορισμένα υλικά έχει αναφερθεί συνύπαρξη του μονοπολικού και του διπολικού RS [77,78], ενώ το threshold RS έχει αναφερθεί μόνο σε binary οξειδία μετάλλων [79].



Σχήμα 1.10: (a) Τυπική I-V καμπύλη υστέρησης σε μονοπολικό RS, όπου είναι εμφανής η συμμετρία ως προς την πολικότητα της εξωτερικής τάσης. Έτσι οι μεταβάσεις SET/RESET μπορούν να λάβουν χώρα με την ίδια πολικότητα. Για να αποφευχθεί η μόνιμη διηλεκτρική κατάρρευση, επιβάλλεται εξωτερικός έλεγχος μέσω I_{cc} . Συνήθως η τάση V_{RESET} είναι μικρότερη από τη V_{SET} και οι μεταβάσεις απότομες. (b) Διπολικό RS με ασυμμετρία ως προς την πολικότητα της εξωτερικής τάσης (F8), με αποτέλεσμα οι μεταβάσεις SET/RESET να λαμβάνουν χώρα σε αντίθετες πολικότητες. Επειδή, σε αρκετά υλικά οι μεταβάσεις που παρατηρούνται δεν είναι απότομες αλλά βαθμιαίες, δεν είναι πάντα απαραίτητη η χρήση I_{cc} . (c) Διπολικό RS (cF8) με αντίθετη πολικότητα τάσεων

1.5 Βασικές αρχές και ταξινόμηση των μνημών RRAM

SET/RESET σε σχέση με την περίπτωση διπολικού RS (F8). **(d)** Threshold RS, με συμμετρία ως προς την πολικότητα των εξωτερικών τάσεων. Η κατάσταση LRS διατηρείται μόνο όταν εφαρμόζεται η τάση.

1. Unipolar Resistive Switching

Στο Σχήμα 1.10 (a) απεικονίζεται μια τυπική καμπύλη υστέρησης I-V σε μονοπολικό RS, μετά τη διαδικασία του electroforming. Ας υποθέσουμε, π.χ., ότι το δείγμα βρίσκεται στη LRS και ότι εφαρμόζεται μια θετική εξωτερική τάση ($V_{ext} > 0$). Όταν αυτή η τάση συμπέσει με τη V_{RESET} η αντίσταση αυξάνει απότομα και η διάταξη μεταβαίνει στη HRS. Κατά τη διάρκεια της μετάβασης RESET δεν απαιτείται επιβολή I_{cc} , καθώς η υψηλή αντίσταση της HRS θα περιορίσει τη ροή ρεύματος. Η στάθμη HRS μπορεί να διατηρηθεί για μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς την εφαρμογή εξωτερικού σήματος. Όταν η θετική τάση V_{ext} συνεχίζει να αυξάνεται και φτάσει την τάση V_{SET} , λαμβάνει χώρα η μετάβαση SET και η διάταξη ξαναγυρίζει στη LRS. Εδώ απαιτείται έλεγχος του ρεύματος μέσω I_{cc} για να αποφευχθεί η ανεξέλεγκτη αύξησή του. Συνήθως η τάση V_{SET} είναι μεγαλύτερη από την τάση V_{RESET} , με εξαίρεση μια διάταξη με ενεργό υλικό SiO_x , όπου έχει παρατηρηθεί το αντίθετο φαινόμενο [80]. Κατά τη διάρκεια του μονοπολικού RS, η χαρακτηριστική καμπύλη I-V είναι συμμετρική ως προς την τάση V_{ext} , δηλαδή τα ίδια φαινόμενα ισχύουν και για αρνητικές τάσεις. Επομένως, καθίσταται προφανές ότι παλμοί μιας πολικότητας χρειάζονται για την παρατήρηση του φαινομένου, για αυτό και το αντίστοιχο RS καλείται μονοπολικό.

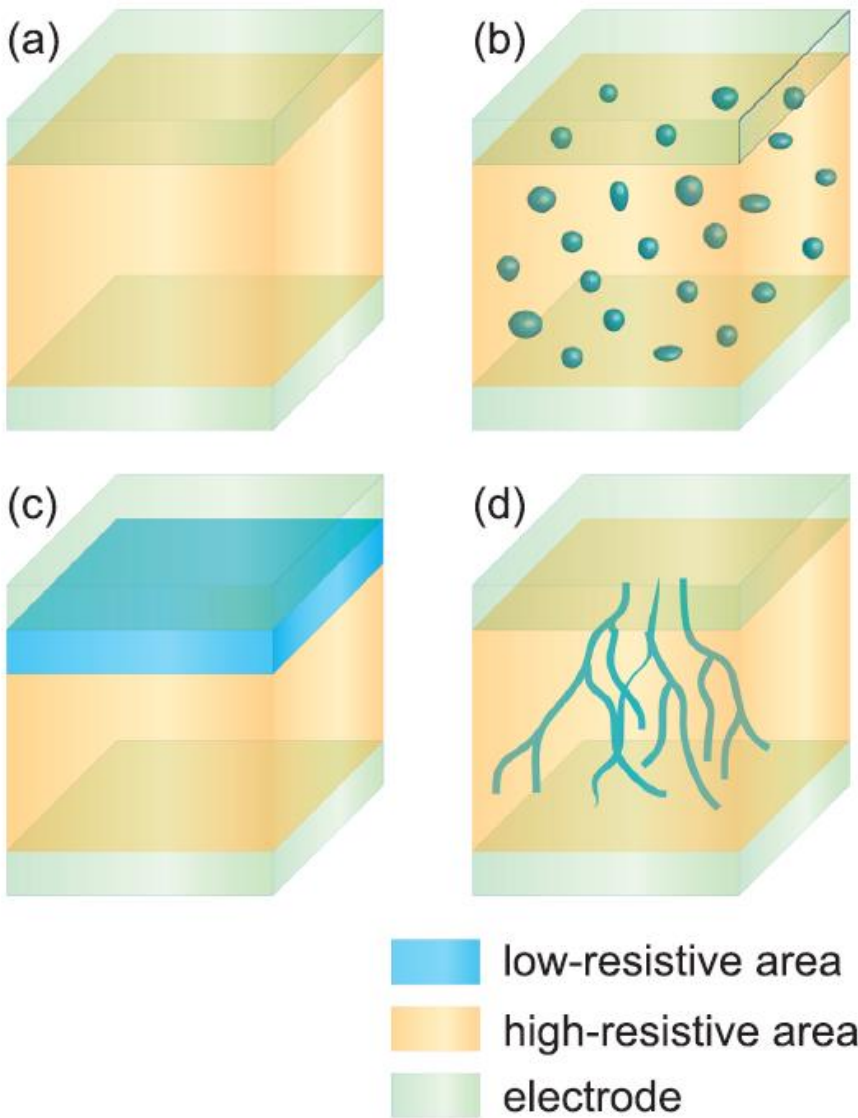
2. Bipolar Resistive Switching

Κατά τη διάρκεια του διπολικού RS και οι δύο πολικότητες τάσεων απαιτούνται. Μια μορφή τυπικής καμπύλης I-V για διπολικό RS παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.10 (b). Για τη μετάβαση RESET απαιτείται εφαρμογή αρνητικής τάσης, η οποία οδηγεί τη διάταξη από τη κατάσταση LRS στη HRS. Αντιστοίχως, μια θετική τάση χρειάζεται για τη μετάβαση SET. Επειδή και οι δύο πολικότητες V_{ext} απαιτούνται για να λάβει χώρα το φαινόμενο, για αυτό και καλείται διπολικό RS. Αξίζει να σημειώσουμε ότι υπάρχουν επίσης δύο δυνατές περιπτώσεις διπολικού RS: η μετάβαση SET (RESET) να πραγματοποιηθεί σε θετικές (αρνητικές) τάσεις και αντιστρόφως (Σχήμα 1.10 (c)), ενώ σε ορισμένα υλικά έχει παρατηρηθεί η συνύπαρξη και των δύο τύπων RS [81,82]. Εν αντιθέσει με το μονοπολικό RS όπου η διαδικασία του electroforming είναι πάντα αναγκαία, αυτή η απαίτηση μπορεί να μην ισχύει πάντα στο διπολικό RS, δημιουργώντας έτσι σύγχυση στην επιστημονική κοινότητα σχετικά με τις αρχές προέλευσης αυτής της διαφοράς. Σε αρκετά άρθρα έχουν παρατηρηθεί ταυτόχρονα δύο είδη εξάρτησης της αντίστασης των LRS/HRS από το εμβαδόν των ηλεκτροδίων, όπου γίνεται αναφορά για ομοιογενές (homogeneous) και μη-ομοιογενές (in-homogeneous) διπολικό RS [83]. Ωστόσο, στη Στατιστική Φυσική, ο όρος “μη-ομοιογενές” χρησιμοποιείται συνήθως για την περιγραφή μιας μακροσκοπικής ιδιότητας η οποία μεταβάλλεται χωρικά. Όταν, σε μία διάταξη RRAM, η μακροσκοπική αγωγιμότητα αλλάζει κατά μήκος της διεύθυνσης παράλληλη στη διεπιφάνεια, τότε λέμε ότι έχουμε interface switching (Σχήμα 1.11 (c)). Αντιθέτως, εάν το διπολικό RS λάβει χώρα κάθετα στη διεπιφάνεια και μη-ομοιογενώς κατανεμημένο, σχηματίζονται στο εσωτερικό του υλικού CFs, για να οδηγήσουν σε αλλαγή της αγωγιμότητας (Σχήμα 1.11 (d)). Επίσης, μπορεί να παρατηρηθεί και το φαινόμενο σχηματισμού αγώγιμων κόκκων ομοιόμορφα κατανεμημένων στον όγκο του διηλεκτρικού υλικού

(Σχήμα 1.11 (b)). Όμως, ο παραπάνω σχηματισμός δεν συνοδεύεται από σημαντικές αλλαγές της αγωγιμότητας, λόγω της δύσκολης σύνδεσης των αγωγίμων περιοχών.

3. *Threshold Resistive Switching*

Κατά την εκδήλωση του threshold RS, εμφανίζεται μία μόνο σταθερή κατάσταση αντίστασης χωρίς την εφαρμογή εξωτερικού πεδίου [84], ενώ στο Σχήμα 1.10 (d) παρουσιάζεται η χαρακτηριστική I-V αυτού του μηχανισμού. Η κατάσταση LRS παραμένει σταθερή για ένα συγκεκριμένο εύρος εξωτερικής τάσης, ενώ στο υπόλοιπο κομμάτι μεταπίπτει στη HRS. Εάν και το threshold RS συμβαίνει πολύ πιο σπάνια σε σχέση με το μονοπολικό και το διπολικό RS, είναι ένα πολύ ενδιαφέρον φαινόμενο με σπουδαίες τεχνολογικές και επιστημονικές προεκτάσεις. Για



παραδειγμα, η συμμετρία της I-V ως προς την εξωτερική τάση κάνει το μηχανισμό αυτό παρόμοιο με το μονοπολικό RS. Επίσης, έχουν προταθεί αρκετές τεχνολογικές εφαρμογές αυτού του μηχανισμού, όπως η χρήση ως ηλεκτρικοί διακόπτες [85], έξυπνα παράθυρα [86], νανο-κεραίες με συχνότητα ταλάντωσης της τάξης των THz [87] και memory metamaterials [88]. Πρόσφατα, έγινε αντιληπτό ότι το threshold switching θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως διάταξη επιλογής σε αλληλοδιασταυρούμενες δομές RRAM, για την εξάλειψη του παρασιτικού ρεύματος [89].

εκδήλωσης του φαινομένου RS (a) Αρχική κατάσταση του οξειδίου μετάλλου (pristine state). Το κίτρινο χρώμα αναπαριστά την υψηλή (μονωτική) κατάσταση αντίστασης. (b) Δημιουργία αγωγίμων

Σχήμα 1.11: Μηχανισμοί

1.6 Ανασκόπηση των βασικών RRAM μοντέλων

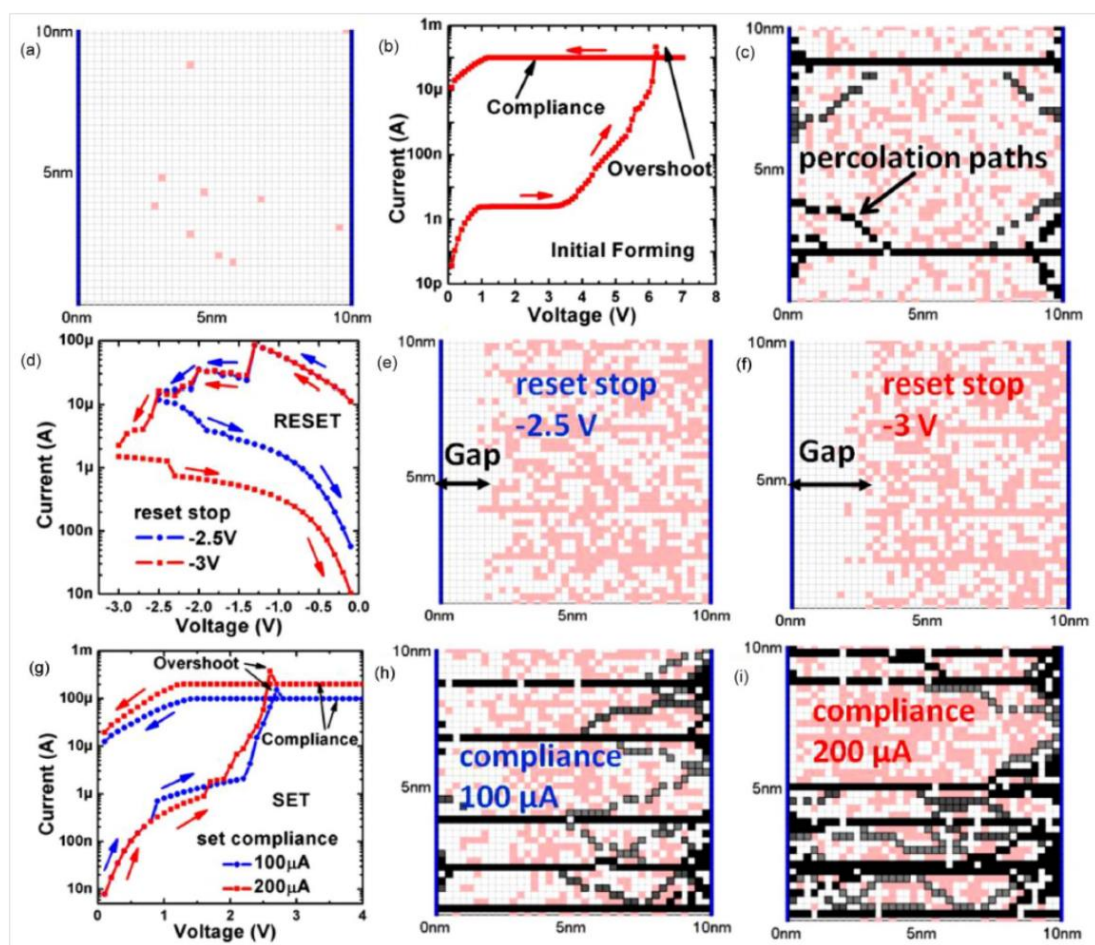
κόκκινων σχεδόν ομοιόμορφα κατανεμημένων στο εσωτερικό του υλικού. **(c)** Interface RS ενώ ο όγκος του υλικού παραμένει στην κατάσταση υψηλής αντίστασης. **(d)** Δημιουργία percolating CFs για την εναλλαγή της αντίστασης. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται το μικρότερο ποσοστό κατάληψης της αγώγιμης επιφάνειας.

1.6 Ανασκόπηση των Βασικών RRAM Μοντέλων

Σε αυτή την ενότητα θα παρουσιάσουμε τρία φυσικά μοντέλα, από την πληθώρα που έχουν προταθεί στη διεθνή βιβλιογραφία, για την ερμηνεία του φαινομένου RS, καθώς παρουσιάζουν ικανοποιητική και εις βάθος εξήγηση των πολύπλοκων διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια εκδήλωσης του φαινομένου.

1. *Trap-Assisted-Tunneling Conduction Model*

Οι Guan et al. [90] έχουν προτείνει ένα αρκετά ενδιαφέρον μοντέλο για την περιγραφή της δυναμικής του φαινομένου RS όπως επίσης και της εγγενούς ανομοιομορφίας. Σύμφωνα με αυτή τη θεώρηση, το οξείδιο του μετάλλου αποτελείται από περιοχές πλούσιες σε συγκέντρωση οπών οξυγόνου και βρίσκεται ανάμεσα σε δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια. Οι οπές οξυγόνου διαδραματίζουν το ρόλο των παγίδων όπου θα λάβει χώρα η ηλεκτρονική αγωγιμότητα μέσω trap-assisted-tunneling ή TAT. Ανάλογα με την πυκνότητα και τη χωρική κατανομή των κενών θέσεων οξυγόνου, μπορούν να επιτευχθούν διαφορετικές στάθμες αντίστασης, τόσο για τη HRS όσο και τη LRS.



Σχήμα 1.12: (a) 2D απεικόνιση της αρχικής κατανομής των οπών οξυγόνου, πριν τη διαδικασία του electroforming. Η καμπύλη I-V μετά την παραπάνω διεργασία (b) οδηγεί στην εμφάνιση των πρώτων αγώγιμων μονοπατιών (c).

Μεγαλύτερη αρνητική τάση κατά τη μετάβαση RESET οδηγεί σε περισσότερες στάθμες HRS **(d)**, λόγω της διαμόρφωσης μεγαλύτερου tunneling gap **(e-f)**. Το μοντέλο μπορεί επίσης να αναπαράγει τις χαρακτηριστικές I-V της μετάβασης SET **(g)**. Μεγαλύτερο I_{cc} επάγει το σχηματισμό περισσότερων αγώγιμων δρόμων **(h-i)**.

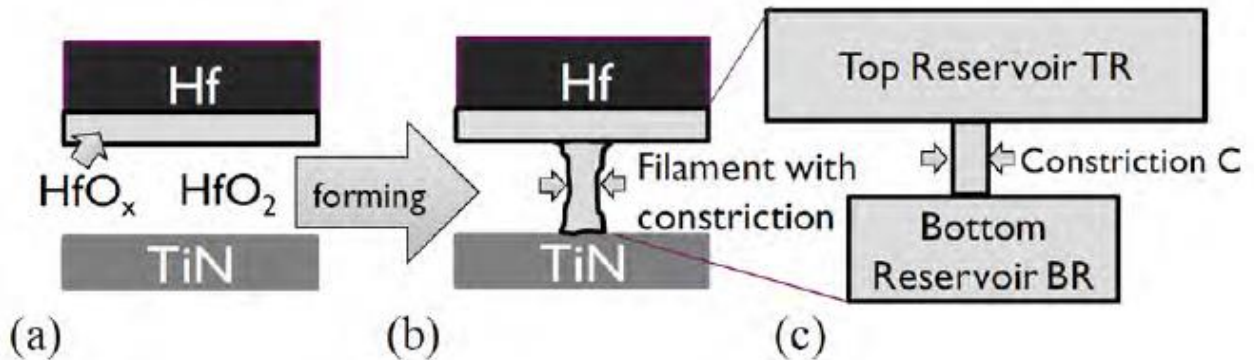
Σύμφωνα με το μοντέλο, η εφαρμογή θετικής τάσης προκαλεί τη μετακίνηση ιόντων οξυγόνου και τη δημιουργία οπών οξυγόνου, που διαμορφώνουν τις τιμές του ρεύματος και της αντίστασης. Όλη η μελέτη διεξάγεται σε 2D γεωμετρία, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 1.12 (a), με το ηλεκτρόδιο της τάσης να αναπαρίσταται από την αριστερή κατακόρυφη γραμμή και της γείωσης από την αντίστοιχη δεξιά. Τα τυχαία σημεία στο πλέγμα συμβολίζουν την αρχική κατανομή των οπών οξυγόνου πριν τη διαδικασία του electroforming. Η τελευταία διεργασία αναπαράγεται στο Σχήμα 1.12 (b), ενώ το Σχήμα 1.12 (c) δείχνει την κατανομή των παραγόμενων οπών οξυγόνου, λόγω της τοπικής αύξησης του ηλεκτρικού πεδίου και της θερμοκρασίας, που οδηγούν στην ανάπτυξη αγώγιμων μονοπατιών. Η επίτευξη πολλαπλών καταστάσεων HRS περιγράφεται σε αρκετά καλό βαθμό από το μοντέλο, όταν εφαρμόζεται αρνητική τάση. Στο Σχήμα 1.12 (d) φαίνεται η αντίστοιχη χαρακτηριστική I-V, ενώ στα Σχήματα 1.12 (e-f) παρουσιάζονται οι κατανομές των οπών οξυγόνου με το σχηματισμό ενός tunneling gap, εξαιτίας της επανασύνδεσης των ιόντων οξυγόνου που απωθούνται από το πάνω ηλεκτρόδιο λόγω της αρνητικής τάσης με τις οπές οξυγόνου. Το σχηματιζόμενο διάκενο δεν επιτρέπει τη ροή ηλεκτρικού ρεύματος, καθώς δεν υπάρχουν παγίδες κατά μήκος του υλικού, με αποτέλεσμα να μεγαλώνει η αντίσταση της διάταξης. Ωστόσο, λόγω του υψηλού ηλεκτρικού πεδίου στο διάκενο, υπάρχει πάντα η πιθανότητα γέννησης κενών θέσεων οξυγόνου τα οποία μπορούν να επιτρέψουν τη διέλευση ρεύματος, ακόμα και στη μετάβαση RESET, προκαλώντας έτσι διαταραχές στην κατανομή της αντίστασης. Λόγω της μεγάλης πιθανότητας επανασύνδεσης εξαιτίας της πληθώρας ιόντων οξυγόνου στο αριστερό ηλεκτρόδιο, οι δημιουργούμενες οπές οξυγόνου θα επανασυνδεθούν πολύ γρήγορα με τα αντίστοιχα ιόντα. Το μοντέλο μπορεί να αναπαράγει και τις μεταβάσεις της διεργασίας SET (Σχήμα 1.12 (g)), δείχνοντας ότι η εφαρμογή μεγαλύτερου I_{cc} θα οδηγήσει στη δημιουργία περισσότερων αγώγιμων μονοπατιών (Σχήμα 1.12 (h-i)).

2. Dynamic “Hour Glass” Model

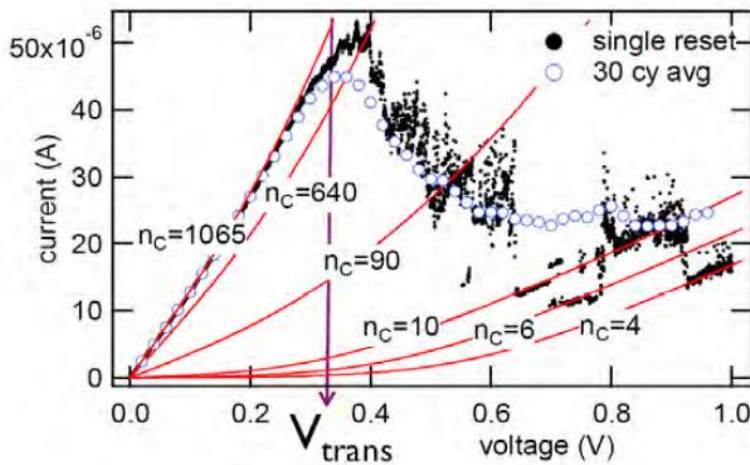
Το dynamic “hour glass” μοντέλο για την ερμηνεία του φαινομένου εναλλαγής της αντίστασης, προτάθηκε από τους Degraeve et al. [91]. Σύμφωνα με αυτή την προσέγγιση, οι μεταβάσεις SET και RESET λαμβάνουν χώρα λόγω της μετακίνησης των κενών θέσεων οξυγόνου. Στο Σχήμα 1.13 (a) απεικονίζεται η γεωμετρία της διάταξης πριν τη διαδικασία του forming, όπου διακρίνονται το TiN κάτω ηλεκτρόδιο (BR), το διηλεκτρικό HfO_2 και η δημιουργία του υποστοιχειομετρικού HfO_x , λόγω της εναπόθεσης του πάνω Hf ηλεκτροδίου (TR). Η δημιουργία του CF μετά το forming, αναπαρίσταται στο Σχήμα 1.13 (b). Σύμφωνα με το μοντέλο, θα δημιουργηθούν δύο αποθήκες (reservoirs) κενών θέσεων οξυγόνου και μια λεπτή λωρίδα (constriction) αγώγιμου διαύλου (Σχήμα 1.13 (c)). Η γεωμετρία του BR όπως και της λωρίδας εξαρτάται έντονα από τις συνθήκες του forming. Στις διαδοχικές SET/RESET μεταβάσεις ο αριθμός των κενών θέσεων οξυγόνου παραμένει σταθερός, όπως έχει προκύψει από τη διαδικασία forming, καθιστώντας το συγκεκριμένο μοντέλο εκ διαμέτρου αντίθετο με το προηγούμενο, όπου σε κάθε επανάληψη υπολογίζονται οι πιθανότητες δημιουργίας/επανασύνδεσης οπών οξυγόνου. Επίσης, το CF μπορεί να γίνει μεγαλύτερο ή μικρότερο, χωρίς να εμφανίζεται tunneling gap. Η

1.6 Ανασκόπηση των βασικών RRAM μοντέλων

μετάβαση RESET απεικονίζεται στο Σχήμα 1.14, όπου μόλις η εξωτερική τάση φτάσει τη V_{trans} , η ευκινησία των οπών οξυγόνου αυξάνεται σημαντικά.



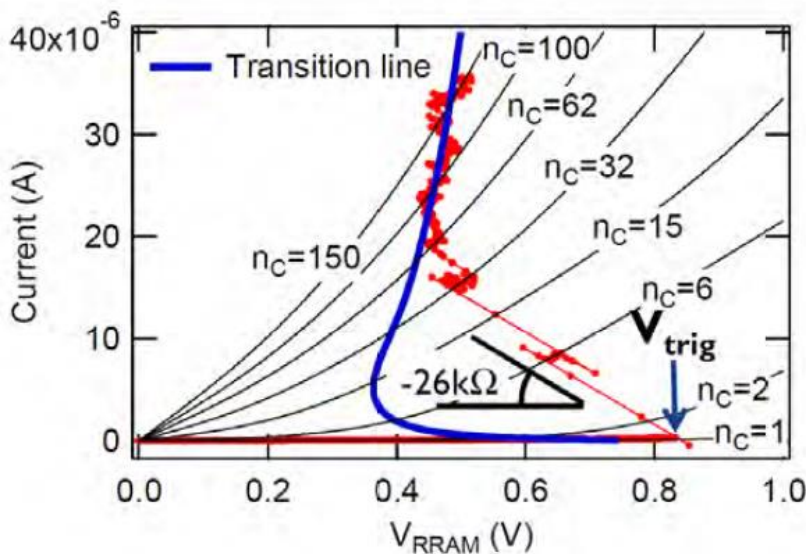
Σχήμα 1.13: (a) Αρχική απεικόνιση της διάταξης πριν και (b) μετά τη διαδικασία του forming. (c) Παρουσιάζεται επίσης η γεωμετρία του μοντέλου.



Οι διαταραχές που εμφανίζονται στην πειραματική καμπύλη μπορούν να δικαιολογηθούν από τη δυναμική ισορροπία του CF, λόγω της μετακίνησης οπών οξυγόνου από και προς τις δύο δεξαμενές. Καθώς μεγαλώνει η τάση, ο αριθμός των οπών οξυγόνου στη λωρίδα μικραίνει, μεγαλώνοντας έτσι την αντίσταση της διάταξης.

Σχήμα 1.14: Πειραματικές και θεωρητικές καμπύλες I-V για μια διάταξη RRAM, σύμφωνα με το προτεινόμενο μοντέλο. Για αυξανόμενες τάσεις V_{RESET} , μειώνεται ο αριθμός n_c των κενών θέσεων οξυγόνου.

Αντιστοίχως η έναρξη της μετάβασης SET σηματοδοτείται από την αύξηση της διαμέτρου της στενής λωρίδας, λόγω της έγχυσης οπών οξυγόνου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.15.



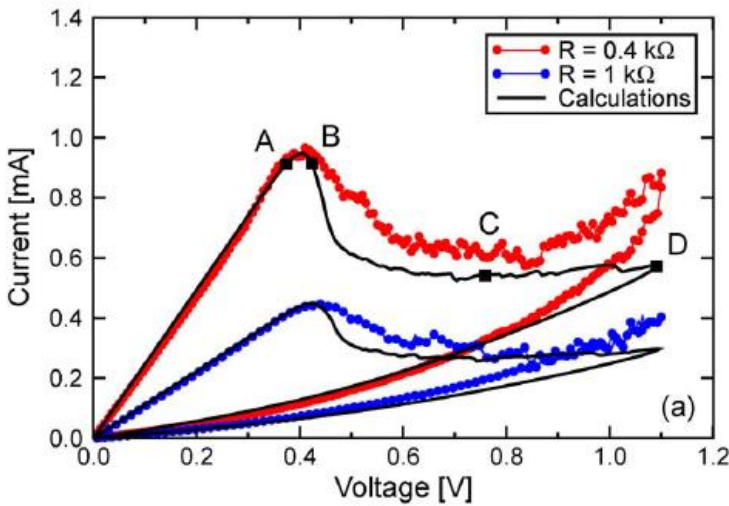
Η μετάβαση αρχίζει για τάση V_{trig} και η αρχική αρνητική κλίση της καμπύλης (εξαιτίας της παρουσίας R_{load}) οδηγεί σε μείωση της τιμής της αντίστασης και σε σταθεροποίηση της τάσης.

Σχήμα 1.15: Πειραματικές και θεωρητικές καμπύλες I-V για μια διάταξη RRAM, σύμφωνα με το προτεινόμενο μοντέλο. Για

αυξανόμενες τάσεις V_{SET} , αυξάνεται ο αριθμός n_c των κενών θέσεων οξυγόνου.

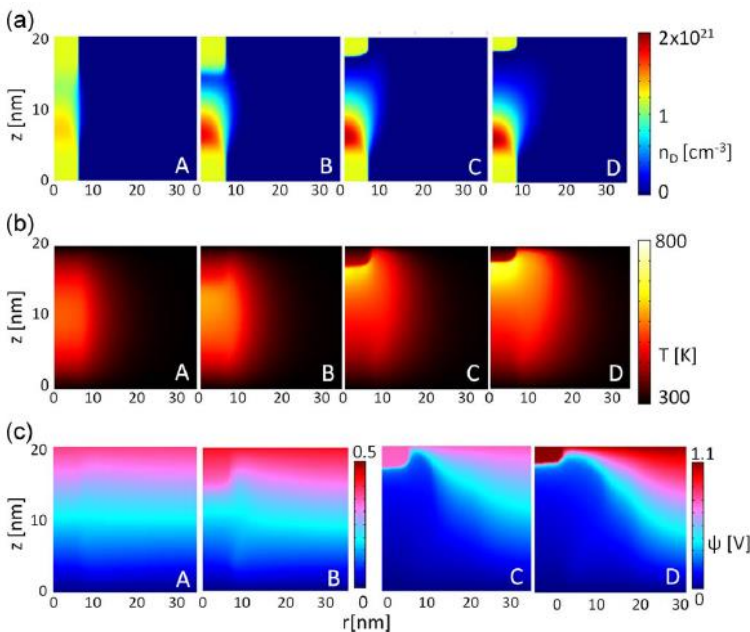
3. *Drift-Diffusion Model*

Το τελευταίο μοντέλο που θα συζητήσουμε προτάθηκε από τους Larentis et al. [42]. Σύμφωνα με αυτή τη θεώρηση, η κίνηση ατελειών όπως οι οπές οξυγόνου (ακολουθώντας τη διαφορική εξίσωση διάχυσης-ολίσθησης) είναι υπεύθυνη για το φαινόμενο RS. Με την εφαρμογή τάσης δημιουργείται ροή ρεύματος, η οποία θερμαίνει την περιοχή του CF λόγω φαινομένου Joule. Η αυξημένη θερμοκρασία στην περιοχή του CF οδηγεί σε αυξημένη διαχυτότητα και ευκινησία των ατελειών, καθώς ο συντελεστής διάχυσης παρουσιάζει μια εξάρτηση τύπου Arrhenius από τη θερμοκρασία. Έτσι, κάτω από την ανάπτυξη υψηλής θερμοκρασίας και την επίδραση του πεδίου, οι ατέλειες μετακινούνται στο εσωτερικό του υλικού, παράγοντας έτσι το διπολικό RS. Το μοντέλο υλοποιείται με την ταυτόχρονη επίλυση τριών μερικών διαφορικών εξισώσεων (διάχυσης-ολίσθησης, συνέχειας ηλεκτρικού φορτίου και θέρμανσης Joule) με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων. Στο Σχήμα 1.16 παρουσιάζονται οι πειραματικές και θεωρητικές I-V, κατά τη διάρκεια



της μετάβασης RESET, όπου επιτυγχάνεται ικανοποιητική σύγκλιση. Οι δύο πειραματικές καμπύλες έχουν ληφθεί με διαφορετικό I_{cc} . Σε τέσσερα διαφορετικά σημεία πάνω στη θεωρητική καμπύλη (A, B, C, D), παρουσιάζονται 2D χάρτες (a) της συγκέντρωσης των οπών οξυγόνου n_D , (b) της θερμοκρασίας T και (c) του ηλεκτρικού δυναμικού ψ .

Σχήμα 1.16: Πειραματικές και θεωρητικές I-V για διαφορετικά I_{cc} . Τα σημεία A, B, C και D απεικονίζονται στο παρακάτω Σχήμα.



Στο σημείο A η τάση είναι λίγο μικρότερη της τάσης V_{RESET} , με αποτέλεσμα να διατηρείται η ηλεκτρική συνέχεια του CF και η πτώση τάσης να είναι ομοιόμορφη σε όλο το μήκος του. Όταν η τάση ξεπεράσει τη V_{RESET} , το CF σπάει και εμφανίζεται ένα διάκενο, όπως φαίνεται στους χάρτες της συγκέντρωσης οπών οξυγόνου. Καθώς το διάκενο αυξάνεται (σημεία B, C, D) η θερμοκρασία και το ηλεκτρικό δυναμικό παίρνουν τις μέγιστες τιμές τους στην περιοχή που έχει σχηματιστεί το διάκενο [92,93].

1.7 Αναφορές

Σχήμα 1.17: 2D χάρτες της **(a)** συγκέντρωσης των οπών οξυγόνου, **(b)** της θερμοκρασίας και του **(c)** ηλεκτρικού δυναμικού κατά τη διάρκεια της μετάβασης RESET, για διαφορετικές τιμές εξωτερικής πόλωσης.

1.7 Αναφορές

- [1] G. Burr, B. Kurdi, J. Scott, C. Lam, K. Gopalakrishnan and R. Shenoy, “*Overview of candidate device technologies for storage-class memory*,” IBM J. Res. Dev., vol. 52, no. 4/5, pp. 449–464, 2008.
- [2] D. Wouters, R. Waser, and M. Wuttig, “*Phase-change and redox-based resistive switching memories*,” Proc. IEEE, vol. 103, no. 8, pp. 1274–1288, 2015.
- [3] A. Kent and D. Worledge, “*A new spin on magnetic memories*,” Nature Nanotechnology, vol. 10, pp. 187–191, 2015.
- [4] H.-S. P. Wong and S. Salahuddin, “*Memory leads the way to better computing*,” Nature Nanotechnology, vol.10, pp. 191–194, 2015.
- [5] R. Freitas and W. Wilcke, “*Storage-class memory: The next storage system technology*,” IBM J. Res. Dev., vol. 52, no. 4/5, pp. 439–447, 2008.
- [6] C. Lam, “*Storage class memory: Opportunities and challenges*,” Workshop on Innovative Memory Technologies, 2009.
- [7] H.-S. P. Wong, H.-Y. Lee, S. Yu, Y.-S. Chen, Y. Wu, P.-S. Chen, B. Lee, F. T. Chen, and M.-J. Tsai, “*Metal-oxide RRAM*,” Proc. IEEE, vol. 100, no. 6, pp. 1951–1970, 2012.
- [8] R. Waser and M. Aono, “*Nanoionics-based resistive switching memories*,” Nature Materials, vol. 6, pp. 833–840, 2007.
- [9] J. J. Yang, D. B. Strukov, and D. R. Stewart, “*Memristive devices for computing*,” Nature Nanotechnology, vol.8, pp.13–24, 2013.
- [10] S. Lai, “*Current status of the phase change memory and its future*,” IEDM Tech. Dig., pp. 255–258, 2003.
- [11] J. Liang, R. Jeyasingh, H.-Y. Chen, and H.-S. Wong, “*A 1.4 μ A reset current phase change memory cell with integrated carbon nanotube electrodes for cross-point memory application*,” Proc. Symp. VLSI, pp. 100–101, 2011.
- [12] Y. Sasago, M. Kinoshita, T. Morikawa, K. Kurotsuchi, S. Hanzawa, T. Mine, A. Shima, Y. Fujisaki, H. Kume, H. Moriya, N. Takaura, and K. Torii, “*Cross-point phase change memory with $4F^2$ cell size driven by low-contact-resistivity poly-Si diode*,” Proc. Symp. VLSI, pp. 24–25, 2009.
- [13] D. Kau, S. Tang, I. Karpov, R. Dodge, B. Klehn, J. Kalb, J. Strand, A. Diaz, N. Leung, J. Wu, S. Lee, T. Langtry, K.-W. Chang, C. Papagianni, J. Lee, J. Hirst, S. Erra, E. Flores, N. Righos, H. Castro, and G. Spadini, “*A stackable cross point phase change memory*,” IEDM Tech. Dig., pp. 571–574, 2009.
- [14] N. Ciochini, M. Cassinerio, D. Fugazza, and D. Ielmini, “*Modeling of Threshold-Voltage drift in Phase-Change Memory (PCM) devices*,” IEEE Trans. Electron Devices, vol. 59, no. 11, pp. 3084–3090, 2012.
- [15] M. Boniardi and D. Ielmini, “*Physical origin of the resistance drift in amorphous phase-change materials*,” Appl. Phys. Lett., vol. 98, pp. 243506, 2011.

- [16] N. Ciocchini, M. Cassinerio, D. Fugazza, and D. Ielmini, “*Evidence for Non-Arrhenius kinetics of crystallization in phase change memory devices*,” IEEE Trans. Electron Devices, vol. 60, no. 11, pp. 3767–3774, 2013.
- [17] J. Kim, A. Paul, P. Crowell, S. Koester, S. Sapatnekar, J.-P. Wang, and C. Kim, “*Spin-based computing: Device concepts, current status, and a case study on a high-performance microprocessor*,” Proc. IEEE, vol. 103, no. 1, pp. 106–130, 2015.
- [18] O. Auciello, J. F. Scott, R. Ramesh, “*The physics of ferroelectric memories*,” Phys. Today, vol. 51, pp. 22–27, 1998.
- [19] Ramtron, “*Ramtron Announces 8-Megabit Parallel Nonvolatile F-RAM Memory*,” Colorado Springs, Ramtron International Corporation, 2009.
- [20] T. S. Moise, S. R. Summerfelt, H. McAdams, S. Aggarwal, K. R. Udayakumar, F. G. Celi, J. S. Martin, G. Xing, L. Hall, K. J. Taylor, T. Hurd, J. Rodriguez, K. Remack, M. D. Khan, K. Boku, G. Stacey, M. Yao, M. G. Albrecht, E. Zielinski, M. Thakre, S. Kuchimanchi, A. Thomas, B. McKee, J. Rickes, A. Wang, J. Grace, J. Fong, D. Lee, C. Pietrzyk, R. Lanham, et al, “*Demonstration of a 4 Mb, high density ferroelectric memory embedded within a 130 nm, 5 LM Cu/FSG logic process*,” In Int. Elec. Dev. Meet. (IEDM) Tech Dig, December 8-11 2002, San Francisco. Piscataway, IEEE, pp. 535–538, 2002.
- [21] I. Baek, M. Lee, S. Seo, M. Lee, D. Seo, D. - S. Suh, J. Park, S. Park, H. Kim, I. Yoo, U.-I. Chung, and J. Moon, “*Highly scalable nonvolatile resistive memory using simple binary oxide driven by asymmetric unipolar voltage pulses*,” IEDM Tech. Dig., pp. 587–590, 2004.
- [22] H. Y. Lee, P. S. Chen, T. Y. Wu, Y. S. Chen, C. C. Wang, P. J. Tzeng, C. H. Lin, F. Chen, C. H. Lien, and M.-J. Tsai, “*Low power and high speed bipolar switching with a thin reactive Ti buffer layer in robust HfO₂ based RRAM*,” IEDM Tech. Dig., pp. 297–300, 2008.
- [23] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot, “*Redox-based resistive switching memories-nanoionic mechanisms, prospects, and challenges*,” Adv. Mater., vol.21, pp. 2632, 2009.
- [24] T. Hickmott, “*Low-frequency negative resistance in thin anodic oxide films*,” J. Appl. Phys., vol. 33, pp. 2669, 1962.
- [25] A. Beck, J. Bednorz, C. Gerber, C. Rossel, and D. Widmer, “*Reproducible switching effect in thin oxide films for memory applications*,” Appl. Phys. Lett., vol. 77, pp. 139–141, 2000.
- [26] Y. Watanabe, J. Bednorz, A. Bietsch, C. Gerber, D. Widmer, A. Beck, and S. Wind, “*Current-driven insulator-conductor transition and nonvolatile memory in chromium-doped SrTiO₃ single crystals*,” Appl. Phys. Lett., vol. 78, pp. 3738–3740, 2001.
- [27] D. Ielmini, F. Nardi, and C. Cagli, “*Physical models of size-dependent nanofilament formation and rupture in NiO resistive switching memories*,” Nanotechnology, vol. 22, no. 25, pp. 254022, 2011.
- [28] D. Ielmini, F. Nardi, C. Cagli, and A. L. Lacaita, “*Size-dependent retention time in NiO-based resistive-switching memories*,” IEEE Electron Device Lett., vol. 31, no. 4, pp. 353–355, 2010.
- [29] K. Kinoshita, K. Tsunoda, Y. Sato, H. Noshiro, S. Yagaki, M. Aoki, and Y. Sugiyama, “*Reduction in the reset current in a resistive random access memory consisting of NiO_x brought about by reducing a parasitic capacitance*,” Appl. Phys. Lett., vol. 93, no. 3, pp. 033506, 2008.

1.7 Αναφορές

- [30] F. Nardi, D. Ielmini, C. Cagli, S. Spiga, M. Fanciulli, L. Goux, and D. J. Wouters, “Control of filament size and reduction of reset current below $10\ \mu\text{A}$ in NiO resistance switching memories,” *Solid State Electronics*, vol. 58, pp. 42–47, 2011.
- [31] H. Chung-Wei, 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 10^{12} cycles for 3D high-density storage-class memory,” *Proc. Symp. VLSI*, pp. T166–T167, 2013.
- [32] W. - G. Kim and S. - W. Rhee, “Effect of the top electrode material on the resistive switching of TiO₂ thin film,” *Microelectron. Eng.*, vol. 87, pp. 98–103, 2010.
- [33] H. Lee, Y. - S. Chen, P. Chen, P. Gu, Y. Hsu, S. Wang, W. Liu, C. Tsai, S. Sheu, P. - C. Chiang, W. Lin, C. - H. Lin, W. - S. Chen, F. Chen, C. Lien, and M. Tsai, “Evidence and solution of over-RESET problem for HfO_x based resistive memory with sub-ns switching speed and high endurance,” *IEDM Tech. Dig.*, pp. 460–463, 2010.
- [34] D. Ielmini, “Modeling the universal set/reset characteristics of bipolar RRAM by field- and temperature-driven filament growth,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 58, no.12, pp. 4309–4317, 2011.
- [35] J. Guy, G. Molas, E. Vianello, F. Longnos, S. Blanc, C. Carabasse, M. Bernard, J. Nodin, A. Toffoli, J. Cluzel, P. Blaise, P. Dorion, O. Cueto, H. Grampeix, E. Souchier, T. Cabout, P. Brianceau, V. Balan, A. Roule, S. Maitrejean, L. Perniola, and B. D. Salvo, “Investigation of the physical mechanisms governing data-retention in down to 10 nm nano-trench Al₂O₃/CuTeGe conductive bridge RAM (CBRAM),” *IEDM Tech. Dig.*, pp. 30.2.1–30.2.4, 2013.
- [36] J. Yang, M. - X. Zhang, J. Strachan, F. Miao, M. Pickett, R. Kelley, G. Medeiros - Ribeiro, and R. Williams, “High switching endurance in TaO_x memristive devices,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, p. 232102, 2010.
- [37] M. - J. Lee, C. Lee, D. Lee, S. Lee, M. Chang, J. Hur, Y. - B. Kim, C. - J. Kim, D. Seo, S. Seo, U. - I. Chung, I - K. Yoo, and K. Kim, “A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric Ta₂O_{5-x}-TaO_{2-x} bilayer structures,” *Nature Materials*, vol. 10, pp. 625–630, 2011.
- [38] C. Chen, L. Goux, A. Fantini, A. Redolfi, S. Clima, R. Degraeve, Y. Chen, G. Groeseneken, and M. Jurczak, “Understanding the impact of programming pulses and electrode materials on the endurance properties of scaled Ta₂O₅ RRAM cells,” *IEDM Tech. Dig.*, pp. 355–358, 2014.
- [39] T. Liu, M. Verma, Y. Kang, and M. Orlowski, “Volatile resistive switching in Cu/TaO_x/δ-Cu/Pt devices,” *Appl. Phys. Lett.*, no. 101, p. 073510, 2012.
- [40] F. Nardi, S. Larentis, S. Balatti, D. C. Gilmer, and D. Ielmini, “Resistive switching by voltage-driven ion migration in bipolar RRAM-PartI: Experimental study,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 59, no. 9, pp. 2461–2467, 2012.
- [41] Y. Yang, P. Gao, S. Gaba, T. Chang, X. Pan, and W. Lu, “Observation of conducting filament growth in nanoscale resistive memories,” *Nature communications*, vol. 3, no. 732, pp. 1–8, 2012.
- [42] S. Larentis, F. Nardi, S. Balatti, D. C. Gilmer, and D. Ielmini, “Resistive switching by voltage-driven ion migration in bipolar RRAM-PartII: Modeling,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 59, no. 9, pp. 2468–2475, 2012.

- [43] C. Gopalan, Y. Ma, T. Gallo, J. Wang, E. Runnion, J. Saenz, F. Koushan, P. Blanchard, and S. Hollmer, “*Demonstration of conductive bridging random access memory (CBRAM) in logic CMOS process*,” *Solid-State Electr.*, vol. 58, pp. 54–61, 2011.
- [44] I. Valov, R. Waser, J. Jameson, and M. Kozicki, “*Electrochemical metallization memories—fundamentals, applications, prospects*,” *Nanotechnology*, vol. 22, p. 254003, 2011.
- [45] A. Calderoni, S. Sills, and N. Ramaswamy, “*Performance comparison of O-based and Cu-based ReRAM for high-density applications*,” *IMW Proc.*, pp. 1–4, 2014.
- [46] F. T. Chen, H. - Y. Lee, Y. - S. Chen, S. Z. Rahaman, C. - H. Tsai, K. - H. Tsai, T. - Y. Wu, W. - S. Chen, P. -Y. Gu, Y. - D. Lin, S. - S. Sheu, M. - J. Tsai, L. -H. Lee, T. -K. Ku, and P. - S. Chen, “*Resistance instabilities in a filament-based resistive memory*,” *Proc. IRPS*, pp. 5E.1.1–5E.1.7, 2013.
- [47] S. Ambrogio, S. Balatti, A. Cubeta, A. Calderoni, N. Ramaswamy, and D. Ielmini, “*Statistical fluctuations in HfO_x resistive-switching memory (RRAM): PartII- Random telegraph noise*,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 61, no. 8, pp. 2920–2927, 2014.
- [48] F. M. Puglisi, P. Pavan, A. Padovani, L. Larcher, and G. Bersuker, “*RTS noise characterization of HfO_x RRAM in high resistive state*,” *Solid State Electronics*, vol. 84, pp. 160–166, 2013.
- [49] S. Ambrogio, S. Balatti, S. Choi, and D. Ielmini, “*Impact of the mechanical stress on switching characteristics of electrochemical resistive memory*,” *Adv. Mat.*, vol. 26, no. 23, p.3885, 2014.
- [50] Y. Y. Chen, R. Degraeve, B. Govoreanu, S. Clima, L. Goux, A. Fantini, G. Kar, D. Wouters, G. Groeseneken, and M. Jurczak, “*Postcycling LRS retention analysis in HfO₂/Hf RRAM 1T1R device*,” *IEEE Electron Device Lett.*, vol. 34, no. 5, pp. 626–628, 2013.
- [51] S. Deora, G. Bersuker, M. Sung, D. Gilmer, P. Kirsch, H. - F. Li, H. Chong, and S. Gausepohl, “*Statistical assessment of endurance degradation in high and low resistive states of the HfO₂-based RRAM*,” *Proc. IRPS*, pp. MY.2.1–MY.2.5, 2013.
- [52] S. Balatti, S. Ambrogio, Z. - Q. Wang, S. Sills, A. Calderoni, N. Ramaswamy, and D. Ielmini, “*Pulsed cycling operation and endurance failure of metal-oxide resistive (RRAM)*,” *IEDM Tech. Dig.*, p. 359, 2014.
- [53] G. Dearnale, A. M. Stoneham, and D. V. Morgan, “*Electrical phenomena in amorphous oxide films*,” *Rep. Prog. Phys.* 33, 1129, 1970.
- [54] J. G. Simmons and R. R. Verderbe, “*New Conduction and Reversible Memory Phenomena in Thin Insulating Films*,” *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 301, 77, 1967.
- [55] J. G. Bednorz and K. A. Muller, “*Possible high T_c superconductivity in the Ba–La–Cu–O system*,” *Z. Phys. B: Condens. Matter* 64, 189, 1986.
- [56] D. B. Chrisey and G. K. Hubler, “*Pulsed Laser Deposition of Thin Films*,” Wiley, 1994.
- [57] D. N. Basov, R. D. Averitt, D. van der Marel, M. Dressel, and K. Haule, “*Electrodynamics of correlated electron materials*,” *Rev. Mod. Phys.* 83, 471, 2011.
- [58] G. E. Moore, “*Cramming More Components Onto Integrated Circuits*,” *Proc. IEEE* 86, 82, 1998.

1.7 Αναφορές

- [59] S. E. Thompson and S. Parthasarathy, “*Moore's law: the future of Si microelectronics*”, Mater. Today 9, 20, 2006.
- [60] A. Beck, J. G. Bednorz, C. Gerber, C. Rossel, and D. Widmer, “*Reproducible switching effect in thin oxide films for memory applications*”, Appl. Phys. Lett. 77, 139, 2000.
- [61] S. Q. Liu, N. J. Wu, and A. Ignatiev, “*Electric-pulse-induced reversible resistance change effect in magnetoresistive films*”, Appl. Phys. Lett. 76, 2749, 2000.
- [62] W. W. Zhuang, W. Pan, B. D. Ulrich, J. J. Lee, L. Stecker, A. Burmaster, D. R. Evans, S. T. Hsu, M. Tajiri, A. Shimaoka, K. Inoue, T. Naka, N. Awaya, K. Sakiyama, Y. Wang, S. Q. Liu, N. J. Wu, and A. Ignatiev, “*Novel colossal magnetoresistive thin film nonvolatile resistance random access memory (RRAM)*”, IEEE Int. Electron Devices Meet., Tech. Dig. 193, 2002.
- [63] M.-J. Lee, S. Seo, D.-C. Kim, S.-E. Ahn, D. H. Seo, I.-K. Yoo, I.-G. Baek, D.-S. Kim, I.-S. Byun, S.-H. Kim, I.-R. Hwang, J.-S. Kim, S.-H. Jeon, and B. H. Park, “*A Low-Temperature-Grown Oxide Diode as a New Switch Element for High-Density, Nonvolatile Memories*”, Adv. Mater. 19, 73, 2007.
- [64] J. Borghetti, G. S. Snider, P. J. Kuekes, J. J. Yang, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “*Memristive switches enable 'stateful' logic operations via material implication*”, Nature 464, 873, 2010.
- [65] J. J. Yang, D. B. Strukov, and D. R. Stewart, “*Memristive devices for computing*”, Nat. Nanotechnol. 8, 13, 2013.
- [66] A. Janotti and C. G. Van de Walle, “*Oxygen vacancies in ZnO*”, Appl. Phys. Lett. 87, 122102, 2005.
- [67] J. S. Lee, S. B. Lee, B. Kahng, and T. W. Noh, “*Two opposite hysteresis curves in semiconductors with mobile dopants*”, Appl. Phys. Lett. 102, 253503, 2013.
- [68] S. H. Jeon, W.-J. Son, B. H. Park, and S. Han, “*Multiscale simulation on electromigration of the oxygen vacancies in metal oxides*”, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 102, 909, 2011.
- [69] S. Menzel, M. Waters, A. Marchewka, U. Boettger, R. Dittmann, and R. Waser, “*Origin of the Ultra-nonlinear Switching Kinetics in Oxide-Based Resistive Switches*”, Adv. Funct. Mater. 21, 4487, 2011.
- [70] D. B. Strukov and R. S. Williams, “*Exponential ionic drift: fast switching and low volatility of thin-film memristors*”, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 94, 515, 2009.
- [71] A. C. Torrezan, J. P. Strachan, G. M.-Ribeiro and R. S. Williams, “*Sub-nanosecond switching of a tantalum oxide memristor*”, Nanotechnology 22, 485203, 2011.
- [72] J. P. Strachan, D. B. Strukov, J. Borghetti, J. J. Yang, G. Medeiros-Ribeiro, and R. S. Williams, “*The switching location of a bipolar memristor: chemical, thermal and structural mapping*”, Nanotechnology 22, 254015, 2011.
- [73] L. He, Z.-M. Liao, H.-C. Wu, X.-X. Tian, D.-S. Xu, G. L. W. Cross, G. S. Duesberg, I. V. Shvets, and D.-P. Yu, “*Memory and Threshold Resistance Switching in Ni/NiO Core-Shell Nanowires*”, Nano Lett. 11, 4601, 2011.

- [74] A. S. Alexandrov, A. M. Bratkovsky, B. Bridle, S. E. Savel'ev, D. B. Strukov, and R. S. Williams, "Current-controlled negative differential resistance due to Joule heating in TiO_2 ", Appl. Phys. Lett. 99, 202104, 2011.
- [75] Q. Liu, J. Sun, H. Lv, S. Long, K. Yin, N. Wan, Y. Li, L. Sun, and M. Liu, "Real-Time Observation on Dynamic Growth/Dissolution of Conductive Filaments in Oxide-Electrolyte-Based ReRAM", Adv. Mater. 24, 1844, 2012.
- [76] S. E. Savel'ev, A. S. Alexandrov, A. M. Bratkovsky, and R. S. Williams, "Molecular dynamics simulations of oxide memristors: Crystal field effects", Appl. Phys. Lett. 99, 053108, 2011.
- [77] K. J. Yoon, M. H. Lee, G. H. Kim, S. J. Song, J. Y. Seok, S. Han, J. H. Yoon, K. M. Kim, and C. S. Hwang, "Memristive tri-stable resistive switching at ruptured conducting filaments of a Pt/ TiO_2 /Pt cell", Nanotechnology 23, 185202, 2012.
- [78] S. B. Lee, J. S. Lee, S. H. Chang, H. K. Yoo, B. S. Kang, B. Kahng, M. J. Lee, C. J. Kim, and T. W. Noh, "Interface-modified random circuit breaker network model applicable to both bipolar and unipolar resistance switching", Appl. Phys. Lett. 98, 033502, 2011.
- [79] S. H. Chang, J. S. Lee, S. C. Chae, S. B. Lee, C. Liu, B. Kahng, D. W. Kim, and T. W. Noh, "Occurrence of Both Unipolar Memory and Threshold Resistance Switching in a NiO Film", Phys. Rev. Lett. 102, 026801, 2009.
- [80] J. Yao, L. Zhong, D. Natelson, and J. M. Tour, "In situ imaging of the conducting filament in a silicon oxide resistive switch", Sci. Rep. 2, 242, 2012.
- [81] S. Kim, K. P. Biju, M. Jo, S. Jung, J. Park, J. Lee, W. Lee, J. Shin, S. Park, and H. Hwang, "Effect of Scaling WO_x -Based RRAMs on Their Resistive Switching Characteristics", IEEE Electron Device Lett. 32, 671, 2011.
- [82] T. Fujii, M. Kawasaki, A. Sawa, Y. Kawazoe, H. Akoh, and Y. Tokura, "Electrical properties and colossal electroresistance of heteroepitaxial $SrRuO_3/SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ ($0.0002 < x < 0.02$) Schottky junctions", Phys. Rev. B 75, 165101, 2007.
- [83] R. Muenstermann, T. Menke, R. Dittmann, and R. Waser, "Coexistence of Filamentary and Homogeneous Resistive Switching in Fe-Doped $SrTiO_3$ Thin-Film Memristive Devices", Adv. Mater. 22, 4819, 2010.
- [84] D. Adler, H. K. Henisch, and N. Mott, "The mechanism of threshold switching in amorphous alloys", Rev. Mod. Phys. 50, 209, 1978.
- [85] S. H. Chang, S. B. Lee, D. Y. Jeon, S. J. Park, G. T. Kim, S. M. Yang, S. C. Chae, H. K. Yoo, B. S. Kang, M.-J. Lee, and T. W. Noh, "Oxide Double-Layer Nanocrossbar for Ultrahigh-Density Bipolar Resistive Memory", Adv. Mater. 23, 4063, 2011.
- [86] K. Kato, P. K. Song, H. Odaka, and Y. Shigesato, "Study on Thermochromic VO_2 Films Grown on ZnO-Coated Glass Substrates for "Smart Windows"", Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 42, 6523, 2003.
- [87] M. Seo, J. Kyoung, H. Park, S. Koo, H.-S. Kim, H. Bernien, B. J. Kim, J. H. Choe, Y. H. Ahn, H.-T. Kim, N. Park, Q. H. Park, K. Ahn, and D.-S. Kim, "Active Terahertz Nanoantennas Based on VO_2 Phase Transition", Nano Lett. 10, 2064, 2010.

1.7 Αναφορές

- [88] T. Driscoll, H.-T. Kim, B.-G. Chae, B.-J. Kim, Y.-W. Lee, N. M. Jokerst, S. Palit, D. R. Smith, M. Di Ventra, and D. N. Basov, “*Memory Metamaterials*”, Science 325 1518, 2009.
- [89] M.-J. Lee, Y. Park, D.-S. Suh, E.-H. Lee, S. Seo, D.-C. Kim, R. Jung, B.- S. Kang, S.-E. Ahn, C. B. Lee, D. H. Seo, Y.-K. Cha, I.-K. Yoo, J.-S. Kim, and B. H. Park, “*Two Series Oxide Resistors Applicable to High Speed and High Density Nonvolatile Memory*”, Adv. Mater. 19, 3919, 2007.
- [90] X. Guan, S. Yu, and H.-S. Wong, “*On the switching parameter variation of metal-oxide RRAM-Part I: Physical modeling and simulation methodology*,” IEEE Trans. Electron Devices, vol. 59, no. 4, pp. 1172–1182, 2012.
- [91] R. Degraeve, A. Fantini, S. Clima, B. Govoreanu, L. Goux, Y. - Y. Chen, D. Wouters, P. Roussel, G. Kar, G. Pourtois, S. Cosemans, J. Kittl, G. Groeseneken, M. Jurczak, and L. Altimime, “*Dynamic ‘hour glass’ model for SET and RESET in HfO₂ RRAM*,” VLSI Tech. Dig., pp. 75–76, 2012.
- [92] S. Menzel, “*Modeling and Simulation of Resistive Switching Devices*”, Aachen University, PhD Dissertation 2012.
- [93] S. Ambrogio, “*Modeling of reliability and neuromorphic application of resistive switching devices*”, Politecnico Di Milano, PhD Dissertation 2015.

ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΜΝΗΜΩΜ RRAM ΑΠΟ ΕΝΑ ΣΤΡΩΜΑ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΜΕΤΑΛΛΟΥ

2.1 Εισαγωγή

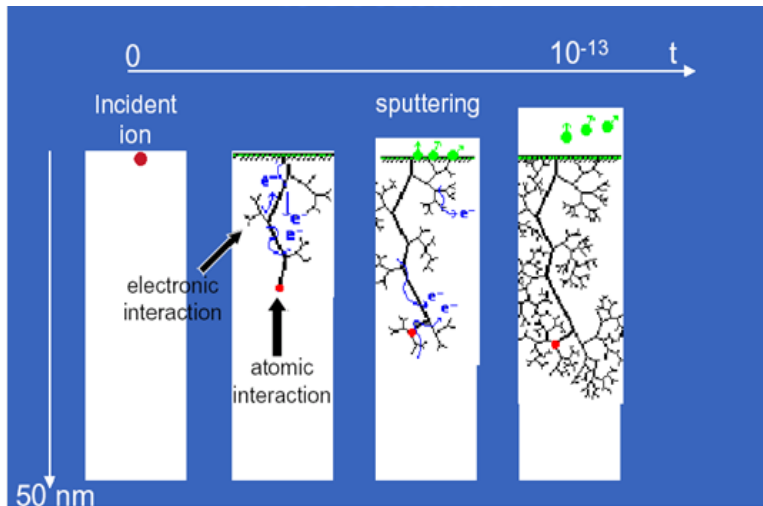
Ενώ η κατασκευή διατάξεων μνήμης τύπου RRAM είναι σχετικά εύκολη υπόθεση, δεν ισχύει το ίδιο και για την επίτευξη των βέλτιστων ηλεκτρικών ιδιοτήτων, ως αναφορά το παράθυρο μνήμης, την αντοχή σε διαδοχικούς κύκλους προγραμματισμού (τόσο σε συνεχή όσο και παλμική λειτουργία), την ικανότητα αποθήκευσης πολλαπλών δεδομένων σε μεμονωμένα κύτταρα μνήμης, την ταχύτητα λειτουργίας, τη στατιστική ανομοιομορφία των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών και την ικανότητα διατήρησης της αποθηκευμένης πληροφορίας χωρίς επιπρόσθετο προγραμματισμό (τόσο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όσο και σε υψηλές θερμοκρασίες). Έτσι, ένα μεγάλο κομμάτι της έρευνας που πραγματοποιείται είναι αφιερωμένο στην κατανόηση των πρακτικών προβλημάτων λειτουργίας και την πρόταση λύσεων από πλευράς υλικών [1]. Η λειτουργία των μνημών εναλλασσόμενης αντίστασης (RRAM) προϋποθέτει την εναπόθεση ενός διηλεκτρικού υλικού και τη μετέπειτα μελέτη της απόδοσής του κάτω από την εφαρμογή εξωτερικών ηλεκτρικών πολώσεων. Επομένως καθίσταται επιτακτική η ανάγκη για πλήρη έλεγχο των συνθηκών εναπόθεσης, ούτε ώστε να περιοριστούν οι ηλεκτρικές μεταβολές στο κύτταρο μνήμης. Και η επίδραση των συνθηκών εναπόθεσης, που στις περισσότερες περιπτώσεις δεν είναι πλήρως ελεγχόμενη και κατ'επέκταση κατανοητή, απαιτεί τον πλήρη δομικό, χημικό και μορφολογικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων με μία πληθώρα από τεχνικές μικροσκοπίας. Το πρόβλημα έγκειται στο γεγονός ότι οι συνθήκες ανάπτυξης λεπτών υμενίων είναι αρκετές, μη 100% επαναλήψιμες και υπάρχει πολύ στενή αλληλεπίδραση μεταξύ τους. Σε αυτό το Κεφάλαιο θα εξετάσουμε την ενσωμάτωση των περισσότερο μελετημένων υλικών (όπως το TiO_x , HfO_x , TaO_x) στη βιβλιογραφία ως ενεργά υλικά διατάξεων μνήμης RRAM και θα μελετήσουμε την επίδραση του πάχους και της ροής μοριακού οξυγόνου στη συνολική απόδοση των κυττάρων μνήμης. Επίσης θα γίνει αναφορά και στην επίδραση του πάχους του πάνω ηλεκτροδίου στη βελτίωση του φαινομένου RS.

2.2 Πειραματικές Μέθοδοι Εναπόθεσης Οξειδίων

Λόγω των εξαιρετικών οπτικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων του TiO_x , έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία 50 χρόνια αρκετές μέθοδοι παραγωγής του. Μεταξύ αυτών διακρίνονται η θερμική ή ανοδική οξείδωση [2], εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων [3], χημική εναπόθεση ατμών (CVD) [4], plasma enhanced CVD [5], μέθοδοι sol-gel [6], μέθοδοι ιοντοβολής [7] και τεχνικές εναπόθεσης ALD [8]. Η κύρια τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για την εναπόθεση των διάφορων οξειδίων μετάλλων ήταν η τεχνική της ιοντοβολής (sputtering) [9]. Όταν η επιφάνεια ενός στερεού βομβαρδίζεται με ενεργητικά σωματίδια (π.χ. επιταχυνόμενα ιόντα) τότε τα άτομα της επιφάνειας του στερεού οπισθοσκοιούνται λόγω κρούσεων μεταξύ προσπιπτόντων ιόντων και επιφανειακών ατόμων (Σχήμα 2.1). Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ιοντοβολή (sputtering). Στον ενδιάμεσο

χώρο, μεταξύ του στόχου και του υποστρώματος, δημιουργείται πλάσμα αδρανούς υλικού (συνήθως αργού), το οποίο μέσω των κρούσεων του με το στόχο αποκολλά μόρια του, που επικάθονται πάνω στο υπόστρωμα. Το σύστημα ευρίσκεται μέσα σε ένα θάλαμο κενού εντός του οποίου διοχετεύεται το αέριο. Με την εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης μεταξύ των ηλεκτροδίων (της τάξεως των kV) ξεσπά ηλεκτρική εκκένωση στο αέριο και δημιουργείται το πλάσμα. Με τον όρο πλάσμα εννοούμε αέριο που περιέχει ηλεκτρόνια καθώς και ιόντα θετικά και αρνητικά.

Ένα μειονέκτημα της τεχνικής sputtering είναι ότι απαιτείται συγκεκριμένη διαμόρφωση του συστήματος εναπόθεσης για ορισμένα υλικά στόχου, ενώ οι υψηλοί ρυθμοί εναπόθεσης που επιτυγχάνονται με χρήση magnetron sputtering σε ορισμένες περιπτώσεις αναιρούνται. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η συγκέντρωση του πλάσματος δημιουργείται σε μια περιορισμένη περιοχή της συνολικής επιφάνειας του στόχου στην οποία εντοπίζεται η αλληλεπίδραση του μαγνητικού και του ηλεκτρικού πεδίου. Αυτό οδηγεί στο σχηματισμό ενός κρατήρα στο στόχο καθώς όλο και περισσότερο υλικό γίνεται sputtered από αυτή την συγκεκριμένη περιοχή. Γενικά, σε ένα συμβατικό σύστημα magnetron sputtering αναμένεται να εναποτεθεί μόνο το 25 – 30% του συνολικού υλικού του στόχου. Για την επίλυση αυτού του προβλήματος χρησιμοποιείται συνήθως η περιστροφή του στόχου ή η εφαρμογή κατάλληλου μαγνητικού πεδίου με γραμμές όσο το δυνατόν πιο παράλληλες προς την επιφάνεια του στόχου. Είναι προφανές ότι λόγω της φύσης της διαδικασίας, επιβάλλεται ότι το υλικό του στόχου πρέπει να είναι αγώγιμο. Για την περίπτωση μη αγώγιμων υλικών μπορεί να χρησιμοποιηθεί το RF sputtering. Για την παραγωγή νανοσωματιδίων και λεπτών υμενίων από μονωτικά υλικά με τη χρήση του DC sputtering απαιτούνται απαγορευτικά μεγάλες τάσεις ($> 10^9$ V) και μάλιστα με πολύ μικρή προβλεπόμενη απόδοση. Η λογική πίσω από αυτή την τεχνική βρίσκεται στην εφαρμογή ενός μικρού εναλλασσόμενου σήματος στα ηλεκτρόδια.



Σχήμα 2.1: Φυσικοί μηχανισμοί της διαδικασίας sputtering.

Σε συχνότητες κάτω των 50 kHz τα ιόντα είναι αρκετά ευκίνητα και τα φαινόμενα του DC sputtering υπερτερούν. Σε μεγαλύτερες συχνότητες τα ηλεκτρόνια θα αρχίσουν να ταλαντώνονται υπό την επίδραση του εναλλασσόμενου πεδίου στην περιοχή του πλάσματος και θα έχουν αρκετή

2.3 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός μνημών TiO_x

ενέργεια ώστε να ιονίσουν τα άτομα του πλάσματος κοντά στον στόχο επιταχύνοντας έτσι τη διαδικασία. Η συχνότητα η οποία χρησιμοποιείται για αυτές τις διεργασίες είναι τα 13.56 MHz. Οι τάσεις RF μπορούν να συζευχθούν χωρητικά ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, ενώ η συσσώρευση θετικού φορτίου αναιρείται από τις συγκρούσεις των ηλεκτρονίων στο στόχο. Η συσσώρευση ηλεκτρονίων τόσο στην άνοδο όσο και στην κάθοδο εγγυάται ότι τα δύο ηλεκτρόδια θα είναι μονίμως πολωμένα. Τέλος, θα αναφέρουμε ότι λόγω της διαφορετικής κινητικότητας των ιόντων από τα ηλεκτρόνια (τα τελευταία είναι πιο δραστήρια) ένα θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο θα τραβάει προς το μέρος του περισσότερο ρεύμα από τα ηλεκτρόνια από ότι ένα αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο θα τραβάει από τα ιόντα. Για αυτόν τον λόγο η εκκένωση του πλάσματος είναι ασύμμετρη. Λόγω αυτής της ασυμμετρίας τα δυναμικά στα δύο ηλεκτρόδια θα εξαρτώνται από τις επιφάνειές τους.

2.3 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών TiO_x

Σε αυτή την ενότητα θα μελετήσουμε την ηλεκτρική συμπεριφορά μνημών RRAM με ενεργό υλικό TiO_{2-x} , οι οποίες λειτουργούν χωρίς την εφαρμογή της διαδικασίας του electroforming και εμφανίζουν ποικιλία παράθυρων μνήμης (switching ratios) ανάλογα με τη στοιχειομετρία σε οξυγόνο του διηλεκτρικού υλικού, τον εξωτερικό έλεγχο του μέγιστου ρεύματος (compliance current - I_{cc}), το πάχος του επάνω ηλεκτροδίου και το μέγεθος της εξωτερικής τάσης (DC ή AC). Όλα τα προηγούμενα αποσκοπούν στον έλεγχο της συγκέντρωσης των κενών θέσεων οξυγόνου, με στόχο τη βελτίωση της στατιστικής κατανομής των τάσεων που απαιτούνται για τις μεταβάσεις SET/RESET. Η υπερβολικά μεγάλη συγκέντρωση οπών οξυγόνου φαίνεται να χειροτερεύει το φαινόμενο εναλλαγής της αντίστασης (RS), ενώ μια σχετικά υψηλή συγκέντρωση οδηγεί στα επιθυμητά ηλεκτρικά χαρακτηριστικά. Επίσης, η πυκνότητα των οπών οξυγόνου έχει άμεσο αντίκτυπο στο μέγεθος των CFs καθώς και στον τρόπο σχηματισμού τους και ένωσής τους, διαμορφώνοντας έτσι τη σταθερή λειτουργία των κυττάρων μνήμης, κάτω από συνθήκες ηλεκτρικής καταπόνησης. Παρόμοιο αποτέλεσμα φαίνεται να επάγει και το πάχος του Ti, που χρησιμοποιείται ως επάνω ηλεκτρόδιο. Η ανάλυση των χαρακτηριστικών I-V των δύο κλάδων αντίστασης (HRS και LRS) οδηγεί στην εμφάνιση δύο διαφορετικών μηχανισμών αγωγιμότητας. Ο κλάδος LRS παρουσιάζει ωμική συμπεριφορά, σε αντίθεση με τον κλάδο HRS που ερμηνεύεται με βάση το μηχανισμό trap-assisted-tunneling, ο οποίος χρησιμοποιείται επίσης για την ερμηνεία της βαθμιαίας και όχι απότομης αλλαγής της αντίστασης κατά τη διάρκεια της μετάβασης SET.

2.3.1 Επίδραση της Ροής Μοριακού Οξυγόνου

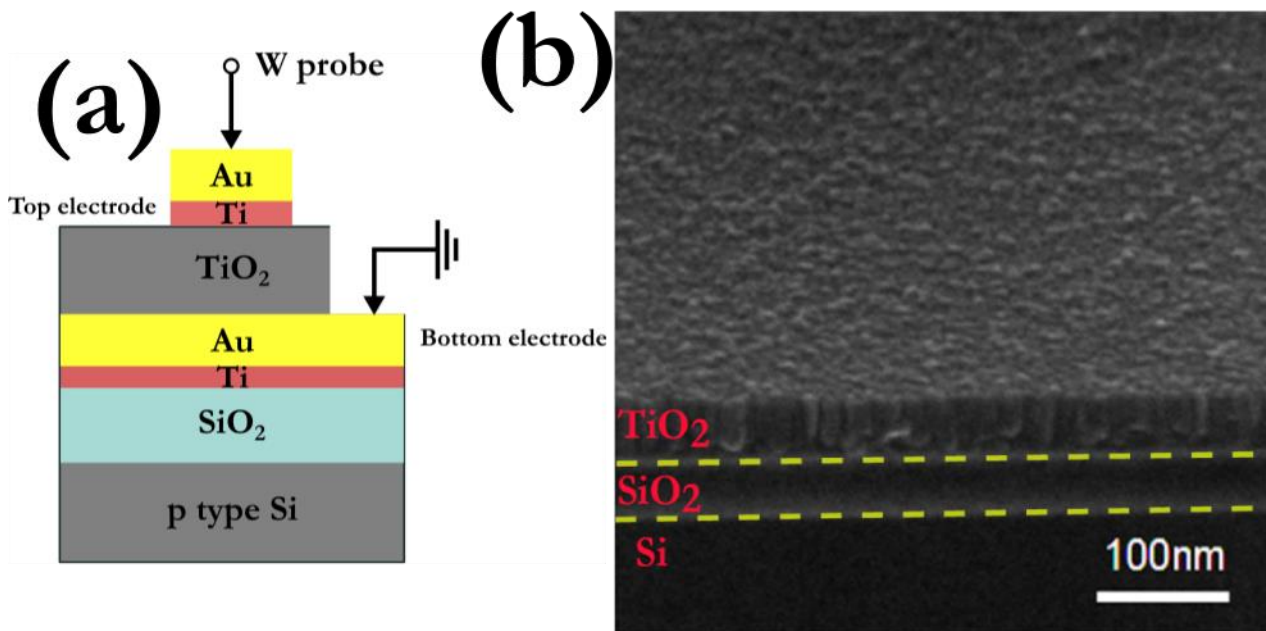
Λαμβάνοντας υπόψη την ύπαρξη θεωρητικών [10] και πειραματικών [11-13] μελετών που υποδηλώνουν το σημαντικό ρόλο των κενών θέσεων οξυγόνου στο φαινόμενο RS, αρχικά μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσής τους στις ηλεκτρικές ιδιότητες των κυττάρων μνήμης. Στον Πίνακα I απεικονίζονται οι τιμές των κατασκευαστικών παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας I: Πειραματικά δεδομένα των 4 δειγμάτων που μελετήθηκαν.

Sample Code	TiO_2 d (nm)	TiO_2 deposition temperature ($^{\circ}C$)	TiO_2 deposition ambient	Oxygen Content (%)	Rate ($\text{\AA}/\text{sec}$)
-------------	----------------	--	----------------------------	--------------------	----------------------------------

A	45	RT	Ar:O ₂ (10:1.5)	13.0	0.02-0.03
B	45	RT	Ar:O ₂ (10:2.5)	20.0	0.01-0.03
C	45	RT	Ar:O ₂ (10:3.3)	24.8	0.01-0.03
D	45	RT	Ar:O ₂ (10.5)	33.3	0.01-0.02

Η δομή των δειγμάτων παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2 (a). Το πάχος του διηλεκτρικού που επιλέχθηκε ήταν 45 nm, των ηλεκτροδίων χρυσού (Au) 40 nm και του στρώματος τιτανίου (Ti) 4 nm. Ο στόχος που χρησιμοποιήθηκε ήταν μεταλλικός Ti (99.9 % purity) και όλες οι εναποθέσεις έλαβαν χώρα σε θερμοκρασία δωματίου [14]. Όλα τα υμένα που εναποτέθηκαν παρουσιάζουν κολονοειδή δομή, με υψηλό λόγο ασυμμετρίας (aspect ratio ~3), όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2 (b), υποδηλώνοντας ότι οι διαδικασίες της πυρηνοποίησης και της συνένωσης των κόκκων υπερισχύουν της πλευρικής ανάπτυξης (lateral growth). Ο κολονοειδής σχηματισμός οδηγεί στη δημιουργία μεγάλων ορίων κόκκων (grain boundaries), τα οποία διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη ανάπτυξη των CFs, όπως έχει αποδειχθεί μέσω μετρήσεων C-AFM [15].

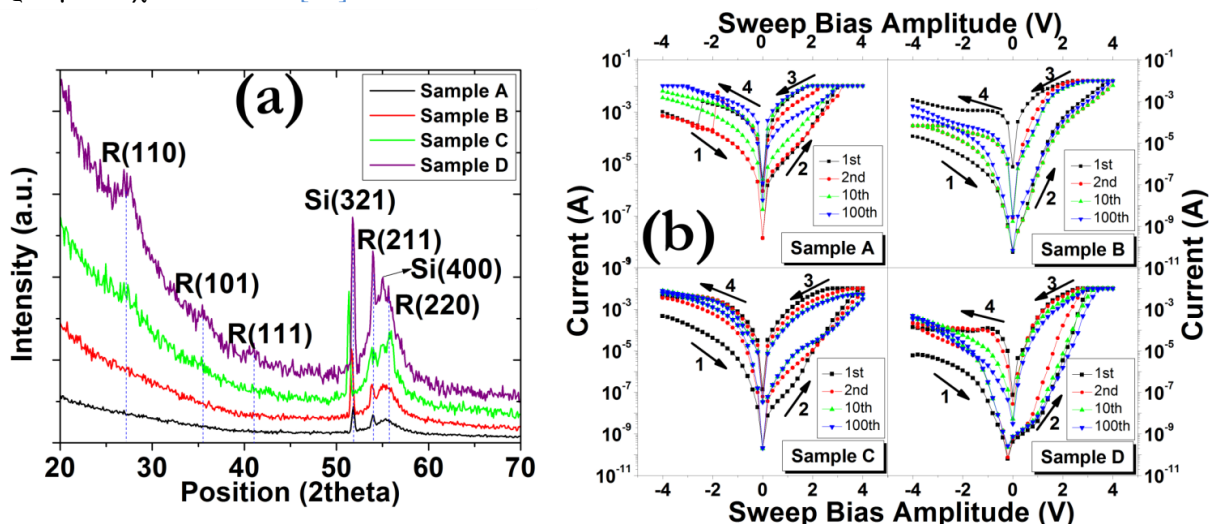


Σχήμα 2.2: (a) Σχηματική απεικόνιση της δομής των δειγμάτων, (b) Εικόνα SEM σε τομή του δείγματος A.

Μετρήσεις XRD (Σχήμα 2.3 (a)) έδειξαν την ύπαρξη κορυφών που σχετίζονται μόνο με τη δομή rutile, η οποία απαντάται μόνο σε υποστοιχειομετρικά υμένα [16]. Στο Σχήμα 2.3 (b) παρουσιάζονται οι καμπύλες υστέρησης για όλα τα δείγματα. Η σάρωση πραγματοποιείται μεταξύ -4 και 4 V (step 200 mV), ενώ επίσης επιβάλλεται εξωτερικός έλεγχος στο ρεύμα ($I_{cc}=10$ mA) κατά τη διάρκεια της μετάβασης SET για την αποφυγή πλήρους διηλεκτρικής κατάρρευσης. Όλα τα δείγματα εμφάνισαν φαινόμενα RS χωρίς την εφαρμογή της διαδικασίας του electroforming, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης οπών οξυγόνου, ενώ στην πληθώρα τους οι μεταβάσεις SET/RESET είναι βαθμιαίες και όχι απότομες. Μια πιθανή ερμηνεία του φαινομένου είναι η εξής: κατά την εφαρμογή θετικής τάσης, ιόντα οξυγόνου (O^{2-}) μετακινούνται προς τη διεπιφάνεια Ti/TiO_{2-x}, οδηγώντας στο σχηματισμό κενών θέσεων οξυγόνου (V_o^{2+}). Θεωρητικές μελέτες έχουν δείξει ότι οι οπές οξυγόνου επάγουν τη δημιουργία ρηχών ενεργειακών σταθμών, περίπου 0.3 eV κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_{2-x} [17]. Έτσι οι οπές οξυγόνου μπορούν να θεωρηθούν

2.3 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός μνημών TiO_x

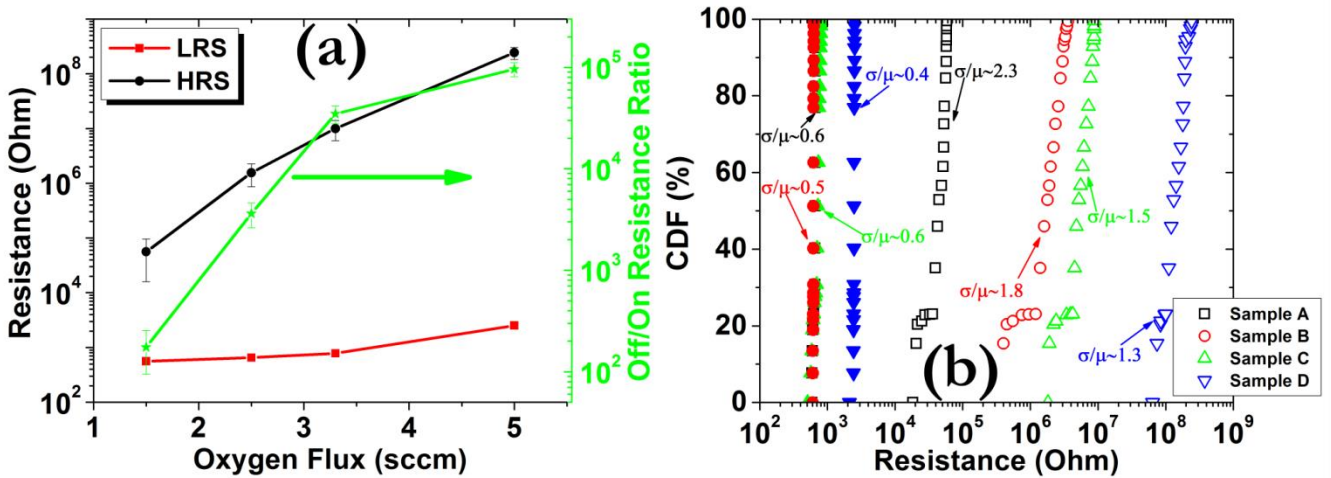
ιονισμένες ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ως εκ τούτου συμβάλλουν στο σχηματισμό CFs μέσω πρόσληψης και απελευθέρωσης ηλεκτρονίων από το κάτω ηλεκτρόδιο (self-doping process). Με την αντιστροφή της εξωτερικής τάσης, τα ιόντα οξυγόνου επανασυνδέονται με οπές που δεν είναι κατειλημμένες από ηλεκτρόνια, διακόπτοντας με αυτόν τον τρόπο την ηλεκτρική συνέχεια του CF [18].



Σχήμα 2.3: (a) Φάσματα XRD λεπτών υμενίων TiO_{2-x} πάνω σε Si (100), εναποθετημένα σε θερμοκρασία δωματίου και με διαφορετικές ροές οξυγόνου. (b) Καμπύλες υστέρησης, εμφανίζοντας τη μετάβαση από τη HRS στη LRS. Τα βέλη και τα νούμερα υποδηλώνουν τη κατεύθυνση του φαινομένου. Για κάθε δείγμα παρουσιάζονται 4 κύκλοι υστέρησης: ο πρώτος, ο δεύτερος, ο δέκατος και ο εκατοστός.

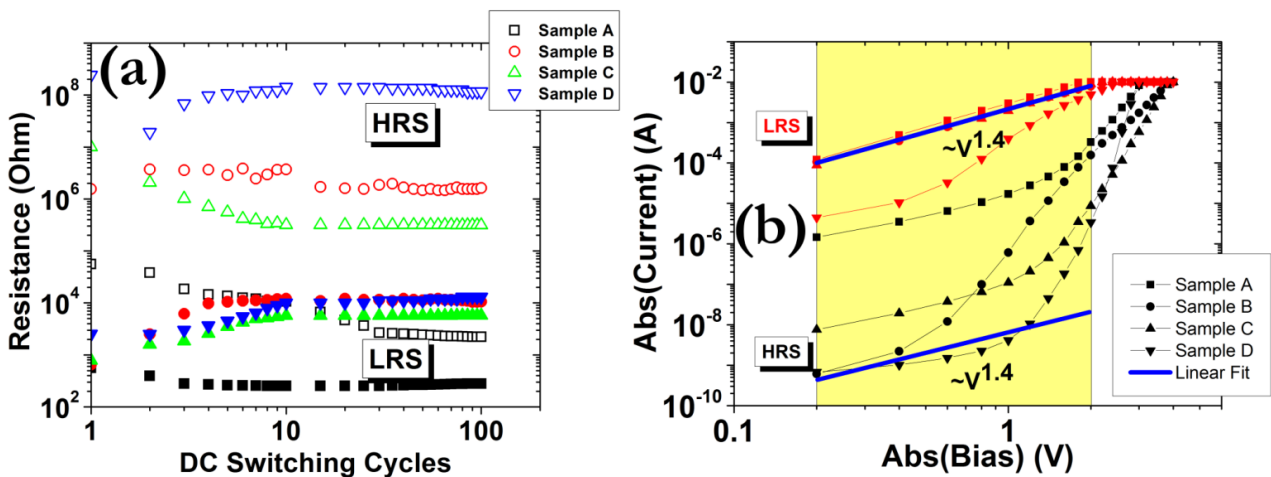
Η αύξηση της ροής του οξυγόνου κατά τη διάρκεια εναπόθεσης των υμενίων οδηγεί σε μεγάλα παράθυρα μνήμης και συμβάλλει στη μείωση της στατιστικής ανομοιομορφίας των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών (Σχήμα 2.4(a)). Η καλύτερη ομοιομορφία αποδίδεται στο γεγονός ότι η καλύτερη οξείδωση αποτρέπει τη συνένωση (aggregation) μεγάλου όγκου σημειακών ατελειών και το σχηματισμό τεράστιων νησίδων (extended defects) και έτσι επιτρέπει τον καλύτερο εξωτερικό χειρισμό του φαινομένου RS μέσω εξωτερικών σημάτων. Όσον αφορά τη στάθμη LRS, η τιμή της παραμένει σχεδόν αναλλοίωτη μέχρι τα 3.3 sccm ροής οξυγόνου και στη συνέχεια αυξάνεται ελαφρώς. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στη δημιουργία CFs (με πιθανή πολύ τοπική αλλαγή φάσης του υλικού σε Magnéli), των οποίων η αντίσταση είναι πολύ μικρότερη από το μητρικό υλικό και παρουσιάζουν μεταλλική συμπεριφορά, ενώ η αύξηση της αντίστασης στα 5 sccm υποδηλώνει το σχηματισμό περισσότερων του ενός CFs. Η βαθμιαία συμπεριφορά της μετάβασης SET καθώς και η ύπαρξη κορυφών στα φάσματα XRD που σχετίζονται με τη δομή rutile, αποτελούν σαφείς ενδείξεις ως προς τη φύση των CFs, που θεωρείται ότι κυρίως απαρτίζονται από οπές οξυγόνου [19]. Από την άλλη πλευρά, η στάθμη HRS αυξάνεται συνεχώς με την αύξηση της ροής του οξυγόνου, γεγονός που αποδίδεται στην καλύτερη οξείδωση των δειγμάτων και την ύπαρξη μεγαλύτερων ορίων κόκκων. Επιπροσθέτως, τα καλύτερα οξειδωμένα δείγματα πρέπει να παρουσιάζουν μεγαλύτερο ενεργειακό φραγμό στην αγωγιμότητα των ηλεκτρονίων (το TiO_{2-x} μπορεί να θεωρηθεί ως ημιαγωγός n-type), οδηγώντας έτσι σε μεγαλύτερες τιμές της αντίστασης. Η βελτίωση της στατιστικής κατανομής παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.4(b), όπου είναι εμφανής η βελτίωση της κλίσης της καμπύλης όσο μεγαλώνει η συγκέντρωση του οξυγόνου, τόσο για τη HRS όσο και τη LRS. Αξίζει να σημειώσουμε ότι η μεγαλύτερη ανομοιομορφία της στάθμης HRS είναι

πιθανόν να οφείλεται στη μερική κατάρρευση των αγώγιμων μονοπατιών λόγω της μόνιμης παρίδευσης των ιόντων οξυγόνου στο λεπτό στρώμα του Ti, που διαδραματίζει το ρόλο του reservoir ιόντων και εμποδίζει τη διαφυγή τους στο περιβάλλον.



Σχήμα 2.4: (a) Εξάρτηση του λόγου OFF/ON από τη ροή μοριακού οξυγόνου και (b) συνάρτηση αθροιστικής κατανομής (cumulative distribution function) για όλα τα δείγματα. Τα ανοικτά σύμβολα αντιστοιχούν στη HRS και τα κλειστά στη LRS (read voltage: 1 V).

Τα αποτελέσματα της ηλεκτρικής καταπόνησης σε διαδοχικούς DC κύκλους έδειξαν ότι διατηρείται το παράθυρο μνήμης για όλα τα δείγματα (Σχήμα 2.5(a)). Ωστόσο τα δείγματα A-C παρουσιάζουν απώλειες της τάξης του 50% του αρχικού παράθυρου μνήμης, σε αντίθεση με το δείγμα D, όπου οι απώλειες ανέρχονται σε 20%. Αυτή η βελτίωση οφείλεται στο μεγαλύτερο αριθμό ιόντων οξυγόνου τα οποία μπορούν να συντελέσουν στη σταθερότητα του φαινομένου σε διαδοχικούς κύκλους. Μπορούμε επίσης να παρατηρήσουμε ότι η πλειοψηφία των απωλειών λαμβάνει χώρα στους πρώτους 10 κύκλους, όπου έχει υπολογιστεί ως ο χρόνος που απαιτείται για την οξείδωση του λεπτού στρώματος (~ 4 nm) του επάνω ηλεκτροδίου (Ti) [14].

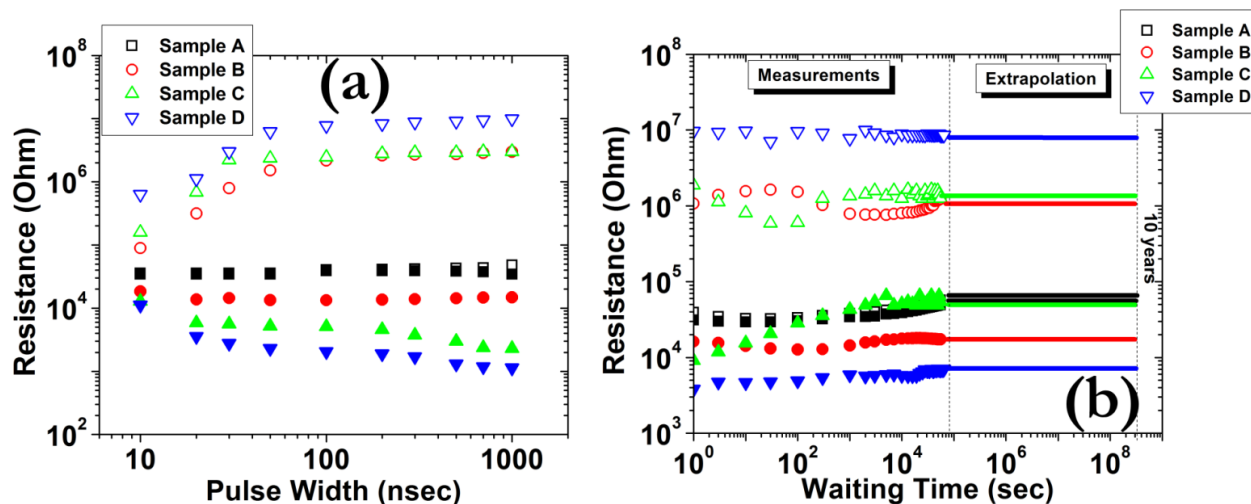


Σχήμα 2.5: (a) Ηλεκτρική καταπόνηση των διατάξεων μνήμης σε διαδοχικούς DC κύκλους, (b) Ανάλυση των μηχανισμών αγωγιμότητας όλων των δειγμάτων.

Η ανάλυση των μηχανισμών αγωγιμότητας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η στάθμη LRS εμφανίζει σχεδόν ωμική συμπεριφορά (με τη μικρή απόκλιση να αποδίδεται στην ύπαρξη μεγάλης

2.3 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός μνημών TiO_x

ποσότητας φορτίων χώρου), ενώ η στάθμη HRS αποκλίνει σημαντικά, υποδηλώνοντας την ύπαρξη ποιο σύνθετων μηχανισμών αγωγιμότητας [20]. Η παλμική απόκριση των δειγμάτων ανέδειξε την ύπαρξη παράθυρου μνήμης ακόμα και σε παλμούς πλάτους 10 ns (Σχήμα 2.6(a)), αποδεικνύοντας έτσι την πολύ γρήγορη φύση του φαινομένου RS. Για τη μετάβαση SET επιλέχτηκαν τετραγωνικοί παλμοί ύψους 4 V, ενώ για τη μετάβαση RESET -5 V. Επίσης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις retention σε θερμοκρασία δωματίου, οι οποίες ανέδειξαν τη χρονική σταθερότητα των επιμέρους σταθμών αντίστασης, η οποία αποτελεί αναπόσπαστο κομμάτι κάθε τεχνολογίας που θέλει να χαρακτηρίζεται ως μη-πτητική.



Σχήμα 2.6: (a) Επίδραση του πλάτους του τετραγωνικού παλμού στο παράθυρο μνήμης. Για τη μετάβαση SET χρησιμοποιήθηκαν παλμοί ύψους 4 V, ενώ για τη μετάβαση RESET επιλέχτηκαν παλμοί -5 V. (b) Μετρήσεις retention σε θερμοκρασία δωματίου για όλα τα δείγματα (read voltage: 1 V).

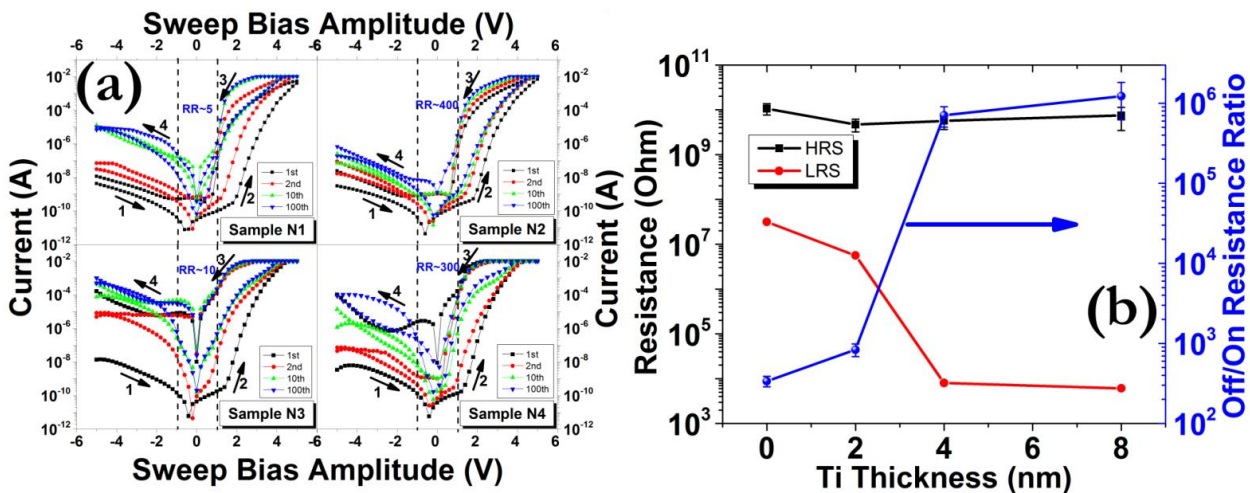
2.3.2 Επίδραση του Πάχους του Επάνω Ηλεκτροδίου

Λαμβάνοντας υπόψη τη σημαντική επίδραση της πυκνότητας των κενών θέσεων οξυγόνου στο φαινόμενο RS, πραγματοποιήθηκε επίσης μελέτη της επίδρασης του πάχους του λεπτού στρώματος του επάνω ηλεκτροδίου στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των διατάξεων μνήμης. Όσον αφορά το Ti, υπάρχουν αρκετές μελέτες στη βιβλιογραφία που τονίζουν τον κρίσιμο ρόλο του στην εξέλιξη του φαινομένου RS [21-24]. Για αυτό το λόγο κατασκευάστηκαν 4 δείγματα με διαφορετικά πάχη Ti (από 0 έως 8 nm), διατηρώντας σταθερή τη ροή οξυγόνου καθώς και το πάχος του διηλεκτρικού. Οι λεπτομέρειες κατασκευής των δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα II.

Πίνακας II: Πειραματικά δεδομένα των 4 δειγμάτων που μελετήθηκαν.

Sample code	TiO ₂ d (nm)	TiO ₂ deposition temperature (°C)	TiO ₂ deposition ambient	Oxygen content (%)	Ti top electrode thickness (nm)
N1	45	RT	Ar:O ₂ (10:2.5)	20.0	0
N2	45	RT	Ar:O ₂ (10:2.5)	20.0	2
N3	45	RT	Ar:O ₂ (10:2.5)	20.0	4
N3	45	RT	Ar:O ₂ (10:2.5)	20.0	8

Στο Σχήμα 2.7(a) παρουσιάζονται οι τυπικές καμπύλες υστέρησης για όλα τα δείγματα, που ελήφθησαν για σάρωση τάσης μεταξύ -5 και 5 V. Τα δείγματα αρχικά βρέθηκαν στη HRS και δε χρειάστηκε η εφαρμογή καμίας διαδικασίας electroforming για την επίτευξη του φαινομένου RS. Χρησιμοποιήθηκε επίσης $I_{cc}=10$ mA για την αποφυγή μόνιμης κατάρρευσης, ενώ αξίζει να παρατηρήσουμε τη εγγενή διοδική συμπεριφορά που εμφανίζεται σε όλα τα δείγματα (με τους λόγους ανόρθωσης να κυμαίνονται από 10^{-10} - 10^{-5}) και η οποία φαίνεται να σχετίζεται άμεσα με την επίδραση της συγκέντρωσης των οπών οξυγόνου στο πλάτος των φραγμών δυναμικών παρά το ύψος τους [25]. Στο Σχήμα 2.7(b) παρουσιάζεται η εξάρτηση των δύο σταθμών αντίστασης καθώς και του παράθυρου μνήμης από το πάχος του επάνω ηλεκτροδίου. Εάν και το αυξανόμενο πάχος οδηγεί σε πολύ μεγάλα παράθυρα μνήμης, την ίδια στιγμή αυξάνονται και οι στατιστικές μεταβολές. Ο κύριος λόγος είναι η δημιουργία ενός μεγάλου στρώματος οξειδίου μεταξύ του διηλεκτρικού και του ηλεκτροδίου, το οποίο παγιδεύει πολλά ιόντα οξυγόνου και δυσκολεύει την επανασύνδεσή τους με τις αντίστοιχες οπές. Ενώ η στάθμη HRS παραμένει σχεδόν η ίδια, η LRS παρουσιάζει μεγάλες μεταβολές, με τη μεγαλύτερη μείωση να κυμαίνεται μεταξύ 2 και 4 nm Ti, υποδηλώνοντας ένα κρίσιμο πάχος που απαιτείται για τις αντιδράσεις οξειδωσης/αναγωγής (redox reactions) που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια και καθορίζουν τη σταθερότητα του φαινομένου RS [26].



Σχήμα 2.7: (a) Καμπύλες υστέρησης μεταξύ -5 V και 5 V για όλα τα δείγματα για τους πρώτους 100 κύκλους. Παρουσιάζονται επίσης οι λόγοι ανόρθωσης για ± 1 V. (b) Εξάρτηση του παράθυρου μνήμης από το πάχος του επάνω ηλεκτροδίου (read voltage: 1 V).

Με στόχο να αναδείξουμε την αυξημένη μετακίνηση ιόντων ως συνάρτηση του πάχους του επάνω ηλεκτροδίου, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις χωρητικότητας - τάσης (C-V), και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.8(a). Παρατηρούμε ότι κατά τη διάρκεια της μετάβασης SET ενώ η αντίσταση μικραίνει (LRS) η χωρητικότητα μεγαλώνει (HCS), υποδεικνύοντας τη δημιουργία φορτίου στο εσωτερικό των οπλισμών του πυκνωτή. Πράγματι, μπορούμε να υπολογίσουμε την επιφανειακή πυκνότητα φορτίου [27] με βάση τη σχέση (2.4), όπου q είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου, ΔV το παράθυρο μνήμης (το οποίο υπολογίστηκε στα 0.5 nF) και A το εμβαδόν του οπλισμού του πυκνωτή (10^{-4} cm²). Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.8(b), η πυκνότητα των κενών θέσεων οξυγόνου φαίνεται να συνδέεται άμεσα με τη διάμετρο των CFs, που υπολογίστηκε με βάση τις σχέσεις (2.1-2.3) [14], καθιστώντας προφανή τη σχέση μεταξύ

2.3 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός μνημών TiO_x

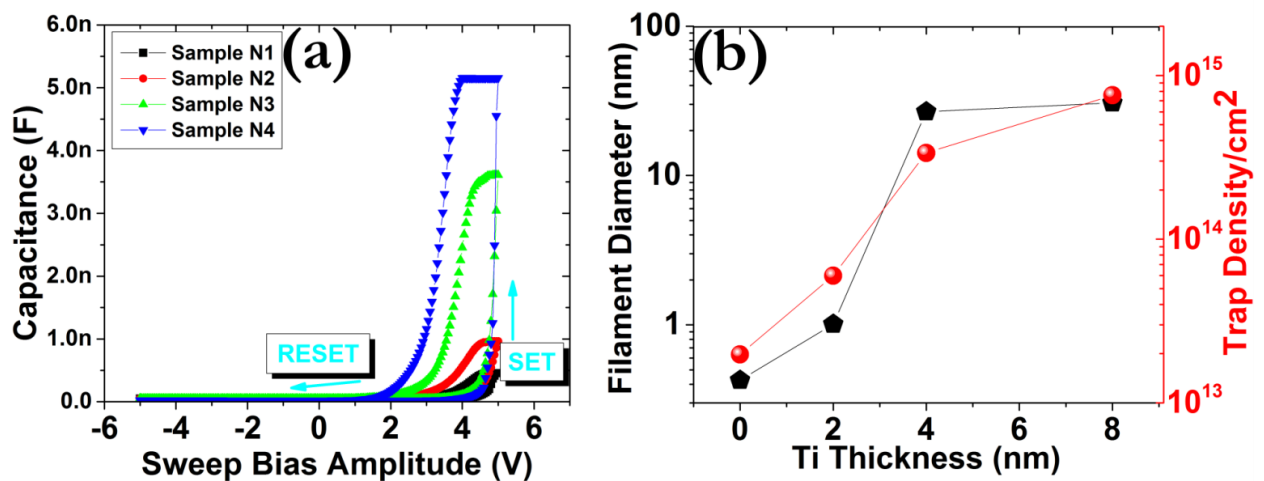
της συγκέντρωσης των οπών οξυγόνου και του πάχους του επάνω ηλεκτροδίου. Μπορούμε επίσης να σημειώσουμε ότι οι μικρότερες τιμές της χωρητικότητας για αρνητικές τάσεις συνδέονται άμεσα με την ανορθωτική συμπεριφορά των αντιστοιχων χαρακτηριστικών I-V και τη μειωμένη ροή φορτίου.

$$R_{LRS} = \frac{\rho_{filament} L}{\Phi} \quad (2.1)$$

$$\Phi = \frac{\pi D^2}{4} \quad (2.2)$$

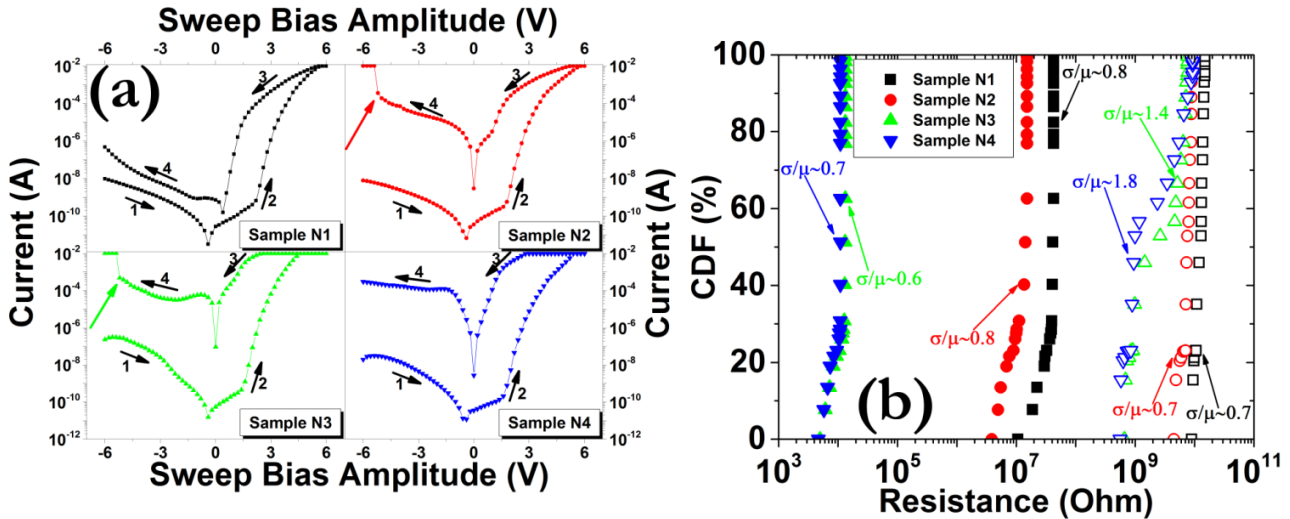
$$D = \sqrt{\frac{4L\rho_{filament}}{\pi R_{LRS}}} \quad (2.3)$$

$$N_{charge} = \frac{\Delta V \cdot C_{LRS}}{q \cdot A} \quad (2.4)$$



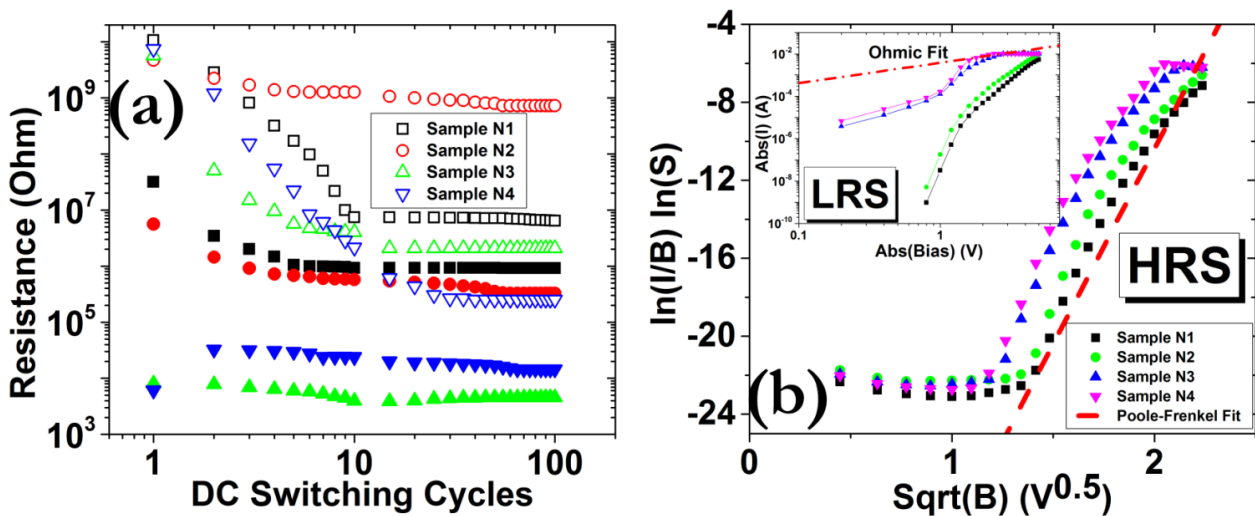
Σχήμα 2.8: (a) Καμπύλες υστέρησης χωρητικότητας για όλα τα δείγματα. (b) Επίδραση της διαμέτρου του CF και της επιφανειακής πυκνότητας κενών θέσεων οξυγόνου από το πάχος του επάνω ηλεκτροδίου.

Περαιτέρω αύξηση της τάσης οδηγεί σε ακόμα μεγαλύτερα παράθυρα μνήμης ($\sim 10^7$) για όλα τα δείγματα. Ωστόσο, λόγω της δημιουργίας μεγάλων CFs, απαιτείται επίσης και αύξηση της αρνητικής τάσης για την μετακίνηση ιόντων οξυγόνου από τη διεπιφάνεια και την οξείδωση των αγώγιμων μονοπατιών. Η αύξηση της αρνητικής τάσης μπορεί όμως να οδηγήσει σε εξάντληση των ιόντων οξυγόνου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.9(a), επιβάλλοντας ακόμα και για αρνητική πολικότητα την κατάσταση ON (field-induced ON state). Η απουσία του στρώματος Ti (Sample N1) σε συνδυασμό με τη μικρή διάμετρο των CFs και η παρουσία ενός σχετικά μεγάλου στρώματος Ti (Sample N4), αποτρέπουν την εκδήλωση του παραπάνω φαινομένου, που λαμβάνει χώρα μόνο για τα δείγματα N2 & N3. Το γράφημα αθροιστικής κατανομής των σταθμών HRS και LRS (Σχήμα 2.9(b)), όσον αφορά τη χωρική κατανομή των αντιστάσεων σε 50 διαφορετικά κύτταρα μνήμης πάνω στο ίδιο δείγμα (spatial distribution), φανερώνει τη βελτίωση της διασποράς των τιμών των αντιστάσεων μέχρι το πάχος των 4 nm Ti, ωστόσο μεταβολές παραμένουν λόγω της στοχαστικής φύσης δημιουργίας/καταστροφής των αγώγιμων μονοπατιών [28].



Σχήμα 2.9: (a) Καμπύλες υστέρησης μεταξύ -6 V και 6 V για όλα τα δείγματα για τον πρώτο κύκλο, όπου εμφανίζεται το φαινόμενο του field-induced ON state. (b) συνάρτηση αθροιστικής κατανομής για όλα τα δείγματα. Τα ανοικτά σύμβολα αντιστοιχούν στη HRS και τα κλειστά στη LRS (read voltage: 1 V).

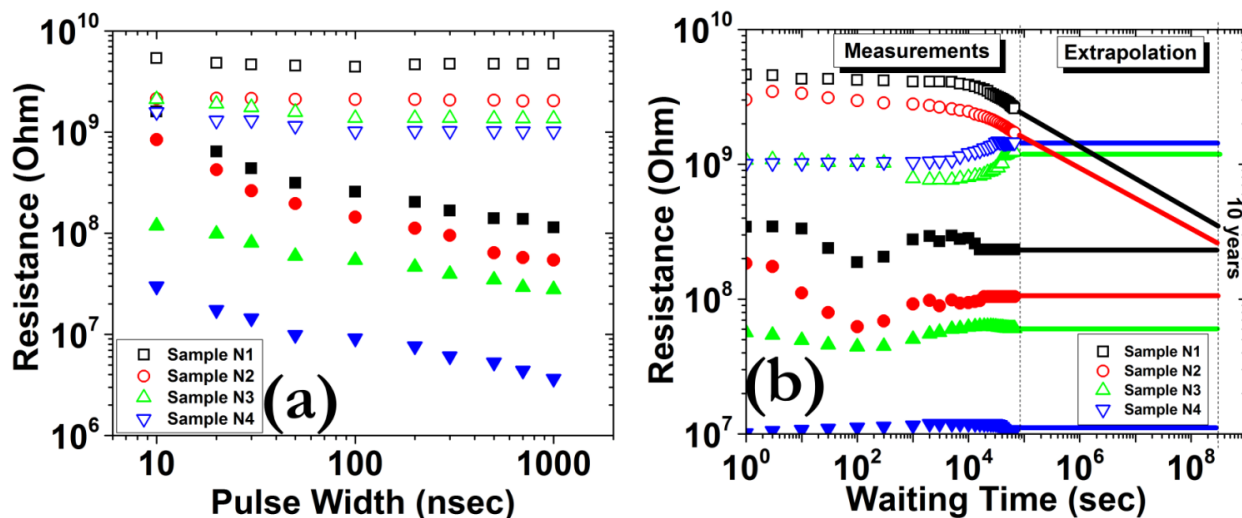
Μετρήσεις σε διαδοχικούς DC κύκλους έδειξαν ότι ενώ στα δείγματα N1-N3 διατηρείται το 50% του αρχικού παράθυρου μνήμης, το δείγμα N4 χάνει περίπου το 80%, υποδηλώνοντας την παγίδευση μεγάλης ποσότητας ιόντων οξυγόνου και τη σταδιακή μετακίνηση της HRS στη LRS. Εάν υποθέσουμε ότι η διάχυση και η ολίσθηση είναι τα δύο φαινόμενα που ευθύνονται για τη μετατόπιση των ιόντων οξυγόνου, η σταθεροποίηση των διαφόρων σταθμών αντίστασης του Σχήματος 2.10(a) ύστερα από 3, 10 και 30 κύκλους για τα δείγματα N2, N1 και N3, N4 αντιστοίχως, φαίνεται να σχετίζεται με τις διεργασίες οξείδωσης του στρώματος του Ti και της δημιουργίας των CFs. Η ανάλυση των μηχανισμών αγωγιμότητας (Σχήμα 2.10(b)) ανέδειξε ότι αφενός στη LRS η ωμική συμπεριφορά ακολουθείται μόνο από τα δείγματα που εμφανίζουν μεγάλα CFs, ενώ αφετέρου η στάθμη HRS διέπεται από την εκπομπή Poole-Frenkel, μετά από κάποια τιμή τάσης ωστόσο [25].



Σχήμα 2.10: (a) Κατανομή των σταθμών αντίστασης σε διαδοχικούς DC κύκλους. (b) Εκπομπή Poole-Frenkel της στάθμης HRS, ενώ το ένθετο γράφημα παρουσιάζει τα αποτελέσματα της εφαρμογής του νόμου του Ohm στη LRS.

2.3 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός μνημών TiO_x

Μελέτες της επίδρασης του πλάτους τετραγωνικών παλμών από 10 ns μέχρι 1 μ s, έδειξαν ότι είναι δυνατό να επιτευχθούν πολλαπλές στάθμες αντίστασης στο ίδιο κύτταρο μνήμης (Σχήμα 2.11(a)), ελέγχοντας πρακτικά το μήκος των αγώγιμων μονοπατιών κατά τη διάρκεια των μεταβάσεων SET/RESET. Μεγαλύτερο πάχος επάνω ηλεκτροδίου οδηγεί σε μεγαλύτερο παράθυρο μνήμης και σε περισσότερες διακριτές στάθμες. Η ικανότητα διατήρησης της στάθμης προγραμματισμού (Σχήμα 2.11 (b)) ανέδειξε την πολύ καλή συμπεριφορά των δειγμάτων N3 και N4, ενώ για τα δείγματα N1 και N2 παρατηρήθηκε απώλεια της HRS, λόγω πιθανόν της επιρρότητας του φαινομένου της διάχυσης κατά τη μετάβαση RESET.



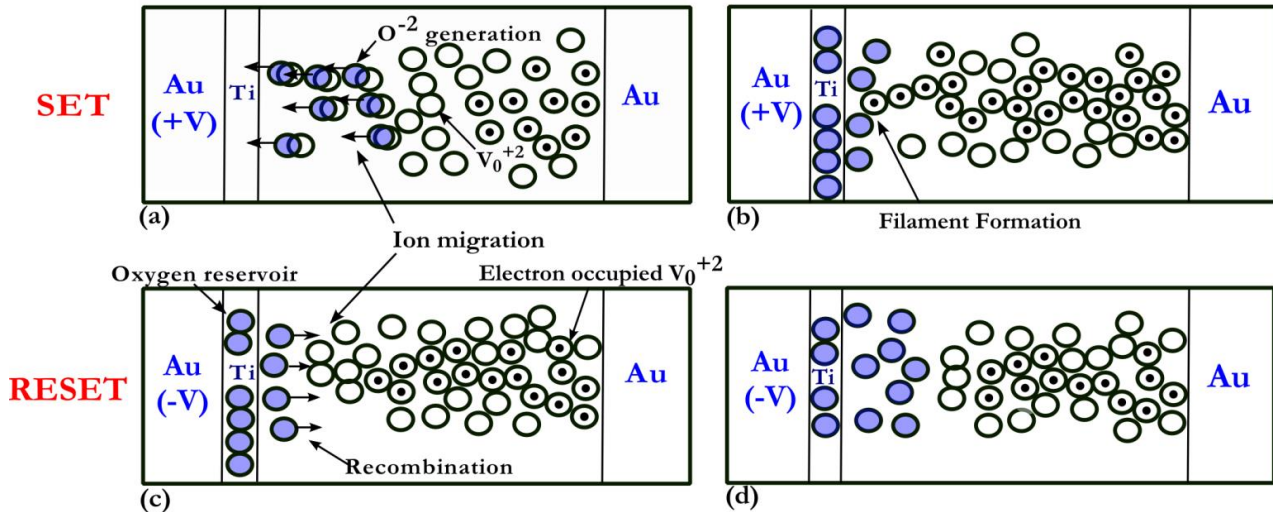
Σχήμα 2.11: (a) Επίδραση του πλάτους του παλμού στο παράθυρο μνήμης. Τα ύψη των παλμών ήταν 5 V για τη μετάβαση SET και -6 V για τη μετάβαση RESET. (b) Μετρήσεις retention σε θερμοκρασία δωματίου για όλα τα δείγματα (read voltage: 1 V).

Καθώς το TiO_{2-x} θεωρείται ως ηλεκτρολυτικό υλικό (electrolyte material), τόσο τα ιόντα όσο και τα ηλεκτρόνια συμβάλλουν στην συνολική αγωγιμότητα του υμενίου. Σύμφωνα με τη θεωρία σχηματισμού αγώγιμων μονοπατιών, η μετακίνηση ιόντων οξυγόνου (Σχήμα 2.12(a)) και η ανακατανομή της συγκέντρωσης των οπών οξυγόνου (Σχήμα 2.12(b)) θεωρείται πιθανώς η κινητήριος δύναμη για την εμφάνιση του φαινομένου εναλλαγής της αντίστασης [29]. Ο σχηματισμός κενών θέσεων οξυγόνου μπορεί να περιγραφεί με βάση το συμβολισμό των Kröger-Vink:



Η παραπάνω αντίδραση οδηγεί στην απελευθέρωση ηλεκτρονίων, τα οποία οδηγούν σε μεγάλες αλλαγές της αγωγιμότητας του οξειδίου. Ταυτόχρονα ιόντα τιτανίου (Ti_i^{+4}) μπορούν να σχηματιστούν στις περιοχές δημιουργίας οπών οξυγόνου με στόχο να ικανοποιηθεί η αρχή ηλεκτρικής ουδετερότητας. Η αναγωγή ιόντων τιτανίου και οπών οξυγόνου μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό μεταλλικής φάσης $TiO_{2-n/2}$, όπου το n είναι μεγαλύτερο του 1.5, ανοίγοντας έτσι το δρόμο για το σχηματισμό CFs. Θεωρητικές μελέτες [30] έχουν δείξει ότι η έγχυση ηλεκτρονίων ευνοεί τη σταθερότητα του CF, ενώ η απομάκρυνση ηλεκτρονίων οδηγεί στην απομόνωση των οπών οξυγόνου και τελικά τη διάσπαση του CF. Ο βασικός μηχανισμός επομένως

για τη σταθεροποίηση του CF είναι ο σχηματισμός ηλεκτρονιακών ενεργειακών σταθμών των οποίων η πιθανότητα κατάληψης, και ως συνέπεια το σθένος, καθορίζεται από το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Αντιστροφή της πολικότητας οδηγεί σε ρήξη της αγώγιμης αλυσίδας (Σχήμα 2.12(c)), ενώ το κύριο μέρος παραμένει (Σχήμα 2.12(d)). Πρέπει επίσης να υπογραμμίσουμε το σημαντικό ρόλο του στρώματος του Ti στον έλεγχο της συγκέντρωσης των οπών οξυγόνου και τις μεγάλες δυνατότητες που ανοίγονται για multilevel switching εφαρμογές [31].



Σχήμα 2.12: Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου RS. **(a)** Κατά τη διάρκεια της μετάβασης SET ιόντα οξυγόνου μετακινούνται προς το στρώμα του Ti, οδηγώντας στη δημιουργία επιπροσθέτων κενών θέσεων οξυγόνου. Επίσης η παρουσία του στρώματος Ti, χωρίς την εφαρμογή καμίας εξωτερικής πόλωσης οδηγεί σε σχηματισμό αυξημένης συγκέντρωσης οπών οξυγόνου, ιδιαιτέρως όσο αυξάνεται το πάχος του. **(b)** Ταυτόχρονα με τη μετακίνηση ιόντων πραγματοποιείται έγχυση ηλεκτρονίων από το κάτω ηλεκτρόδιο, συμβάλλοντας στη μείωση του φορτίου σθένους των οπών οξυγόνου και στη δημιουργία αγώγιμων μονοπατιών που θέτουν τη διάταξη στη LRS. **(c)** Κατά την αντιστροφή της πολικότητας, τα ιόντα οξυγόνου θα επανασυνδεθούν με τις κενές θέσεις, διακόπτοντας έτσι την ηλεκτρική συνέχεια του CF, ενώ **(d)** το κυρίως μέρος του θα παραμείνει σχεδόν άθικτο.

2.4 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνήμων HfO_x

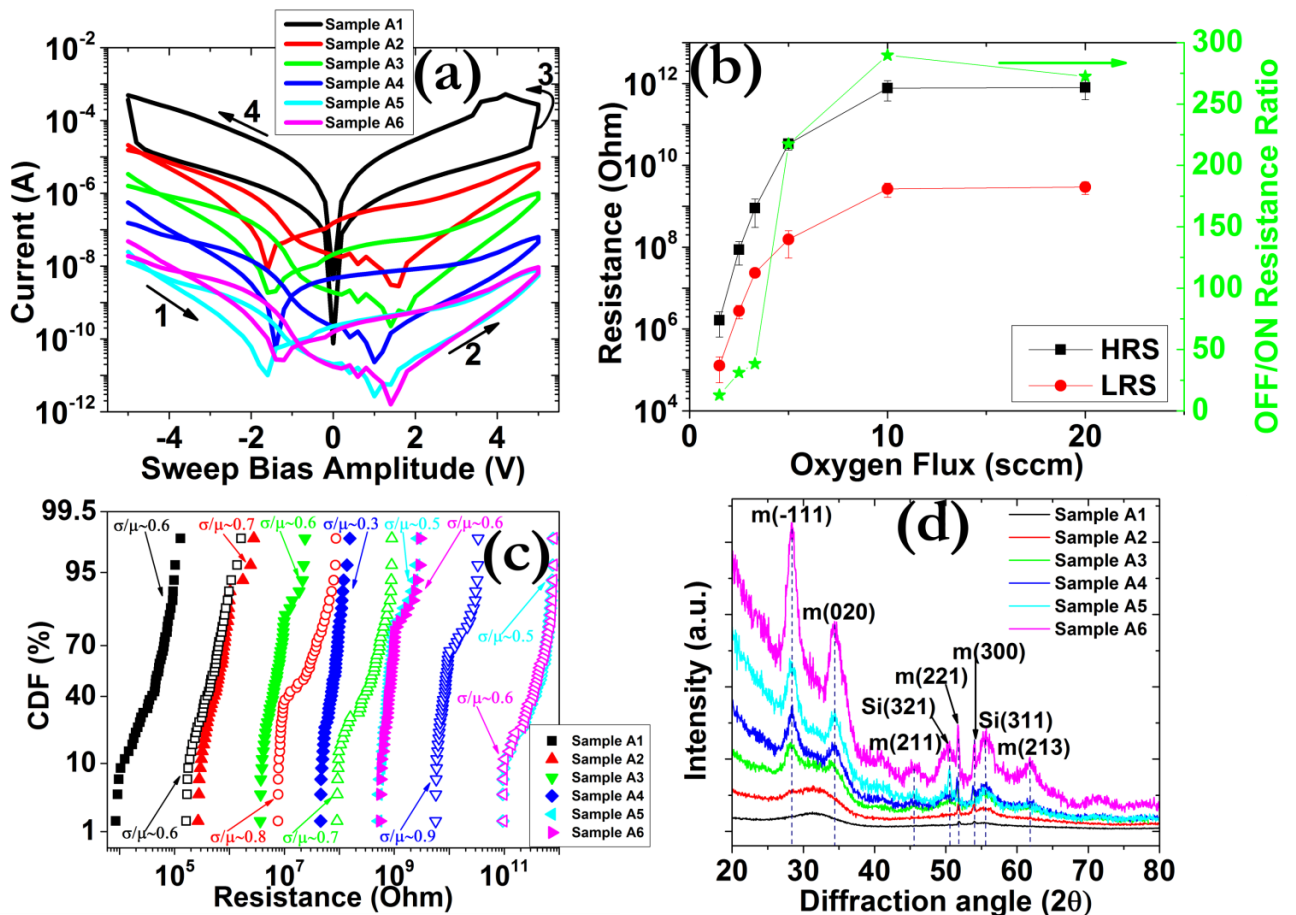
Παρόμοια σειρά πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν και σε μνήμες RRAM με ενεργό υλικό το HfO_x, με τη διαφορά ότι κατέστη κατασκευαστικά εφικτό να παραχθούν δείγματα με υψηλότερες συγκεντρώσεις οξυγόνου. Οι υπόλοιπες παράμετροι παραμένουν ίδιες όπως στην περίπτωση των υμενίων του TiO_x και συνοφίζονται στον Πίνακα III. Οι καμπύλες υστέρησης (Σχήμα 2.13(a)) φανερώνουν ίδιου τύπου μεταβάσεις SET/RESET, όπως και στις μνήμες με TiO_x, με την εμφάνιση όμως παρασιτικών κορυφών στις χαρακτηριστικές I-V για τάσεις ±1.8 V, οι οποίες αποδίδονται στην ύπαρξη φορτίων χώρου εντός του υλικού και στην επίδραση της υγρασίας [32]. Η αυξανόμενη συγκέντρωση οξυγόνου οδηγεί πάλι σε μεγαλύτερα παράθυρα μνήμης (Σχήμα 2.13(b)) και σε βελτιωμένες στατιστικές κατανομές (Σχήμα 2.13(c)), όσον αφορά τις μεταβολές από διάταξη σε διάταξη, ωστόσο η στάθμη LRS φαίνεται να ακολουθεί το μοτίβο της HRS, γεγονός που αποδίδεται στο σχηματισμό σχετικά “βαθών” ενεργειακών σταθμών από τις κενές θέσεις οξυγόνου (~0.9 eV), οι οποίες δε μπορούν να ιονιστούν εύκολα σε θερμοκρασία δωματίου

2.4 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός μνημών HfO_x

και ως εκ τούτου καθώς μειώνεται η συγκέντρωσή τους ελαττώνεται και το ρεύμα λειτουργίας της κατάστασης ON. Μετρήσεις XRD (Σχήμα 2.13(d)) έδειξαν την ύπαρξη αρκετών κορυφών που σχετίζονται με τη δομή monoclinic [33], οι οποίες μάλιστα ενισχύονται με την αύξηση του ποσοστού οξυγόνου, υποδηλώνοντας ότι το φαινόμενο RS λαμβάνει χώρα κυρίως μέσω ορίων κόκκων [34], ενώ οι ομαλές μεταβάσεις φανερώνουν την ύπαρξη ενός μοντέλου αγωγιμότητας με βάση τη θεωρία διαφυγής (percolation theory) [35].

Πίνακας III: Πειραματικά δεδομένα των 6 δειγμάτων που μελετήθηκαν.

Sample Code	HfO _x d (nm)	HfO _x deposition temperature (°C)	HfO _x deposition ambient	Oxygen Content (%)	Rate (Å/sec)
A1	45	RT	Ar:O ₂ (10:1.5)	13.0	0.15
A2	45	RT	Ar:O ₂ (10:2.5)	20.0	0.09
A3	45	RT	Ar:O ₂ (10:3.3)	24.8	0.08
A4	45	RT	Ar:O ₂ (10:5)	33.3	0.07
A5	45	RT	Ar:O ₂ (10:10)	50.0	0.06
A6	45	RT	Ar:O ₂ (10:20)	66.6	0.05



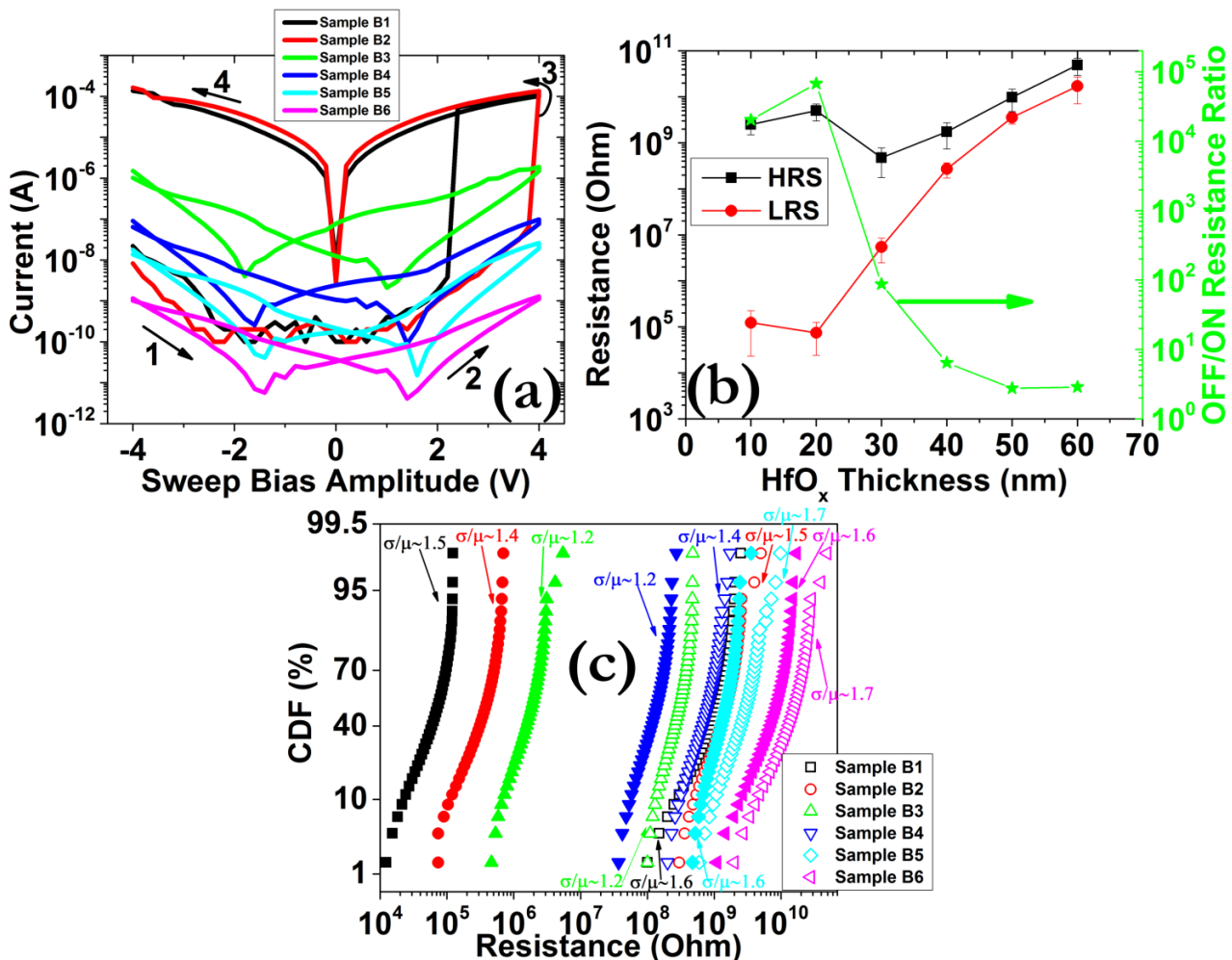
Σχήμα 2.13: (a) Καμπύλες υστέρησης για όλα τα δείγματα μεταξύ -5 και 5 V. (b) Εξάρτηση των σταθμών αντίστασης HRS και LRS από τη ροή μοριακού οξυγόνου. (c) Συνάρτηση αθροιστικής κατανομής για όλα τα δείγματα. Τα ανοικτά σύμβολα αντιστοιχούν στη HRS και τα κλειστά στη LRS (read voltage: 1 V). (d) Φάσματα XRD λεπτών υμενίων HfO_x πάνω σε Si (100).

Διατηρώντας σταθερό το ποσοστό οξυγόνου στα 33.3% (Πίνακας IV), μελετήθηκε επίσης η επίδραση του πάχους του υμενίου HfO_x στις χαρακτηριστικές I-V. Όπως απεικονίζεται στο

Σχήμα 2.14(a), στα φιλμ με πάχος 10-20 nm παρατηρούνται απότομες μεταβάσεις κατά τη διάρκεια της διαδικασίας SET, ενώ για μεγαλύτερα πάχη λαμβάνουν χώρα βαθμιαίες μεταβολές του ρεύματος. Παράλληλα για αυξανόμενα πάχη το παράθυρο μνήμης μικραίνει (Σχήμα 2.14(b)), καθώς απαιτούνται μεγαλύτερες τάσεις για την ανάπτυξη μεγάλων CFs. Από πλευράς στατιστικής κατανομής (Σχήμα 2.14(c)), τα υμένα με πάχος μεταξύ 30-40 nm φαίνεται να εμφανίζουν τα καλύτερα αποτελέσματα, τόσο για τη HRS όσο και τη LRS.

Πίνακας IV: Πειραματικά δεδομένα των 6 δειγμάτων που μελετήθηκαν.

Sample Code	HfO _x d (nm)	HfO _x deposition temperature (°C)	HfO _x deposition ambient	Oxygen Content (%)	Rate (Å/sec)
B1	10	RT	Ar:O ₂ (10:5)	33.3	0.06
B2	20	RT	Ar:O ₂ (10:5)	33.3	0.06
B3	30	RT	Ar:O ₂ (10:5)	33.3	0.06
B4	40	RT	Ar:O ₂ (10:5)	33.3	0.06
B5	50	RT	Ar:O ₂ (10:5)	33.3	0.06
B6	60	RT	Ar:O ₂ (10:5)	33.3	0.06



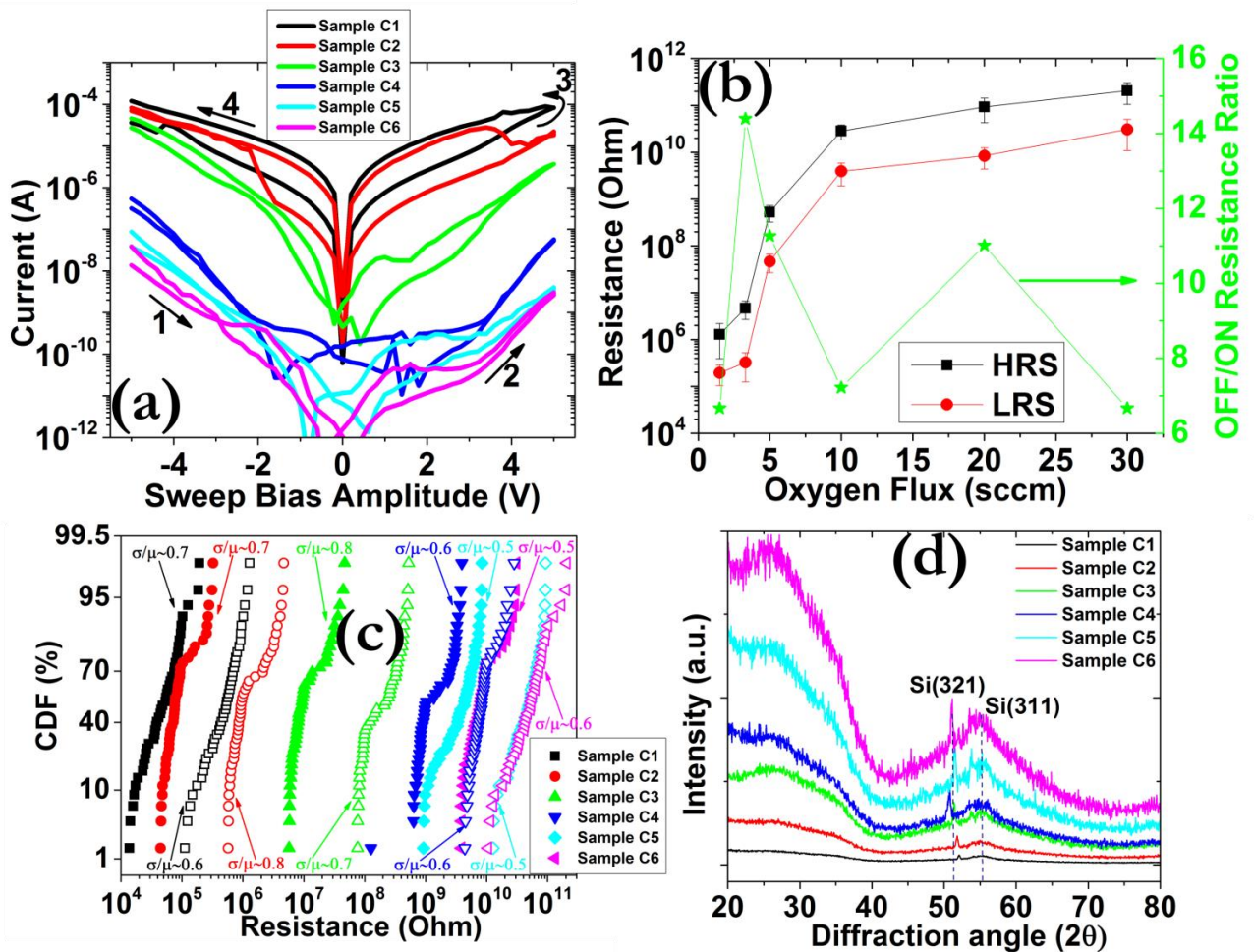
Σχήμα 2.14: (a) Καμπύλες υστέρησης για όλα τα δείγματα μεταξύ -4 και 4 V. (b) Εξάρτηση των σταθμών αντίστασης HRS και LRS από το πάχος του στρώματος του HfO_x. (c) Συνάρτηση αθροιστικής κατανομής για όλα τα δείγματα. Τα ανοικτά σύμβολα αντιστοιχούν στη HRS και τα κλειστά στη LRS (read voltage: 1 V).

2.5 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών TaO_x

Η επίδραση της ροής μοριακού οξυγόνου μελετήθηκε επίσης και σε λεπτά υμένα TaO_x (Πίνακας V), επιφέροντας παρόμοια αποτελέσματα (Σχήμα 15(a-c)) σε σύγκριση με τις μνήμες RRAM με HfO_x. Πάλι η στάθμη LRS μεγαλώνει όσο μειώνονται οι οπές οξυγόνου εντός του υλικού, γεγονός που αποδίδεται στο σχηματισμό ενεργειακών σταθμών βαθιά μέσα στο χάσμα του TaO_x [36]. Η άμορφη διευθέτηση του υλικού (Σχήμα 15(d)) οδηγεί σε μικρά παράθυρα μνήμης, λόγω της απουσίας ορίων κόκκων που συμβάλλουν στη μετακίνηση ατελειών [37].

Πίνακας V: Πειραματικά δεδομένα των 6 δειγμάτων που μελετήθηκαν.

Sample Code	TaO _x d (nm)	TaO _x deposition temperature (°C)	TaO _x deposition ambient	Oxygen Content (%)	Rate (Å/sec)
C1	45	RT	Ar:O ₂ (10:1.5)	13.0	0.40
C2	45	RT	Ar:O ₂ (10:3.3)	24.8	0.31
C3	45	RT	Ar:O ₂ (10:5)	33.3	0.21
C4	45	RT	Ar:O ₂ (10:10)	50.0	0.05
C5	45	RT	Ar:O ₂ (10:20)	66.6	0.04
C6	45	RT	Ar:O ₂ (10:30)	75.0	0.04

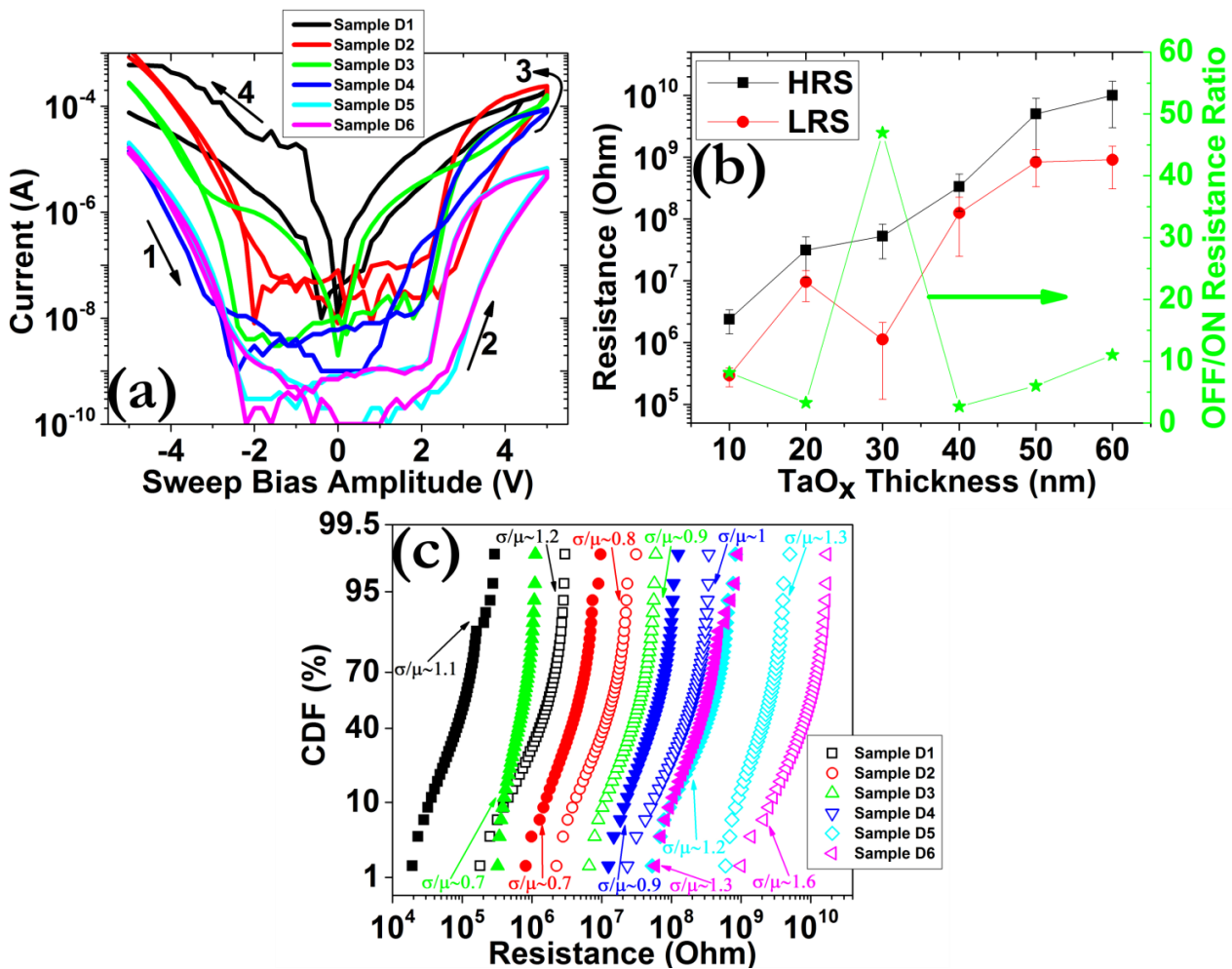


Σχήμα 2.15: (a) Καμπύλες υστέρησης για όλα τα δείγματα μεταξύ -5 και 5 V. (b) Εξάρτηση των σταθμών αντίστασης HRS και LRS από τη ροή μοριακού οξυγόνου. (c) Συνάρτηση αθροιστικής κατανομής για όλα τα δείγματα. Τα ανοικτά σύμβολα αντιστοιχούν στη HRS και τα κλειστά στη LRS (read voltage: 1 V). (d) Φάσματα XRD λεπτών υμενίων TaO_x πάνω σε Si (100).

Πειράματα με δείγματα πάχους 10-60 nm και σταθερής ροής οξυγόνου [38,39] (Πίνακας VI) έδειξαν το ίδιο μοτίβο με την περίπτωση του HfO_x , χωρίς να παρατηρούνται απότομες μεταβάσεις αυτή τη φορά και τα καλύτερα αποτελέσματα από πλευράς στατιστικής ανομοιομορφίας να επιτυγχάνονται πάλι για πάχη υμενίων 30-40 nm (Σχήμα 2.16).

Πίνακας VI: Πειραματικά δεδομένα των 6 δειγμάτων που μελετήθηκαν.

Sample Code	TaO _x d (nm)	TaO _x deposition temperature (°C)	TaO _x deposition ambient	Oxygen Content (%)	Rate (Å/sec)
D1	10	RT	Ar:O ₂ (10:5)	33.3	0.17
D2	20	RT	Ar:O ₂ (10:5)	33.3	0.17
D3	30	RT	Ar:O ₂ (10:5)	33.3	0.17
D4	40	RT	Ar:O ₂ (10:5)	33.3	0.17
D5	50	RT	Ar:O ₂ (10:5)	33.3	0.17
D6	60	RT	Ar:O ₂ (10:5)	33.3	0.17



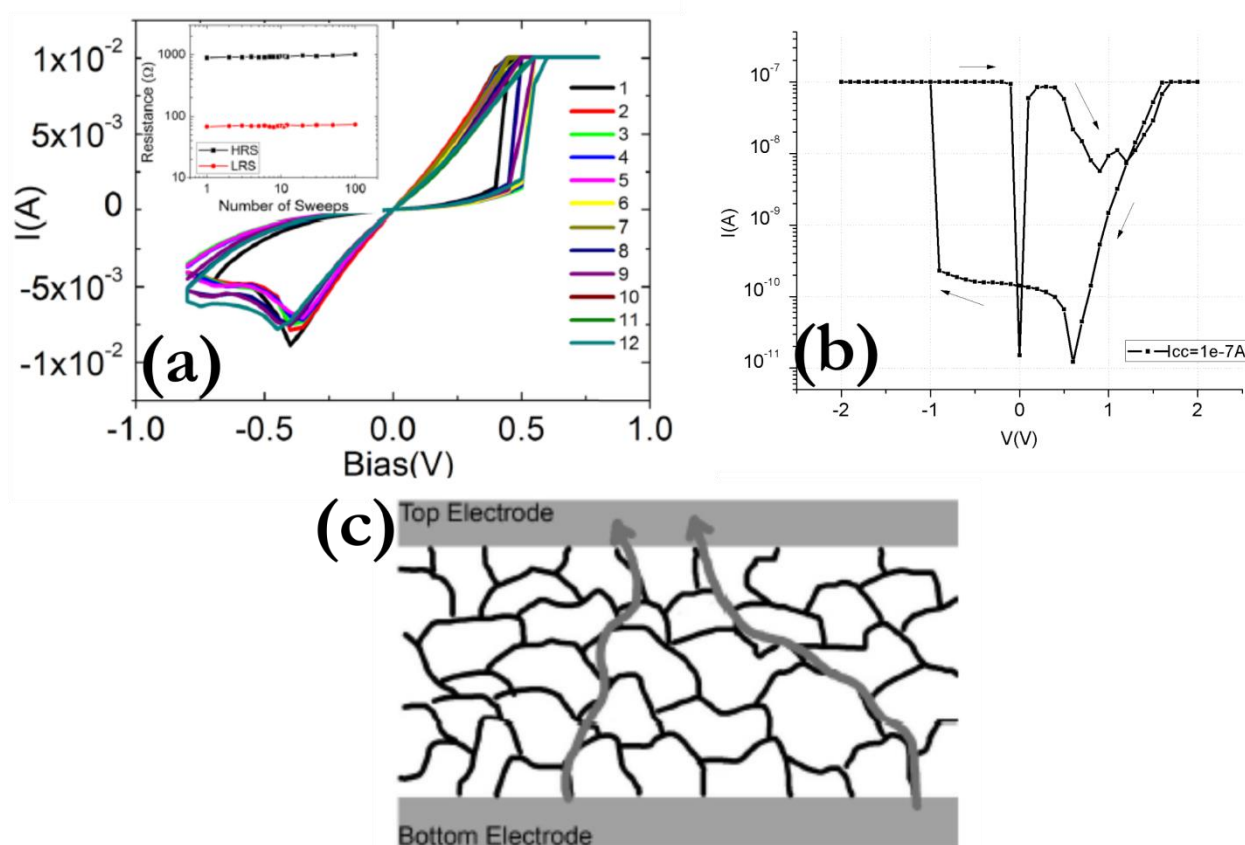
Σχήμα 2.16: (a) Καμπύλες υστέρησης για όλα τα δείγματα μεταξύ -5 και 5 V. (b) Εξάρτηση των σταθμών αντίστασης HRS και LRS από το πάχος του στρώματος του TaO_x. (c) Συνάρτηση αθροιστικής κατανομής για όλα τα δείγματα. Τα ανοικτά σύμβολα αντιστοιχούν στη HRS και τα κλειστά στη LRS (read voltage: 1 V).

2.6 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών με Νανοδομημένα TiO_x και HfO_x

Το φαινόμενο RS μπορεί να παρατηρηθεί σε κύτταρα μνήμης στα οποία το ενεργό υλικό αποτελείται από σύνολα νανοδομημένων. Έτσι έχουν αναφερθεί διατάξεις μνήμης με

2.7 Προσομοιώσεις εκ πρώτων αρχών (DFT) του φαινομένου RS

νανοσωματίδια TiO_x [40,41] και HfO_x , όπως απεικονίζεται στα Σχήματα 2.17(a) και (b), αντιστοιχώς. Τα συγκριτικά πλεονεκτήματα των συγκεκριμένων διατάξεων μνήμης είναι ότι μπορούν να λειτουργήσουν σε σχετικά μικρές τάσεις (<2 V) και παρουσιάζουν απότομες μεταβάσεις, γεγονός που τις καθιστά ελκυστικές και για ψηφιακές εφαρμογές. Επίσης, λόγω της φύσης των νανοσωματιδίων μειώνεται δραστικά ο αριθμός των οριών κόκκων σε σχέση με τα λεπτά υμένα οξειδίων των μετάλλων (Σχήμα 2.17(c)), με αποτέλεσμα να βελτιώνεται και η διασπορά των αντίστοιχων ηλεκτρικών χαρακτηριστικών [42,43]. Το μεγαλύτερο πρόβλημα την παρούσα στιγμή έγκειται στο γεγονός ότι δεν μπορεί να υπάρξει πλήρης έλεγχος στην κατανομή της διαμέτρου των εναποτιθέμενων νανοσωματιδίων, με αποτέλεσμα να εισάγεται μια εγγενής ανομοιομορφία στον πυρήνα των διατάξεων RRAM. Ωστόσο, λόγω του σχετικά μικρού μεγέθους τους και της μορφολογίας τους (πολλά νανοσωματίδια παρουσιάζουν αιχμές ή πολυγωνικά σχήματα), μπορεί να επιτευχθεί τοπικά σημαντική ενίσχυση του ηλεκτρικού πεδίου και επομένως να αντιμετωπιστεί ως ένα βαθμό το παραπάνω πρόβλημα.



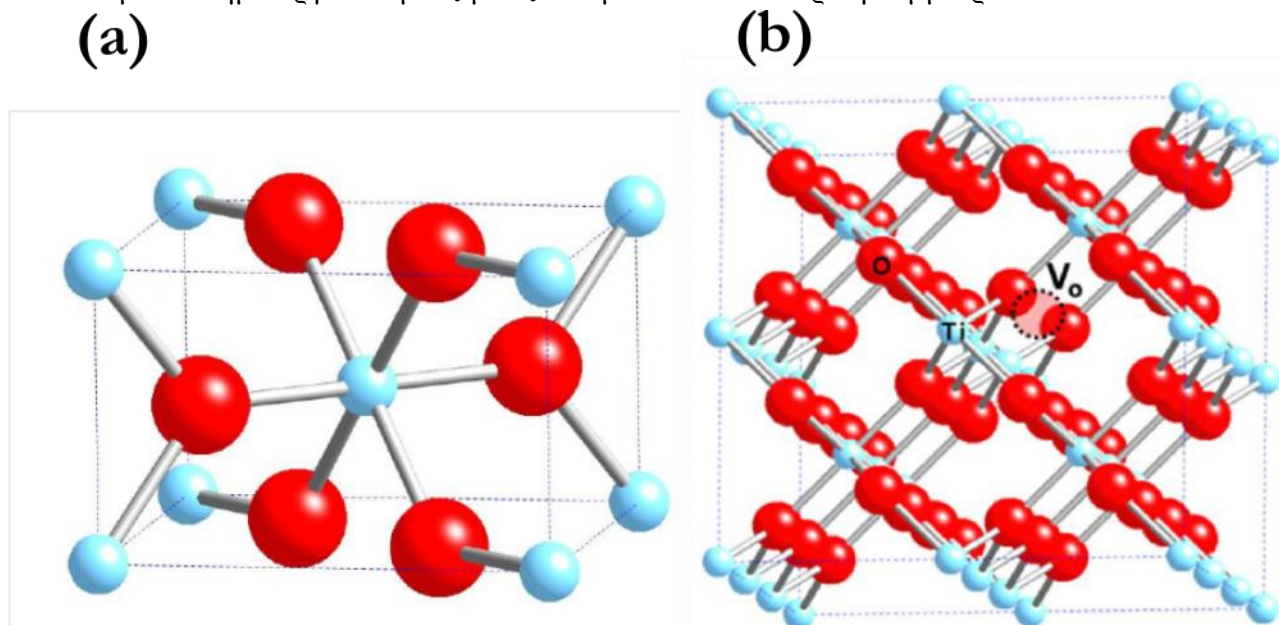
Σχήμα 2.17: (a) Καμπύλες υστέρησης για σύνολα νανοσωματιδίων TiO_x μεταξύ -1 και 1 V. (b) Καμπύλες υστέρησης για σύνολα νανοσωματιδίων HfO_x μεταξύ -2 και 2 V (c) Σχηματική ερμηνεία της απότομης αλλαγής της αντίστασης σε κύτταρα μνήμης με ενεργό υλικό νανοσωματίδια οξειδίου μετάλλου.

2.7 Προσομοιώσεις εκ πρώτων αρχών (DFT) του Φαινομένου RS¹

Στην κρυσταλλική δομή του ρουτιλίου TiO_2 , άτομα τιτανίου (Ti) και άτομα οξυγόνου (O) δημιουργούν δεσμούς κατά μήκος ενός «δικτύου» επιπέδων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.18. Τα

¹ Οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν από τον Αναπλ. Καθ. της ΣΕΜΦΕ Α. Τσέτσερη και τον υποψήφιο διδάκτορα της ΣΕΜΦΕ Δ. Καλτσά.

επίπεδα ενώνονται μεταξύ τους σε γωνίες 90° αφήνοντας ορισμένα κενά κανάλια προς την μία κατεύθυνση του κρυστάλλου. Το Σχήμα 2.18(b) απεικονίζει ένα τέτοιο επίπεδο απομονωμένο στο χώρο, όπου παρατηρείται ότι τα άτομα τιτανίου δεσμεύονται σχηματίζοντας παράλληλες «αλυσίδες», ενώ τα άτομα οξυγόνου δεσμεύουν αυτές τις «αλυσίδες» τιτανίων μεταξύ τους. Έτσι κάθε άτομο Ti δημιουργεί δεσμούς με έξι άτομα O σε οκταεδρική συμμετρία.



Σχήμα 2.18. (a) Σχηματική αναπαράσταση της κρυσταλλικής δομής του ρουτίλιου TiO_2 (κόκκινο χρώμα: άτομα O, γαλάζιο χρώμα: άτομα Ti). Στη μοναδιαία κυψελίδα του TiO_2 κάθε άτομο Ti φτιάχνει δεσμούς με έξι O σε οκταεδρική συμμετρία, (b) Τα άτομα Ti και O δεσμεύονται δημιουργώντας ένα πλέγμα επιπέδων και αφήνοντας κενά κανάλια κατά μήκος της κατεύθυνσης [001] [48].

Οι υπολογισμοί DFT περιλαμβάνουν την επιλογή των εξής:

- κατάλληλων ψευδοδυναμικών για κάθε χημικό στοιχείο που υπάρχει στην κυψελίδα που μελετάμε,
- κατάλληλου πλέγματος σημείων k στον αντίστροφο χώρο για την επίλυση των εξισώσεων,
- κατάλληλου αριθμού επιπέδων κυμάτων.

Για να επιβεβαιωθεί η συμφωνία της θεωρίας με το πείραμα πραγματοποιήθηκαν ορισμένοι πρώτοι δοκιμαστικοί υπολογισμοί σύγκλισης. Ο πίνακας VII παρουσιάζει τις σταθερές πλέγματος για το ρουτίλιο και για το κρυσταλλικό Ti (hexagonal close packed-HCP) αφού επιλέχθηκαν τα κατάλληλα σημεία k στον αντίστροφο χώρο και ο επαρκής αριθμός επιπέδων κυμάτων. Η θεωρία προβλέπει με 1%-2% ακρίβεια τις σταθερές πλέγματος και για τα δύο υλικά συγκρίνοντας τις με το πείραμα, για ψευδοδυναμικά και συναρτησιακά διαφόρων τύπων (πίνακας VII). Για τους υπόλοιπους υπολογισμούς της παρούσας μελέτης επιλέχθηκε η μέθοδος PAW LDA (Local Density Approximation) [44].

Πίνακας VII. Οι σταθερές πλέγματος για το ρουτίλιο TiO_2 όπως υπολογίζονται για διαφορετικά ψευδοδυναμικά και συναρτησιακά [48].

2.7 Προσομοιώσεις εκ πρώτων αρχών (DFT) του φαινομένου RS

U^d (eV)	U^p (eV)	a (Å)	c (Å)	c/a	B (GPa)	E_g (eV)
8	3	4.574	3.004	0.657	290	2.58
8	4	4.562	2.997	0.657	282	2.67
8	5	4.547	2.993	0.658	289	2.77
8	6	4.532	2.986	0.659	269	2.87
8	7	4.518	2.980	0.660	269	2.98
8	8	4.500	2.973	0.661	281	3.11
8	9	4.483	2.965	0.661	296	3.24

Αντίστοιχοι δοκιμαστικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν και για τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του ρουτίλιου και συγκεκριμένα για την πυκνότητα καταστάσεων. Η θεωρία DFT αποτελεί μια θεωρία που προβλέπει με πολύ καλή ακρίβεια την βασική κατάσταση ενός υλικού, όμως δεν έχει την ίδια ακρίβεια για τις διεγερμένες καταστάσεις. Για παράδειγμα, είναι γνωστό πως προβλέπει λανθασμένα το ενεργειακό χάσμα και μάλιστα με μεγάλη απόκλιση (~50%). Υπάρχουν μέθοδοι που μπορούν να εφαρμοστούν πάνω σε υπολογισμούς DFT για να διορθώσουν τέτοια σφάλματα, όπως για παράδειγμα τα υβριδικά συναρτησιακά (hybrid functionals), όμως αυξάνουν κατά πολύ τις υπολογιστικές απαιτήσεις και απαιτούν προσεχτική εφαρμογή. Στο Σχήμα 2.19 φαίνεται η πυκνότητα των ηλεκτρονικών καταστάσεων για το ρουτίλιο TiO_2 όπου με απλούς υπολογισμούς DFT-LDA το ενεργειακό χάσμα υπολογίζεται στα 2.01 eV ενώ με DFT-hybrid στα 3.03 eV. Η μέθοδος DFT-LDA αποκλίνει σημαντικά από την πειραματική τιμή του χάσματος (3.06 eV)^[45] ενώ οι DFT-hybrid διορθώσεις εμφανίζουν πολύ καλύτερη ακρίβεια. Υπάρχει όμως περιορισμός στο μέγεθος της κυψελίδας και στον συνολικό αριθμό ατόμων στους υπολογισμούς hybrid λόγω των υψηλών υπολογιστικών απαιτήσεων (μέχρι περίπου 40-50 άτομα).

Έχουν προταθεί αρκετοί μηχανισμοί ως φυσικά αίτια πίσω από το φαινόμενο του resistive switching, ένας εκ των οποίων είναι η κίνηση πλεγματικών κενών οξυγόνου. Ας δούμε λοιπόν τι συμβαίνει με τις πλεγματικές ατέλειες σε κρυστάλλους TiO_2 ξεκινώντας με τον υπολογισμό του ενεργειακού κόστους της δημιουργίας τους (formation energy). Για τα πλεγματικά κενά οξυγόνου χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη εξίσωση:

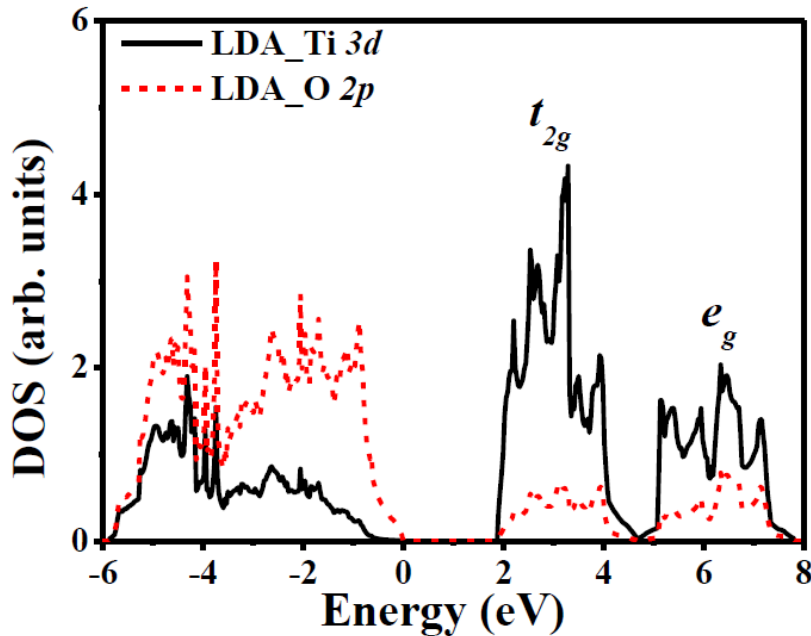
$$E_{vf} = E_{V_0} - E_{\text{TiO}_2} + \mu_0 \quad (2.6)$$

όπου:

- E_{vf} → Ενεργειακό κόστος δημιουργίας ενός πλεγματικού κενού οξυγόνου.
- E_{V_0} → Συνολική ενέργεια μιας κυψελίδας TiO_2 που εμπεριέχει ένα πλεγματικό κενό οξυγόνου.
- E_{TiO_2} → Συνολική ενέργεια μιας τέλειας κυψελίδας TiO_2 (δηλαδή χωρίς πλεγματικά κενά).

- $\mu_0 \rightarrow$ Χημικό δυναμικό οξυγόνου, το οποίο θεωρούμε ίσο με $\frac{1}{2} \times E_{O_2}$ δηλαδή το μισό ενός μορίου οξυγόνου.

Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση για ένα πλεγματοειδές κενό οξυγόνου, οι υπολογισμοί προβλέπουν ενεργειακό κόστος $E_{vf} = 4.48 \text{ eV}$ στο ρουτίλιο, ενώ η τιμή αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα προηγούμενων θεωρητικών ερευνών που προβλέπουν ενεργειακό κόστος $E_{vf} = 4.47 \text{ eV}$ [46].



Σχήμα 2.19. Πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων για το ρουτίλιο TiO_2 με απλή θεωρία DFT-LDA [48].

Ένας άλλος τύπος πλεγματοειδούς ατέλειας είναι τα λεγόμενα interstitial atoms, δηλαδή επιπρόσθετα άτομα σε μεσοπλεγματοειδείς θέσεις. Χρησιμοποιώντας παρόμοια τεχνική με την μελέτη για τα πλεγματοειδή κενά οξυγόνου υπολογίστηκε το ενεργειακό κόστος της πρόσμιξης ενός πρόσθετου ατόμου Ti σε μια μεσοπλεγματοειδή θέση. Από όλες τις πιθανές θέσεις στις οποίες μπορεί να βρεθεί ένα άτομο τιτανίου στους δύο κρυστάλλους επιλέχθηκε η πιο σταθερή μεσοπλεγματοειδή θέση, δηλαδή αυτή με την χαμηλότερη ενέργεια. Παρατηρούμε ότι στο ρουτίλιο η θέση αυτή είναι στο εσωτερικό ενός κενού καναλιού ενώ για στην ανατάση το περίσσιο άτομο Ti είναι πιο «παγιδευμένο» ανάμεσα σε γειτονικά άτομα O και Ti . Η εξίσωση γράφεται ως:

$$E_{Ti_{if}} = \{E_{Ti_i} - (n_0 \times \mu_0)\} - \{E_{pristine TiO_2} - (n_0 \times \mu_0)\}, \quad (2.7)$$

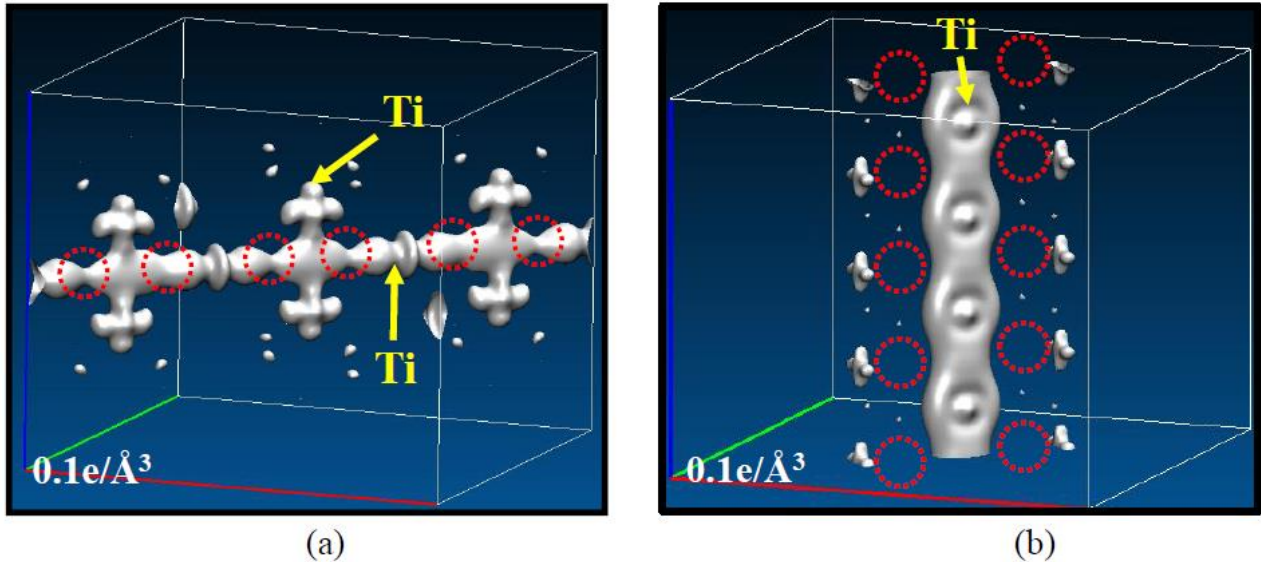
όπου:

- $E_{Ti_{if}} \rightarrow$ Ενεργειακό κόστος δημιουργίας μιας ατέλειας μεσοπλεγματοειδούς Ti .
- $E_{Ti_i} \rightarrow$ Συνολική ενέργεια μιας κυψελίδας TiO_2 που εμπεριέχει ένα επιπλέον άτομο Ti στην πιο σταθερή μεσοπλεγματοειδή θέση.
- $n_0 \rightarrow$ Συνολικός αριθμός ατόμων οξυγόνου μέσα στην κυψελίδα.

2.7 Προσομοιώσεις εκ πρώτων αρχών (DFT) του φαινομένου RS

- $\mu_0 \rightarrow$ Χημικό δυναμικό οξυγόνου, το οποίο θεωρούμε ίσο με $\frac{1}{2} \times E_{O_2}$ δηλαδή το μισό ενός μορίου οξυγόνου.
- $E_{pristine TiO_2} \rightarrow$ Συνολική ενέργεια μιας τέλει κυψελίδας TiO_2 χωρίς πλεγματοειδείς ατέλειες.

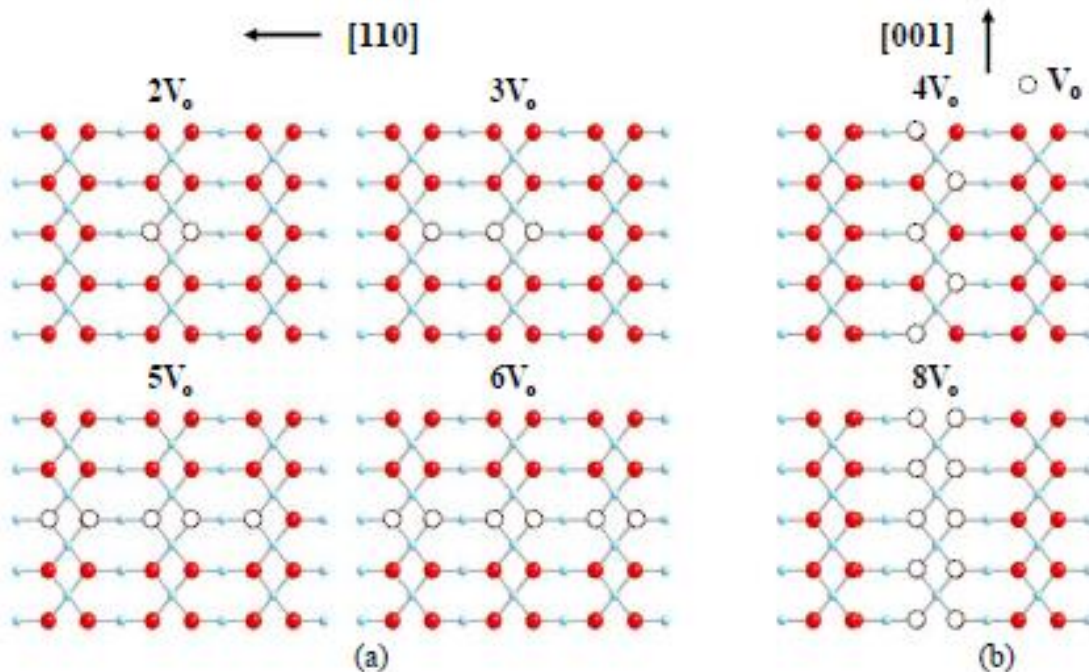
Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση για ένα interstitial Ti, οι υπολογισμοί προβλέπουν ενεργειακό κόστος $E_{Ti_{if}} = 8.02 eV$ στο ρουτίλιο. Στην βιβλιογραφία δεν βρέθηκαν αντίστοιχες μελέτες με την μέθοδο GGA ενώ μια σχετική έρευνα για το ρουτίλιο χρησιμοποιώντας συναρτησιακά LDA προβλέπει ενεργειακό κόστος $E_{Ti_{if}} = 7.10 eV$ [17]. Παρατηρείται μια σημαντική διαφορά της τάξεως του 1 eV ανάμεσα στις δύο μεθόδους. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι εκτός από τα ψευδοδυναμικά και τα συναρτησιακά που επιλέγονται, τέτοιου είδους υπολογισμοί είναι «ευαίσθητοι» στο μέγεθος και στη συμμετρία της κυψελίδας καθώς επίσης και στον ορισμό που επιλέγεται για το χημικό δυναμικό των ατόμων. Αυτό που μπορεί όμως να βγει ως συμπέρασμα πέρα από τις απόλυτες τιμές των ενεργειών, είναι ότι το «κόστος» για την δημιουργία ενός πλεγματοειδούς κενού οξυγόνου είναι χαμηλότερο από το κόστος για την δημιουργία ενός interstitial τιτανίου και στα δύο υλικά. Μια εξήγηση που έχει δοθεί για να περιγράψει το φαινόμενο του resistive switching είναι η συσσώρευση πολλών πλεγματοειδών κενών οξυγόνου σε μια περιοχή της κρυσταλλικής μεμβράνης TiO_2 . Με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται (αναλογικά) ο αριθμός των μεταλλικών ατόμων Ti στο σημείο αυτό και ο κρύσταλλος γίνεται τοπικά μεταλλικός (χαμηλή αντίσταση).



Σχήμα 2.20. Απεικόνιση της μερικής πυκνότητας φορτίου (partial charge density) των οπών οξυγόνου, όπου γίνεται εμφανής ο σχηματισμός από «αλυσίδες» ατόμων τιτανίου ελαττώνοντας τοπικά της αντίσταση, κατά μήκος των επιπέδων (a) [100] και (b) [001] [48].

Οι οπές οξυγόνου μπορούν επίσης να ενωθούν μεταξύ τους και να σχηματίσουν μια αλυσίδα ή διαφορετικά μια περιοχή με αυξημένη συγκέντρωση οπών οξυγόνου (oxygen vacancy clusters), όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2.20. Αρχικά διερευνήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης δύο οπών οξυγόνου στη συνολική σταθερότητα του συστήματος, κατά μήκος της διεύθυνσης [110]. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε αύξηση του αριθμού των κενών θέσεων οξυγόνου και κατά μήκος της

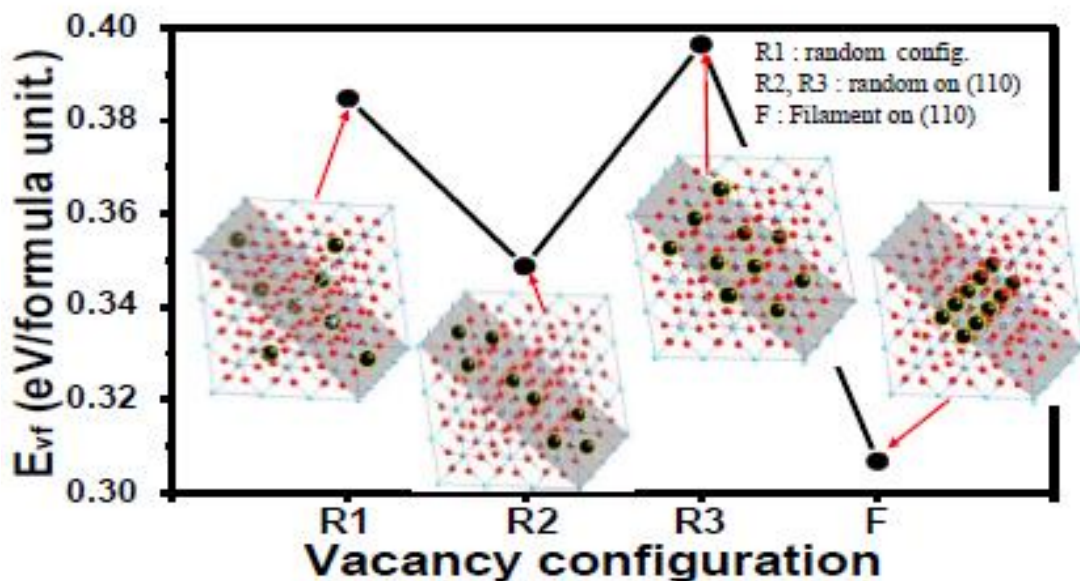
διεύθυνσης [001] (Σχήμα 2.21). Η αύξηση της συγκέντρωσης των κενών θέσεων οξυγόνου οδηγεί σε αύξηση της συνάρτησης εντοπισμού των ηλεκτρονίων (electron localization function) σε περιοχές κοντά στα άτομα Ti και συμβάλλουν στην αύξηση της συνολικής αγωγιμότητας του υλικού.



Σχήμα 2.21. Σχηματική αναπαράσταση κρυσταλλικών δομών με αυξανόμενη συγκέντρωση οπών οξυγόνου κατά μήκος των κατευθύνσεων **(a)** [110] και **(b)** [001] [48].

Η τοποθέτηση οπών οξυγόνου σε συγκεκριμένες κρυσταλλογραφικές κατευθύνσεις δύναται να οδηγήσει στο σχηματισμό αγώγιμων μονοπατιών εντός του rutile TiO_{2-x} . Ωστόσο, αυτό απαιτεί την ενεργειακή σταθερότητα της αγώγιμης αλυσίδας κατά τη διάρκεια της κατάστασης ON, μέχρις ότου μια τάση αντίθετης πολικότητας εφαρμοστεί και επάγει την κατάσταση OFF. Οπότε αρχικά υπολογίστηκε η ενέργεια σχηματισμού οπών οξυγόνου για διάφορες κρυσταλλογραφικές διευθετήσεις (Σχήμα 2.22). Καθώς αυξάνεται ο αριθμός των οπών οξυγόνου, η ενέργεια που απαιτείται για το σχηματισμό επιπλέον κενών θέσεων οξυγόνου μειώνεται, κατά μήκος και των δύο διευθύνσεων [110] και [001]. Αυτό υποδηλώνει, ότι ο σχηματισμός του αγώγιμου μονοπατιού μπορεί να λάβει χώρα εκεί ως αποτέλεσμα τοπικής αλλαγής φάσης του υλικού. Η ευστάθεια του συστήματος διερευνήθηκε επίσης για διάφορες δομές από κενές θέσεις οξυγόνου, φανερώνοντας ότι η ενέργεια σχηματισμού των οπών οξυγόνου κατά μήκος της κατεύθυνσης [001] είναι μικρότερη από τις άλλες διευθετήσεις, υποδηλώνοντας ότι αυτή η δομή μόλις σχηματιστεί θα έχει τη μεγαλύτερη σταθερότητα και θα διατηρείται μόλις σταματήσει η παροχή ηλεκτρικής τροφοδοσίας. Η ρήξη της αγώγιμης αλυσίδας μπορεί να γίνει είτε μερικώς (Σχήμα 2.23) είτε ολικώς (Σχήμα 2.24), με την μετακίνηση ιόντων οξυγόνου εντός του αγώγιμου διαύλου και επανασύνδεση με κενές θέσεις οξυγόνου. Ο ρυθμός επανασύνδεσης εξαρτάται από την τιμή της εξωτερικής τάσης και τις τοπικές μεταβολές της θερμοκρασίας [48].

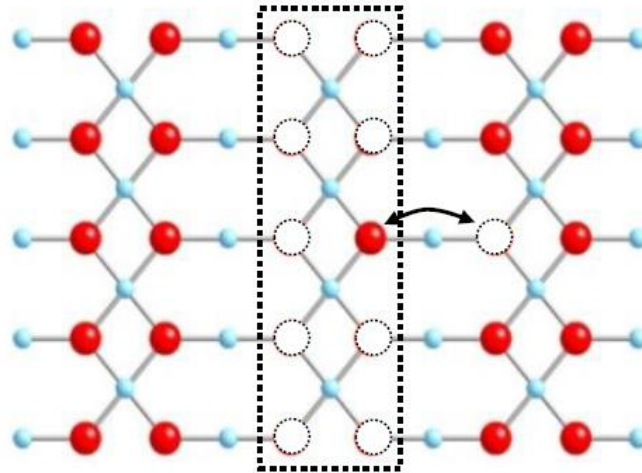
2.7 Προσομοιώσεις εκ πρώτων αρχών (DFT) του φαινομένου RS



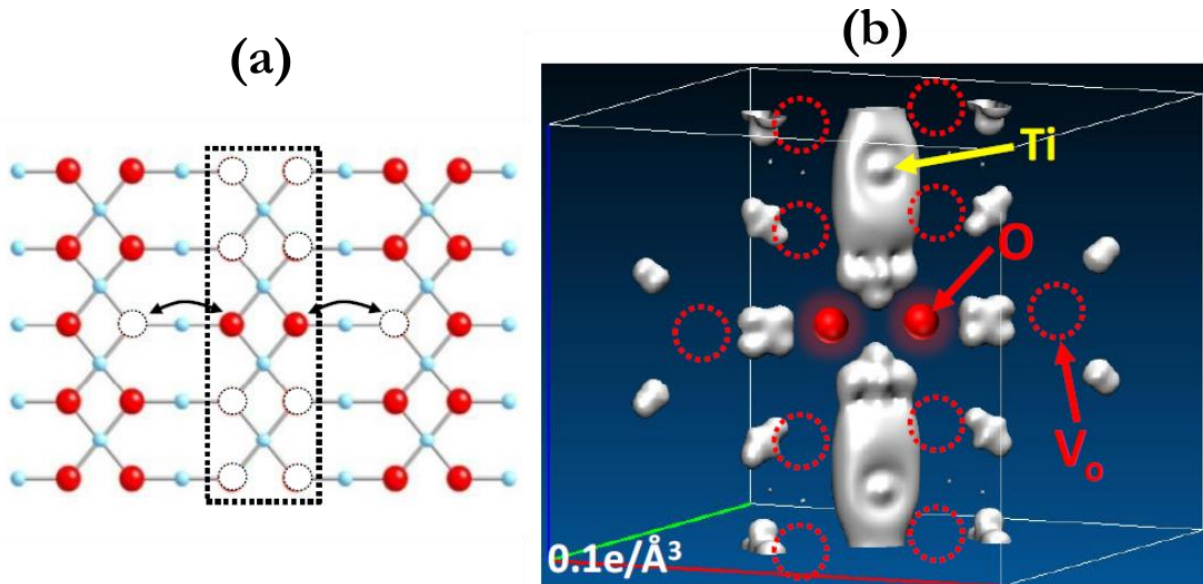
Σχήμα 2.22. Κατανομή της ενέργειας σχηματισμού οπών οξυγόνου για διαφορετικές κατανομές οπών οξυγόνου [48].

Η ενέργεια δημιουργίας των πλεγματικών ατελειών (defect formation energy) δείχνει κατά πόσο τέτοιες ατέλειες οδηγούν σε σταθερές δομές μέσα στους κρυστάλλους και κατά συνέπεια πόσο πιθανό είναι να δημιουργηθούν. Φαίνεται ότι τα πλεγματικά κενά οξυγόνου και τα μεσοπλεγματικά άτομα τιτανίου μπορούν να οδηγήσουν το σύστημα σε διαφορετικές προτιμητέες διατάξεις. Το φαινόμενο του resistive switching όμως είναι αναστρέψιμο, συνεπώς δεν αρκεί απλώς να μπορούν να δημιουργηθούν αυτές οι πλεγματικές ατέλειες και να μένουν παγιδευμένες σε συγκεκριμένες θέσεις, αλλά να μπορούν να διαχυθούν μέσα στον κρύσταλλο. Αυτή η διάχυση περιλαμβάνει την συστηματική δημιουργία και διάσπαση δεσμών με τα γειτονικά άτομα του κρυστάλλου στην περιοχή μέσα στην οποία κινείται η ατέλεια. Υπάρχει δηλαδή κάποιο ενεργειακό κόστος κάθε φορά που σπάει ένας δεσμός μέχρι να δημιουργηθεί ο επόμενος καθώς η ατέλεια διαχέεται προς πιο σταθερές θέσεις. Η μελέτη του ενεργειακού φράγματος διάχυσης (diffusion barrier) δείχνει πόσο «εύκολα» μετακινούνται οι πλεγματικές ατέλειες μέσα σε έναν κρύσταλλο.

Το υπολογιστικό πακέτο VASP επιτρέπει τον υπολογισμό ενεργειακών φραγμάτων μέσω της θεωρίας Nudge Elastic Band (NEB), βρίσκοντας τοπικά ακρότατα μεταξύ της αρχικής και τελικής θέσης. Η θεωρία υπολογίζει τις ενέργειες μιας σειράς από εικονικές διατάξεις/θέσεις από τις οποίες περνάει μια αντίδραση καθώς αυτή λαμβάνει μέρος, βελτιστοποιώντας όλα τα άτομα ώστε να βρεθεί η ελάχιστη ενέργεια κάθε θέσης. Καθώς το σύστημα πρέπει να περάσει από θέσεις οι οποίες δεν είναι προτιμητέες, το ενεργειακό φράγμα υπολογίζεται ως η διαφορά της ενέργειας μεταξύ της αρχικής διάταξης και της διάταξης με την μεγαλύτερη ενέργεια (που αποτελεί τη λιγότερο σταθερή θέση) στην διαδρομή της αντίδρασης που μελετάται. Υπολογίζει κατά αυτόν τον τρόπο πόση ενέργεια χρειάζεται το σύστημα για να ξεπεράσει το φράγμα και να μπορέσει να βρεθεί στην τελική κατάσταση. Αυτή η ποσότητα ονομάζεται και ενέργεια ενεργοποίησης της συγκεκριμένης αντίδρασης (activation energy).



Σχήμα 2.23. Σχηματική απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής κατά τη διάρκεια της μετάβασης ενός ιόντος οξυγόνου και της επανασύνδεσής του με μια οπή οξυγόνου, πλευρικά στον αγώγιμο διάλυο [48].



Σχήμα 2.24. (a) Σχηματική απεικόνιση της κρυσταλλικής δομής κατά τη διάρκεια της μετακίνησης δύο ιόντων οξυγόνου εντός της αγώγιμης αλυσίδας, (b) Απεικόνιση της μερικής πυκνότητας φορτίου (partial charge density) των οπών οξυγόνου κατά τη μετακίνηση δύο οπών οξυγόνου εκτός του αγώγιμου διαλύου [48].

Μέσα σε έναν κρύσταλλο, μια πλεγματική ατέλεια μπορεί να ακολουθήσει πολλές πιθανές διαδρομές καθώς διαχέεται, όμως γενικά οι διαδρομές με το χαμηλότερο ενεργειακό κόστος είναι προτιμητέες. Στην παρούσα έρευνα, υπολογίστηκαν διάφορες πιθανές διαδρομές για την διάχυση ενός πλεγματικού κενού οξυγόνου και ενός μεσοπλεγματικού ατόμου τιτανίου. Παρατηρείται ότι στις ενδιάμεσες θέσεις υπάρχει σταδιακή διάσπαση και δημιουργία δεσμών με τα γειτονικά άτομα γύρω από την πλεγματική ατέλεια. Για το κενό οξυγόνου το ενεργειακό φράγμα είναι κοντά στα 1.10 eV ενώ για το άτομο τιτανίου το φράγμα είναι πιο μικρό,

2.8 Αναφορές

κοντά στα 0.72 eV. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι παρ' όλο που το πλεγματοειδές κενό οξυγόνου έχει χαμηλότερο κόστος δημιουργίας, απαιτεί σημαντικά μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης από ότι τα άτομα Ti τα οποία εμφανίζουν μεγαλύτερη κινητικότητα. Καθώς το φαινόμενο του resistive switching είναι αναστρέψιμο, είναι πιθανό αυτή η κινητικότητα των μεταλλικών ατόμων Ti να εξηγεί τις εναλλαγές της αντίστασης καθώς αυτά διαχέονται ευκολότερα μέσα στον κρύσταλλο ενώ τα πλεγματοειδή κενά οξυγόνου είναι παγιδευμένα στις θέσεις ισορροπίας τους. Η τρέχουσα θεωρία για την εξήγηση του resistive switching είναι ότι το υψηλό πεδίο εγγραφής (write voltage) δημιουργεί πλεγματοειδή κενά οξυγόνου τα οποία στην συνέχεια αναδιοργανώνονται με έναν από δύο τρόπους: είτε συσσωρεύονται γύρω από μια «αλυσίδα» ατόμων τιτανίου με αποτέλεσμα τοπικά να δημιουργείται ένα γραμμικό μεταλλικό «σύρμα» [10], είτε σχηματίζουν τις επονομαζόμενες φάσεις Magnéli οι οποίες εμφανίζουν μεταλλικές ιδιότητες ανάλογα με τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Είναι σημαντικό να τονιστεί ότι οι δύο αυτές περιπτώσεις δεν είναι ταυτόσημες, στην πρώτη ο κρύσταλλος γίνεται τοπικά αγωγικός λόγω έλλειψης οξυγόνου ενώ στην δεύτερη μετασχηματίζεται μια εκτεταμένη περιοχή του κρυστάλλου, πρόκειται δηλαδή για μια μετάβαση φάσης (phase transformation). Εκτός από το διοξείδιο του τιτανίου αυτές οι μεταβολές φάσης εμφανίζονται και σε άλλα υλικά όπως τα οξειδία βαναδίου (V), βολφραμίου (W), χρωμίου (Cr) κ.α.

Οι φάσεις Magnéli εμφανίζονται σε υλικά τα οποία στην τέλειά τους δομή κρυσταλλώνονται στη μορφή του ρουτίλιου ή παραμορφωμένου ρουτίλιου. Όταν αυτά τα οξειδία δεν είναι πλήρως στοιχειομετρικά μετασχηματίζονται ανάλογα με το ποσοστό αναγωγής, δηλαδή ανάλογα με το πόσα άτομα οξυγόνου λείπουν από την διάταξη. Οι φάσεις Magnéli έχουν χαρακτηριστεί εκτενώς με μελέτες κρυσταλλογραφίας ώστε να είναι γνωστή η γεωμετρία των διατάξεων τους [47]. Το βασικό χαρακτηριστικό είναι ότι τα άτομα οξυγόνου καταλαμβάνουν σχεδόν τις ίδιες θέσεις με αυτές που καταλαμβάνουν στο τέλειο ρουτίλιο και η συμμετρία αυτών των θέσεων είναι παρόμοια με την πυκνή εξαγωνική γεωμετρία (Hexagonal Close Packed). Συνοπτικά, οι υπολογισμοί δείχνουν ότι εάν υπάρχουν αρκετά επιπρόσθετα μεσοπλεγματοειδή άτομα Ti μέσα σε έναν κρύσταλλο ρουτίλιου, ο κρύσταλλος κερδίζει ενέργεια με το να μετασχηματιστεί στην ανάλογη φάση Magnéli. Συνήθως τέτοιες μεταβολές φάσεων είναι μετασχηματισμοί μεγάλου εύρους και απαιτούν υπολογισμούς με εκτενείς κρυστάλλους και πολλά άτομα. Όμως, ακόμη και με τον περιορισμό στην μοναδιαία κυψελίδα, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα ενεργειακά φράγματα από τα οποία πρέπει να περάσει ο μετασχηματισμός δεν είναι «απαγορευτικά» για μια τέτοια μεταβολή φάσης. Η πιο ασταθής θέση «κιοστίζει» 1.14 eV και εάν προστεθεί και η τιμή του φράγματος διάχυσης το μεγαλύτερο φράγμα είναι περίπου 1.80 eV. Ένα άλλο βασικό συμπέρασμα είναι ότι όσο περισσότερα είναι τα επιπρόσθετα μεσοπλεγματοειδή Ti στο ρουτίλιο, τόσο περισσότερο θα συμφέρει ενεργειακά αυτός ο μετασχηματισμός.

2.8 Αναφορές

[1] K.-C. Chang, T.-C. Chang, T.-M. Tsai, R. Zhang, Y.-C. Hung, Y.-E. Syu, Y.-F. Chang, M.-C. Chen, T.-J. Chu, H.-L. Chen, C.-H. Pan, C.-C. Shih, S. M. Sze, "Physical and chemical mechanisms in oxide-based resistance random access memory", Nan. Res. Lett., vol. 10, p.p. 1-27, 2015.

- [2] M. R. Kozlowski, P. S. Tyler, W. H. Smyrl, and R. T. Atanasoki, “*Anodic TiO₂ Thin Films Photoelectrochemical, Electrochemical, and Structural Study of Heat-Treated and RuO₂ Modified Films*”, J. Electrochem. Soc. 136, 442, 1989.
- [3] M. Lottiaux, C. Boulesteix, G. Nihoul, F. Varnier, F. Flory, R. Galindo, and E. Pelletier, “*Morphology and structure of TiO₂ thin layers vs. thickness and substrate temperature*”, Thin Solid Films 170, 107, 1989.
- [4] K. S. Yeung and Y. W. Lam, “*A simple chemical vapour deposition method for depositing thin TiO₂ films*”, Thin Solid Films 109, 169, 1983.
- [5] L. M. Williams and D. W. Hess, “*Structural properties of titanium dioxide films deposited in an rf glow discharge*”, J. Vac. Sci. Technol. A 1, 1810, 1983.
- [6] M. Gartner, C. Parlog, and P. Osiceanu, “*Spectroellipsometric characterization of lanthanide-doped TiO₂ films obtained via the sol-gel technique*”, Thin Solid Films 234, 561, 1993.
- [7] M. H. Suhail, G. Mohan Rao, and S. Mohan, “*dc reactive magnetron sputtering of titanium-structural and optical characterization of TiO₂ films*”, J. Appl. Phys. 71, 1421, 1992.
- [8] J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, M. Ritala, and M. Leskela, “*Titanium isopropoxide as a precursor for atomic layer deposition: characterization of titanium dioxide growth process*”, Appl. Surf. Sci., 161, 385, 2000.
- [9] A. S. Edelstein, R.C. Camarata, “*Nanomaterials: synthesis, properties and applications*”, Institute of Physics Publishing, Bristol, U.K., 1996.
- [10] S. G. Park, B. Magyari-Kope, and Y. Nishi, “*Impact of oxygen vacancy ordering on the formation of a conductive filament in TiO₂ for resistive switching memory*,” IEEE Electron Device Lett. 32, 197, 2011.
- [11] I. Salaoru, T. Prodromakis, A. Khiat, and C. Toumazou, “*Resistive switching of oxygen enhanced TiO₂ thin-film devices*,” Appl. Phys. Lett. 102, 013506, 2013.
- [12] Y. C. Bae, A. R. Lee, J. S. Kwak, H. Im, and J. P. Hong, “*Dependence of resistive switching behaviors on oxygen content of the Pt/TiO_{2-x}/Pt matrix*,” Curr. Appl. Phys. 11, e66, 2011.
- [13] W. Y. Chang, Y.-T. Ho, T.-C. Hsu, F. Chen, M.-J. Tsai and T.-B. Wu, “*Influence of crystalline constituent on resistive switching properties of TiO₂ memory films*,” Electrochem. Solid-State Lett. 12(4), H135–H137, 2009.
- [14] P. Bousoulas, I. Michelakaki, and D. Tsoukalas, “*Influence of oxygen content of room temperature TiO_{2-x} deposited films for enhanced resistive switching memory performance*”, J. of Appl. Phys. 115, 034516, 2014.
- [15] R. Waser, R. Dittmann, M Salinga, and M. Wuttig, “*Function by defects at the atomic scale-New concepts for non-volatile memories*,” Solid-State Electron. 54, 830, 2010.
- [16] P. Waldner and G. Eriksson, “*Thermodynamic modeling of the system titanium-oxygen*,” CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. 23, 189, 1999.

2.8 Αναφορές

- [17] E. Cho, S. Han, H.-S. Ahn, K.-R. Lee, S. K. Kim, and C. S. Hwang, “*First-principles study of point defects in rutile TiO_{2-x}* ,” Phys. Rev. B 73, 193202, 2006.
- [18] 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, 2011.
- [19] L. Liu, B. Chen, B. Gao, F. Zhang, Y. Chen, X. Liu, Y. Wang, R. Han, J. Kang “*Engineering oxide resistive switching materials for memristive device application*,” Appl. Phys. A 102, 991–996, 2011.
- [20] S. Yu, X. Guan, and H.-S. Philip Wong, “*Conduction mechanism of $TiN-HfO_x$ -Pt resistive switching memory: A trap-assisted-tunneling model*,” Appl. Phys. Lett. 99, 063507, 2011.
- [21] J. J. Yang, J. P. Strachan, Q. Xia, D. A. A. Ohlberg, P. J. Kuekes, R. D. Kelley, W. F. Stickle, D. R. Stewart, G. M. Ribeiro, R. S. Williams, “*Diffusion of adhesion layer metals controls nanoscale memristive switching*”, Adv. Mater. 22, 4034, 2010.
- [22] S. C. Oh, H. Y. Jung, H. Lee, “*Effect of the top electrode materials on the resistive switching characteristics of TiO_2 thin film*”, J. Appl. Phys. 109, 124511, 2011.
- [23] A. Prakash, S. Maikap, H.-C. Chiu, T.-C. Tien, C.-S. Lai, “*Enhanced resistive switching memory characteristics and mechanism using a Ti nanolayer at the W/TaO_x interface*”, Nanoscale Res. Lett. 8, 288, 2013.
- [24] H. Y. Lee, Y. S. Chen, P. S. Chen, T. Y. Wu, F. Chen, C. C. Wang, P. J. Tzeng, M.-J. Tsai, C. Lien, “*Low-power and nanosecond switching in robust hafnium oxide resistive memory with a thin Ti cap*”, IEEE Elec. Dev. Lett. 1, 44, 2010.
- [25] P. Bousoulas, I. Michelakaki, D. Tsoukalas, “*Influence of Ti top electrode thickness on the resistive switching properties of forming free and self-rectified TiO_{2-x} thin films*”, Thin Solid Films 571, 23-31, 2014.
- [26] S. Stille, Ch. Lenser, R. Dittmann, A. Koehl, I. Krug, R. Muenstermann, J. Perlich, C.M. Schneider, U. Klemradt, R. Waser, “*Detection of filament formation in forming free resistive switching $SrTiO_3$ devices with Ti top electrodes*”, Appl. Phys. Lett. 100, 223503, 2012.
- [27] S. Maikap, A. Das, T. Y. Wang, T. C. Tien, L. B. Chang, “*High- κ HfO_2 nanocrystal memory capacitors prepared by phase separation of atomic-layer deposited HfO_2/Al_2O_3 nanomixtures*”, J. Electr. Soc. 156, K28, 2009.
- [28] S. Blonkowski, “*Filamentary model of dielectric breakdown*”, J. Appl. Phys. 107, 084109, 2010.
- [29] Y.C. Yang, F. Pan, Q. Liu, M. Liu, F. Zeng, “*Fully room-temperature-fabricated nonvolatile resistive memory for ultrafast and high-density memory application*”, Nano Lett. 9, 1636, 2009.
- [30] K. Kamiya, M. Y. Yang, B. M. Köpe, M. Niwa, Y. Nishi, K. Shiraishi, “*Vacancy cohesion isolation phase transition upon charge injection and removal in binary oxide based RRAM filamentary-type switching*”, IEEE Trans. Electron Devices 10, 3400, 2013.

- [31] S. R. Lee, S. R. Lee, Y.-B. Kim, M. Chang, K. M. Kim, C. B. Lee, J. H. Hur, G.-S. Park, D. Lee, M.-J. Lee, C. J. Kim, U.-I. Chung, I.-K. Yoo, K. Kim, “*Multi-level switching of triple layered TaO_x RRAM with excellent reliability for storage class memory*”, Proc. Symp. VLSIT 71, 2012.
- [32] F. Messerschmitt, M. Kubicek, and J. L. M. Rupp, “*How Does Moisture Affect the Physical Property of Memristance for Anionic–Electronic Resistive Switching Memories?*,” Adv. Funct. Mater. 25, 117–5125, 2015.
- [33] S. Clima, Y. Y. Chen, R. Degraeve, M. Mees, K. Sankaran, B. Govoreanu, M. Jurczak, S. De Gendt, and G. Pourtois, “*First-principles simulation of oxygen diffusion in HfO_x: Role in the resistive switching mechanism*”, Appl. Phys. Lett. 100, 133102, 2012.
- [34] R. Jiang, X. Du, Z. Han, and W. Sun, “*Investigation of chemical distribution in the oxide bulk layer in Ti/HfO₂/Pt memory devices using x-ray photoelectron spectroscopy*”, Appl. Phys. Lett. 106, 173509, 2015.
- [35] D. R. Islamov, V. A. Gritsenko, C. H. Cheng, and A. Chin, “*Percolation conductivity in hafnium sub-oxides*”, Appl. Phys. Lett. 105, 262903, 2014.
- [36] B. Xiao and S. Watanabe, “*Oxygen vacancy effects on an amorphous-TaO_x based resistance switch: a first principles study*”, Nanoscale, 6, 10169–10178, 2014.
- [37] H. Jiang and D. A. Stewart, “*Enhanced oxygen vacancy diffusion in Ta₂O₅ resistive memory devices due to infinitely adaptive crystal structure*”, Appl. Phys. Lett. 119, 134502, 2016.
- [38] J. Kim, I.-S. Mok, Y. Kim, K. Lee, D.-H. Ko, and H. Sohn, “*Effect of chemical bonding states in TaO_x base layers on rectifying bipolar resistive switching characteristics*”, J. Vac. Sci. Technol. B 31, 032206 2013.
- [39] A. Prakash, S. Maikap, H.-C. Chiu, T.-C. Tien and C.-S. Lai, “*Enhanced resistive switching memory characteristics and mechanism using a Ti nanolayer at the W/TaO_x interface*”, Nanoscale Research Letters 9, 125, 2014.
- [40] E. Verrelli, D. Tsoukalas, P. Normand, A. H. Kean, and N. Boukos, “*Forming-free resistive switching memories based on titanium-oxide nanoparticles fabricated at room temperature*”, Appl. Phys. Lett. 102, 022909, 2013.
- [41] E. Goren, M. Ungureanu, R. Zazpe, M. Rozenberg, L. E. Hueso, P. Stoliar, Y. Tsur, and F. Casanova, “*Resistive switching phenomena in TiO_x nanoparticle layers for memory applications*”, Appl. Phys. Lett. 105, 143506, 2014.
- [42] C. Li, G. J. Beirne, G. Kamita, G. Lakhwani, J. Wang, and N. C. Greenham, “*Probing the switching mechanism in ZnO nanoparticle memristors*”, Journal of Applied Physics 116, 114501, 2014.
- [43] X. Cheng, J. Sullaphen, M. Weyland, H. Liu, and N. Valanoor, “*Role of interface structure and chemistry in resistive switching of NiO nanocrystals on SrTiO₃*”, APL Mater. 2, 032109, 2014.

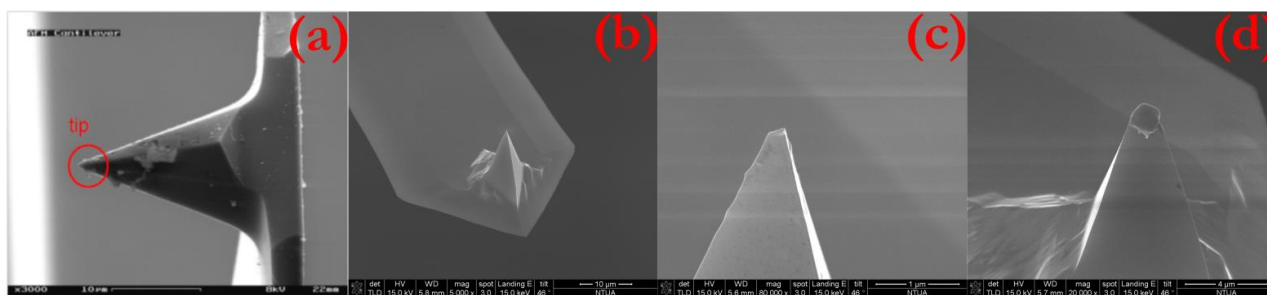
2.8 Αναφορές

- [44] J. P. Perdew and Y. Wang, “*Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*”, Phys. Rev. B, vol. 45, 13244, 1992.
- [45] J. Nowotny, “*Oxide Semiconductors for Solar Energy Conversion: Titanium Dioxide*”, CRC Press, p. 156, 2011.
- [46] M. M. Islam, T. Bredow, and A. Gerson, “*Electronic properties of oxygen-deficient and aluminum-doped rutile TiO_2 from first principles*”, Phys. Rev. B, vol. 76, 045217, 2007.
- [47] M. Marezio, and P. D. Dernier, “*The crystal structure of Ti_4O_7 , a Member of the Homogenous series Ti_nO_{2n-1}* ”, J. Solid State Chem., vol. 3, 340, 1970.
- [48] S. G. Park, “*Resistance Switching Mechanism in TiO_2* ”, PhD Dissertation, Stanford University, 2011.

ΗΛΕΚΤΡΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΜΕΣΩ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ C-AFM

3.1 Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (AFM)

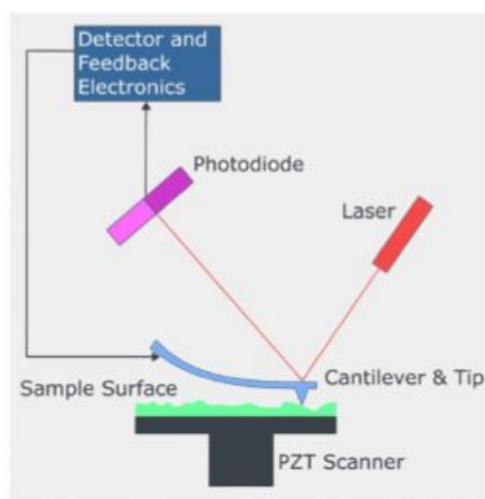
Με τον όρο μικροσκοπία αναφερόμαστε σε οποιαδήποτε τεχνική που μετατρέπει ένα αντικείμενο σε ένα είδωλο, σαφώς μεγαλύτερο του αντικειμένου και όσο το δυνατόν απaráλλαχτο. Για τη δημιουργία του ειδώλου στο οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιείται ένας κυρτός φακός συγκεκριμένης εστιακής απόστασης και εκμεταλλεύεται τους νόμους της γεωμετρικής οπτικής. Καθώς η τεχνολογία προχωρούσε σε ακόμα μικρότερες δομές και διατάξεις όπως η σύνθεση νανοσωματιδίων και η ανάπτυξη λεπτών υμενίων, υπήρξε ανάγκη για την ανάπτυξη μιας τεχνικής που θα μπορούσε να μελετήσει τη μορφολογία κάποιου δείγματος με εξαιρετικά μεγάλη ακρίβεια. Οι G. Binnig και H. Rohrer [1] κατασκεύασαν το 1982 ένα νέο μικροσκόπιο με το όνομα “Scanning Tunneling Microscope”, για το οποίο τιμήθηκαν με το βραβείο Νόμπελ. Η λειτουργία του βασίζεται στο κβαντομηχανικό φαινόμενο σήραγγας. Επιπλέον έδωσαν το έναυσμα για την ανάπτυξη μιας νέας οικογένειας τεχνικών μικροσκοπίας την SPM (Scanning Probe Microscopy). Όπως δηλώνεται και στο όνομα της, γίνεται χρήση μιας αιχμής (probe) η οποία προσεγγίζει το δείγμα σε πολύ μικρές αποστάσεις και αλληλεπιδρά με αυτό. Το 1986 ήταν η χρονιά που ο G. Binnig βραβεύτηκε με το Νόμπελ φυσικής για την κατασκευή του STM. Το ίδιο έτος παρουσίασε [2] μαζί με τον C. F. Quate μια καινούρια διάταξη μικροσκοπίας ατομικής κλίμακας, που βασίζεται στις ελκτικές και απωστικές δυνάμεις μεταξύ των ατόμων. Μπορεί κανείς να πει ότι πρόκειται για τον συνδυασμό των αρχών λειτουργίας ενός προφιλόμετρου και ενός STM. Μια αιχμηρή ακίδα (probe) προσεγγίζει την επιφάνεια και μετρά τις πολύ μικρές δυνάμεις (<1 nN) αλληλεπίδρασης με αυτήν. Εκτός από τη μελέτη των ιδιοτήτων διάφορων νανοδομών όπως η ποιότητα λεπτών υμενίων και η εναπόθεση νανοσωματιδίων σε ένα υπόστρωμα, το AFM δίνει στοιχεία για τη φθορά, τα αποτελέσματα της τριβής και της λίπανσης στις διεπιφάνειες στερεών. Η ακίδα (tip) βρίσκεται στο ελεύθερο άκρο ενός προβόλου (cantilever), και στη γενική περίπτωση είναι φτιαγμένη από πυρίτιο ή νιτρίδιο του πυριτίου με τεχνικές MEMS από κοινού με τον πρόβολο (Σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1: Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) μιας ακίδας AFM στο άκρο ενός προβόλου. **(a)** Οι επικαθίσεις πιθανώς προέρχονται από το εξεταζόμενο υλικό. **(b)** Καινούργια ακίδα AFM πριν και **(c)** μετά τη χρήση σε υμένιο TiO_{2-x} . **(d)** Ακίδα AFM που πιθανώς έχει λιώσει λόγω διέλευσης υψηλής πυκνότητας ρεύματος.

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

Το επόμενο βασικό στοιχείο ενός οργάνου AFM είναι ο σαρωτής (Scanner). Αποτελείται από κατάλληλα τοποθετημένους πιεζοηλεκτρικούς κρυστάλλους ώστε να μπορεί να κινείται αυτόνομα στις τρεις διαστάσεις. Το εύρος της περιοχής σάρωσης καθορίζεται από τους πιεζοηλεκτρικούς κρυστάλλους και ποικίλει ανάλογα το όργανο. Συνήθως υπάρχουν περισσότεροι από ένας σαρωτές, ώστε να επιλέγεται ο καταλληλότερος για κάθε μέτρηση. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη μπορούσε να σαρώσει μια τετράγωνη περιοχή μέγιστου μεγέθους 5 x 5 μm^2 . Είναι προφανές ότι η τρίτη διάσταση είναι κάθετη στην επιφάνεια σάρωσης και το εύρος κίνησης των πιεζοηλεκτρικών σε αυτήν σημαντικά μικρότερο. Το εύρος κάθετης κίνησης στον σαρωτή μας περιοριζόταν στα 200 nm. Εδώ εμφανίζεται ο κίνδυνος καταστροφής της ακίδας, αν το εξεταζόμενο υλικό έχει ανωμαλίες μεγαλύτερες αυτής της τιμής. Ο περιορισμός εξέτασης σχετικά επίπεδων δομών αντισταθμίζεται από την εξαιρετική ακρίβεια, που στην κάθετη κίνηση είναι της τάξης του 1 Å ή και μικρότερη. Τέλος να αναφέρουμε ότι το δείγμα προσκολλάται σε ένα μεταλλικό δισκίδιο, το οποίο συγκρατείται ακίνητο στη μαγνητική βάση του AFM. Ανάλογα τη διάταξη, ο σαρωτής μπορεί να βρίσκεται κάτω από τη βάση του AFM και να την κινεί ως προς την ακίδα που βρίσκεται στην κεφαλή, ή να βρίσκεται πάνω στην κεφαλή του και να την μετακινεί ως προς την ακίνητη βάση.

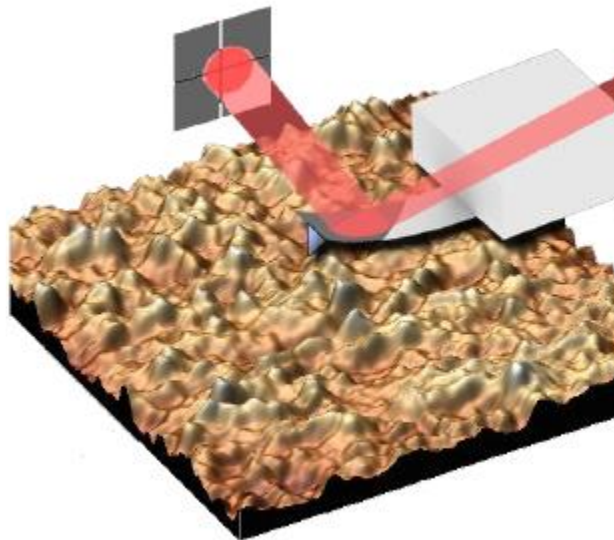


Σχήμα 3.2: Τα βασικά στοιχεία μιας διάταξης AFM.

Στο Σχήμα 3.2 φαίνονται κάποια από τα περιγραφόμενα αντικείμενα. Μπορεί κανείς να φανταστεί τον πρόβολο σαν έναν εύκαμπτο βατήρα από αυτούς που συναντάμε στις πισίνες. Στην κάτω πλευρά του βρίσκεται η ακίδα και το δείγμα, ενώ η επάνω επιφάνεια του είναι

3.1 Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM)

επιμεταλλωμένη και σημαδεύεται από μια δέσμη laser. Η ανακλώμενη δέσμη προσπίπτει σε μια φωτοδίοδο που παίζει το ρόλο του ανιχνευτή. Συγκεκριμένα πρόκειται για έναν συνδυασμό τεσσάρων φωτοδίοδων ώστε να μπορεί ο ελεγκτής να καταλαβαίνει την κατεύθυνση της εκτροπής συγκρίνοντας την ένταση του φωτός στην καθέμία. Ο συνδυασμός τους είναι ένας πολύ ευαίσθητος ανιχνευτής θέσης. Καθώς λοιπόν η ακίδα σαρώνει την επιφάνεια, οι δυνάμεις που ασκούνται σε αυτήν και προέρχονται από τις ανωμαλίες που συναντά, κάμπτουν τον πρόβολο. Το σύστημα ελέγχου καταλαβαίνει την κάμψη από την εκτροπή της δέσμης του laser, και αποφασίζει ποια θα είναι η τάση που θα εφαρμοστεί στους πιεζοηλεκτρικούς του σαρωτή. Ο στόχος του συστήματος είναι η μεταβολή της απόστασης ακίδας-δείγματος κατάλληλα ώστε να εκμηδενιστεί αυτή η κάμψη, άρα η δύναμη που ασκείται στην ακίδα. Η κάθε τάση που μετακινεί τον σαρωτή στον κάθετο άξονα, αντιστοιχεί σε μια πολύ καλά γνωστή απόσταση, η οποία είναι το σήμα εξόδου του συστήματος. Αυτά τα σήματα στον άξονα z σε συνδυασμό με τις συντεταγμένες x,y κάθε σημείου, συνθέτουν την εικόνα AFM. Το Σχήμα 3.3 σε συνδυασμό με ένα απλουστευμένο παράδειγμα μπορεί να ξεκαθαρίσει κάπως τα παραπάνω. Ας επισημάνουμε ότι πριν οποιαδήποτε μέτρηση, η δέσμη laser ρυθμίζεται έτσι ώστε να σημαδεύει τις φωτοδίοδους ακριβώς στο κέντρο. Αν η ακίδα συναντήσει ένα ύψωμα, ο πρόβολος θα καμφθεί προς τα πάνω. Η κηλίδα θα μετακινηθεί από το κέντρο με αποτέλεσμα η ένταση στους πάνω ανιχνευτές να αυξηθεί και στους κάτω να μειωθεί. Συγκρίνοντας τις εντάσεις ο ελεγκτής καταλαβαίνει ότι η ακίδα βρίσκεται πάνω από μία εξοχή, και αποκρίνεται εφαρμόζοντας μια τάση στους πιεζοηλεκτρικούς κρυστάλλους. Η τιμή της είναι τέτοια ώστε να μετακινηθεί το δείγμα προς τα κάτω, να αποφορτιστεί ο πρόβολος και η δέσμη να επιστρέψει στο κέντρο των φωτοδίοδων. Η μεταβολή της απόστασης θεωρείται ίση με το ύψος της ανωμαλίας. Αυτή η διαδικασία γίνεται σε κάθε σημείο, καθώς η ακίδα σαρώνει την εξεταζόμενη επιφάνεια, με αποτέλεσμα τη σύνθεση της εικόνας AFM.



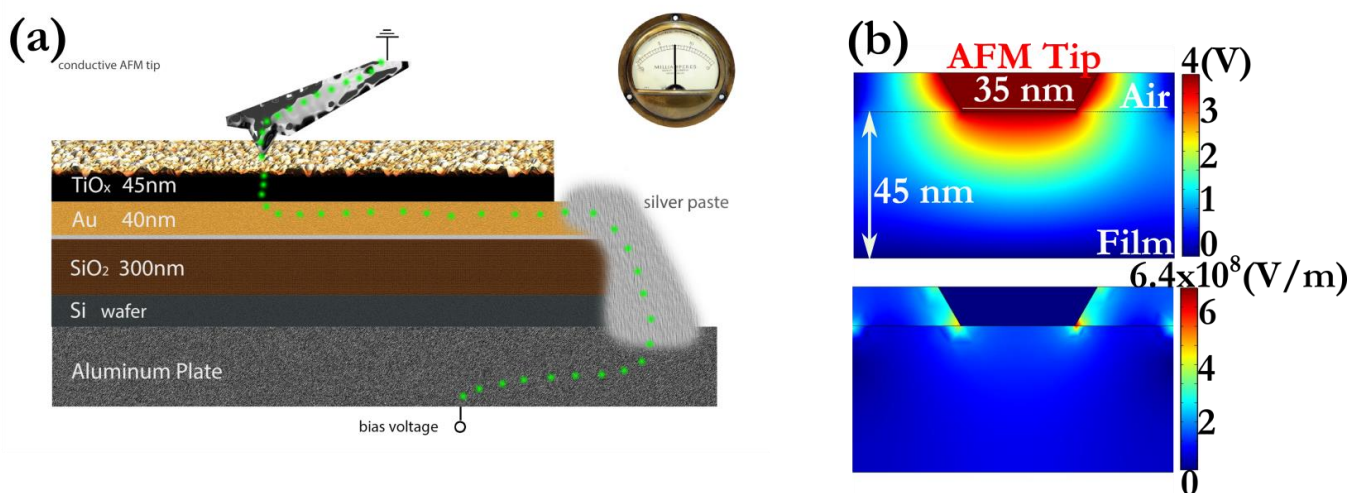
Σχήμα 3.3: Μια εικόνα τοπογραφίας AFM των οξειδίων της παρούσας εργασίας. Διακρίνονται η ακίδα, ο πρόβολος, το τσιπ, η δέσμη του laser, η ανακλώμενη και η κηλίδα της στις τέσσερις φωτοδίοδους.

Μια μελέτη που μπορούν επίσης να κάνουν κάποια όργανα AFM είναι ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός στη νανοκλίμακα. Πρόκειται για μια λειτουργία ανεξάρτητη από τη μέτρηση της τραχύτητας μιας επιφάνειας, μόνο που πραγματοποιείται ταυτόχρονα. Αναγκαστικά

χρησιμοποιείται η λειτουργία contact mode ώστε να διαφυλάσσεται η συνεχής ηλεκτρική επαφή δείγματος και ακίδας. Η ακίδα και ο πρόβολος φέρουν επικάλυψη που τα καθιστά αγώγιμα. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι διάφορα κράματα με βάση την πλατίνα, χρυσός, κάποια σπάνια μέταλλα όπως το ρόδιο, ακόμα και ο σχετικά κακός αγωγός άνθρακας με μορφή αδάμαντα (Diamond-like Carbon – DLC) με σημαντική αντοχή στη φθορά. Ανάμεσα στη βάση του AFM και στην ακίδα εφαρμόζεται μια διαφορά δυναμικού, αφού έχει διασφαλιστεί η ηλεκτρική επαφή δείγματος και βάσης. Καθώς η επιφάνεια σαρώνεται από την ακίδα, μπορεί να μετρηθεί το ρεύμα που πιθανόν να διαρρέει από κάθε σημείο της επιφάνειας, λόγω της διαφοράς δυναμικού. Κατασκευάζεται λοιπόν ένας “χάρτης” αγωγιμότητας ο οποίο μπορεί να παρουσιαστεί σε αντιπαράβολή με την απεικόνιση της τοπογραφίας του εξεταζόμενου υλικού.

3.2 Μετρήσεις αγωγίμου AFM (C-AFM)

Το όργανο ήταν έτσι ρυθμισμένο ώστε η ακίδα να είναι η γείωση, και στη βάση να εφαρμόζεται η τάση. Αυτή η συνδεσμολογία είναι ανάποδη αυτής που πραγματοποιήθηκαν οι συμβατικές ηλεκτρικές μετρήσεις. Εδώ η τάση εφαρμόζεται στο κάτω ηλεκτρόδιο χρυσού (BE) και η αγωγιμη ακίδα του AFM που είναι πρακτικά ένα κινούμενο επάνω ηλεκτρόδιο (TE) είναι γειωμένη. Για να μπορούμε να συγκρίνουμε άμεσα τα αποτελέσματα με τις ηλεκτρικές μας μετρήσεις εφαρμόσαμε αντίστροφης πολικότητας τάση στο κάτω ηλεκτρόδιο, κρατώντας το επάνω (το tip) γειωμένο. Ένα ακόμα ζήτημα ήταν η ηλεκτρική επαφή της βάσης και της διάταξης. Όπως έχει αναφερθεί, η συνολικού πάχους 120 nm διάταξη μας έχει αναπτυχθεί σε ένα κομμάτι (chip) πυριτίου, από το οποίο απομονώνεται ηλεκτρικά. Το κάτω ηλεκτρόδιο βρίσκεται στην επάνω πλευρά του ενώ το δισκάκι αλουμινίου εφάπτεται στην κάτω.



Σχήμα 3.4: (a) Αναπαράσταση της διάταξης των ηλεκτρικών μετρήσεων στο Conductive-AFM. (b) κατανομή του ηλεκτρικού δυναμικού και πεδίου για τις δομές που μελετήθηκαν, κάτω από την εφαρμογή εξωτερικής τάσης 4 V.

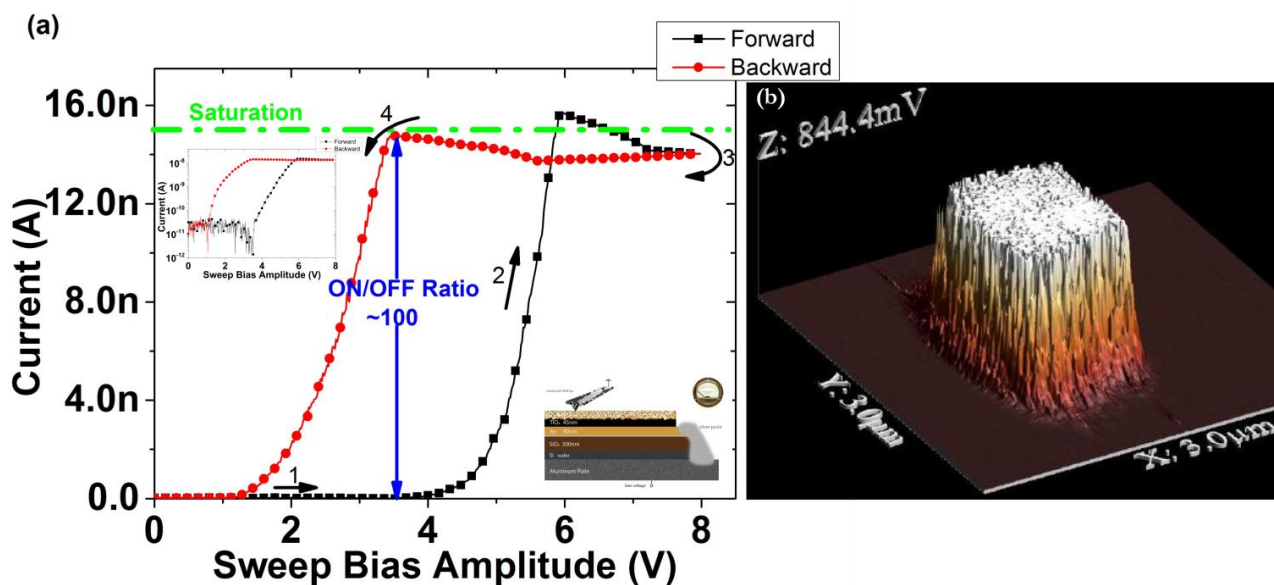
Η ηλεκτρική τους σύνδεση γίνεται με την έγχυση μιας ειδικής πάστας αργύρου, η οποία στερεοποιείται μετά την έκθεση της στον ατμοσφαιρικό αέρα. Εκτός από την ηλεκτρική επαφή, αυτή η πάστα αντικαθιστά και την κόλλα που χρησιμοποιείται στις συμβατικές μετρήσεις AFM. Το αλουμινένιο δισκάκι τοποθετείται στη βάση και ολοκληρώνεται το κύκλωμα των μετρήσεων. Τα παραπάνω μπορούν να παρουσιαστούν σχηματικά στο Σχήμα 3.4(a) που ακολουθεί [3], ενώ

3.2 Μετρήσεις αγωγιμότητας AFM (C-AFM)

στο Σχήμα 3.4(b) παρουσιάζεται η κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου, που φαίνεται να είναι αρκετά ισχυρό, ακόμα και για μικρές τιμές εξωτερικής τάσης, και επομένως ικανό να προκαλέσει ιοντικές μετακινήσεις [4].

3.2.1 Χαρακτηριστικές Καμπύλες Ρεύματος-Τάσης

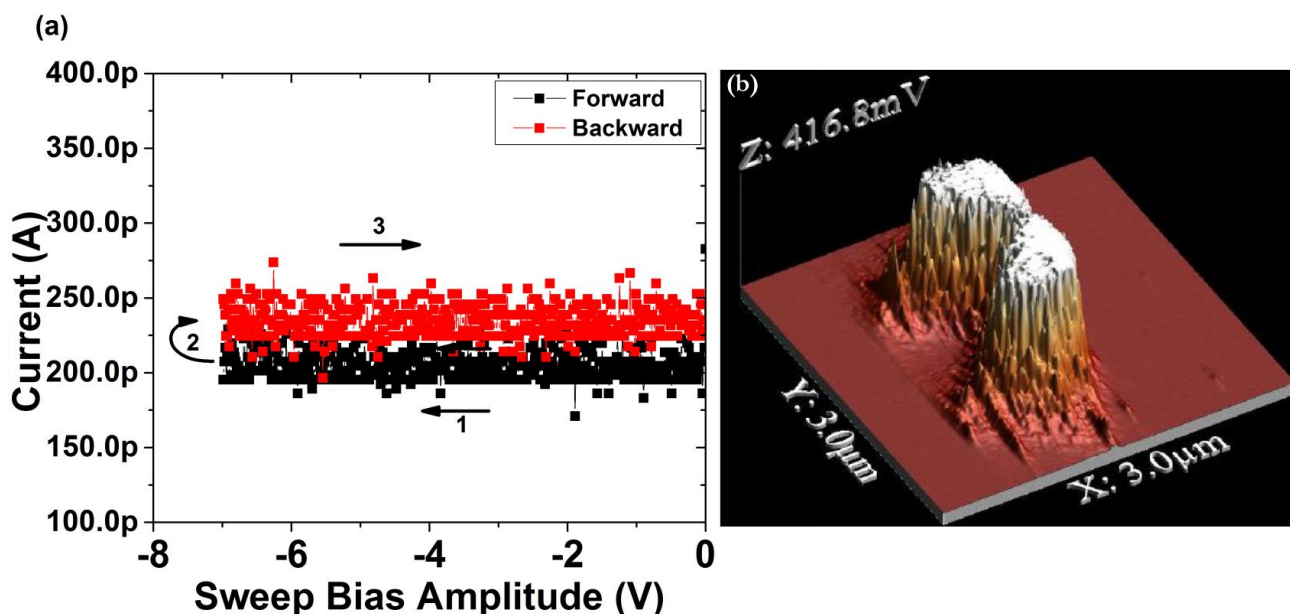
Μετά την προσέγγιση της επιφάνειας και την επιλογή της περιοχής σάρωσης, μπορούσε κανείς μέσω του λογισμικού του ελεγκτή να τοποθετήσει την ακίδα σε ένα επιθυμητό σημείο (Σχήμα 3.5(a)). Ο σαρωτής παρέμενε ακίνητος, ενώ γίνονταν μετρήσεις του ρεύματος ως προς την εφαρμοζόμενη τάση. Ακολουθεί μια τέτοια χαρακτηριστική I-V με τη χρήση της ακίδας SCM-PIT. Πριν προχωρήσουμε στις παρατηρήσεις πρέπει να επισημάνουμε ότι οι τάσεις είναι στην πραγματικότητα αρνητικές, αλλά έχει αντιστραφεί το πρόσημο τους. Πράγματι αυτό είναι επιτρεπτό αφού αν το επάνω ηλεκτρόδιο είναι γειωμένο και το κάτω έχει τάση -8 V το πεδίο στο οξείδιο είναι το ίδιο με αυτό που θα δημιουργούσε μια τάση $+8\text{ V}$ στο TE με το BE γειωμένο. Αρχικά παρατηρούμε τη γνωστή υστέρηση του φαινομένου μεταβαλλόμενης αντίστασης. Το οξείδιο “λειτούργησε” παρόλο που επάνω ηλεκτρόδιο είναι η επιφάνεια επαφής της ακίδας, που για την SCM-PIT εκτιμάται της τάξης των εκατοντάδων τετραγωνικών νανομέτρων.



Σχήμα 3.5: (a) Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V κατά τη διάρκεια της μετάβασης SET με βήμα 16 mV και υψηλό ρεύμα διαρροής (15 nA). (b) Διαδικασία SET σε μια περιοχή $0.8 \times 0.8\text{ }\mu\text{m}^2$ ύστερα από την εφαρμογή τάσης 6.5 V (η ανάγνωση πραγματοποιήθηκε με 3.5 V σε μια μεγαλύτερη περιοχή εμβαδού $3 \times 3\text{ }\mu\text{m}^2$).

Το παράθυρο μνήμης μετά βίας ξεπερνά τις δύο τάξεις μεγέθους. Υπενθυμίζεται ότι το παράθυρο μνήμης για το συγκεκριμένο οξείδιο είχε μετρηθεί στον πρώτο κύκλο λειτουργίας πάνω από 10 φορές μεγαλύτερο, και μάλιστα σε τάση ανάγνωσης $+1\text{ V}$, εν αντιθέσει με την τάση που κάνουμε READ στο AFM, η οποία βλέπουμε ότι αναγκάζεται να ξεπεράσει τα $+4\text{ V}$. Σε αυτό το σημείο πρέπει να γίνει μια διευκρίνιση. Έχουμε συνηθίσει τις ευθείες γραμμές στις κορυφές των χαρακτηριστικών ως ενδείξεις του επιβαλλόμενου I_{cc} . Εδώ δεν έχουμε τη δυνατότητα επιβολής I_{cc} . Αυτό που βλέπουμε είναι το φαινόμενο του ψαλιδισμού του τελεστικού ενισχυτή, που όπως ειπώθηκε λειτουργεί ως μετατροπέας ρεύματος σε τάση. Δηλαδή περνάει μεγαλύτερο ρεύμα από 150 nA , αλλά ο ενισχυτής δεν μπορεί να το μετρήσει. Φτάνοντας σε κορεσμό, δεν μπορεί να

δώσει μεγαλύτερη τάση ως πληροφορία για το ρεύμα που πέρασε τη διάταξη. Αυτό μπορεί να διορθωθεί ρίχνοντας μια βαθμίδα την ενίσχυση, δηλαδή κάνοντας το μέγιστο ρεύμα που μπορεί να μετρηθεί 1.5 μA . Το πρόβλημα που προκύπτει τότε είναι η απώλεια ακριβείας στις μετρήσεις του ρεύματος των χαμηλών τάσεων που εν γένει μας είναι πιο χρήσιμα. Η δεύτερη παρατήρηση αφορά στην ανάγκη εφαρμογής υψηλότερων τάσεων. Οι τάσεις στη νανοκλίμακα είναι πολύ μεγαλύτερες από τις συνηθισμένες για τις διατάξεις μας. Πιθανός υπαίτιος για αυτό είναι η πολύ μεγάλη αντίσταση επαφής (contact resistance) που εμφανίζεται ανάμεσα στην ακίδα του AFM και στο οξείδιο. Αυτή η αντίσταση είναι σε σειρά με τη διάταξη και προκαλεί σημαντική πτώση τάσης στο κύκλωμα. Στο Σχήμα 3.6(a) παρουσιάζεται η καμπύλη υστέρησης για αρνητική πόλωση, η οποία λόγω της εγγενούς ανορθωτικής συμπεριφοράς των δειγμάτων με ενεργό υλικό TiO_{2-x} , έδωσε πολύ μικρά ρεύματα διαρροής.



Σχήμα 3.6: (a) Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V κατά τη διάρκεια της μετάβασης RESET με βήμα 16 mV και αμελητέο ρεύμα διαρροής. (b) Διαδικασία RESET σε μια περιοχή $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$ ύστερα από την εφαρμογή τάσης -8.5 V (η ανάγνωση πραγματοποιήθηκε με 3.5 V σε μια μεγαλύτερη περιοχή εμβαδού $3 \times 3 \mu\text{m}^2$).

Ταυτόχρονα πραγματοποιήθηκαν ηλεκτρικές μετρήσεις με την ακίδα του AFM να βρίσκεται σε επαφή με το ηλεκτρόδιο του χρυσού. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.7 (a), όπου είναι εμφανής η διπολική συμπεριφορά μνήμης και η καταγραφή βαθμιαίων μεταβάσεων SET/RESET. Ωστόσο, λόγω της πολύ μεγάλης πυκνότητας ρεύματος η ακίδα καταστράφηκε μετά την πρώτη μέτρηση.

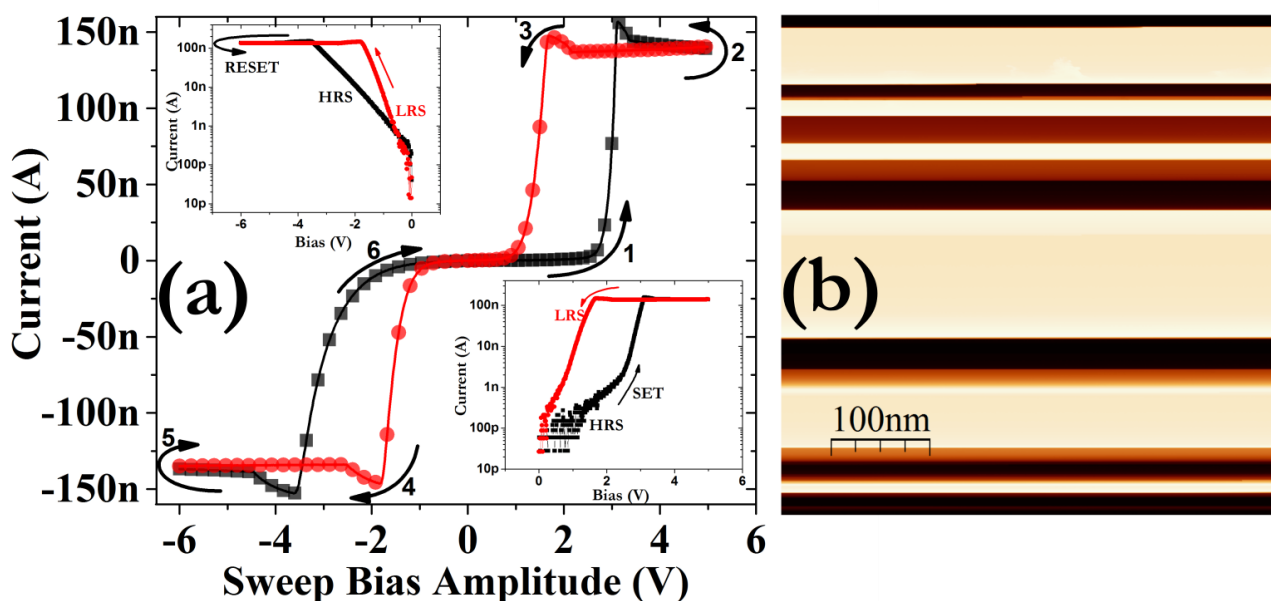
Οι καμπύλες ρεύματος-τάσης μας αφήνουν να ισχυριστούμε πως οι ηλεκτρικές ιδιότητες του οξειδίου μπορούν να μεταβληθούν σε πολύ τοπικό επίπεδο. Το επόμενο βήμα στη μελέτη ήταν η εφαρμογή τάσης σε μια περιοχή του δείγματος. Έως τώρα η ακίδα προσέγγιζε ένα σημείο και έμενε ακίνητη κατά τη διάρκεια των μετρήσεων. Το όργανο υποστηρίζει και την εξής λειτουργία. Μπορεί ταυτόχρονα με τη μελέτη τοπογραφίας, να εφαρμόζει συνεχώς μια συγκεκριμένη τάση, και μετρώντας το ρεύμα να κατασκευάζει έναν “χάρτη” αγωγιμότητας, δηλαδή μια εικόνα ακριβώς ίδιων διαστάσεων με την εικόνα AFM που να δείχνει από ποια ακριβώς σημεία της τετράγωνης περιοχής σάρωσης πέρασε ρεύμα, και πόσο ήταν αυτό. Αυτή η τεχνική λέγεται αγωγή AFM.

3.2 Μετρήσεις αγωγιμότητας AFM (C-AFM)

Έγιναν κάποιες δοκιμαστικές σαρώσεις, όπου χρησιμοποιήθηκε η ακίδα με την επικάλυψη diamond-like carbon. Αν και είχε τη μεγαλύτερη ακτίνα καμπυλότητας (100 nm) δηλαδή τη μικρότερη ακρίβεια, το υλικό επικάλυψης της προσέδιδε μεγάλη αντοχή. Το πρόβλημα της φθοράς στις εικόνες C-AFM είναι τόσο έντονο που συχνά δεν προλαβαίνει να ολοκληρωθεί μια μέτρηση. Το πρώτο ικανοποιητικό αποτέλεσμα ήταν η “εγγραφή” μιας περιοχής $0.8 \times 0.8 \mu\text{m}^2$ με τάση +6.5 V (Σχήμα 3.5(b)) και με τη χρήση της ακίδας SCM-PIT ($R = 35 \text{ nm}$). Οι φωτεινές περιοχές υποδεικνύουν τη ροή ρεύματος. Η εικόνα παρουσιάζεται σε τρισδιάστατη απεικόνιση. Εκτός από το χρωματικό κώδικα, στον κάθετο άξονα βλέπουμε τη μέγιστη διαφορά τάσης που μετρήθηκε. Υπενθυμίζεται ότι ο ενισχυτής είναι ένας μετατροπέας ρεύματος σε τάση, που σημαίνει ότι τα αποτελέσματα μετρήθηκαν ως διακυμάνσεις της τάσης. Παρατηρείται σχετικά ομοιόμορφη ροή, με σημαντική πτώση στα όρια της περιοχής σάρωσης. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στο ότι καθώς η ακίδα σαρώνει την επιφάνεια, και λόγω των διαστάσεων της σε σχέση με το βήμα της κίνησης της, μετράει ρεύμα και από περιοχές που μόλις έχει μεταβάλλει σε αγώγιμες στο προηγούμενο βήμα. Κάτι τέτοιο δεν μπορεί να συμβεί στα άκρα, και μάλλον γι’ αυτό η τιμή του ρεύματος μειώνεται εκεί. Απότομη εφαρμογή τάσης μπορεί να επιφέρει καταστροφικό για την ακίδα ρεύμα. Πρακτικά όμως, η πληροφορία του Σχήματος 3.5(b) δεν μας είναι και τόσο χρήσιμη. Για να γίνει κατανοητό το αποτέλεσμα αυτής μεγάλωσε η περιοχή σάρωσης σε $3 \times 3 \mu\text{m}^2$, και η τάση μειώθηκε στα +3.5 V. Αυτό που έγινε ήταν η λειτουργία READ. Από την εμπειρία μας στις ηλεκτρικές μετρήσεις, μας είναι ξεκάθαρο πλέον ότι οι περιοχές του οξειδίου που έχουν υποβληθεί σε διαδικασία SET, δηλαδή έχει εφαρμοστεί επάνω τους μια υψηλή τάση επαρκής για τη μετάβαση από την HRS στην LRS, άγουν για πολύ μικρότερες τιμές τάσης από τις υπόλοιπες. Αυτό ακριβώς εκμεταλλεύεται η λειτουργία READ, η οποία οδήγησε στο πρώτο σημαντικό αποτέλεσμα της μελέτης με C-AFM. Βλέπουμε πως ξεχωρίζει η περιοχή που μετατρέψαμε σε αγώγιμη με την προηγούμενη διαδικασία εγγραφής.

Στη συνέχεια έγινε προσπάθεια διαγραφής της πληροφορίας σε τοπικό επίπεδο. Μια περιοχή $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$ σαρώθηκε με υψηλή αρνητική τάση -8.5 V και στη συνέχεια έγινε επανάληψη της διαδικασίας ανάγνωσης, με ακριβώς τις ίδιες παραμέτρους. Τα αποτελέσματα είναι στο Σχήμα 3.6(b), όπου βλέπουμε την μερικώς επιτυχημένη προσπάθεια μετάβασης μέρους του οξειδίου πίσω στην κατάσταση HRS. Οφείλουν να γίνουν κάποιες παρατηρήσεις πάνω σε αυτήν τη πρώτη προσπάθεια. Ο αρχικός στόχος ήταν ένα μονωτικό τετράγωνο μέσα σε ένα αγώγιμο τετράγωνο και όλο αυτό μέσα σε ένα μονωτικό τετράγωνο. Ήδη από το Σχήμα 3.5(b) είχαμε δει πως η LRS περιοχή δεν ήταν απολύτως κεντραρισμένη στην εικόνα όπως όφειλε. Ομοίως η μικρή HRS περιοχή είχε “σημαδευτεί” για να βρίσκεται μέσα στην προηγούμενη. Αυτό που συνέβη είχε προλογιστεί στα artifacts και είναι η θερμική ολίσθηση (drift) των πιεζοηλεκτρικών κρυστάλλων με αποτέλεσμα την μεταβολή του σημείου αναφοράς του σαρωτή. Αυτό όμως δεν υποβαθμίζει ιδιαίτερα τη μέτρηση, αφού η λειτουργία ERASE εκτελέστηκε επιτυχώς. Κάτι που δεν δικαιολογείται άμεσα είναι ο υποδιπλασιασμός του ρεύματος. Διαιρώντας τις αναγραφόμενες τιμές με την ενίσχυση 10^7 βλέπουμε πως στο πρώτο READ το μέγιστο ρεύμα μετρήθηκε 84 nA ενώ στο δεύτερο μόλις 42 nA παρόλο που η τάση παρέμεινε στα ίδια επίπεδα. Η διαφορά αυτή οφείλεται κατά πάσα πιθανότητα (ακόμα μια φορά) στη φθορά της ακίδας. Η συγκεκριμένη είχε εκτελέσει και άλλες σαρώσεις, πολλές εκ των οποίων ήταν σε αρκετά μεγάλες περιοχές $3 \times 3 \mu\text{m}^2$.

Αυτή η υπόθεση ενισχύεται από τη μείωση της διακριτικής ικανότητας, αφού εύκολα βλέπει κανείς παραμορφώσεις του αρχικού τετραγώνου σε οβάλ, κατά τον άξονα σάρωσης. Η φθαρμένη ακίδα μεγαλώνει την αντίσταση επαφής και μειώνει το ρεύμα. Θα μπορούσε κανείς να πει ότι κατά το RESET της μικρής περιοχής, επηρεάζεται η αγωγιμότητα της παρακείμενης περιοχής του οξειδίου. Κάτι τέτοιο δεν φαίνεται να ισχύει όμως, αφού ακολούθησαν επιτυχημένες μετρήσεις με καινούριο tip. Παρόμοιες μετρήσεις τοπογραφίας επιφάνειας ρεύματος πραγματοποιήθηκαν και στην επιφάνεια του χρυσού (Σχήμα 3.7(b)), ωστόσο λόγω της πολύ μεγάλης αγωγιμότητά του, δεν κατέστη δυνατή η παρατήρηση μεμονωμένων περιοχών με διαφορές στο μετρούμενο ρεύμα, αλλά ολόκληρες ζώνες με ομοιόμορφη αγωγιμότητα.



Σχήμα 3.7: (a) Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V με την ακίδα του AFM τοποθετημένη επάνω στο ηλεκτρόδιο του χρυσού. (b) κατανομή της αγωγιμότητας της επιφάνειας του χρυσού. Παρατηρούμε την πολύ καλή ομοιομορφία της επιφάνειας και το γεγονός ότι ακόμα και μικρές αλλαγές της τάσης οδηγούν σε εμφανή αποτελέσματα της επιφανειακής αγωγιμότητας.

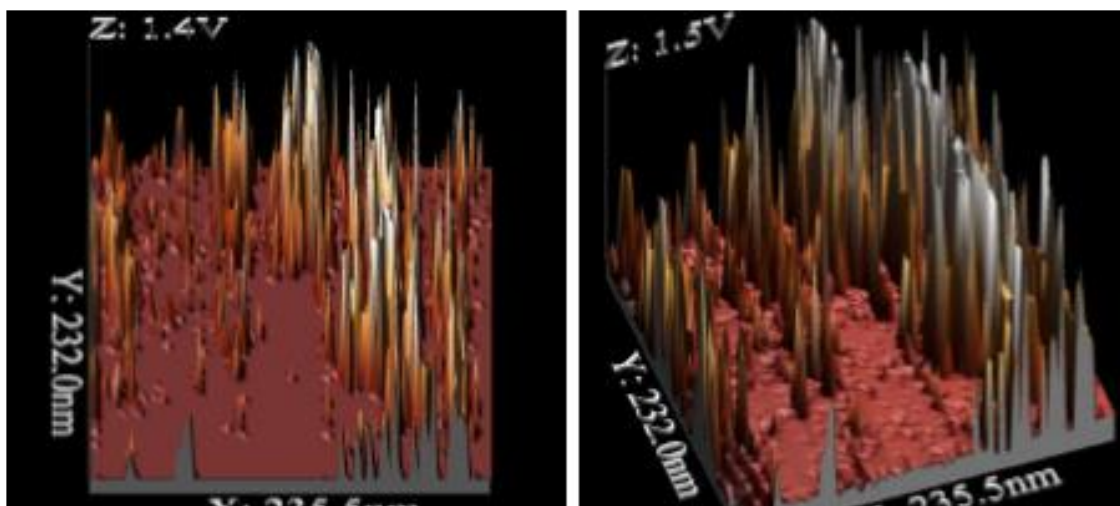
3.2.2 Ενδείξεις Αγώγιμων Μονοπατιών σε Φάσματα C-AFM

Η θεωρία των CFs ως εξήγηση του φαινομένου της μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας ενισχύεται από μελέτες που έχουν γίνει σε ίδια [5] ή παρόμοια [6] μεταλλικά οξείδια. Το κοινό σε αυτές τις παραπάνω μετρήσεις είναι ότι οι ακίδες που χρησιμοποιήθηκαν είχαν πολύ μικρή ακτίνα καμπυλότητας. Σε όσες δίνουν στοιχεία για τις μετρητικές διατάξεις, οι ακίδες έχουν ακτίνες μικρότερες ή ίσες από 10 nm. Σε μερικές μάλιστα αναφέρεται πως ενδείξεις διακριτών κορυφών δεν διαφαίνονται με τη χρήση μεγαλύτερων tip. Φαίνεται πως αν όντως σχηματίζονται αυτά τα filaments, η διάμετρος τους στην επιφάνεια είναι της τάξης του nm. Είχαμε στη διάθεση μας μια πολύ λεπτή ακίδα (NT-MDT CSG 10), με ακτίνα καμπυλότητας <10 nm και επικάλυψη χρυσού. Δεν ήταν όμως καινούρια, με ότι αυτό συνεπάγεται στην ποιότητα των εικόνων. Έγινε απόπειρα ανάλογων μετρήσεων με την τάση ανάγνωσης στα +3.5 V [7]. Η μέτρηση δεν ολοκληρώθηκε επιτυχώς, αφού για λόγους που ποτέ δεν έγιναν ξεκάθαροι και σχετίζονται είτε με λάθος χειρισμούς είτε με φυσιολογική φθορά, δεν καταφέραμε να πάρουμε ούτε μια ολόκληρη εικόνα C-AFM. Ένα

3.2 Μετρήσεις αγωγιμότητας AFM (C-AFM)

τμήμα αυτής της μέτρησης παρατίθεται (Σχήμα 3.8) και δείχνει αδιαμφισβήτητα τη διάκριση μεταξύ αγώγιμων και μονωτικών περιοχών. Εδώ η ενίσχυση ήταν 10^8 δηλαδή το μέγιστο ρεύμα ήταν 15 nA. Ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα της τεχνικής του AFM είναι η δυσκολία που αντιμετωπίζει κανείς στην προσπάθεια να διακρίνει τα πραγματικά φαινόμενα από τα artifacts. Στα πλαίσια της καχυποψίας εξετάζουμε το γεγονός της κακής επαφής ακίδας-δείγματος. Ο πρόβλος του συγκεκριμένου tip είχε σταθερά ελατηρίου μόλις 0.1 N/m, πράγμα που σημαίνει ότι είναι υπερευαίσθητο στις μεταβολές της δύναμης. Η δύναμη με την οποία προσεγγίζει την επιφάνεια είναι πολύ μικρή και παίζει σημαντικό ρόλο στην επαφή. Μπορεί η τιμή που είχαμε επιλέξει να μην ήταν σωστή, με αποτέλεσμα το tip να “χοροπηδάει” πάνω στην επιφάνεια, δίνοντας ένα καρφί ρεύματος κάθε φορά που ακουμπούσε επαρκώς.

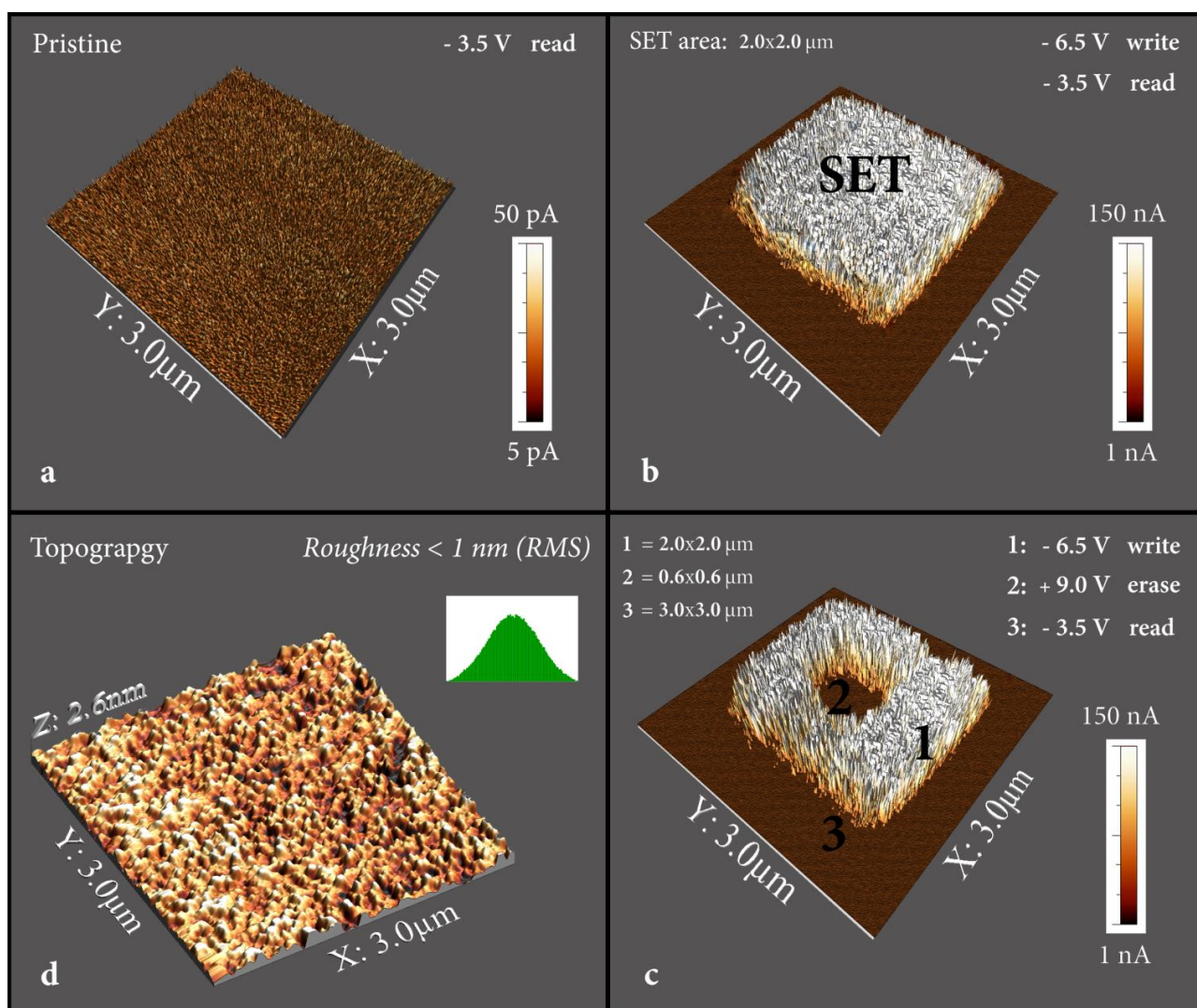
Η μοναδικότητα αυτής της μέτρησης και το γεγονός ότι δε συνοδεύεται από ποιοτική εικόνα τοπογραφίας, δεν μας επιτρέπουν να θεωρήσουμε τη μέτρηση επιτυχή και να στηρίξουμε επίσημα τη θεωρία σχηματισμού CFs. Εκτός αυτού η ακίδα ήταν ήδη χρησιμοποιημένη και δεν μπορούσε πλέον να δώσει ποιοτικές εικόνες AFM. Μετά από αυτήν τη μέτρηση που άφησε ουσιαστικά ημιτελή, χρησιμοποιήθηκε για τοπικές χαρακτηριστικές I-V. Επειδή σε αυτές η ακίδα παραμένει ακίνητη, μπορεί κανείς να αυξήσει τη δύναμη με την οποία πιέζει την επιφάνεια σε απαγορευτικά για σάρωση επίπεδα, και έτσι να διασφαλίσει την επαρκή επαφή ακόμα και μιας ταλαιπωρημένης ακίδας. Παρόλα αυτά είδαμε πως μετά από δύο μόλις μετρήσεις η ακίδα καταστράφηκε ολοσχερώς. Έχουμε δει ότι και οι εικόνες C-AFM με τη χρήση ακίδων SCM-PIT ($R = 35$ nm) έχουν μια νηματοειδή υφή, αλλά ποτέ δεν είχαμε αντιμετωπίσει τέτοια διάκριση μεταξύ των αγώγιμων περιοχών. Αν υπάρχουν, είναι προφανές ότι το μέγεθος της ακίδας SCM-PIT είναι τέτοιο που σε κάθε σημείο μετράει τη συνεισφορά ρεύματος από περισσότερους του ενός δρόμους.



Σχήμα 3.8: Πιθανές ενδείξεις αγώγιμων δρόμων.

Ακολουθούν οι πολύ σημαντικές εικόνες του Σχήματος 3.9. Μπορεί κανείς να ισχυριστεί ότι σε αυτές τις δύο εικόνες ολοκληρώνεται όλη η C-AFM μελέτη των οξειδίων των διατάξεων μας. Πράγματι κρύβουν πολλές πληροφορίες για συμπεριφορά του οξειδίου ως μνήμη. Οι εικόνες συνοδεύονται από ακριβές υπόμνημα και χρωματική κλίμακα. Τα πρόσημα στις τάσεις φαίνονται να είναι αντίθετα από αυτά που συζητάμε και από αυτά που δίνονται στην περιγραφή τους. Είναι

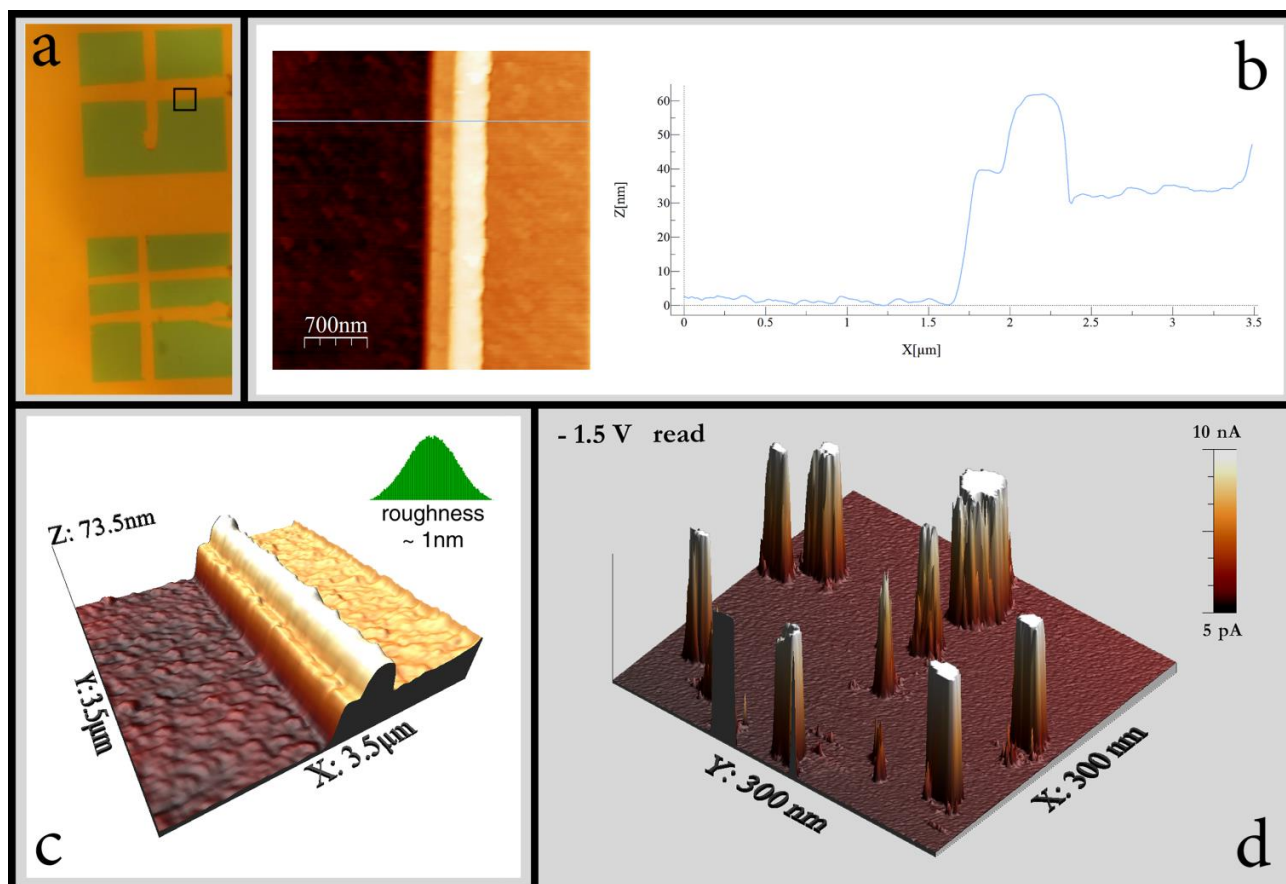
έτσι για να συνοδεύουν το Σχήμα 3.4(a) που αναπαριστά μια τομή της διάταξης κατά τη λήψη εικόνων C-AFM. Υπενθυμίζεται η σύμβαση που κάναμε στην αρχή της παρουσίασης των αποτελεσμάτων. Το θετικό πρόσημο εφαρμόζεται στη βάση, άρα στο κάτω ηλεκτρόδιο (BE) των διατάξεων, αφού η ακίδα παίζει το ρόλο της γείωσης. Έχουμε αντιστρέψει το πρόσημο ώστε να συγκρίνονται άμεσα με τις μετρήσεις που εφαρμοζόταν το θετικό πρόσημο στο επάνω ηλεκτρόδιο (TE) αυτών. Μια τελευταία αλλά σημαντικότερη εικόνα είναι αυτή της τοπογραφίας του οξειδίου που ελήφθη ταυτόχρονα με την εικόνα του Σχήματος 3.9(d). Είναι από τις πιο ποιοτικές που πήραμε, και αυτό γιατί μέσω των επαναλήψεων είχαν βελτιστοποιηθεί οι παράμετροι της μικροσκοπίας και ταυτόχρονα χρησιμοποιήθηκε καινούρια ακίδα. Βλέπουμε μια εξαιρετικά επίπεδη επιφάνεια, μέγιστης υψομετρικής διαφοράς μόλις 2.6 nm και τραχύτητα (RMS roughness) ίση με 0.5 nm. Αν και τα ηλεκτρικά της χαρακτηριστικά τη χωρίζουν σε τρεις περιοχές, δεν υπάρχει καμία ένδειξη αυτών στην τοπογραφία. Ότι συμβαίνει και αλλάζει την αγωγιμότητα δεν επηρεάζει καθόλου την επιφάνεια.



Σχήμα 3.9: Τοπογραφικές εικόνες ρεύματος της επιφάνειας του TiO_{2-x} **(a)** πριν την εφαρμογή οποιασδήποτε διαδικασίας, **(b)** READ +3.5 V σε περιοχή $3 \times 3 \mu\text{m}^2$. Έχει προηγηθεί: WRITE +6.5 V σε $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, **(c)** READ +3.5 V σε περιοχή $3 \times 3 \mu\text{m}^2$. Έχουν προηγηθεί: WRITE +6.5 V σε $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ERASE -9.0 V σε $0.6 \times 0.6 \mu\text{m}^2$. **(d)** Τοπογραφία AFM περιοχής $3 \times 3 \mu\text{m}^2$.

3.2.3 Επίδειξη Φαινομένου RRAM σε μικρές διαστάσεις

Στις προηγούμενες τοπογραφίες ρεύματος της επιφάνειας του TiO_{2-x} , δε κατέστη δυνατή η παρατήρηση μεμονωμένων CFs, καθώς ολόκληρη η περιοχή προγραμματισμού γίνεται αγωγική, υποδηλώνοντας τη συνένωση αρκετών μικρών CFs τα οποία ευθύνονται για την εναλλαγή της αντίστασης στη LRS. Ωστόσο, αρκετές ερευνητικές ομάδες έχουν παρατηρήσει την ύπαρξη μεμονωμένων CFs, αφαιρώντας το στρώμα του επάνω ηλεκτροδίου, μετά την εφαρμογή της διαδικασίας SET [8-12]. Στη δικιά μας περίπτωση, καθώς δεν είχαμε τη δυνατότητα να αφαιρέσουμε ολόκληρο το επάνω ηλεκτρόδιο, χρησιμοποιήσαμε διατάξεις στις οποίες δεν υπήρχε το λεπτό στρώμα Ti κάτω από το Au, ενώ όλη η υπόλοιπη δομή του κυττάρου μνήμης παρέμεινε ίδια.

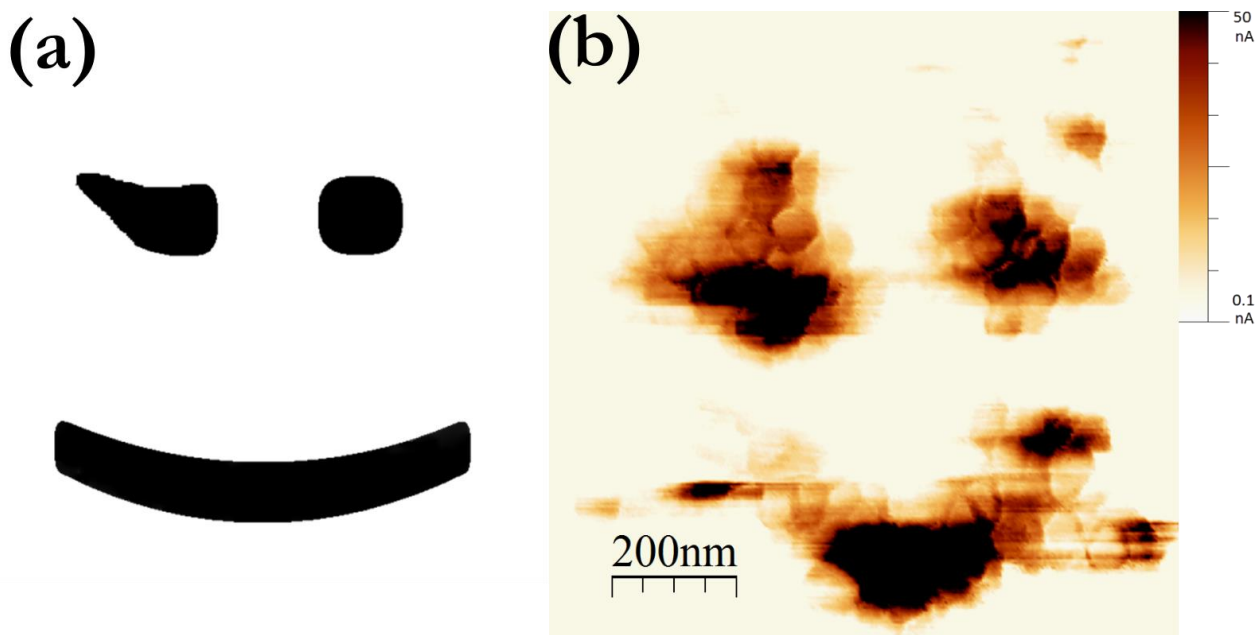


Σχήμα 3.10: (a) Ηλεκτρόδιο χρυσού διαστάσεων $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ που έχει χαραχθεί, (b) διδιάστατη εικόνα τοπογραφίας της επιφάνειας που έχει γδαρθεί και το αντίστοιχο line profile, (c) τρισδιάστατη απεικόνιση της τοπογραφίας της επιφάνειας, όπου διακρίνεται η πολύ μικρή τραχύτητα του στρώματος του TiO_{2-x} , (d) τοπογραφία ρεύματος πάνω στο υμένιο TiO_{2-x} , όπου εμφανίζονται αγωγικές κολώνες.

Εν συνεχεία, χρησιμοποιώντας την ακίδα W (20 μm διάμετρος) του συστήματος των ηλεκτρικών μετρήσεων, χαραζάμε το ηλεκτρόδιο αφού προηγουμένως το είχαμε προγραμματίσει με DC τάση 5 V. Με στόχο να διασφαλίσουμε ότι το υποκείμενο στρώμα του TiO_{2-x} δεν έχει καταστραφεί, χαραζάμε περίπου 20 διατάξεις, και το αποτέλεσμα σε δύο από αυτές απεικονίζεται στο Σχήμα 3.10(a). Η ανάλυση των εικόνων τοπογραφίας της επιφάνειας σε δύο και τρεις διαστάσεις, όπως φαίνεται στα Σχήματα 3.10(b) και (c) αντιστοίχως, ανέδειξε αφενός τη χαμηλή

τραχύτητα της επιφάνειας σε συνδυασμό με την απουσία πιθανών νησίδων Au και αφετέρου από το line profile προκύπτει ότι το ύψος του Au που έχει χαραχθεί είναι ακριβώς 40 nm, όσο δηλαδή αναμενόταν λόγω της κατασκευής των δειγμάτων. Η μικρή αύξηση του πάχους για περίπου 1.5 μm, οφείλεται στη συσσώρευση του χαραγμένου Au. Τέλος, η εφαρμογή της διαδικασίας ανάγνωσης με τάση μόλις 1.5 V, σε μια μικρή περιοχή εμβαδού $300 \times 300 \text{ nm}^2$, κατέστη αρκετή για την ανίχνευση μεμονωμένων αγώγιμων δρόμων (Σχήμα 3.10(d)), με διάμετρο μεταξύ 50-100 nm [13], η οποία βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των DC ηλεκτρικών μετρήσεων [14,15].

Η τελευταία παράγραφος έχει κάπως ανάλαφρο ύφος και είναι αφιερωμένη στην παρουσίαση μιας μέτρησης, που μπορεί να έγινε για λόγους διασκέδασης, αλλά είναι εξαιρετικά σημαντική για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των οξειδίων. Η μελέτη είχε ξεκινήσει με τη λήψη τοπικών χαρακτηριστικών καμπύλων I-V. Το μηχάνημα πρώτα σάρωνε μια συγκεκριμένη περιοχή και εμφάνιζε την εικόνα τοπογραφίας. Έπειτα σε άφηνε να επιλέξεις σε ποιο ακριβώς σημείο θα πάει να κιάσει η ακίδα για να πάρει τις μετρήσεις I-V. Έχοντας πλέον την εμπειρία της διαδικασίας ανάγνωσης και του πως αυτή ανιχνεύει και εμφανίζει τις αγώγιμες περιοχές δοκιμάσαμε να πάρουμε κάποιες ακόμα καμπύλες ρεύματος-τάσης αλλά αυτή τη φορά όχι σε τυχαία σημεία. Σχεδιάσαμε σε ένα απορροφητικό χαρτί τη φιγούρα του Σχήματος 3.11(a) και το κολλήσαμε μπροστά στην οθόνη του ελεγκτή. Μπορούσαμε λοιπόν να τοποθετούμε την ακίδα στα μαρκαρισμένα σημεία. Κατά τη λήψη μιας χαρακτηριστικής I-V κάνουμε πρακτικά WRITE σε μια μικρή περιοχή. Υποθέτουμε ότι αυτή είναι ίση ή λίγο μεγαλύτερη από την επιφάνεια επαφής της ακίδας SCM-PIT με το οξείδιο, δηλαδή μερικά τετραγωνικά νανόμετρα. Η απόδοση της φιγούρας στον χάρτη αγωγιμότητας είναι μια πραγματική πρόκληση για το οξείδιο, και θα αποδείξει ότι μπορούν να αποθηκεύσουν και να διακρίνουν την πληροφορία σε περιοχές που ανήκουν ξεκάθαρα στη νανοκλίμακα. Στο Σχήμα 3.11(b) είναι το αποτέλεσμα της ανάγνωσης.



Σχήμα 3.11: (a) Η φιγούρα, (b) C-AFM +3 V READ σε περιοχή $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

3.3 Αναφορές

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, “*Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*”, Physical Review Letters 49, 57, 1982.
- [2] G. Binnig and C.F. Quate, “*Atomic Force Microscope*”, Physical Review Letters Vol. 56, 90, 1986.
- [3] Ι. Γιαννόπουλος, “*Χαρακτηρισμός και ανάπτυξη μνημών μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας (ReRAM)*”, Διπλωματική Εργασία, ΣΕΜΦΕ-ΕΜΠ, 2014.
- [4] M. H. Lee and C. S. Hwang, “*Resistive switching memory: observations with scanning probe microscopy*”, Nanoscale 3, 490–502, 2011.
- [5] Y. Du, A. Kumar, H. Pan, K. Zeng, S. Wang et al., “*The resistive switching in TiO₂ films studied by conductive atomic force microscopy and Kelvin probe force microscopy*”, AIP Advances 3, 082107, 2013.
- [6] S. Ramanathan, “*Thin Film Metal-Oxides, Fundamentals and Applications in Electronics and Energy*”, Springer, 2010.
- [7] 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.
- [8] U. Celano, Y.Y. Chen, D.J. Wouters, G. Groeseneken, M. Jurczak, W. Vandervorst, “*Filament observation in metal-oxide resistive switching devices*”, Appl. Phys. Lett. 102, 121602, 2013.
- [9] B. Singh, B.R. Mehta, D. Varandani, A.V. Savu, J. Brugger, “*C-AFM investigations of filamentary conduction in Cu₂O ReRAM devices fabricated using stencil lithography technique*”, Nanotechnology 23, 495707, 2012.
- [10] C. Yoshida, K. Kinoshita, T. Yamasaki, Y. Sugiyama, “*Direct observation of oxygen movement during resistance switching in NiO/Pt film*”, Appl. Phys. Lett. 93, 042106, 2008.
- [11] M. Lanza, G. Bersuker, M. Porti, E. Miranda, M. Nafria, X. Aymerich, “*Resistive switching in hafnium dioxide layers: local phenomenon at grain boundaries*”, Appl. Phys. Lett. 101, 193502, 2012.
- [12] M. Buckwell, L. Montesi, S. Hudziak, A. Mehonic and A. J. Kenyon, “*Conductance tomography of conductive filaments in intrinsic silicon-rich silica RRAM*”, Nanoscale 7, 18030, 2015.
- [13] B. Zhang, P. Kutalek, P. Knotek, L. Hromadko, J. M. Macak, T. Wagner, “*Investigation of the resistive switching in Ag_xAsS₂ layer by conductive AFM*”, Applied Surface Science 382, 336–340, 2016
- [14] 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, 2014.
- [15] L. Yang, “*Resistive switching in TiO₂ thin films*”, PhD Dissertation, Jülich, 2010.

ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΟΥ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟΥ RS

4.1 Εισαγωγή

Η κατανόηση κυρίως των θεμάτων που εγείρονται από τη σμίκρυνση των διατάξεων μνήμης RRAM, απαιτεί την ανάπτυξη φυσικών μοντέλων ικανών να περιγράψουν τις μεταβάσεις SET/RESET καθώς και φαινόμενα που σχετίζονται με την ηλεκτρική αγωγιμότητα διαμέσου των αγωγίμων διαύλων (CFs) [1,2]. Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζουμε ένα αναλυτικό μοντέλο για την περιγραφή της ηλεκτρικής διπολικής συμπεριφοράς κυττάρων μνήμης με βάση το οξείδιο του τιτανίου. Κατά τη μελέτη μας θεωρήσαμε ότι ο σχηματισμός και η διάσπαση των CFs αποτελούν το μηχανισμό που ευθύνεται για το φαινόμενο της εναλλαγής αντίστασης, γι' αυτό και δίνουμε βάση στον έλεγχο των περιοχών όπου εξελίσσονται τα αγωγιμα νήματα. Υποθέσαμε ότι τα CFs αποτελούνται από διατεταγμένες αλυσίδες από κενές θέσεις οξυγόνου V_o (oxygen vacancies) [3], ενώ σε μια πιο ρεαλιστική προσέγγιση θα έπρεπε να συνυπολογίσουμε και τα ενδόθετα άτομα του τιτανίου (titanium interstitials). Επομένως, η φύση των CFs φαίνεται να είναι εξαιρετικά πολύπλοκη, γι' αυτό και απαιτείται η ανάπτυξη ενός προηγμένου μοντέλου που θα συνυπολογίζει αλληλεπιδράσεις ιόντων και ηλεκτρονίων υπό την εφαρμογή εξωτερικών σημάτων. Εάν και το προτεινόμενο μοντέλο [4,5] μπορεί να αναπαράγει σε ικανοποιητικό βαθμό τα πειραματικά δεδομένα, δεν είναι δυνατή η εξαγωγή των διαστάσεων των CFs, καθώς αυτές ορίζονται σαφώς πριν την επίλυση των μερικών διαφορικών εξισώσεων. Το τελευταίο έχει πρόσφατα αναφερθεί στη διεθνή βιβλιογραφία [6].

4.2 Το Αναλυτικό Μοντέλο

Στις αριθμητικές προσομοιώσεις που ειτελέσαμε η μετακίνηση των κενών θέσεων οξυγόνου υπολογίστηκε από την επίλυση της εξίσωσης διάχυσης-ολίσθησης (drift-diffusion). Συνυπολογίστηκε επίσης η ηλεκτρονική συνιστώσα του φαινομένου εναλλαγής της αντίστασης με την επίλυση της εξίσωσης συνέχειας ηλεκτρικού ρεύματος (current continuity). Μολονότι η σταδιακή μεταβολή του ρεύματος υποδηλώνει ότι ένας πολύπλοκος μηχανισμός αγωγής λαμβάνει χώρα, η χρησιμοποιούμενη συνάρτηση για την ηλεκτρική αγωγιμότητα συμβαδίζει ικανοποιητικά με τα αποτελέσματα των μετρήσεων. Αυτό υποδεικνύει ότι η μετακίνηση ιόντων αποτελεί σημαντική παράμετρο για το φαινόμενο εναλλαγής της αντίστασης. Οι παραπάνω εξισώσεις επιλύθηκαν ταυτόχρονα και αυτοσυνεπώς και με την εξίσωση Fourier για την τοπική θέρμανση λόγω φαινομένου Joule, η οποία θεωρείται η κινητήρια δύναμη για τις μεταβάσεις SET/RESET. Η προσομοίωση περιελάμβανε την πλήρη δομή των δειγμάτων, λαμβάνοντας επίσης υπ' όψιν και τα κάτω/πάνω ηλεκτροδία (BE/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/RESET μεταβάσεων τόσο για AC όσο και για DC σήματα, και

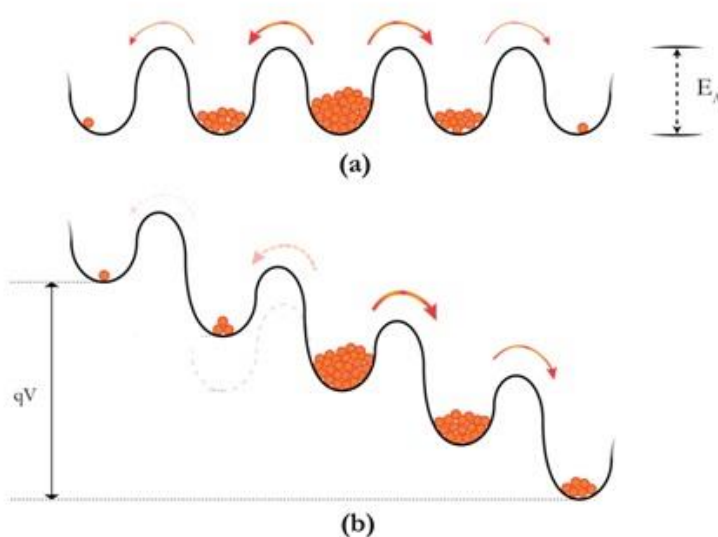
παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για τη φύση αυτού του ενδιαφέροντος φαινομένου. Επιπρόσθετα, μια μικροσκοπική εξέταση του σχήματος και του μεγέθους των CFs θα μπορούσε να μας διαφωτίσει σχετικά με τις δυνατότητες κατασκευής διατάξεων RRAM με πολλαπλές στάθμες αποθήκευσης δεδομένων, όπως επίσης να μας βοηθήσει να διερευνήσουμε τη συμπεριφορά τους σε πολύ μικρές διαστάσεις. Επομένως, μια λεπτομερής προσομοίωση των διεργασιών SET/RESET μπορεί να προκύψει 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 [7,8]:

$$\frac{\partial n_D}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla n_D - v \cdot n_D) + G \quad (4.1)$$

$$\nabla \cdot \sigma \nabla \psi = 0 \quad (4.2)$$

$$-\nabla \cdot k_{th} \nabla T = J \cdot E \quad (4.3)$$

όπου n_D είναι η συγκέντρωση των ιοντικών οπών, D είναι ο συντελεστής διάχυσης, G είναι ο ρυθμός δημιουργίας των ατελειών, T είναι η απόλυτη θερμοκρασία, ψ είναι το ηλεκτρικό δυναμικό, E είναι το ηλεκτρικό πεδίο, σ είναι η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα, k_{th} είναι η ειδική θερμική αγωγιμότητα και v είναι η ταχύτητα ολίσθησης των ιόντων. Η ιοντική μετακίνηση περιγράφεται με χρήση του απλού μοντέλου σημειακών ιόντων των Mott και Gurney [9]. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό τα ιόντα διαχέονται ιστροπικά σε όλα τα γειτονικά πηγάδια δυναμικού, λόγω του ομοιόμορφου ενεργειακού φράγματος $E_m = E_A$ (Σχήμα 4.1(a)). Όταν εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο E (Σχήμα 4.1 (b)), το ύψος του φράγματος μειώνεται κατά ένα συντελεστή qaE , όπου E είναι το ηλεκτρικό πεδίο που προκύπτει απ' το εφαρμοζόμενο δυναμικό και a η σταθερά πλέγματος. Ο ρυθμός μεταπήδησης (hopping rate) των ιόντων παρουσιάζει μια εκθετική εξάρτηση από το ύψος του ενεργειακού φράγματος [10], και έτσι η μετακίνηση επηρεάζεται έντονα προς την κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου, επιβάλλοντας μια ισχυρή κατευθυντική ολίσθηση.



Σχήμα 4.1: Απεικόνιση της διαμόρφωσης του προφίλ της δυναμικής ενέργειας των ιόντων κατά την εφαρμογή (a) μηδενικής και (b) θετικής εφαρμοζόμενης τάσης. Το σταθερό ενεργειακό φράγμα E_A οδηγεί σε ιστροπική διάχυση προς όλες τις κατευθύνσεις στην περίπτωση (a). Η εξωτερική πόλωση του υλικού (V) μειώνει το ενεργό ύψος του φραγμού δυναμικού κατά μία ποσότητα qaE προς την κατεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου, ενισχύοντας έτσι τη μετακίνηση των ιόντων κατά μήκος του εφαρμοζόμενου πεδίου.

4.2 Το αναλυτικό μοντέλο

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

$$D = \frac{1}{2} \cdot a^2 \cdot \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (4.4)$$

όπου ν_0 είναι η συχνότητα διαφυγής (10^{13} Hz), k_B είναι η σταθερά του Boltzmann, a είναι η ενεργός απόσταση μεταπήδησης ή μήκος άλματος των ιόντων ($\sim 0.01-1$ nm) και E_a είναι το φράγμα διάχυσης για μετακίνηση ιόντων. Για το φράγμα διάχυσης χρησιμοποιήσαμε τον όρο που σχετίζεται μόνο με την μετακίνηση ιόντων $E_a = E_a^{migration} + E_a^{formation}$ και αγνοήσαμε τον όρο που σχετίζεται με το σχηματισμό κενών θέσεων οξυγόνου (0.3 eV) [11], δεδομένου ότι η προσομοίωση ξεκινά από το έργο έχει σχηματιστεί ένα συνεχές CF που ενώνει μεταξύ τους τα δύο ηλεκτρόδια. Το μέτρο της ταχύτητας ολίσθησης εκφράζεται ως εξής:

$$v = a \cdot \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \cdot \sinh\left(\frac{QEa}{k_B T}\right) \quad (4.5)$$

όπου το q είναι το φορτίο των ιοντικών οπών ($q = 2e$ για οπές οξυγόνου). Η ταχύτητα ολίσθησης παρουσιάζει μια ισχυρή εξάρτηση από το μήκος άλματος ιόντων και το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. 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:

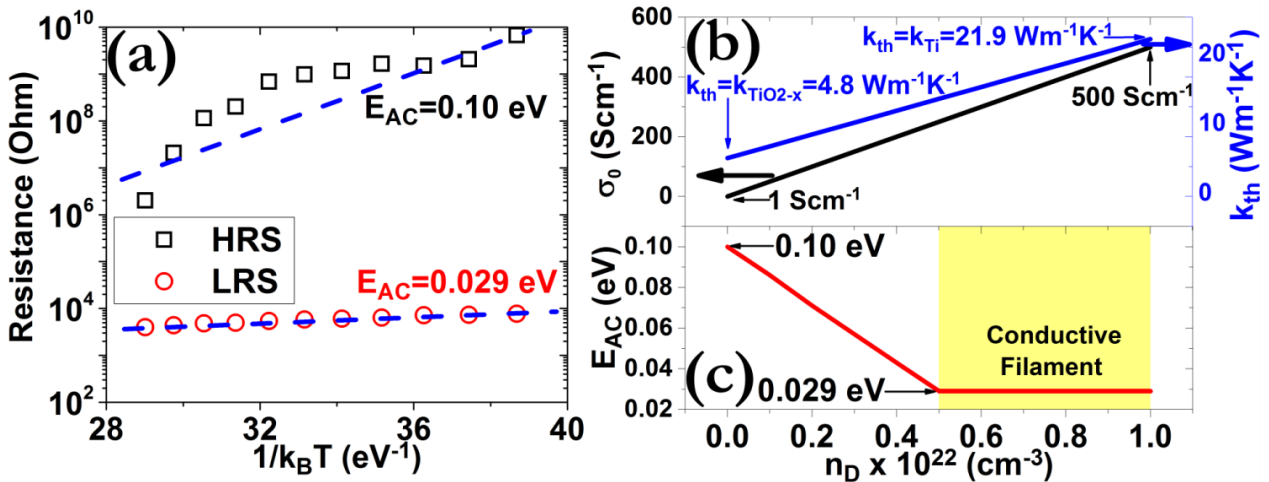
$$G = n_G \exp\left(\frac{-(E_b - qaE)}{k_B T}\right) \quad (4.6)$$

όπου ο όρος qaE 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 (dopants) και ενισχύουν τις τοπικές τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (σχηματισμός CF).

Οι τρεις μερικές διαφορικές εξισώσεις (4.1)-(4.3) λύθηκαν αυτοσυνεπώς με χρήση της υπολογιστικής πλατφόρμας του COMSOL προκειμένου να υπολογιστούν τα προφίλ της πυκνότητας των κενών θέσεων οξυγόνου (n_D), του ηλεκτρικού δυναμικού (ψ) και της απόλυτης θερμοκρασίας (T). Η μεταβατική συνιστώσα της εξίσωσης Fourier παραλήφθηκε, αφού λάβαμε υπ' όψιν την πολύ γρήγορη θερμική απόκριση του συστήματος [5]. Προκειμένου να επιλυθεί το σύνολο των παραπάνω εξισώσεων απαιτούνται εκφράσεις 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 [7]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_{AC}}{k_B T}\right) \quad (4.7)$$

όπου το σ_0 είναι ένας προεπιθετικός παράγοντας και η E_{AC} είναι η ενέργεια ενεργοποίησης. Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.2 (b), το σ_0 αυξάνεται γραμμικά από 1 έως 500 $S\text{cm}^{-1}$ με την αύξηση της n_D , που αντιστοιχεί σε μια τιμή 2 $m\Omega\text{cm}$ για την ειδική ηλεκτρική αντίσταση για την υψηλότερη n_D . Επιπλέον, στο Σχήμα 4.2 (c) απεικονίζονται οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης για την ηλεκτρική αγωγιμότητα, όπως εξήχθησαν από το Σχήμα 4.2 (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 ημιαγώγιμη φύση ενός σπασμένου CF [12]. Επιπλέον, επιλέχθηκε μια γραμμική εξάρτηση της k_{th} από την n_D , με βάση το νόμο των Wiedemann-Franz. Έτσι, για την ελάχιστη τιμή της πυκνότητας ατελειών ($n_D = 0$) επιλέχθηκε μια τιμή $k_{th} = 4.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, η οποία αντιστοιχεί στην θερμική αγωγιμότητα του μονωτικού TiO_{2-x} για $T = 300 \text{ K}$ [13]. Κατά συνέπεια, για τη μέγιστη τιμή της n_D εισήχθη μια θερμική αγωγιμότητα η οποία να αντιστοιχεί σε εκείνη των μεταλλικών CFs, δηλαδή τη θερμική αγωγιμότητα του τιτανίου ($k_{th} = 21.9 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Η απόκλιση της k_{th} σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (300-1700 K) είναι αμελητέα [14] 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 υμένια μετάλλου-οξειδίου [15].

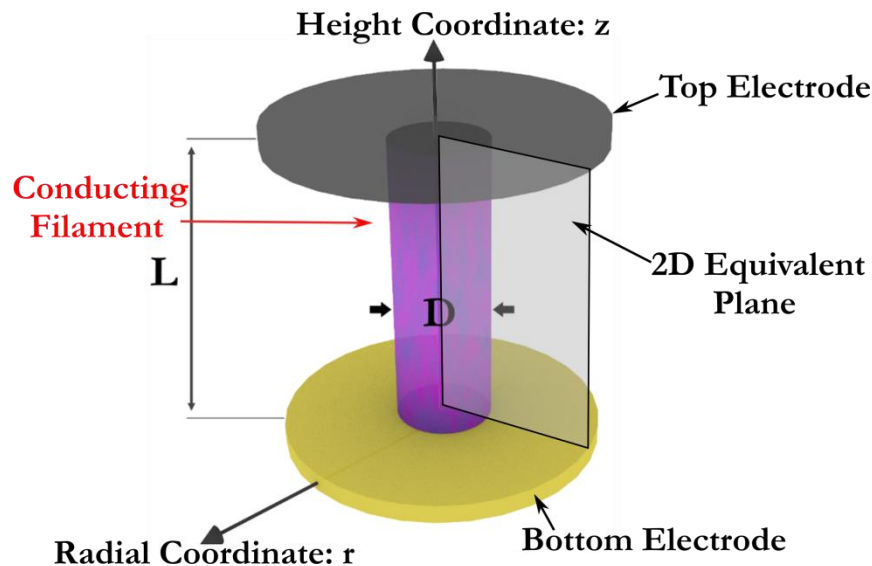


Σχήμα 4.2: (a) Πειραματικές τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης για τις στάθμες HRS και LRS, (b) Θεωρητικές τιμές της ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας και (c) ενέργειας ενεργοποίησης E_{AC} ως συνάρτηση της τοπικής πυκνότητας οπών οξυγόνου.

Στο Σχήμα 4.3 απεικονίζουμε τη γεωμετρία της πλήρους διάταξης με οξείδιο του τιτανίου που χρησιμοποιήθηκε στις προσομοιώσεις. Η αξονική συμμετρία μας απαλλάσσει 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 ($\sigma_{Au} = 4.5 \times 10^7 \text{ Scm}^{-1}$, $k_{Au} = 318 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\sigma_{Ti} = 2.4 \times 10^6 \text{ Scm}^{-1}$, $k_{Ti} = 21.9 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Οι αντίστοιχες συνοριακές συνθήκες που χρησιμοποιήσαμε είναι οι εξής: $\psi = 0$ και $\psi = V$, για τα BE και TE αντίστοιχα, ενώ η συνοριακή συνθήκη $T = 300 \text{ K}$ 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

4.2 Το αναλυτικό μοντέλο

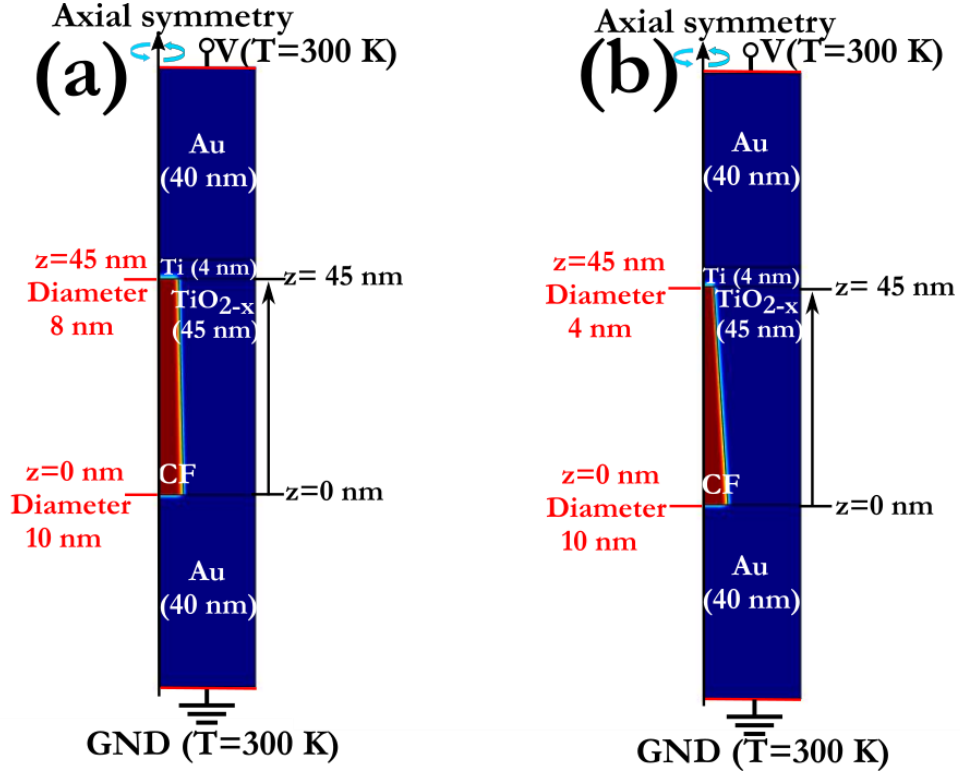
πυκνότητα $n_D = 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ σε συνδυασμό με τις συνοριακές συνθήκες $\frac{\partial n_D}{\partial z}(z=0,t) = 0$ και $n_D(z=L,t) = 0$, όπου L είναι το μήκος του αγώγιμου νήματος. Λαμβάνοντας υπ' όψιν την πυκνότητα των ατόμων οξυγόνου στο ρουτίλιο TiO_{2-x} ($9.6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$), η μέγιστη πυκνότητα προσμείξεων που επιλέχθηκε ($1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) αντιστοιχεί σε σχετική ατομική συγκέντρωση 11.1%, ή σε μια ιοντική οπή οξυγόνου για κάθε περίπου 10 άτομα οξυγόνου, γεγονός που θα μπορούσε να ερμηνεύσει τη μετάβαση από μονωτική κατάσταση σε κατάσταση μεταλλικής αγωγιμότητας [11].



Σχήμα 4.3: Η γεωμετρία που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια των αναλυτικών υπολογισμών. Η αξονοσυμμετρική γεωμετρία μας αφαιρεί μια διάσταση από το 3D πρόβλημα και επιτρέπει την αναγωγή των υπολογισμών σε 2D γεωμετρία. Το αγώγιμο νήμα (CF) συνδέει τα δύο ηλεκτρόδια, ενώ θεωρείται ότι έχει κυλινδρικό σχήμα.

Παρακάτω θα θεωρήσουμε κωνικό CF με διάμετρο 10 nm στη θέση $z = 0$ nm, σύμφωνα με αδιαμφισβήτητες πειραματικές αποδείξεις [16], και 8 nm στη θέση $z = 45$ nm (SET στο Σχήμα 4.4 (a)), ενώ, προκειμένου να αναπαράγουμε τα ενδογενή χαρακτηριστικά διόδου (self-rectified characteristics) των διατάξεών μας, θα θεωρήσουμε CF με μικρότερη διάμετρο (4 nm) στη θέση $z = 45$ nm για την περιοχή αρνητικής τάσης (RESET στο Σχήμα 4.4 (b)). Αν και αυτή η συγκεκριμένη επιλογή δεν υποστηρίζεται πειραματικά εδώ, τα αποτελέσματα της προσομοίωσης δείχνουν καλή συμφωνία με τις μετρήσεις. Επιπρόσθετα, αποτελέσματα C-AFM που αναφέρονται στη βιβλιογραφία δείχνουν τον πιθανό σχηματισμό CFs με μικρότερη διάμετρο κατά τη διάρκεια της μετάβασης RESET [17]. Επίσης, η υπόθεση αυτή είναι συμβατή με τη συσσώρευση των κενών θέσεων οξυγόνου στη διεπιφάνεια μεταξύ της BE και του διηλεκτρικού, που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του πλάτους του φράγματος και το αυξημένο μέγεθος του CF κατά τη μετάβαση SET, και τη στένωση του αγώγιμου μονοπατιού λόγω της επανασύνδεσης ιόντων οξυγόνου με τις κενές θέσεις οξυγόνου κατά τη μετάβαση RESET [18]. Ωστόσο, θα πρέπει να τονίσουμε ότι η παραπάνω θεώρηση είναι μια εικασία και χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση προκειμένου να κατανοηθούν τα αίτια αυτής της διοδικής συμπεριφοράς καθώς και της επίδρασης των υλικών των ηλεκτροδίων. 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 οπών

οξυγόνου, δεν θεωρήθηκε καμία ροή στις διεπιφάνειες $\text{TE}/\text{TiO}_{2-x}$ και $\text{TiO}_{2-x}/\text{BE}$ [19]. Οι καμπύλες I-V συλλέχθηκαν με την εφαρμογή τριγωνικού παλμού για τη σάρωση της τάσης με ρυθμό $\beta = \frac{dV}{dt} = 1 \text{ Vs}^{-1}$. Το χρονικό βήμα (Δt) κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων διατηρήθηκε αρκετά μικρό, ώστε να αποφευχθούν τυχόν διαταραχές στην έκβαση της προσομοίωσης λόγω του Δt .



Σχήμα 4.4: Διατομή της προσομοιωμένης κυψελίδας κατά τη διάρκεια των (a) SET και (b) RESET μεταβάσεων. Τα CF έχουν διαφορετική διάμετρο στη θέση $z=45 \text{ nm}$ και ομοιόμορφη συγκέντρωση οπών οξυγόνου $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$.

4.2.1 Επίδραση του Όρου Διάχυσης Soret

Προκειμένου να εξακριβώσουμε το ρόλο της θερμοκρασίας στη μετακίνηση των οπών οξυγόνου, ενσωματώσαμε στην εξίσωση διάχυσης-ολίσθησης έναν όρο που σχετίζεται με τη διάχυση Soret:

$$\frac{\partial n_D}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla n_D - v \cdot n_D + D S n_D \nabla T) + G \quad (4.8)$$

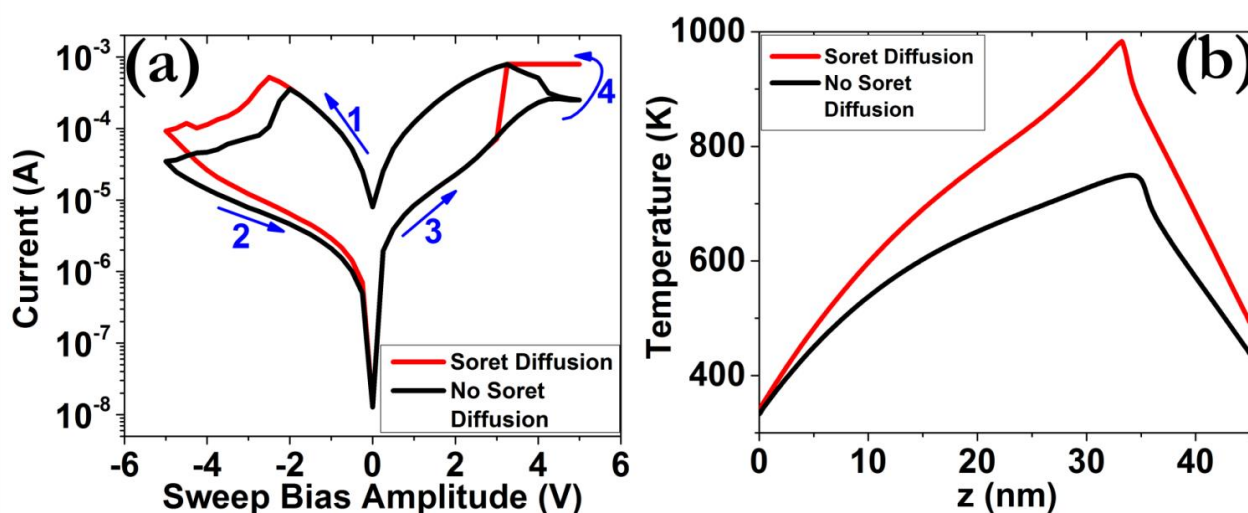
Οι όροι $D \nabla n_D$ και $v \cdot n_D$ αναφέρονται στη διάχυση Fick και την ολίσθηση αντιστοίχως, ενώ ο όρος $D S n_D \nabla T$ αντιπροσωπεύει τη διάχυση Soret, με τον συντελεστή S να δίνεται από την ακόλουθη έκφραση:

$$S = -\frac{E_a}{k_B T^2} \quad (4.9)$$

Η διάχυση Soret, η οποία επίσης αναφέρεται και ως thermophoresis, υποδηλώνει την μετακίνηση μορίων κατά μήκος μιας βαθμίδας θερμοκρασίας και παρατηρείται συνήθως σε υδατικά και

4.2 Το αναλυτικό μοντέλο

μοριακά διαλύματα [20]. Πρόσφατα, έγινε μελέτη της επίδρασης της διάχυσης Soret σε οξείδια μετάλλων [21,22], αναδεικνύοντας την τάση που έχουν οι οπές οξυγόνου να μετακινούνται σε “θερμότερες” περιοχές κάτω από μια βαθμίδα θερμοκρασίας. Η εισαγωγή αυτού του όρου στο μοντέλο έχει ως αποτέλεσμα την επίτευξη απότομων SET μεταβάσεων (Σχήμα 4.5 (a)) και την ανάπτυξη υψηλότερων θερμοκρασιών (Σχήμα 4.5 (b)), καθώς συνυπολογίζεται στη μετακίνηση των οπών οξυγόνου και η βαθμίδα της θερμοκρασίας. Έτσι αναδεικνύεται ο σημαντικός ρόλος της θερμοκρασίας στην εξέλιξη του φαινομένου εναλλαγής αντίστασης, η οποία καθορίζει σε σημαντικό βαθμό τον τύπο υστέρησης (απότομο ή βαθμιαίο) μέσω της επίδρασης που έχει σε όλες σχεδόν τις παραμέτρους που συμμετέχουν στο φαινόμενο (συντελεστής διάχυσης, ταχύτητα ολίσθησης, ρυθμός γένεσης οπών οξυγόνου).



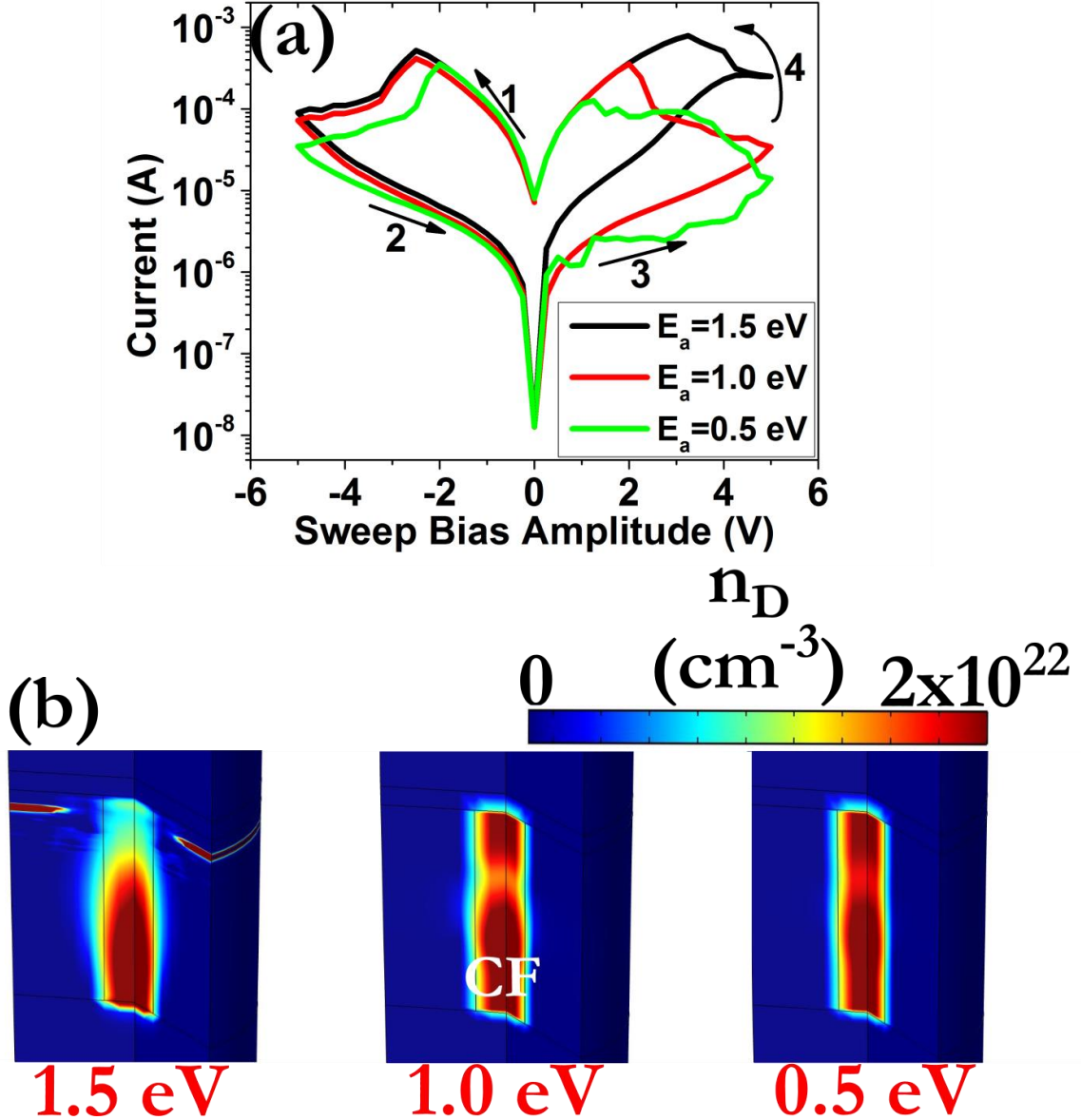
Σχήμα 4.5: (a) Χαρακτηριστικές I-V όπως προέκυψαν από τις προσομοιώσεις. Τα βέλη και τα νούμερα στο γράφημα υποδηλώνουν την κατεύθυνση σάρωσης, (b) Προφίλ θερμοκρασίας κατά τον άξονα z ($a=0.05$ nm, $E_a=1.5$ eV).

4.2.2 Επίδραση του Φράγματος Διάχυσης

Στο Σχήμα 4.6 (a) απεικονίζονται οι χαρακτηριστικές I-V που προέκυψαν από τους αναλυτικούς υπολογισμούς και (b) οι 3D χάρτες της συγκέντρωσης των οπών οξυγόνου για τρεις διαφορετικές τιμές του φράγματος διάχυσης (E_a). Επειδή η κίνηση λόγω του φαινομένου της ολίσθησης ελαττώνεται καθώς αυξάνεται ο φραγμός διάχυσης, μικρότερα CF σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της μετάβασης SET. Κατά συνέπεια, μικραίνει το παράθυρο μνήμης ανάμεσα στους δύο κλάδους αντίστασης, όπως είναι φανερό από τις DC I-V χαρακτηριστικές (Σχήμα 4.6 (a)). Επιπροσθέτως, λαμβάνει χώρα και μικρότερη πλευρική εξάπλωση του CF καθώς ελαττώνεται επίσης και η ροή οπών οξυγόνου λόγω φαινομένου διάχυσης, συμβάλλοντας έτσι στη δημιουργία ακόμα μικρότερων CF για θετική εξωτερική πόλωση. Ωστόσο, μπορεί για μικρές τιμές του φράγματος διάχυσης να λαμβάνουμε μεγάλους κύκλους υστέρησης και μικρούς χρόνους λειτουργίας, ταυτόχρονα όμως μειώνεται δραματικά και η ικανότητα συγκράτησης της στάθμης προγραμματισμού (retention). Ο χρόνος που απαιτείται για να κινηθούν οι οπές οξυγόνου λόγω διάχυσης δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$t = \frac{L^2}{\left(2D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)\right)} \quad (4.10)$$

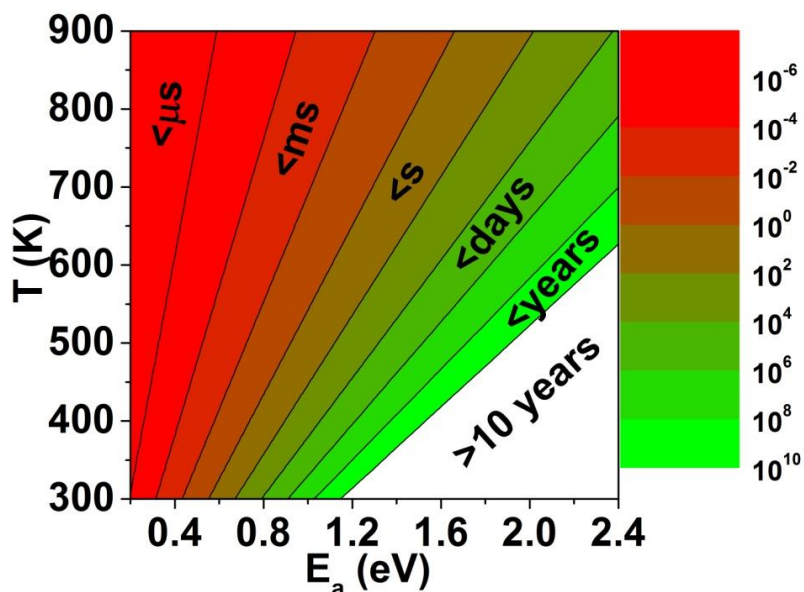
όπου για μήκος διάχυσης $L = 1 \text{ nm}$ λαμβάνουμε τους χρόνους του Σχήματος 4.7.



Σχήμα 4.6: (a) Χαρακτηριστικές καμπύλες υστέρησης για διαφορετικές τιμές του φράγματος διάχυσης E_a , (b) 3D κατανομές της πυκνότητας των κενών θέσεων οξυγόνου (n_D) κατά τη διάρκεια της μετάβασης SET ($a=0.05 \text{ nm}$).

Έτσι καθίσταται προφανές ότι πολύ μικρά φράγματα διάχυσης ($<0.5 \text{ eV}$) οδηγούν σε πολύ μικρούς χρόνους retention ($< \text{ms}$), ενώ ικανοποιητικοί χρόνοι retention ($\sim \text{years}$) φαίνεται να επιτυγχάνονται για φράγματα διάχυσης μεγαλύτερα τους 1 eV . Φαίνεται λοιπόν ότι υπάρχει μια λεπτή ισορροπία μεταξύ των δύο παραπάνω μηχανισμών, η οποία σε μεγάλο βαθμό καθορίζει την ηλεκτρική συμπεριφορά και τη διασπορά των σταθμών αντίστασης των κυττάρων μνήμης RRAM [23].

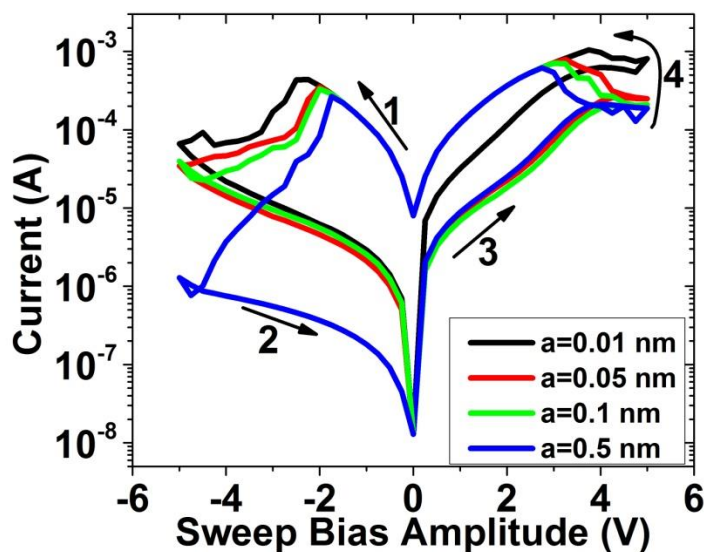
4.2 Το αναλυτικό μοντέλο



Σχήμα 4.7: Χρόνος που απαιτείται για να μετακινηθούν οι σπές οξυγόνου 1 nm ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και του φράγματος διάχυσης.

4.2.3 Επίδραση του Μήκους Άλματος των Ιόντων

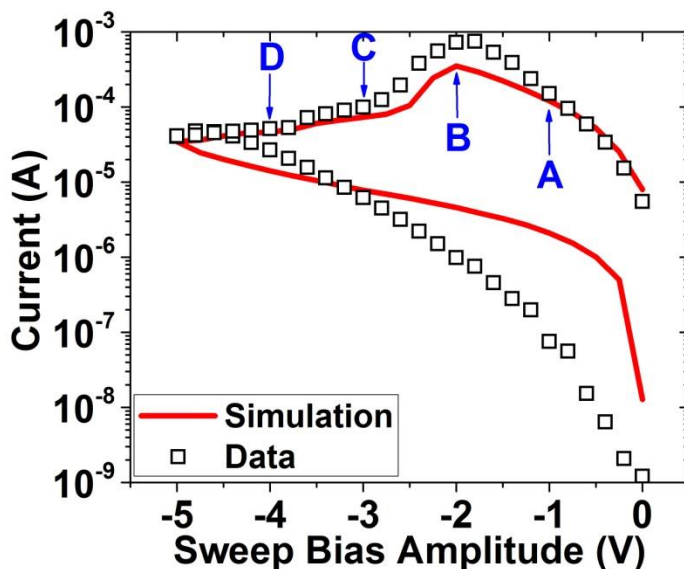
Η έντονη εξάρτηση που παρουσιάζουν οι ροές διάχυσης και ολίσθησης από το μήκος άλματος ιόντων (a), μας οδήγησαν στη μελέτη της επίδρασης αυτής της φυσικής ποσότητας στις χαρακτηριστικές I-V. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.8, για τέσσερις διαφορετικές τιμές μήκους άλματος ιόντων. Επειδή και οι δύο ροές αυξάνονται καθώς μεγαλώνει το a, επιτυγχάνονται μεγαλύτερα διάκενα και πλευρική εξάπλωση του CF κατά τη διάρκεια των RESET/SET μεταβάσεων, αντιστοίχως. Ως αποτέλεσμα, επιτυγχάνονται μεγαλύτεροι λόγοι υστέρησης ενώ οι χάρτες συγκέντρωσης σπών οξυγόνου είναι παρόμοιοι με αυτούς του Σχήματος 4.6 (b).



Σχήμα 4.8: Χαρακτηριστικές καμπύλες υστέρησης για διαφορετικές τιμές του μήκους άλματος ιόντων ($E_a=1.5$ eV).

4.3 Προσομοίωση της Μετάβασης RESET

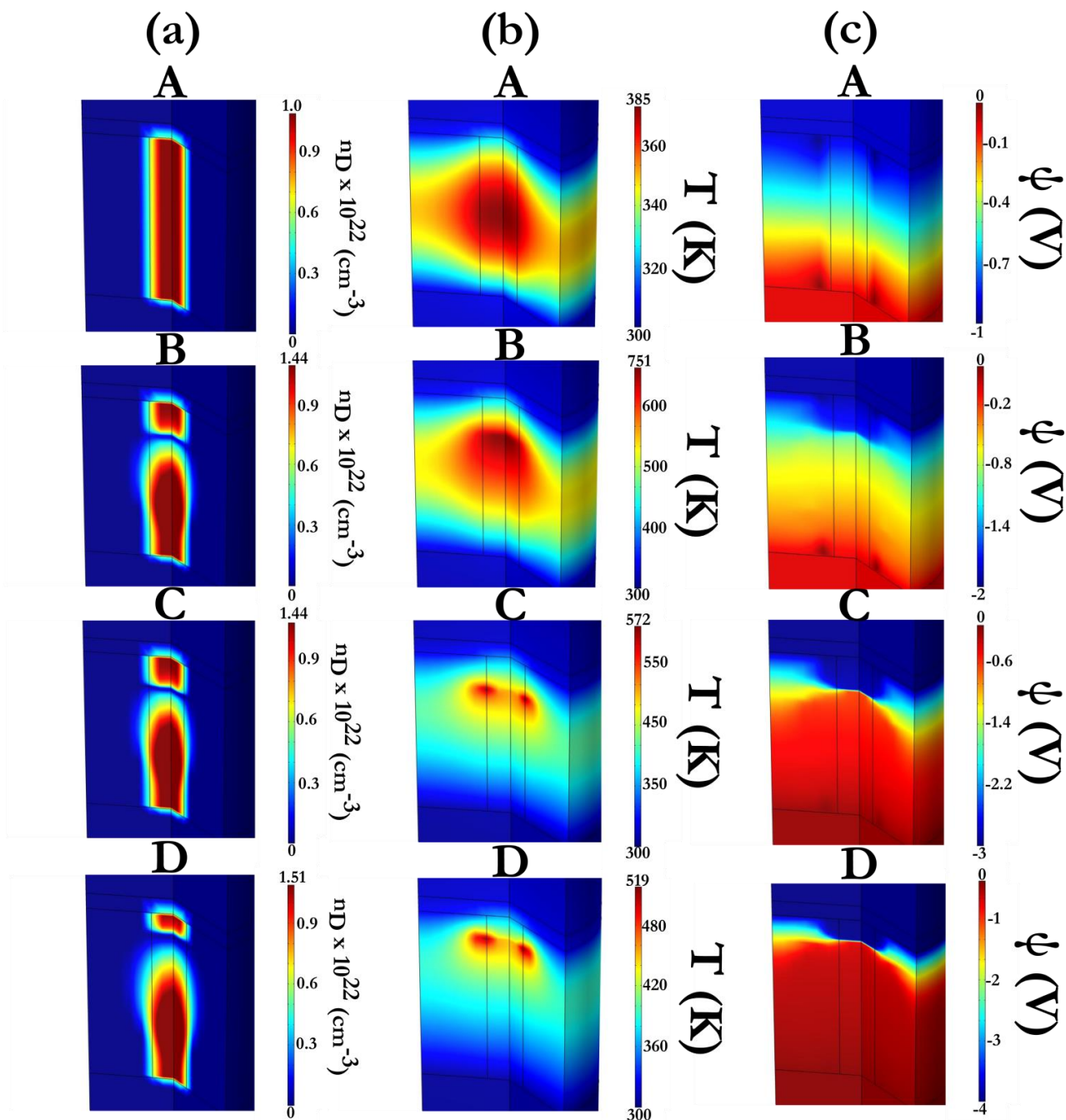
Στο Σχήμα 4.9 απεικονίζονται οι πειραματικές χαρακτηριστικές I-V, καθώς και οι αντίστοιχες I-V που έχουν προκύψει από την προσομοίωση, κατά τη διαδικασία RESET. Η μετάβαση RESET ξεκινάει στα -2 V και το ρεύμα μειώνεται σταδιακά. Έτσι επιτυγχάνεται διαφορά περίπου μιας τάξης μεγέθους μετά τη $V_{\text{RESET}} = -5$ V. Η σταδιακή μετάβαση παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον για εφαρμογές πολλαπλών σταθμών εναλλαγής αντίστασης, δεδομένου ότι επιτρέπει τον ακριβή έλεγχο της σπασμένης περιοχής του CF [24].



Σχήμα 4.9: Χαρακτηριστικές I-V από πειραματικές μετρήσεις και αριθμητική προσομοίωση κατά τη διάρκεια της διαδικασίας RESET.

Το Σχήμα 4.10 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), τα οποία επισημαίνονται στο Σχήμα 4.9 και αντιστοιχούν σε εφαρμοζόμενες τάσεις -1, -2, -3 και -4 V αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης παρουσιάζονται επίσης ως συναρτήσεις των κυλινδρικών συντεταγμένων r και z. Τα γραμμικά προφίλ των υπολογισμένων χαρτών παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.11 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' τα Σχήματα 4.10 (b) και 4.10 (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 [25]. Ταυτόχρονα, όσες οπές οξυγόνου δεν έχουν επανασυνδεθεί μετακινούνται προς το TE, αποδυναμώνοντας έτσι το CF, καθώς δημιουργείται παράλληλα και μία βαθμίδα στη συγκέντρωσή τους που τα ωθεί προς την αντίθετη κατεύθυνση. Ως αποτέλεσμα, ένα χάσμα (gap) δημιουργείται το οποίο παρεμποδίζει τη ροή

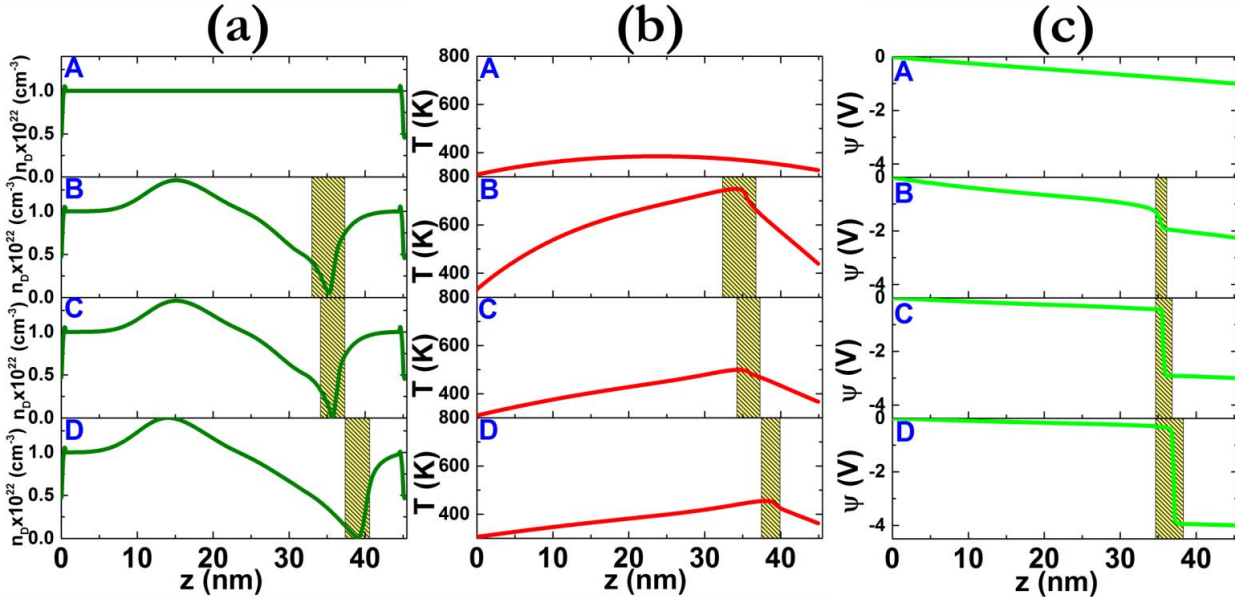
4.3 Προσομοίωση της μετάβασης RESET



Σχήμα 4.10: 3D χάρτες (a) της πυκνότητας οπών οξυγόνου (n_D) (b) της θερμοκρασίας (T) και (c) του ηλεκτρικού δυναμικού (ψ) για τις καταστάσεις A (-1 V), B (-2 V), C (-3 V) και D (-4 V), όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 4.9.

ρεύματος. Η χαμηλή πυκνότητα των οπών οξυγόνου μέσα στο χάσμα ευθύνεται για τις χαμηλές τιμές της ηλεκτρικής και της θερμικής αγωγιμότητας. Αυτό το φαινόμενο επιφέρει μια σημαντική τοπική αύξηση της θερμοκρασίας και μια πτώση τάσης, όπως φαίνεται στα Σχήματα 4.10 (b) και 4.10 (c) στα σημεία B, C και D. Αφού η ταχύτητα ολίσθησης των οπών 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 γίνονται ολοένα και πιο τοπικά περιορισμένα εντός του χάσματος σε σχέση με το υπόλοιπο CF, καταστέλλοντας μ' αυτόν τον

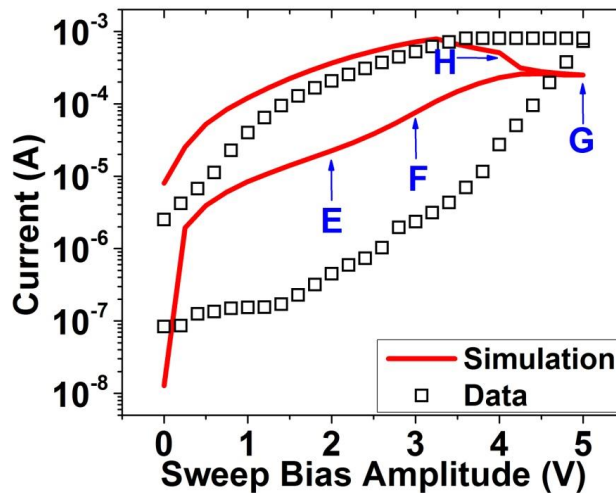
τρόπο την περαιτέρω ιοντική μετανάστευση και διατηρώντας την παρατηρούμενη συμπεριφορά σταδιακού RESET. Επίσης, παρατηρούμε στα Σχήματα 4.10 (b) και 4.11 (c) ότι η κορυφή της θερμοκρασίας μειώνεται για υψηλές τάσεις (κατ' απόλυτη τιμή) RESET (σημεία C και D), δικαιολογώντας έτσι την αυτοπεριορισμένη (self-limited) μετάβαση RESET.



Σχήμα 4.11: Γραμμικά προφίλ κατά τον z -άξονα για (a) n_p (b) T και (c) ψ για τις καταστάσεις A (-1 V), B (-2 V), C (-3 V) και D (-4 V), όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 4.9. Η σκιασμένη περιοχή αντιστοιχεί στο δημιουργούμενο χάσμα (depleted gap).

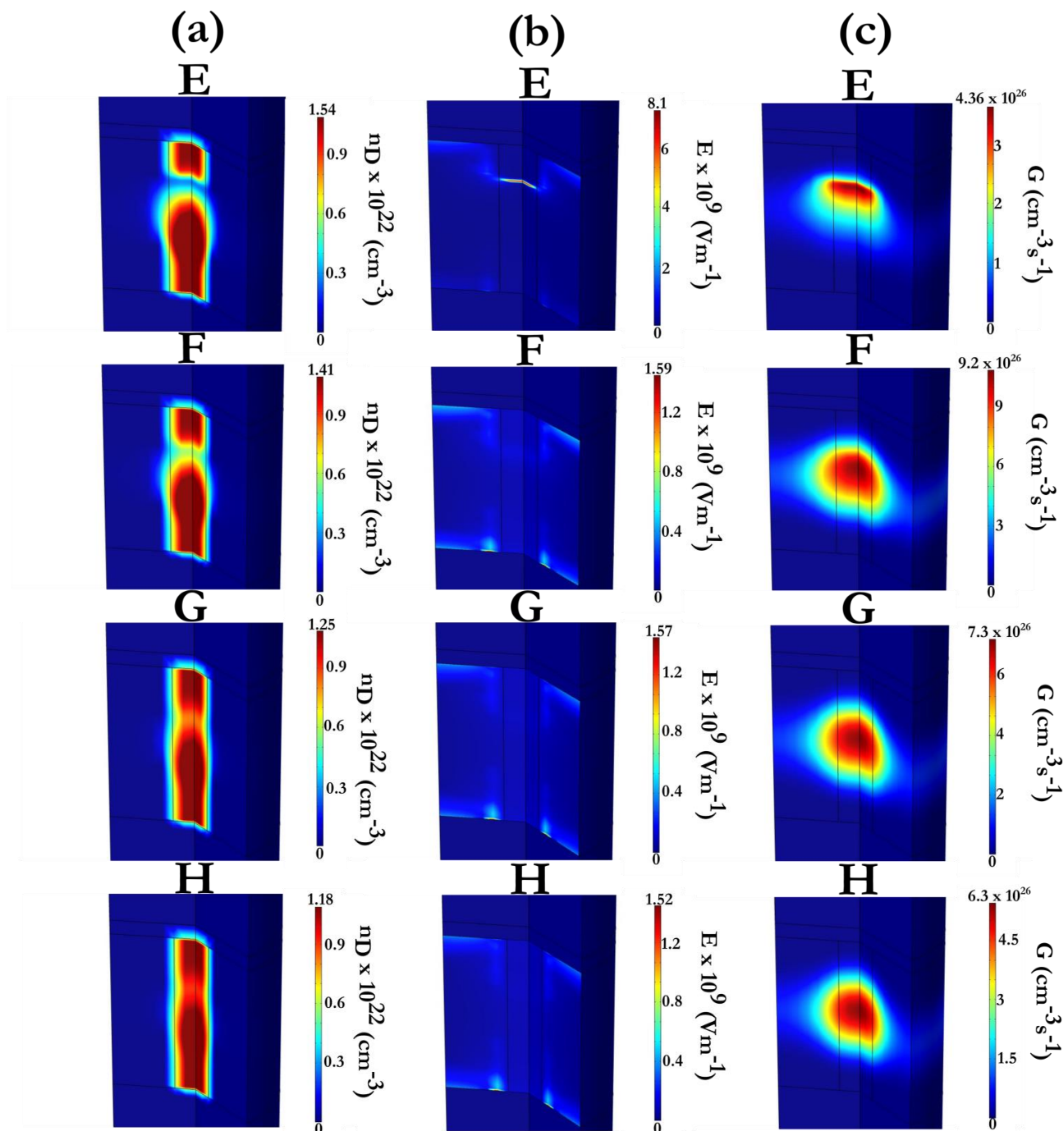
4.4 Προσομοίωση της Μετάβασης SET

Στο Σχήμα 4.12 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 αναπαράγει με επιτυχία την πειραματική στην LRS ($5 \rightarrow 0$ V), αλλά αποκλίνει απ' αυτή στην HRS ($0 \rightarrow 5$ V).



Σχήμα 4.12: Χαρακτηριστικές I - V από πειραματικές μετρήσεις και αριθμητική προσομοίωση κατά τη διάρκεια της διαδικασίας SET.

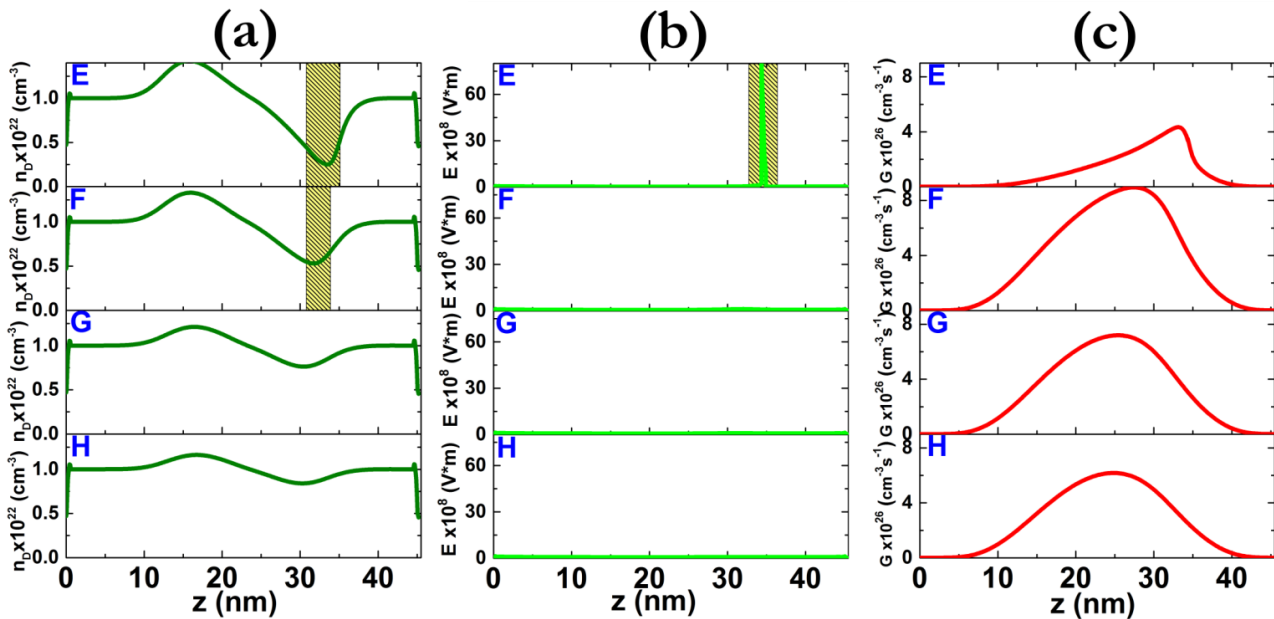
4.4 Προσομοίωση της μετάβασης SET



Σχήμα 4.13: 3D χάρτες (a) της πυκνότητας οπών οξυγόνου (n_D) (b) του ηλεκτρικού πεδίου (E) και (c) του ρυθμού γένεσης οπών οξυγόνου (G) για τις καταστάσεις E (2 V), F (3 V), G (5 V) και H (4 V), όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 4.12.

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 ειπομπή P-F (Poole-Frenkel) που περιγράψαμε παραπάνω. Ωστόσο, η αποτυχία του μηχανισμού P-F να προσαρμοστεί στα πειραματικά δεδομένα και η συμπεριφορά βαθμιαίας μετάβασης 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 πολλαπλής ικανότητας εναλλαγής αντίστασης (enhanced multilevel resistive switching) [27]. Στο Σχήμα 4.13 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 οπών οξυγόνου ανά μονάδα όγκου) στα σημεία δυναμικού E, F, G και H, ενώ το Σχήμα 4.14 παρουσιάζει τα αντίστοιχα γραμμικά προφίλ. Από το απογυμνωμένο χάσμα που υπήρχε αρχικά θα προκύψει ένα υψηλό ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο θα ενισχύσει την παραγωγή οπών οξυγόνου, η οποία ισοδυναμεί με τη μετανάστευση ιόντων οξυγόνου προς το TE. Ως εκ τούτου, το χάσμα θα αρχίσει να γεμίζει με οπές 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.



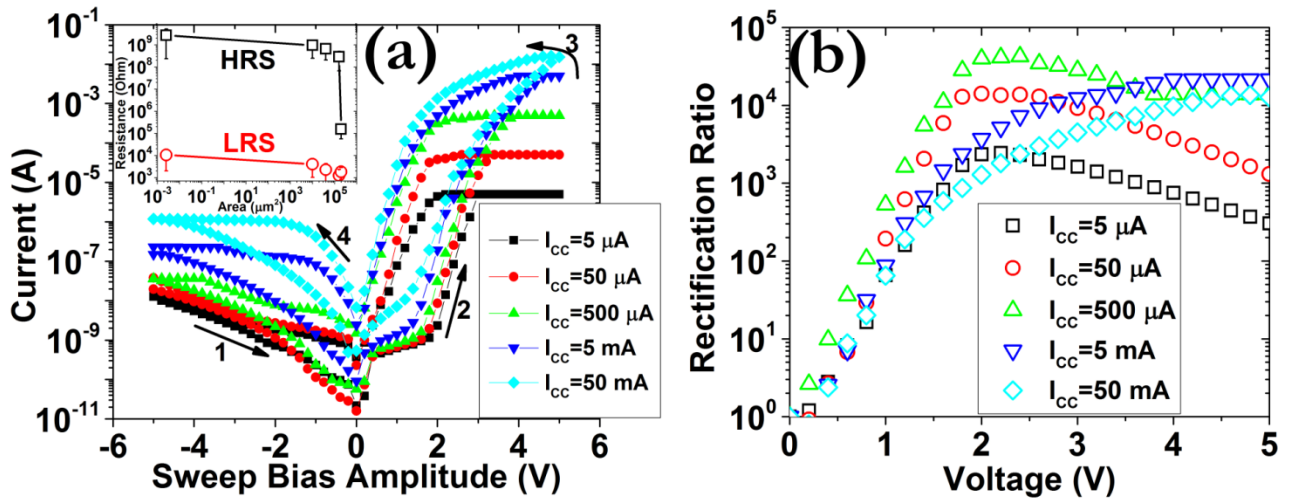
Σχήμα 4.14: Γραμμικά προφίλ κατά τον z-άξονα για (a) n_D (b) E και (c) G για τις καταστάσεις E (2 V), F (3 V), G (5 V) και H (4 V), όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 4.12.

4.5 Προσομοίωση Πολλαπλής Ικανότητας SET (Multilevel Capability)

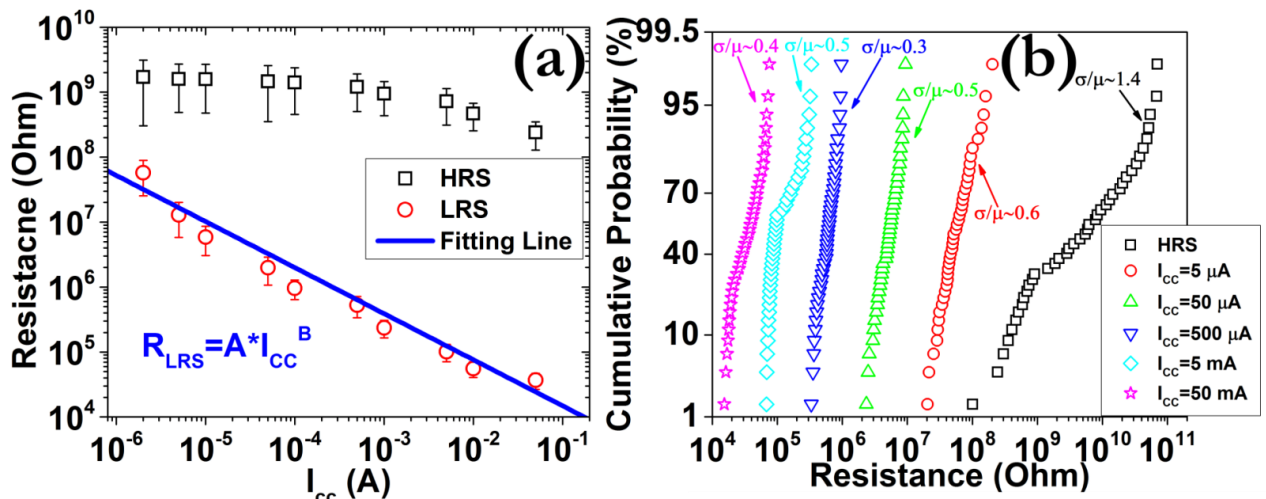
Καθώς η ικανότητα πολλαπλής αποθήκευσης δεδομένων σε ένα και μόνο κύτταρο μνήμης είναι ίσως μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες των μνημών RRAM [28-33], τα θέματα που εγείρονται από τον στοχαστικό τρόπο δημιουργίας/καταστροφής των CFs, θέτουν περιορισμούς ως προς την στατιστική ομοιομορφία των διαφόρων σταθμών αντίστασης. Ως αποτέλεσμα, υπάρχουν αλληλεπικαλύψεις οι οποίες οδηγούν σε μείωση της συνολικής χωρητικότητας και σφάλματα κατά τη διαδικασία της ανάγνωσης. Αξιοποιώντας τη βαθμιαία μετάβαση κατά τη διαδικασία SET, επιδεικνύουμε την ύπαρξη έξι διαφορετικών σταθμών αντίστασης στην ίδια διάταξη μνήμης με ικανοποιητική συμπεριφορά σε διαδοχικούς κύκλους υστέρησης. Στο Σχήμα 4.15 (a) απεικονίζονται οι χαρακτηριστικές I-V με το μέγιστο ρεύμα διέλευσης (compliance current - I_{cc}) να κυμαίνεται από 5 μA μέχρι 50 mA. Στο Σχήμα 4.15 (b) παρουσιάζονται οι λόγοι αυτο-ανόρθωσης (self-rectification ratios), οι οποίοι αποδίδονται στην επίδραση της πυκνότητας των κενών θέσεων οξυγόνου στο πλάτος του φραγμού δυναμικού μεταξύ BE/TiO_{2-x} και όχι στη διαφορά των έργων εξόδου μεταξύ των ηλεκτροδίων και του λεπτού υμενίου, καθώς η επαφή

4.5 Προσομοίωση πολλαπλής ικανότητας SET (multilevel capability)

Ti/TiO_{2-x} είναι ωμική (0.13 eV ύψος φραγμού) [34] και η Au/TiO_{2-x} είναι Schottky (1.2 eV ύψος φραγμού) [35]. Η γραμμική εξάρτηση της LRS από την εφαρμογή μιας πληθώρας I_{cc} στην ίδια διάταξη μνήμης, με μία κλίση ~0.85, φανερώνει ότι το μέγεθος του CF διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην τιμή της αντίστασης, ενώ αντιθέτως η HRS δε φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά (Σχήμα 4.16 (a)). Το γράφημα αθροιστικής κατανομής πιθανοτήτων (cumulative probability distribution), ως αναφορά την εφαρμογή 50 διαδοχικών κύκλων υστέρησης για κάθε I_{cc}, φανερώνει τη βελτίωση του συντελεστή διακύμανσης (coefficient of variance - σ/μ) καθώς αυξάνεται το I_{cc}, γεγονός που αποδίδεται στο σχηματισμό μεγαλύτερων CF, ενώ η μεγαλύτερη διασπορά της HRS είναι αποτέλεσμα της μη πλήρους ρήξης της αγωγίμης αλυσίδας (Σχήμα 4.16 (b)).



Σχήμα 4.15: (a) Καμπύλες υστέρησης κάτω από την εφαρμογή διαφορετικών I_{cc}. Το ένθετο γράφημα απεικονίζει την εξάρτηση των HRS και LRS από το εμβαδόν επαφής, (b) Εξάρτηση του λόγου ανόρθωσης από το I_{cc}.



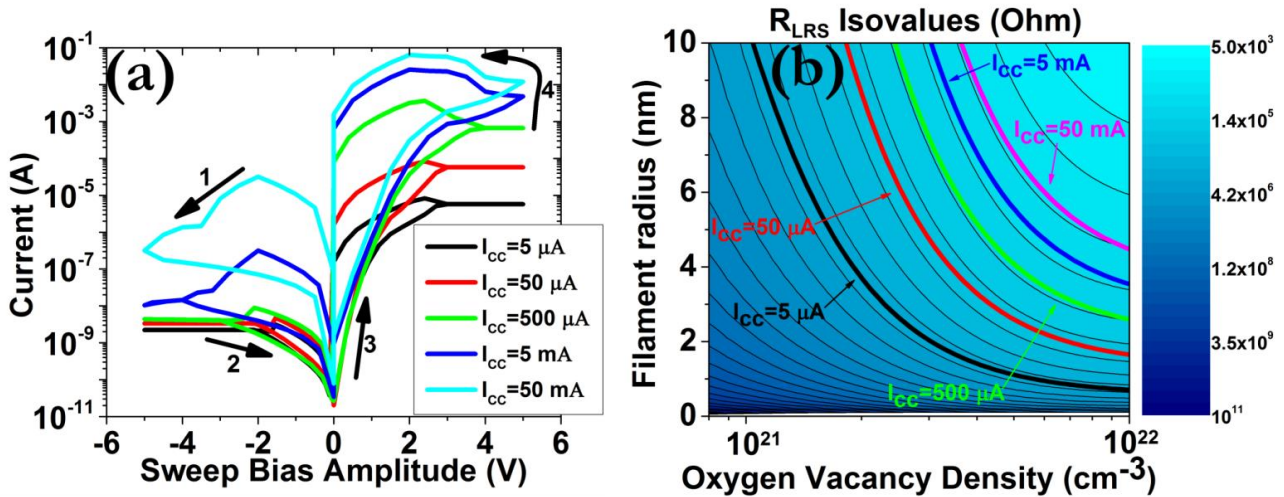
Σχήμα 4.16: (a) Κατανομή των σταθμών HRS και LRS ως συνάρτηση του I_{cc}, (b) Συνάρτηση αθροιστικής κατανομής πιθανοτήτων των HRS και LRS για πέντε διαφορετικά I_{cc} (τάσης ανάγνωσης 1 V στον κάθε κύκλο υστέρησης).

Εφαρμόζοντας το αναλυτικό μοντέλο που περιγράφηκε στις προηγούμενες ενότητες, κατέστη δυνατή η αναπαραγωγή των πειραματικών καμπυλών (Σχήμα 4.17 (a)), θεωρώντας κωνικά CF, με διαφορετικές διαμέτρους για τη μετάβαση SET (4, 5, 6, 7 και 8 nm) και RESET (0.8, 1.6, 2, 3 και

4 nm). Εάν και αυτή η επιλογή είναι κάπως αυθαίρετη, στη βιβλιογραφία υπάρχουν μελέτες που αποδεικνύουν τη δημιουργία του CF από τη κάθοδο και τη διεύρυνση του για διάφορες LRS [36]. Αξίζει να σημειώσουμε τις σημαντικές δυνατότητες για multilevel εφαρμογές σε σύγκριση με διατάξεις μνήμης που παρουσιάζουν απότομες (steep) μεταβολές, καθώς εκεί εάν το I_{cc} εφαρμοστεί πριν η μετάβαση λάβει χώρα, δε θα παρατηρηθεί φαινόμενο εναλλαγής αντίστασης. Παρόλα αυτά, εδώ επιλέξαμε την επιβολή I_{cc} με μία τάξη μεγέθους διαφορά ανάμεσά τους, προκειμένου να διατηρήσουμε ένα καλά ορισμένο παράθυρο μνήμης. Εάν υπολογίσουμε την αντίσταση του CF με επάνω διάμετρο r_{CF} και πάχος οξειδίου $t_{ox}=45$ nm, από την ακόλουθη έκφραση [37]:

$$R_{LRS} \approx R_{CF} = \left(\frac{1}{\sigma_e(n_D)} \right) \cdot \left[\frac{t_{ox}}{(\pi \cdot r_{CF}^2)} \right] \quad (4.11)$$

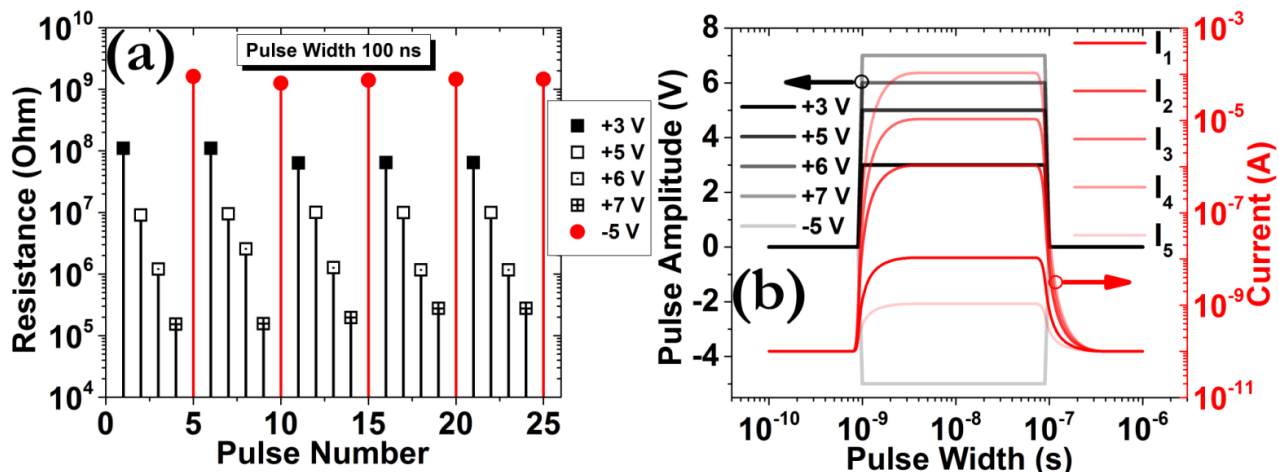
μπορούμε να οδηγηθούμε στο συμπέρασμα ότι υπάρχουν δύο πιθανοί τρόποι προκειμένου να πετύχουμε multilevel εφαρμογές (Σχήμα 4.17 (b)): είτε να αυξήσουμε τη συγκέντρωση των οπών οξυγόνου είτε το r_{CF} [38]. Καθώς η συγκέντρωση των οπών οξυγόνου είναι ήδη μεγάλη, όπως υποδηλώνει ο βαθμιαίος χαρακτήρας της μετάβασης SET και το χαμηλό ποσοστό οξυγόνου (20%), θεωρούμε ότι αυξάνεται η r_{CF} προκειμένου να διευθετηθεί η τιμή της R_{LRS} .



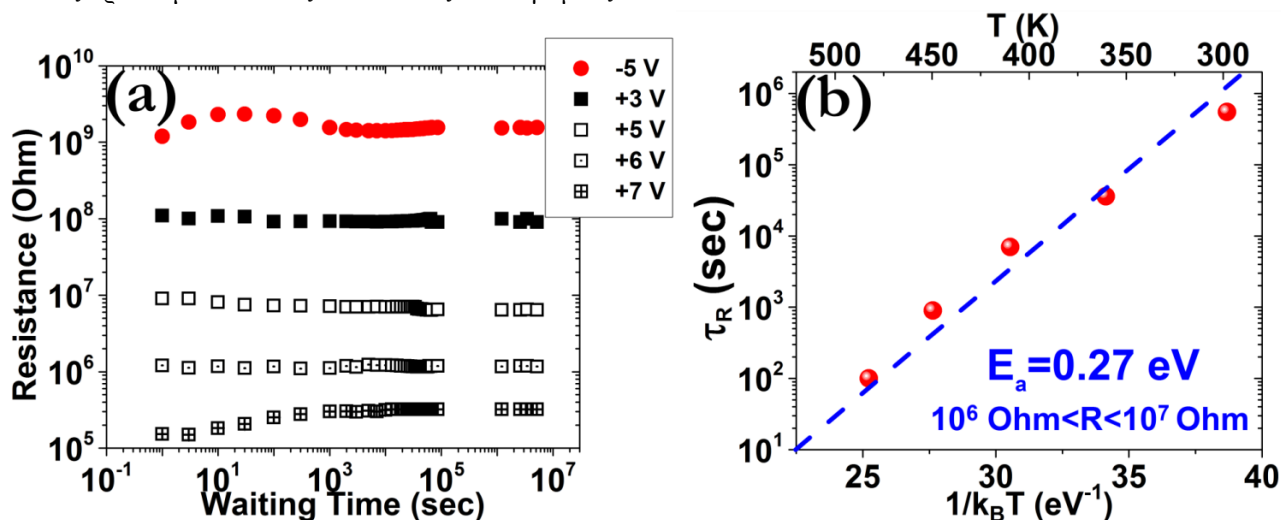
Σχήμα 4.17: (a) Χαρακτηριστικές I-V από αναλυτικούς υπολογισμούς ($E_a=1$ eV, $a=0.05$ nm), (b) γράφημα contour της R_{LRS} ως συνάρτηση της συγκέντρωσης n_D και της ακτίνας του CF. Οι χρωματιστές γραμμές ίδιας αντίστασης (isolines) αντιστοιχούν στις πειραματικές τιμές.

Πραγματοποιήθηκαν επίσης μετρήσεις με παλμούς, πλάτους 100 ns, για την εξακρίβωση της ταχύτητας λειτουργίας των κυττάρων μνήμης και της επίδειξης multilevel ικανότητας για ψηφιακές εφαρμογές (Σχήμα 4.18 (a)). Παράλληλα, διεξάχθηκαν προσομοιώσεις για τη μελέτη του φαινομένου (Σχήμα 4.18 (b)). Μετρήθηκε επίσης η ιδιότητα retention (Σχήμα 4.19), η οποία φανέρωσε τη διατήρηση της μη αλληλοεπικάλυψης των διαφόρων σταθμών, ενώ η μέτρηση του χρόνου t_R (ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται για να αλλάξει η τιμή της αντίστασης κατά ένα παράγοντα 4) [39], έδειξε ότι η ευστάθεια του CF συνδέεται άμεσα με την εκπομπή ηλεκτρονίων από τις οπές οξυγόνου.

4.5 Προσομοίωση πολλαπλής ικανότητας SET (multilevel capability)



Σχήμα 4.18: (a) Πειραματικές τιμές μεταβολής της αντίστασης των δύο σταθμών HRS και LRS κάτω από την εφαρμογή διαδοχικών παλμών διαφορετικού ύψους (τάση ανάγνωσης 1 V), (b) Προφίλ δυναμικών χαρακτηριστικών I-V όπως προέκυψαν από τους αναλυτικούς υπολογισμούς.



Σχήμα 4.19: (a) Μέτρηση της ικανότητας retention για χρονικό διάστημα 2 μηνών σε θερμοκρασία δωματίου, (b) Μέτρηση του χρόνου Arrhenius για μία αρχικά προγραμματισμένη στάθμη LRS με 5 V/100 ns, σε εύρος θερμοκρασιών από 300-475 K.

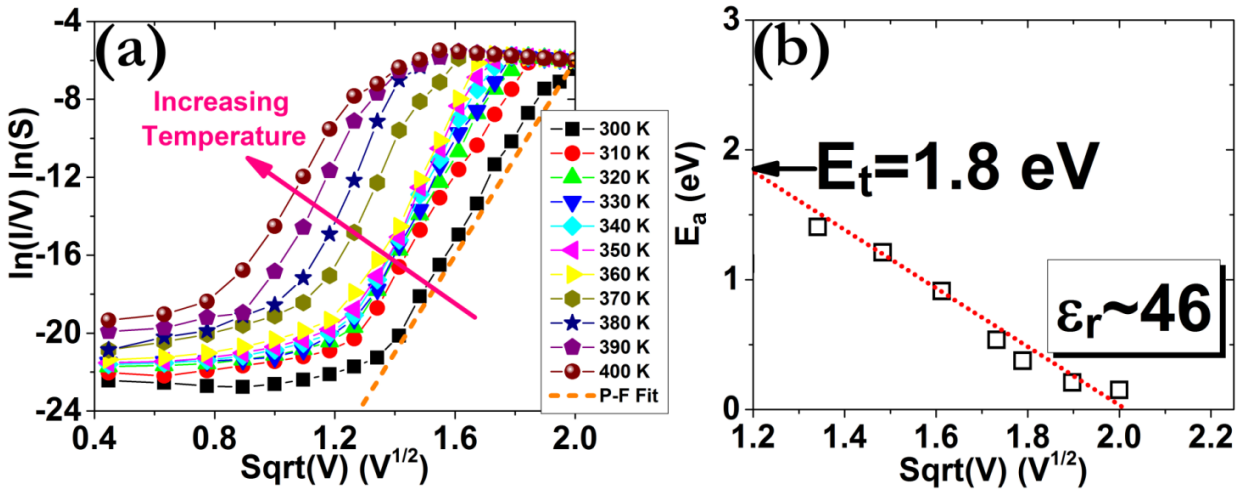
Τα άσχημα αποτελέσματα της προσομοίωσης, όσον αφορά τη HRS, μας οδήγησαν στην εξέταση των πιθανών μηχανισμών αγωγιμότητας που λαμβάνουν χώρα σε μεγαλύτερο βάθος. Ενώ δοκιμάστηκαν διάφοροι μηχανισμοί (Fowler-Nordheim emission, Schottky emission, Space charge limited current, Direct tunneling), ο μηχανισμός P-F έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα. Η πυκνότητα ρεύματος ως συνάρτηση της εφαρμοζόμενης τάσης για αυτό το μηχανισμό δίνεται από την ακόλουθη έκφραση [40]:

$$J \propto V \exp(bV^{1/2}) \quad (4.12)$$

όπου η σταθερά b εκφράζεται από τη σχέση $b = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{q^3}{d \pi \epsilon \epsilon_0} \right)^{1/2}$, με d να είναι το πάχος του

υλικού, ϵ_0 είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού και ϵ είναι η στατική διηλεκτρική σταθερά. Τα αποτελέσματα της προσαρμογής αυτού του μηχανισμού στα πειραματικά δεδομένα (Σχήμα 4.20),

αποδίδουν παράλογα αποτελέσματα ως αναφορά τα ενεργειακά επίπεδα των παγίδων [11] και τη διηλεκτρική σταθερά [41].



Σχήμα 4.20: (a) Αποτελέσματα του fitting της HRS με το μηχανισμό P-F για θετική εξωτερική πόλωση, (b) υπολογισμός της αντίστοιχης ενέργειας ενεργοποίησης.

Παρατηρώντας τις χαρακτηριστικές I-V για χαμηλές τάσεις ($< 2 \text{ V}$), είναι εμφανές το φαινόμενο της σχετικά μικρής αύξησης του ρεύματος ενώ αυξάνεται η τάση, γεγονός το οποίο υποδηλώνει είτε ότι δεν υπάρχουν διαθέσιμα ηλεκτρόνια είτε ότι δεν υπάρχουν αρκετά ηλεκτρόνια στις παγίδες (trap sites) για εκπομπή ηλεκτρονίων. Στην πραγματικότητα, ο μηχανισμός P-F αποτελεί ένα κομμάτι ενός πιο σύνθετου μηχανισμού αγωγιμότητας (trap-assisted-tunneling - TAT) [26,42], ο οποίος περιλαμβάνει επίσης tunneling των ηλεκτρονίων από την κάθοδο, tunneling μεταξύ των παγίδων και tunneling μεταξύ της τελευταίας παγίδας και την ανόδου. Η διεργασία με το χαμηλότερο ρυθμό μετάβασης (transition rate) θα καθυστερεί όλη την αλυσίδα των μηχανισμών και θα επιβάλλει τη βαθμιαία μεταβολή του ρεύματος. Ωστόσο και αυτός ο μηχανισμός δε λαμβάνει υπόψη του τη μετακίνηση ιόντων, η οποία αναμφίβολα θα λαμβάνει χώρα [43] ταυτόχρονα με την μετακίνηση ηλεκτρονίων, αλλά σε χαμηλότερο βαθμό. Έτσι, το συνολικό ρεύμα της HRS θα δίνεται από την ακόλουθη έκφραση [26,44]:

$$I = I_{ionic} + I_{electr.} = I_0 \exp\left(-\frac{a}{a_0}\right) \sinh\left(\frac{V}{V_0}\right) + Nqv \quad (4.13)$$

όπου I_0 , a , a_0 και V_0 είναι παράμετροι που σχετίζονται με την ιοντική αγωγιμότητα των οπών οξυγόνου ($I_0 \sim 0.1 \text{ nA}$, $a \sim 1 \text{ nm}$ και $V_0 \sim 0.4 \text{ V}$ όπως προέκυψαν από την πειραματική προσαρμογή και $a_0 = 0.05 \text{ nm}$ είναι η θεωρητική τιμή του μήκους άλματος ιόντων), N είναι ο αριθμός των παγίδων που συμμετέχουν στο μηχανισμό TAT και v ο ρυθμός μετάβασης, που ορίζεται ως εξής:

$$v = v_0 \cdot f \cdot T \quad (4.14)$$

με f να αντιπροσωπεύει τη συνάρτηση Fermi-Dirac και T την πιθανότητα διέλευσης. Η πρώτη δίνεται από τον τύπο:

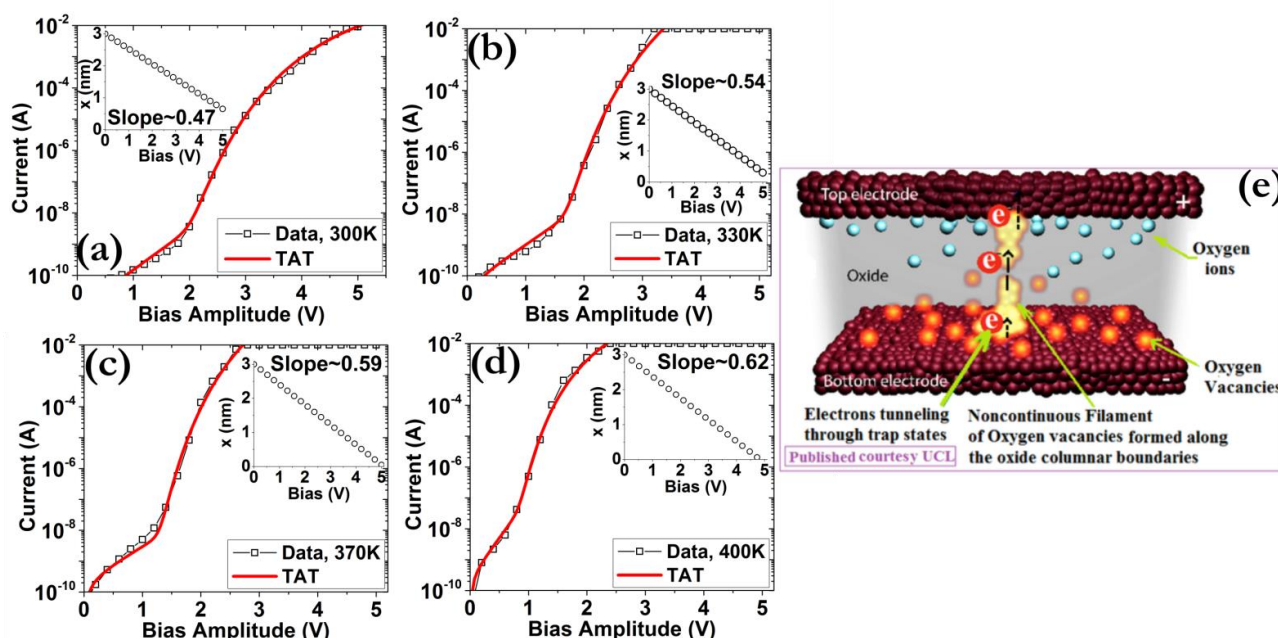
$$f = \frac{1}{\left(1 + \exp\left(\frac{E_b - E_t + |q_e| E \cdot x}{k_B T}\right)\right)} \quad (4.15)$$

4.6 Αναφορές

όπου x είναι το χάσμα ανάμεσα στο CF/TE και E είναι το ηλεκτρικό πεδίο, ενώ η πιθανότητα διέλευσης με βάση την προσέγγιση Wentzel-Kramers-Brillouin και αμελώντας φωνονιακές αλληλεπιδράσεις υπολογίζεται ως εξής [9]:

$$T = \exp \left\{ -\frac{4\sqrt{2m_e^*}}{3|q_e|E\hbar} \left[E_b - (|q_e|E \cdot x - E_t) \right]^{\frac{3}{2}} \right\} \quad (4.16)$$

όπου \hbar είναι η ανηγμένη σταθερά Planck και m_e^* είναι η ενεργός μάζα ($\sim 0.6 m_0$ για τα ηλεκτρόνια σε rutile TiO_{2-x}) [45]. Συνδυάζοντας τις σχέσεις (4.13)-(4.16) μπορούμε να αναπαράγουμε με εξαιρετική ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα σε διάφορες θερμοκρασίες [46], με το χάσμα x να υπολογίζεται από το αναλυτικό μοντέλο, εφαρμόζοντας τις αντίστοιχες συνοριακές συνθήκες για τη θερμοκρασία (Σχήμα 4.21 (a)-(d)). Έτσι, οι αυξημένες δυνατότητες για multilevel εφαρμογές αποδίδονται στον ακριβή έλεγχο του μεγέθους του CF, λόγω ρύθμισης του ενεργού αριθμού των ηλεκτρονίων που φορτίζουν/αποφορτίζουν τις παγίδες (οπές οξυγόνου) που βρίσκονται μέσα στο CF, με βάση το I_{cc} ή τα χαρακτηριστικά του παλμού (Σχήμα 4.21 (e)).



Σχήμα 4.21: Εφαρμογή του μοντέλου TAT σε συνδυασμό με μετακίνηση ιόντων για θερμοκρασίες (a) 300 K (b) 330 K (c) 370 K και (d) 400 K, (e) Σχηματική αναπαράσταση του προτεινόμενου μηχανισμού [47-49].

4.6 Αναφορές

- [1] 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.
- [2] S. Menzel, M. Waters, A. Marchewka, U. Boettger, R. Dittmann, and R. Waser, "Origin of the ultra-nonlinear switching kinetics in oxide-based resistive switches," Adv. Funct. Mater. 21, 4487–4492, 2011.
- [3] 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.

- [4] S. Kim, S. Choi, and W. Lu, “*Comprehensive Physical Model of Dynamic Resistive Switching in an Oxide Memristor*”, ACS Nano 8, 2369-2376, 2014.
- [5] B. Govoreanu, S. Clima, I. P. Radu, Y.-Y. Chen, D. J. Wouters, and M. Jurczak., “*Complementary Role of Field and Temperature in Triggering ON/OFF Switching Mechanisms in Hf/HfO₂ Resistive RAM Cells*”, IEEE Trans. Electron Devices 60, 2471-2478, 2013.
- [6] A. Padovani, L. Larcher, O. Pirrotta, L. Vandelli, and G. Bersuker, “*Microscopic Modeling of HfO_x RRAM Operations: From Forming to Switching*”, IEEE Trans. Electron Devices 62, 1998-2006, 2015.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] M. F. Mott and R. W. Gurney, *Electronic Process in Ionic Crystals*, Dover U.K., 1948.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] C. H. Henager, W. T. & Pawlewicz, “*Thermal conductivities of thin, sputtered optical films*”, Applied Optics 32, 91–101, 1993.
- [14] N. D. Milosevic and K. D. Maglic, “*Thermophysical properties of solid phase hafnium at high temperatures*”, Int. J. Thermophys. 27, 530–553, 2006.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] M. Lanza, G. Bersuker, M. Porti, E. Miranda, M. Nafria, and X. Aymerich, “*Resistive switching in hafnium dioxide layers: Local phenomenon at grain boundaries*”, Appl. Phys. Lett. 101, 193502-1 - 193502-5, 2012.
- [18] K. M. Kim, T. H. Park, C. S. Hwang, “*Dual Conical Conducting Filament Model in Resistance Switching TiO₂ Thin Films*”, Sci. Rep. 5, 7844-1–7844-9, 2015.

4.6 Αναφορές

- [19] 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.
- [20] S. Duhr, D. Braun, “*Why Molecules Move along a Temperature Gradient*”, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 103, 19678-19682, 2006.
- [21] D. B. Strukov, F. Alibart, R. S. Williams, “*Thermophoresis/Diffusion as a Plausible Mechanism for Unipolar Resistive Switching in Metal-Oxide-Metal Memristors*”, *Appl. Phys. A* 107, 509-518, 2012.
- [22] P. R. Mickel, A. J. Lohn, B. J. Choi, J. J. Yang, M. X. Zhang, M. J. Marinella, C. D. James, R. S. Williams, “*A Physical Model of Switching Dynamics in Tantalum Oxide Memristive Devices*”, *Appl. Phys. Lett.* 102, 223502, 2013
- [23] S. Clima, Y. Y. Chen, A. Fantini, L. Goux, R. Degraeve, B. Govoreanu, G. Pourtois, and M. Jurczak, “*Intrinsic Tailing of Resistive States Distributions in Amorphous HfO_x and TaO_x Based Resistive Random Access Memories*”, *IEEE Electr. Dev. Lett.* 36, 769-771, 2015.
- [24] 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*”, *RSC Nanoscale* 6, 5698-5702, 2014.
- [25] 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.
- [26] S. Yu, X. Guan, and H.-S. Philip Wong, “*Conduction mechanism of TiN/HfO_x/Pt resistive switching memory: A trap-assisted-tunneling model*”, *Appl. Phys. Lett.*, 99, 063507-1 - 063507-3, 2011.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] Y. S. Chen, B. Chen, B. Gao, L. F. Liu, X. Y. Liu, and J. F. Kang, “*Well controlled multiple resistive switching states in the Al local doped HfO₂ resistive random access memory device*”, *J. Appl. Phys.* 113, 164507-1–164507-6, 2013.
- [30] A. R. Lee, Y. C. Bae, G. H. Baek, H. S. Im, and J. P. Hong, “*Multi-level resistive switching observations in asymmetric Pt/Ta₂O_{5-x}/TiO_xN_y/TiN/Ta₂O_{5-x}/Pt multilayer configurations*”, *Appl. Phys. Lett.* 103, 063505-1–063505-4, 2013.
- [31] Y. Zhou, Z. Yang, and S. Ramanathan, “*Multi-Resistance States Through Electrically Driven Phase Transitions in VO₂/HfO₂/VO₂ Heterostructures on Silicon*”, *IEEE Elec. Dev. Lett* 33, 101-103, 2012.
- [32] B. Gao, B. Chen, F. Zhang, L. Liu, X. Liu, J. Kang, H. Yu, and B. Yu, “*A Novel Defect-Engineering-Based Implementation for High- Performance Multilevel Data Storage in Resistive Switching Memory*”, *IEEE Trans. on Elec. Dev.* 60, 1379-1383, 2013.

- [33] S. C. Chae, J. S. Lee, W. S. Choi, S. B. Lee, S. H. Chang, H. Shin, B. Kahng, and T. W. Noh, “Multilevel unipolar resistance switching in TiO_2 thin films”, Appl. Phys. Lett. 95, 093508-1–093508-3, 2009.
- [34] J.-J. Huang, C.-W. Kuo, W.-C. Chang, T.-H. Hou, “Transition of stable rectification to resistive-switching in $Ti/TiO_2/Pt$ oxide diode”, Appl. Phys. Lett. 96, 262901-1–262901-3, 2010.
- [35] H. Shima, F. Takano, H. Muramatsu, H. Akinaga, I. H. Inoue, H. Takagi, “Control of resistance switching voltages in rectifying $Pt / TiO_x / Pt$ trilayer”, Appl. Phys. Lett. 92, 043510-1 - 043510-3, 2008.
- [36] J.-Y. Chen, C.-W. Huang, C.-H. Chiu, Y.-T. Huang, and W.-W. Wu, “Switching Kinetic of VCM-Based Memristor: Evolution and Positioning of Nanofilament”, Adv. Mater. 27, 5028-5033, 2015.
- [37] A. Prakash, D. Deleruyelle, J. Song, M. Bocquet, H. Hwang, “Resistance controllability and variability improvement in a TaO_x -based resistive memory for multilevel storage application”, Appl. Phys. Lett. 106, 233104-1–233104-4, 2015.
- [38] A. J. Lohn, P. R. Mickel, C. D. James, and M. J. Marinella, “Degenerate resistive switching and ultrahigh density storage in resistive memory”, Appl. Phys. Lett. 105, 103501-1 - 103501-5, 2014.
- [39] D. Ielmini, F. Nardi, C. Cagli, and A. L. Lacaita, “Size-Dependent Retention Time in NiO-Based Resistive-Switching Memories”, IEEE Elect. Dev. Lett. 31, 353-355, 2010.
- [40] S. J. Kim, M. G. Sung, M. S. Joo, W. G. Kim, J. Y. Kim, J. H. Yoo, J. N. Kim, B. G. Gyun, J. Y. Byun, J. S. Roh, S. K. Park, and Y. S. Kim, “Characteristics and the Model of Resistive Random Access Memory Switching of the Ti/TiO_2 Resistive Material Depending on the Thickness of Ti ”, Jpn. J. Appl. Phys. 50, 04DD14-1–04DD14-4, 2011.
- [41] R. A. Parker, “Static Dielectric Constant of Rutile (TiO_2), 1.6-1060 K”, Phys. Rev. B 124, 1719-1722, 1961.
- [42] D. S. Jeong and C. S. Hwang, “Tunneling-assisted Poole-Frenkel conduction mechanism in HfO_2 thin films”, J. Appl. Phys. 98, 113701-1 - 113701-6, 2005.
- [43] 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 MnO_x thin film”, Appl. Phys. Lett. 106, 053504-1-053504-4, 2015.
- [44] S. Yu, and H.-S. P. Wong, “Compact Modeling of Conducting-Bridge Random Access Memory (CBRAM)”, IEEE Trans. on Elec. Dev. 58, 1352-1360, 2011.
- [45] T. V. Perevalov and V. A. Gritsenko, “Electronic Structure of TiO_2 Rutile with Oxygen Vacancies: Ab Initio Simulations and Comparison with the Experiment”, J. Exper. Theor. Phys. 112, 310–316, 2011.
- [46] M. Seo, S. H. Rha, S. K. Kim, J. H. Han, W. Lee, S. Han, and C. S. Hwang, “The mechanism for the suppression of leakage current in high dielectric TiO_2 thin films by adopting ultra-thin HfO_2 films for memory application”, J. Appl. Phys. 110, 024105-1 - 024105-7, 2011.

4.6 Αναφορές

- [47] M. Buckwell, L. Montesi, S. Hudziak, A. Mehonic and A. J. Kenyon, “*Conductance tomography of conductive filaments in intrinsic silicon-rich silica RRAM*”, RSC Nanoscale 7, 18030-18035, 2015.
- [48] P. Bousoulas, I. Giannopoulos, P. Asenov, I. Karageorgiou, and D. Tsoukalas, “*Investigating the origins of high multilevel resistive switching in forming free Ti/TiO_{2-x} -based memory devices through experiments and simulations*”, J. Appl. Phys. 121, 094501-1 - 094501-9, 2017.
- [48] F. Nardi, “*Electrical characterization and physical modeling of unipolar/bipolar resistive switching materials*”, PhD Dissertation, Politecnico Di Milano, 2011.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΕΝΤΟΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ (TiO_x)

5.1 Εισαγωγή

Ενώ οι μνήμες RRAM φαίνεται να έχουν μπει δυναμικά στην κούρσα διαδοχής της μετά πυρίτιο εποχής, παρουσιάζοντας εντυπωσιακή συμπεριφορά όσον αφορά την αντοχή σε διαδοχικούς κύκλους προγραμματισμού [1], την ταχύτητα λειτουργίας [2], και την κατασκευή μικρών διατάξεων [3], υπάρχουν αρκετά πρακτικά ζητήματα που πρέπει να επιλυθούν προκειμένου οι συγκεκριμένου τύπου μνήμες να αποκτήσουν βιομηχανική προοπτική [4]. Η διασπορά σημαντικών ηλεκτρικών χαρακτηριστικών (V_{SET} και V_{RESET}), όσον αφορά την αδιάλειπτη κυκλική λειτουργία (cycle to cycle or temporal) και τη συμπεριφορά διαφορετικών κυττάρων μνήμης επάνω στο ίδιο δείγμα (device to device or spatial), φαίνεται να αποτελούν αυτή τη στιγμή τα σημαντικότερα εμπόδια αυτής της τεχνολογίας [5,6]. Αυτές οι μεταβολές συνδέονται με το στοχαστικό τρόπο δημιουργίας των CFs, και ενώ είναι δύσκολο να ελέγξουμε με άμεσο τρόπο τις ιδιότητές τους, μπορούμε απλά να περιορίσουμε τις περιοχές όπου αυτά θα λάβουν χώρα. Κάτω από αυτό το σκεπτικό, έχουν προταθεί αρκετές τεχνικές βελτιστοποίησης της απόδοσης των διατάξεων RRAM, με τις πιο σημαντικές να είναι η εισαγωγή προσμείξεων στο μητρικό υλικό [7-10], η χρήση ενός χημικά ενεργού (active) ηλεκτροδίου [11], η χρήση περισσότερων του ενός στρωμάτων οξειδίου του μετάλλου [12] και η εισαγωγή νανοσωματιδίων (nanocrystals - NCs) εντός του υλικού [13-15]. Η βασική ιδέα πίσω από αυτές τις προσεγγίσεις είναι η επιβολή του φαινομένου RS σε συγκεκριμένες περιοχές, αντί να το αφήσουμε να εξελιχθεί τυχαία [16]. Επιπροσθέτως, έχουν αναφερθεί και νέες τεχνικές ηλεκτρικού χαρακτηρισμού προκειμένου να ελαττωθεί η στατιστική ανομοιομορφία [17]. Όσον αφορά το TiO_{2-x}, έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία μελέτες με τη χρήση διάφορων NCs, κατασκευασμένα από διάφορα υλικά και μια πληθώρα από διαμέτρους [18-21]. Αντικείμενο αυτού του Κεφαλαίου είναι η εισαγωγή σχετικά μικρών NCs (2-5 nm) εντός διηλεκτρικής μήτρας TiO_{2-x} και η μελέτη της επίδρασής τους στην ηλεκτρική συμπεριφορά των διατάξεων RRAM.

5.2 Μικροσκοπία TEM Νανοσωματιδίων Pt και Ta

Στο Σχήμα 5.1 (a) απεικονίζονται οι εικόνες TEM νανοσωματιδίων Pt, τα οποία έχουν εναποτεθεί σε θερμοκρασία δωματίου. Τα νανοσωματίδια έχουν εναποτεθεί σχεδόν με τις ίδιες συνθήκες (Πίνακας I), με τη μόνη διαφορά να έγκειται στο μέγεθος της ζώνης συσσωμάτωσης (aggregation zone).

Πίνακας I: Πειραματικά δεδομένα που αφορούν την εναπόθεση νανοσωματιδίων Pt.

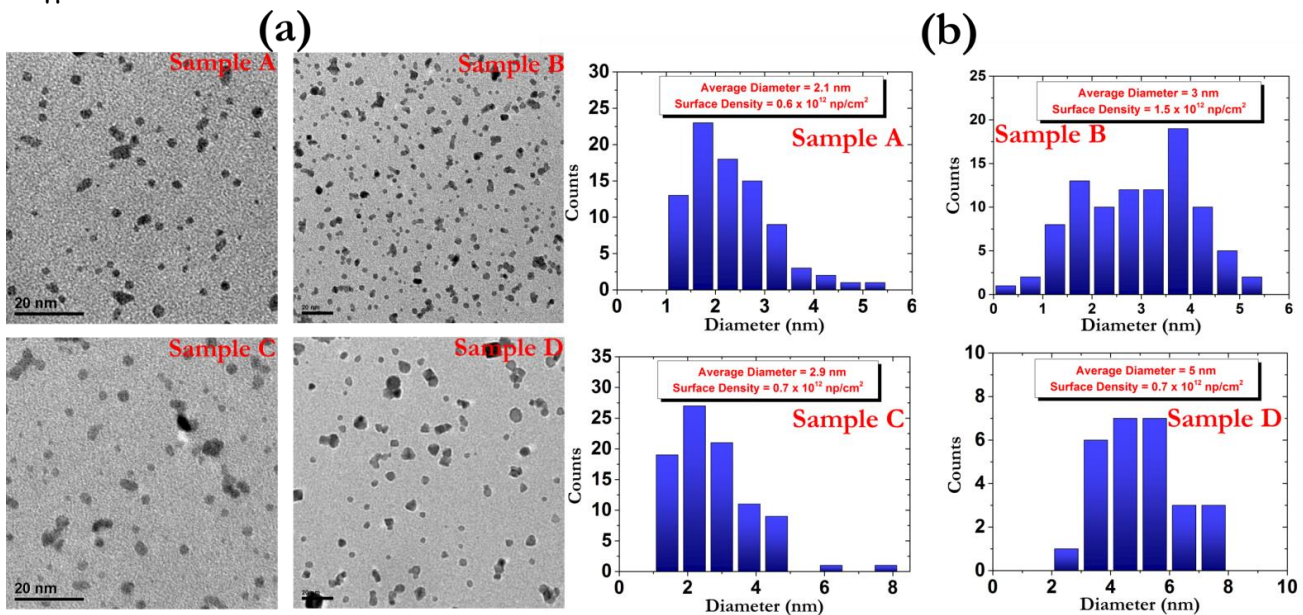
Sample Code	TiO ₂ d (nm)	TiO ₂ deposition temperature	TiO ₂ deposition ambient	Position (NCs)	NCs average size	NCs deposition ambient
-------------	-------------------------	---	-------------------------------------	----------------	------------------	------------------------

		(°C)			(nm)	(sccm)
R	45	RT	Ar:O ₂ (10:2.5)	-	-	-
A	45	RT	Ar:O ₂ (10:2.5)	20	2	Ar:80
B	45	RT	Ar:O ₂ (10:2.5)	40	3	Ar:80
C	45	RT	Ar:O ₂ (10:2.5)	60	2.9	Ar:80
D	45	RT	Ar:O ₂ (10:2.5)	80	5	Ar:80

Αυτό το μέγεθος επηρεάζει σημαντικά τη διάμετρο των NCs, όπως φαίνεται στα ιστογράμματα του Σχήματος 5.1 (b). Ο ρυθμός δημιουργίας των NC μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη σχέση [22]:

$$\frac{di}{dz} = \pi(r_a + r_c)^2 n v_{th} \beta \quad (5.1)$$

όπου i είναι ο αριθμός των ατόμων ανά NC, r_a και r_c είναι οι ακτίνες των ατόμων και των NCs αντιστοίχως, n είναι η πυκνότητα των ατμών, v_{th} είναι η μέση ταχύτητα και β είναι ο ρυθμός ανάπτυξης των NCs λόγω της λανθάνουσας θερμότητας που παράγεται από τη συμπύκνωση των ατμών μετάλλου. Έτσι, μπορεί κάποιος να ισχυριστεί ότι μια μεγαλύτερη ζώνη συσσωμάτωσης οδηγεί σε υψηλότερη πυκνότητα ατμών και επομένως μεγαλύτερα NCs. Για αυτό το λόγο, η μέση διάμετρος των NCs αυξάνεται καθώς μεγαλώνει η απόσταση της κεφαλής του DC magnetron sputtering από την πρώτη έξοδο από το θάλαμο. Ωστόσο, αυτή η υπόθεση δε φαίνεται να ισχύει για το Sample B, λόγω της πολυπλοκότητας των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε μια διαδικασία ιοντοβολής [23]. Έτσι δεν είναι πάντα εύκολο να έχουμε απόλυτο έλεγχο στην κατανομή του μεγέθους των NCs, καθώς μεταβολές στην τοπική θερμοκρασία, συγκέντρωση ιόντων και συγκρούσεις (collisions) στο νέφος του πλάσματος, μπορούν να επηρεάσουν το τελικό μέγεθος των NC. Τα νανοσωματίδια δε παρουσιάζουν κάποιο συγκεκριμένο σχήμα, αλλά έχουν μάλλον ακανόνιστη μορφή. Ο χρόνος εναπόθεσης διατηρήθηκε σταθερός στα 13 min για όλα τα δείγματα.



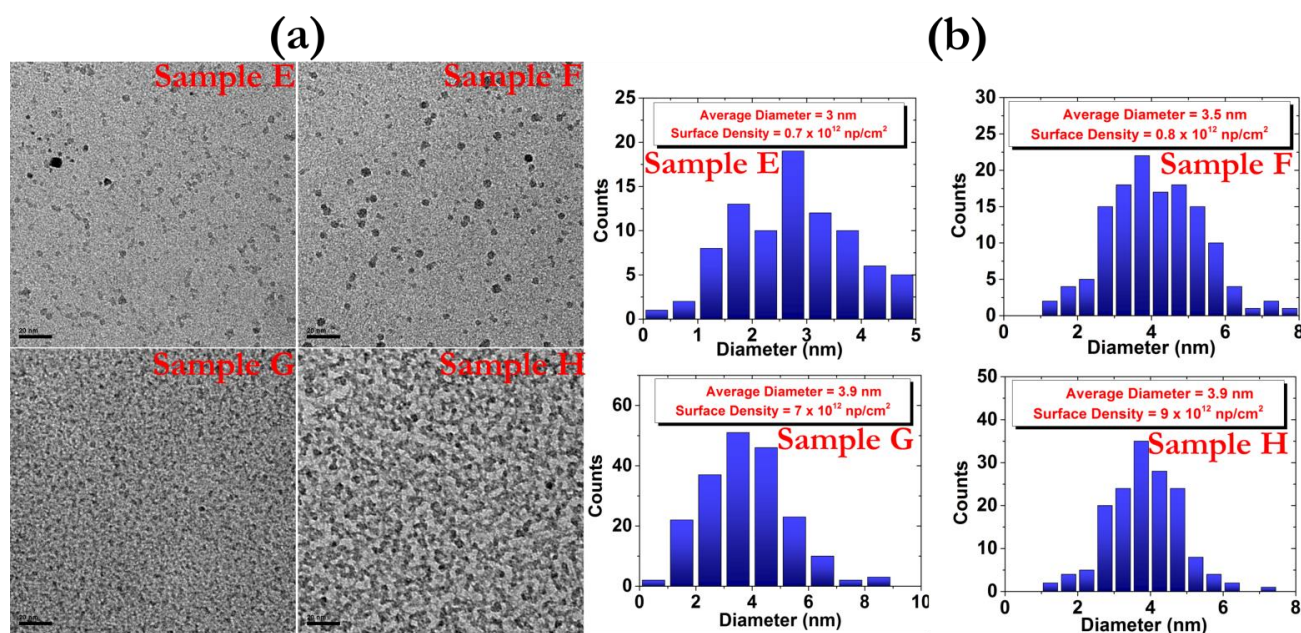
Σχήμα 5.1: (a) Απεικόνιση νανοσωματιδίων Pt σε εικόνες TEM επίπεδης τομής, (b) Ιστογράμματα της διαμέτρου των νανοσωματιδίων.

5.3 Επίδραση του μεγέθους και της πυκνότητας νανοσωματιδίων Pt στο φαινόμενο RS

Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε και εναπόθεση νανοσωματιδίων Ta, με τα πειραματικά χαρακτηριστικά να φαίνονται στον Πίνακα II, ενώ στο Σχήμα 5.2 απεικονίζονται οι εικόνες TEM και τα αντίστοιχα ιστογράμματα. Σε αυτή την περίπτωση το μέγεθος της ζώνης συσσωμάτωσης παρέμεινε σταθερό, ενώ χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι χρόνοι εναπόθεσης (3, 6, 10, 13 min). Το αποτέλεσμα έδειξε αύξηση του μεγέθους των NCs (Sample E, F), ενώ στα δείγματα G και H παρατηρήθηκε υπερβολική αύξηση της πυκνότητας των νανοσωματιδίων, με αποτέλεσμα να έχουν εναποτεθεί περισσότερα του ενός στρώματα NCs.

Πίνακας II: Πειραματικά δεδομένα που αφορούν την εναπόθεση νανοσωματιδίων Ta.

Sample Code	TiO ₂ d (nm)	TiO ₂ deposition temperature (°C)	TiO ₂ deposition ambient	Position (NCs)	NCs average size (nm)	NCs deposition ambient (sccm)
R	45	RT	Ar:O ₂ (10:2.5)	-	-	-
E	45	RT	Ar:O ₂ (10:2.5)	20	3	Ar:60
F	45	RT	Ar:O ₂ (10:2.5)	20	3.6	Ar:60
G	45	RT	Ar:O ₂ (10:2.5)	20	3.9	Ar:60
H	45	RT	Ar:O ₂ (10:2.5)	20	3.9	Ar:60

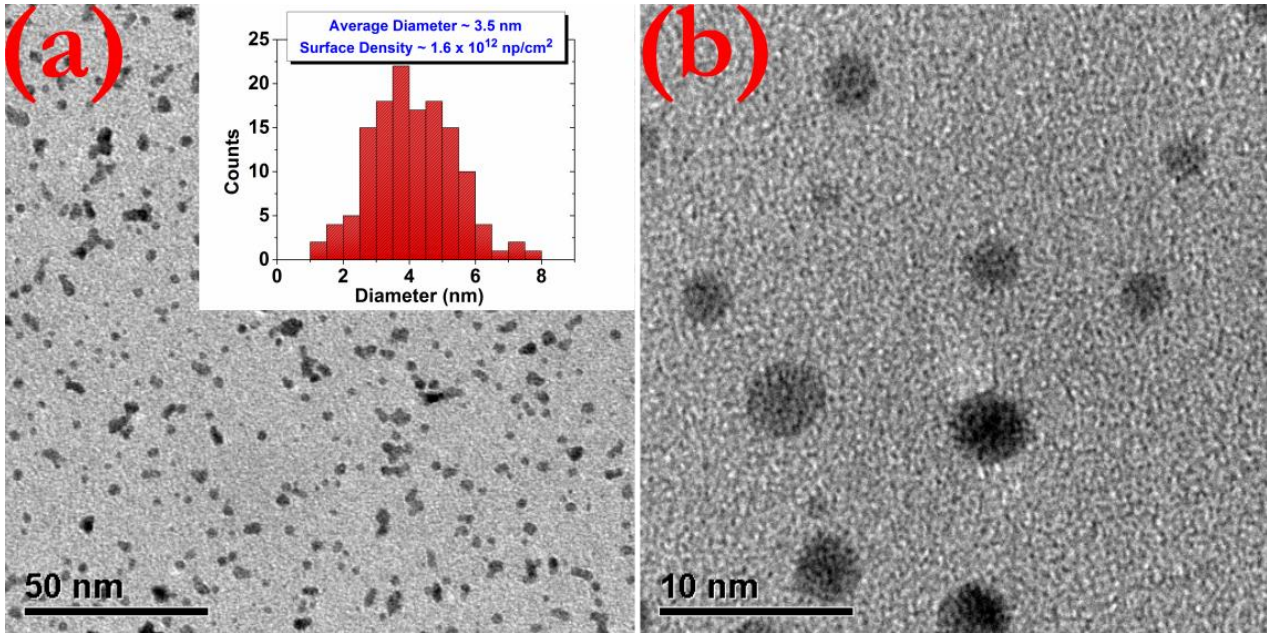


Σχήμα 5.2: (a) Απεικόνιση νανοσωματιδίων Ta σε εικόνες TEM επίπεδης τομής, (b) Ιστόγραμμα της διαμέτρου των νανοσωματιδίων.

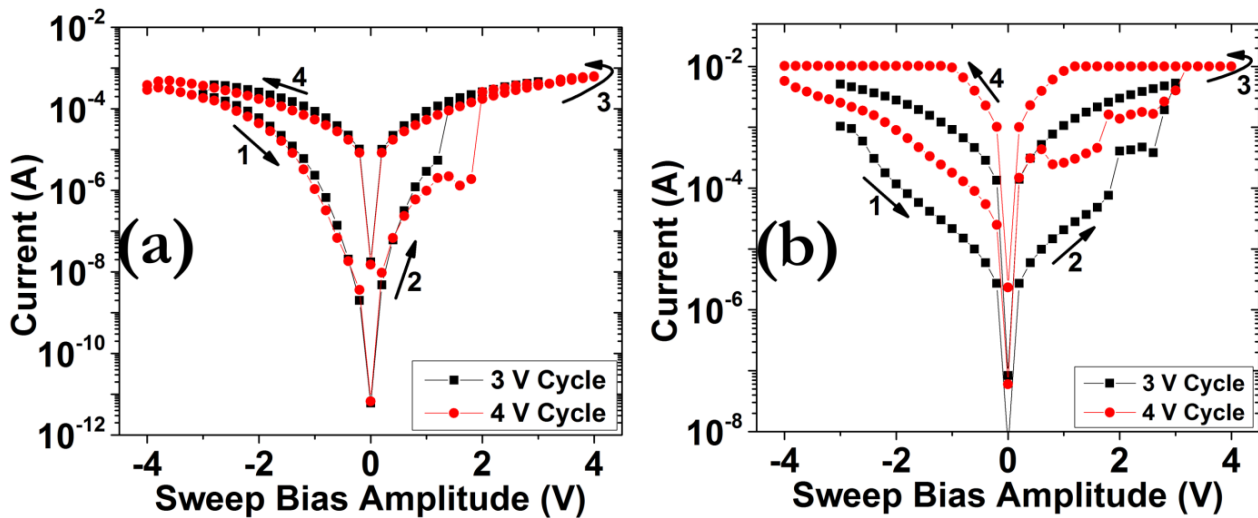
5.3 Επίδραση του μεγέθους και της πυκνότητας Νανοσωματιδίων Pt στο φαινόμενο RS

Καθώς το φαινόμενο RS συνδέεται στενά με τα φαινόμενα διηλεκτρικής κατάρρευσης, ένας πιθανός τρόπος για να περιορίσουμε τη στοχαστικότητα της όλης διαδικασίας, είναι η εισαγωγή NCs εντός του οξειδίου μετάλλου [24], με στόχο την τοπική ενίσχυση του ηλεκτρικού πεδίου και επομένως τη διαμόρφωση περιοχών με μεγαλύτερη πιθανότητα δημιουργίας οπών οξυγόνου. Έτσι, έγινε αρχικά εναπόθεση νανοσωματιδίων Pt σε θερμοκρασία δωματίου εντός 45 nm TiO_{2-x} (Ti

target-20% oxygen content). Στο Σχήμα 5.3 απεικονίζονται εικόνες επίπεδης τομής TEM των νανοσωματιδίων, όπου διακρίνεται μια μέση διάμετρος περίπου 3.5 nm ενώ δεν παρουσιάζουν κάποια συγκεκριμένη μορφολογία στο σχήμα τους.



Σχήμα 5.3: Απεικόνιση νανοσωματιδίων Pt σε μεγέθυνση (a) 150k και (b) 800k. Στο ένθετο παρουσιάζεται το αντίστοιχο ιστόγραμμα.

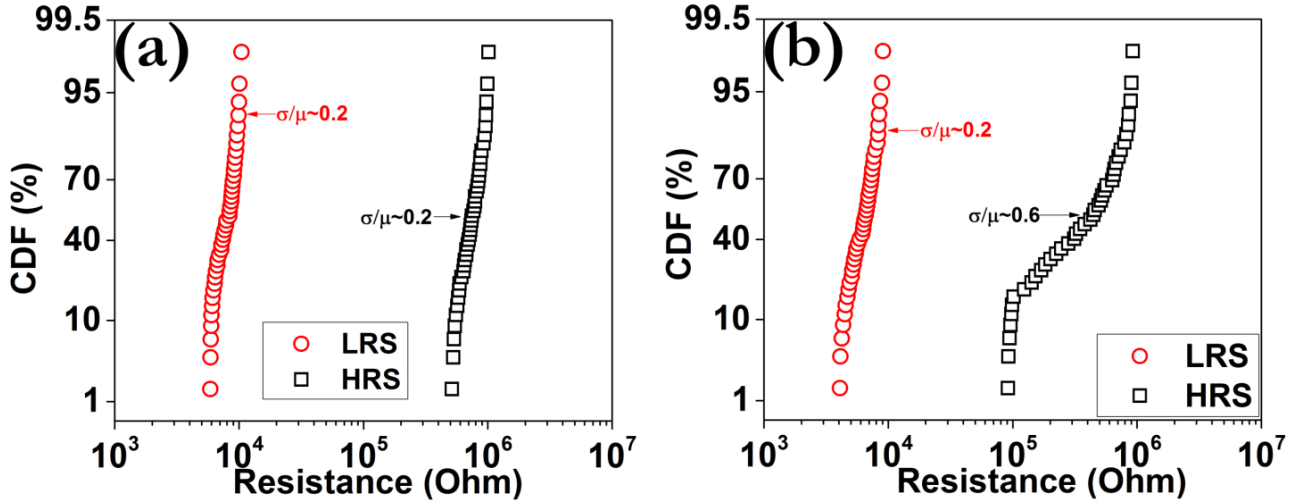


Σχήμα 5.4: Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος-τάσης με υστέρηση απεικονίζοντας απότομη μετάβαση SET με (a) ένα βήμα και (b) δύο βήματα.

Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός αποκάλυψε την ύπαρξη φαινομένου RS, αλλά με απότομες και όχι βαθμιαίες μεταβάσεις κατά τη διεργασία SET (Σχήμα 5.4 (a)), ενώ σε ορισμένες επαφές καταγράφηκαν απότομες μεταβάσεις με δύο βήματα (Σχήμα 5.4 (b)), γεγονός που μάλλον συνδέεται με τη διασπορά στη διάμετρο των NCs. Έτσι εγείρεται ένα σοβαρό ερώτημα όσον αφορά την αξιοπιστία αυτής της τεχνικής, ιδιαίτερα όσο μικραίνουν οι διαστάσεις των κυττάρων μνήμης, καθώς είναι αναγκαία η εισαγωγή NCs με όσο το δυνατόν ομοιόμορφη κατανομή. Ο καλός έλεγχος των συνθηκών εναπόθεσης μέσω της τεχνικής DC magnetron sputtering [25] καθώς και η ανάπτυξη νέων τεχνικών [26] αναμένεται να επιλύσει σε σημαντικό βαθμό αυτό το πρόβλημα.

5.3 Επίδραση του μεγέθους και της πυκνότητας νανοσωματιδίων Pt στο φαινόμενο RS

Ωστόσο, τα αποτελέσματα της spatial και temporal κατανομής (Σχήμα 5.5), τα οποία ελήφθησαν από 50 διαφορετικές διατάξεις μνήμης στο ίδιο δείγμα και από 50 διαδοχικούς κύκλους υστέρησης, αντιστοίχως, φανερώνοντας την ύπαρξη αρχικά καλών κατανομών με μεγάλη κλίση.



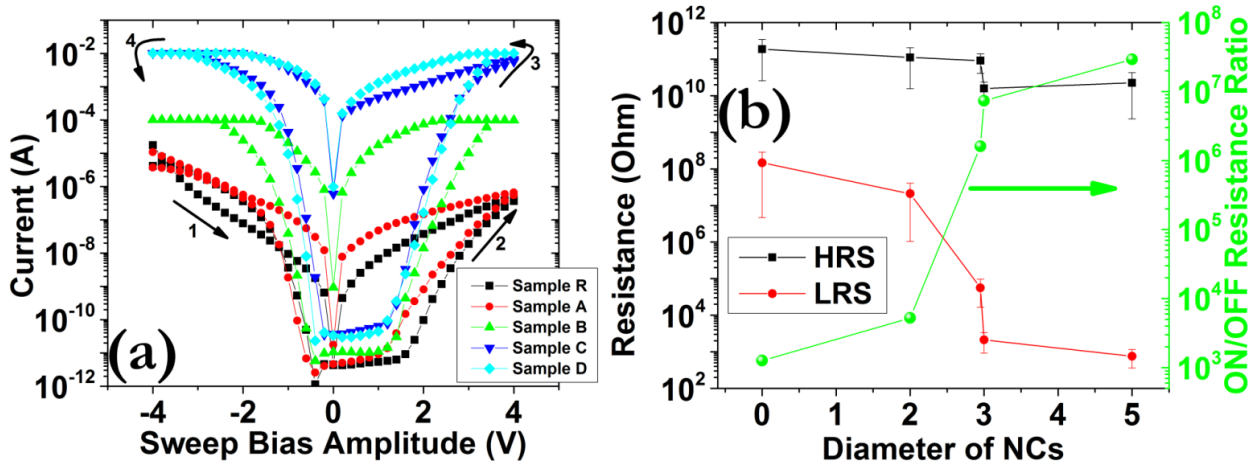
Σχήμα 5.5: (a) Γραφήματα αθροιστικής κατανομής πιθανοτήτων (CDF) και των δύο σταθμών HRS, LRS ως αναφορά τις (a) spatial και (b) temporal κατανομές (read voltage 1 V).

Τα πράγματα ωστόσο φαίνονται να εξελίσσονται λίγο διαφορετικά σε δείγματα που κατασκευάστηκαν με κεραμικό στόχο (TiO₂ - 20% oxygen content), καθώς εδώ μας παρέχεται η δυνατότητα να ρυθμίσουμε τη στάθμη LRS, και ως συνέπεια το παράθυρο μνήμης, ενσωματώνοντας Pt NCs με διαφορετικά μεγέθη και πυκνότητες [27]. Στο Σχήμα 5.6 (a) απεικονίζονται οι forming-free χαρακτηριστικές I-V και στο Σχήμα 5.6 (b) οι κατανομές των σταθμών HRS, LRS. Τα αίτια της επίδρασης των Pt NCs στο φαινόμενο εναλλαγής της αντίστασης θα αναζητηθούν λεπτομερώς παρακάτω, όμως μπορούμε εδώ να σημειώσουμε ένα σημαντικό πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής. Η πιθανότητα δημιουργίας οπών οξυγόνου μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη σχέση [28]:

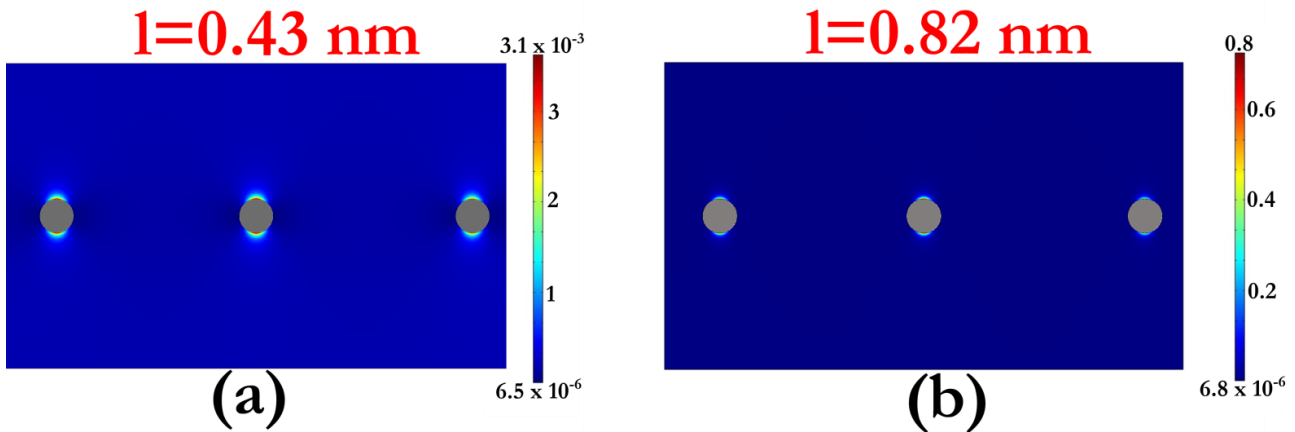
$$p = \exp \left[\frac{qVl}{2d} - \frac{\varepsilon_v}{k_B T} \right] = \exp \left[\frac{qEl}{2} - \frac{\varepsilon_v}{k_B T} \right] \quad (5.2)$$

όπου V είναι η εφαρμοζόμενη τάση, q είναι το φορτίο των οπών οξυγόνου, l είναι η σταθερά πλέγματος, d είναι το μήκος της σπασμένης περιοχής του CF και ε_v είναι η ενέργεια σχηματισμού των V_O . Τα αποτελέσματα, που παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.7, υποδεικνύουν ότι η μεγαλύτερη πιθανότητα δημιουργίας των οπών οξυγόνου εμφανίζεται στις περιοχές γύρω από τους NCs, όπου μεγιστοποιείται το ηλεκτρικό πεδίο. Επίσης η μείωση του ποσοστού οξυγόνου εντός του οξειδίου μετάλλου οδηγεί σε αύξηση της σταθεράς πλέγματος [29], η οποία επηρεάζει σημαντικά την πιθανότητα γένεσης οπών οξυγόνου. Έτσι, μας δίνεται η ικανότητα να μειώσουμε την εξωτερική πόλωση (Σχήμα 5.8) και να επιτυγχάνουμε φαινόμενο εναλλαγής της αντίστασης [30-33]. Το πιο σημαντικό πλεονέκτημα αυτής της προσέγγισης παραμένει ωστόσο η βελτίωση της στατιστικής κατανομής των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.9, όπου είναι εμφανής η βελτίωση των κατανομών και για τις δύο στάθμες HRS, LRS όπως διακρίνεται από τη μείωση του

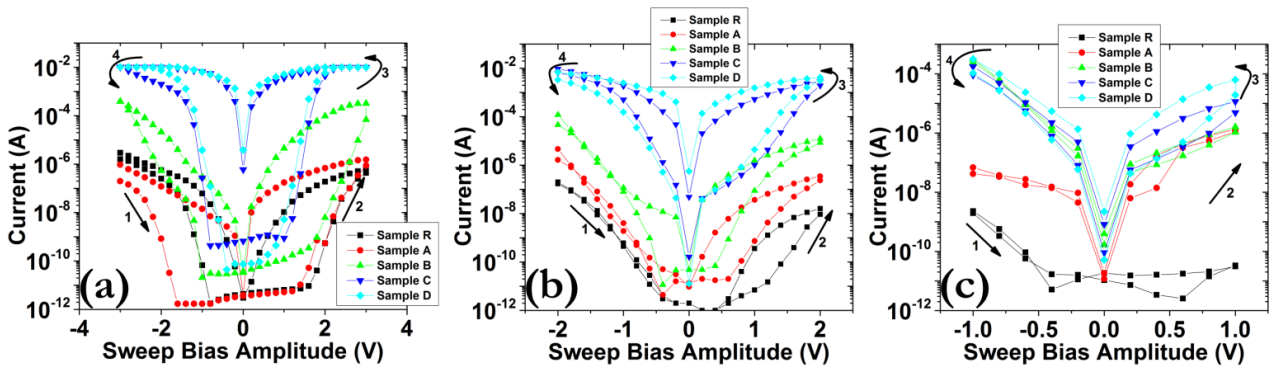
συντελεστή διακύμανσης (σ/μ). Τα δεδομένα έχουν ληφθεί από 50 διαδοχικούς κύκλους σε κάθε δείγμα, ενώ για τα δείγματα C, D χρησιμοποιήθηκε μικρότερο ρεύμα διέλευσης (I_{cc}) προκειμένου να βελτιωθεί η κατανομή της HRS. Η κακή συμπεριφορά αποδίδεται στην δημιουργία οπών οξυγόνου στη περιοχή του χάσματος του CF, λόγω του υψηλού ηλεκτρικού πεδίου, η οποία οδηγεί σε σταδιακή μετατόπιση της στάθμης HRS προς την LRS [34].



Σχήμα 5.6: (a) Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V για όλα τα δείγματα με Pt NCs μεταξύ -4 V και 4 V, (b) Εξάρτηση των HRS, LRS και του λόγου ON/OFF από τη διάμετρο των NCs (read voltage 1 V).

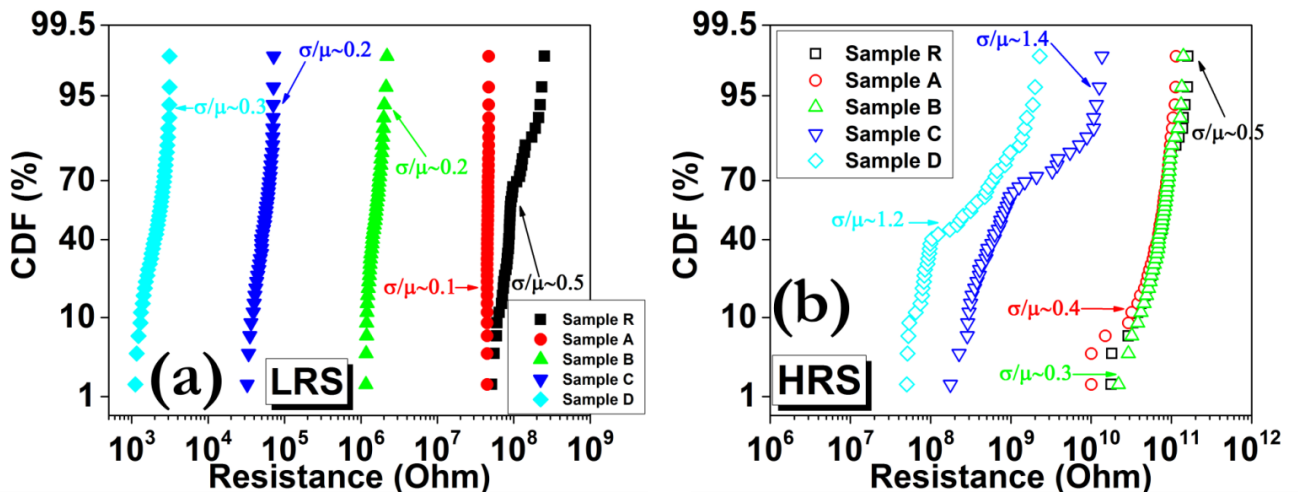


Σχήμα 5.7: Κατανομή της πιθανότητας δημιουργίας οπών οξυγόνου με την παρουσία NC για διάφορες τιμές σταθεράς πλέγματος.



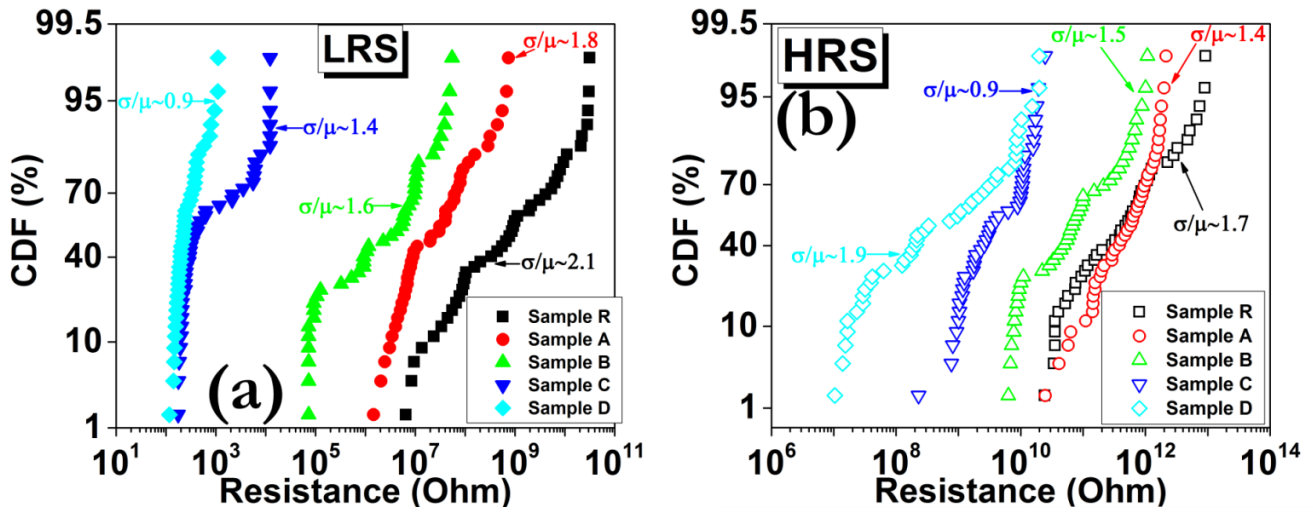
Σχήμα 5.8: Χαρακτηριστικές I-V ύστερα από την εφαρμογή εξωτερικής (a) 3 V (b) 2 V και (c) 1 V σε καινούργιες (fresh) επαφές.

5.3 Επίδραση του μεγέθους και της πυκνότητας νανοσωματιδίων Pt στο φαινόμενο RS

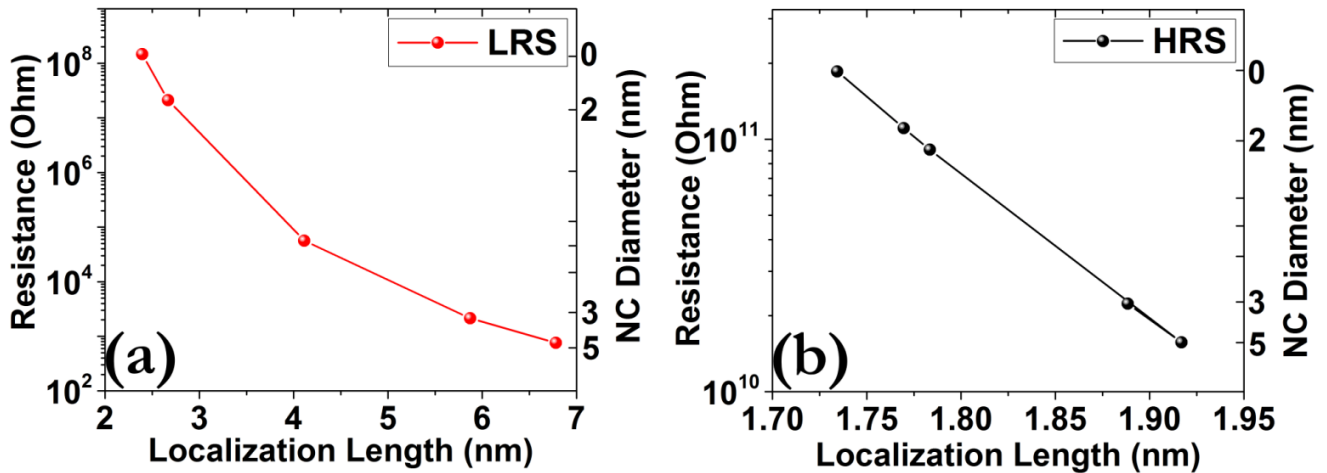


Σχήμα 5.9: Γραφήματα CDF της temporal κατανομής για τη (a) LRS και (b) HRS (read voltage 1 V), ύστερα από την εφαρμογή εξωτερικής τάσης 4 V.

Η επίδραση των νανοσωματιδίων είναι ποιο έντονη όταν εξετάζουμε διαφορετικά κύτταρα μνήμης στο ίδιο δείγμα. Στο Σχήμα 5.10 απεικονίζονται τα αποτελέσματα της μέτρησης 150 διατάξεων μνήμης για κάθε δείγμα. Η βελτίωση της στάθμης LRS οφείλεται στη μείωση του βαθμού τυχαιότητας δημιουργίας των CFs, ενώ αντιστοίχως η βελτίωση της HRS έγκειται στον περιορισμό του χάσματος του CF στην περιοχή του NC. Ωστόσο για το δείγμα D, δε φαίνεται να βελτιώνεται η στάθμη HRS, γεγονός που οφείλεται στην ισορροπία ανάμεσα στη δημιουργία νέων οπών οξυγόνου μέσα στο διάκενο του CF και την επανασύνδεση ιόντων οξυγόνου με αυτά. Είναι επίσης αξιοσημείωτο να παρατηρήσουμε ότι η εισαγωγή των NCs μας επιτρέπει να ρυθμίσουμε την τιμή της αντίστασης των διατάξεών μας κατά πολλές τάξεις μεγέθους (επτά για την LRS και τρεις για την HRS). Βασίζομενοι στην θεωρία του Anderson για διηλεκτρικά υλικά [35], μπορούμε να συσχετίσουμε αυτή την ιδιότητα με το μήκος εντοπισμού των ηλεκτρονίων (electron localization length - ζ), που ορίζεται ως η απόσταση για διέλευση σήραγγας σε θερμοκρασία 0 K. Η παρουσία των NCs μπορεί να διευκολύνει τη μετάβαση από τη μονωτική στην αγώγιμη κατάσταση, καθώς η τοπική ενίσχυση του ηλεκτρικού πεδίου μπορεί να αυξήσει δραματικά τη συγκέντρωση οπών οξυγόνου και επομένως να διευκολύνει τη ροή ηλεκτρικού ρεύματος. Καθώς νανοσωματίδια με μεγαλύτερο μέγεθος επάγουν χαμηλότερες στάθμες LRS και HRS, εάν υποθέσουμε μια εκθετική εξάρτηση της αντίστασης από το μήκος ζ [36] ($R \propto \exp\left(\frac{\alpha\delta}{\zeta}\right)$, όπου $\alpha = 1$ και δ είναι το πάχος του υλικού), λαμβάνουμε τιμές για το ζ που κυμαίνονται από 2-7 nm για τη LRS (Σχήμα 5.11 (a)) και 1.7-1.95 nm για τη HRS (Σχήμα 5.11 (b)). Αυτή η ιδιότητα ρύθμισης της αντίστασης δεν είναι συνήθως εφαρμόσιμη σε συμβατικά υλικά και υποδηλώνει τη μεγάλη ευαισθησία που μπορούν να προσφέρουν τα νανοσωματίδια στα φαινόμενα μεταφοράς φορτίου. Η βαθμιαία μετάβαση της αντίστασης κατά τη διεργασία SET σε συνδυασμό με το τεράστιο παράθυρο μνήμης, προσφέρει επίσης τεράστιες δυνατότητες για πολλαπλές στάθμες αποθήκευσης δεδομένων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.12, όπου έχουν επιτευχθεί έντεκα στάθμες LRS ύστερα από σάρωση του I_{cc} από 2 μ A μέχρι 5 mA.



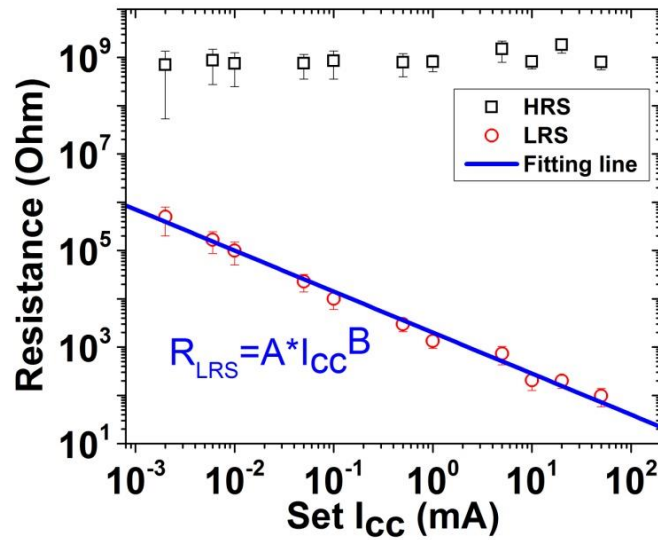
Σχήμα 5.10: Γράφηματα CDF της spatial κατανομής για τη (a) LRS και (b) HRS (read voltage 1 V), ύστερα από την εφαρμογή εξωτερικής τάσης 4 V.



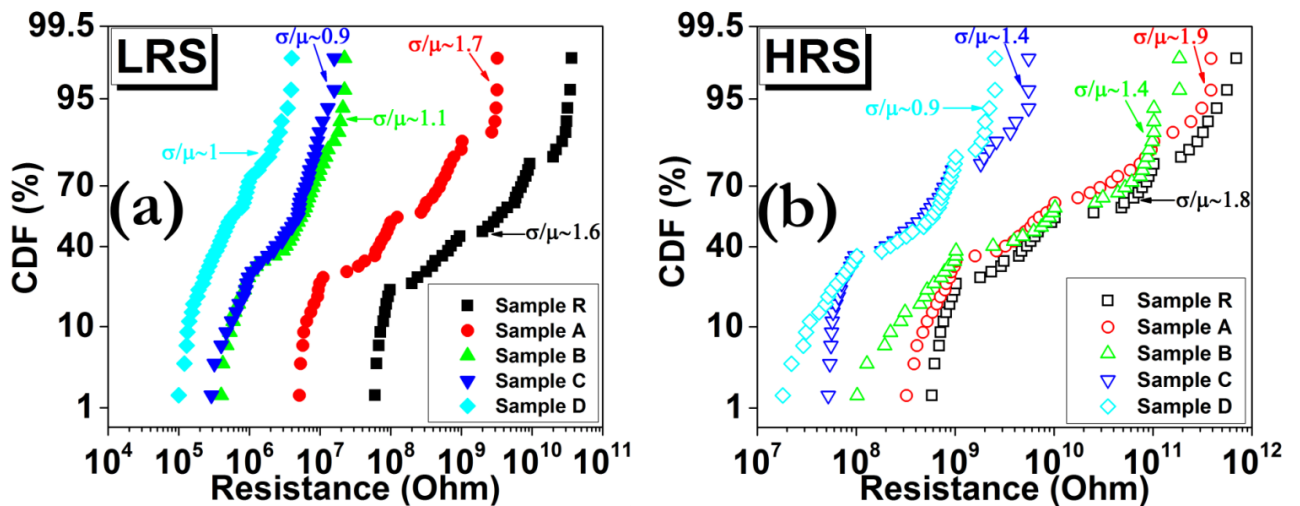
Σχήμα 5.11: Εξάρτηση της (a) LRS και (b) HRS από το μήκος εντοπισμού των ηλεκτρονίων. Οι τιμές της αντίστασης έχουν προκύψει από το γράφημα 5.6 (b).

Πραγματοποιήθηκαν επίσης μετρήσεις με τετραγωνικούς παλμούς, πλάτους 100 ns και ύψους ± 3 V, για τις διεργασίες SET και RESET αντιστοίχως. Τα αποτελέσματα για 50 διαφορετικά κύτταρα μνήμης για κάθε δείγμα παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.13, όπου είναι εμφανής η βελτίωση της κλίσης των κατανομών υπό την παρουσία NCs, ενώ δε φαίνεται να εμφανίζονται τα προβλήματα στην HRS σχετικά με το δείγμα D. Ωστόσο, στα δείγματα R και A, υπάρχουν προβλήματα αλληλοεπικάλυψης των κατανομών HRS και LRS, τα οποία μπορούν να οδηγήσουν σε σφάλματα ανάγνωσης, ενώ για τα υπόλοιπα δείγματα διατηρείται ένας ενεργός λόγος της τάξης του 10-10². Μετρήσεις με συρμό παλμών (10⁷) ανέδειξαν την ικανοποιητική συμπεριφορά των δειγμάτων με NCs (Σχήμα 5.14 (a)), όπως επίσης και μετρήσεις διατήρησης της κατάστασης προγραμματισμού σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Σχήμα 5.14 (b)) όπως και σε υψηλότερες θερμοκρασίες (Σχήμα 5.14 (c)), με τις μικρές διαταραχές να οφείλονται είτε στη παγίδευση/αποπαγίδευση ηλεκτρονίων σε κενά οξυγόνου που βρίσκονται κοντά στο CF [37] είτε στην μετακίνηση οπών οξυγόνου από το ίδιο το CF [38].

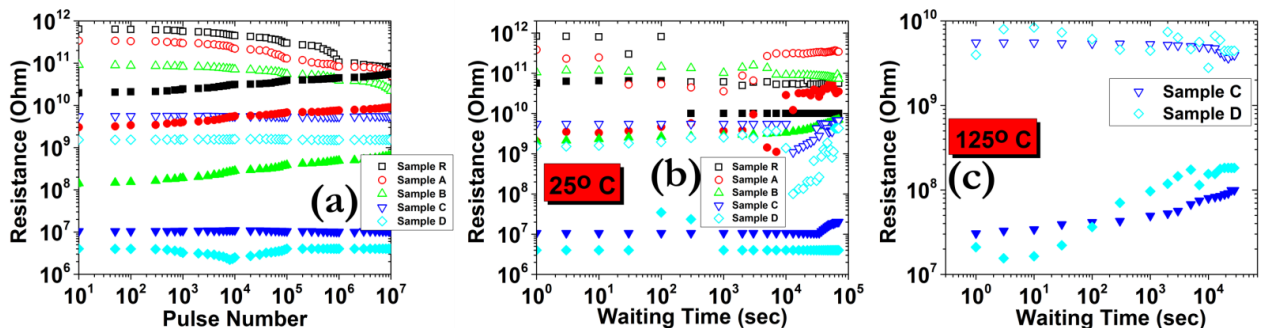
5.3 Επίδραση του μεγέθους και της πυκνότητας νανοσωματιδίων Pt στο φαινόμενο RS



Σχήμα 5.12: Επίδραση του I_{cc} στις στάθμες HRS και LRS του Sample D (read voltage 1 V), ύστερα από την εφαρμογή εξωτερικής τάσης 4 V (η παράμετρος B μετά το fitting προκύπτει ίση με 0.85).



Σχήμα 5.13: Γραφήματα CDF της spatial κατανομής για τη (a) LRS και (b) HRS (read voltage 1 V), ύστερα από την εφαρμογή παλμών ± 3 V/100 ns για τις διεργασίες SET/RESET, αντιστοίχως.

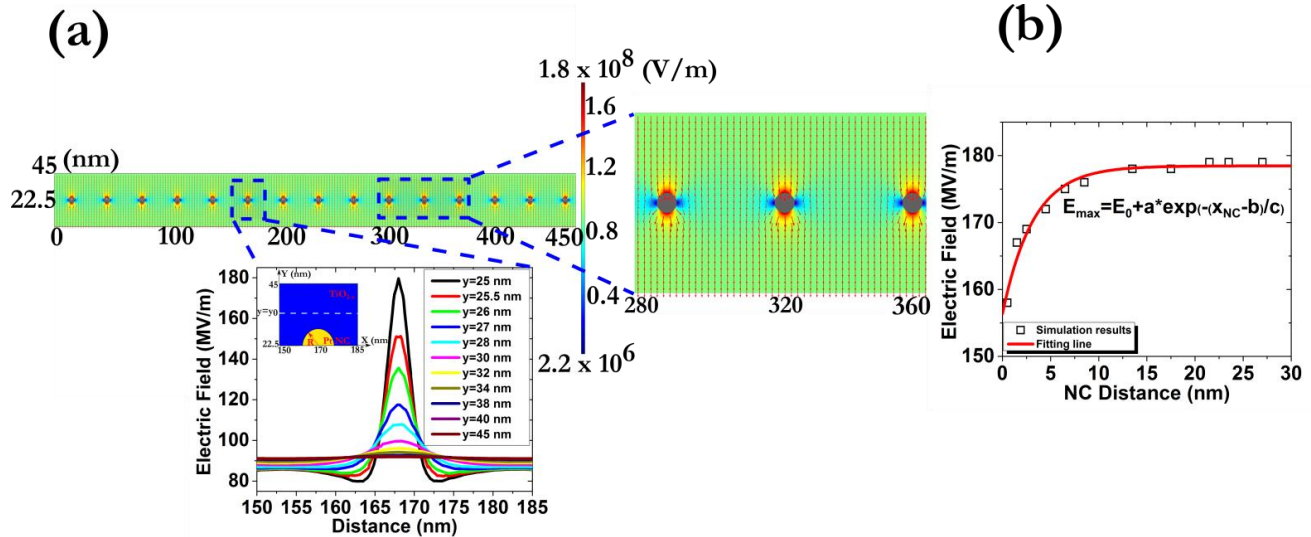


Σχήμα 5.14: (a) Γράφημα αντοχής σε συρμό παλμών, με χαρακτηριστικά ± 3 V/100 ns (read voltage 1 V), Γράφημα retention σε (b) θερμοκρασία δωματίου και σε (c) υψηλή θερμοκρασία (μόνο για τα Samples C, D). Τα filled σύμβολα αντιστοιχούν στη LRS και τα open σύμβολα στην HRS.

Η κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου σε δομές με NCs, μπορεί να υπολογιστεί επιλύοντας αριθμητικά (COMSOL) την εξίσωση Poisson:

$$\nabla \cdot (\epsilon_0 \epsilon_r E) = \rho \quad (5.3)$$

όπου ϵ_0 είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού, ϵ_r είναι η στατική διηλεκτρική σταθερά του υλικού, ρ είναι η πυκνότητα φορτίου του υλικού και $E = -\nabla V$ το ηλεκτρικό πεδίο. Τα νανοσωματίδια θεωρήθηκαν φορτισμένα με φορτίο ενός ηλεκτρονίου. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο Σχήμα 5.15 (a), όπου είναι εμφανής η τοπική ενίσχυση του ηλεκτρικού πεδίου σε περιοχές γύρω από το νανοσωματίδιο (μέγιστη τιμή $\sim 1.8 \times 10^8$ V/m), ενώ στις υπόλοιπες περιοχές είναι σταθερό (0.9×10^8 V/m). Αυτό το υψηλό ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την ιοντική ροή, καθώς η ταχύτητα ολίσθησης επηρεάζεται αρκείτα έντονα από την κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου [39]. Επομένως, η σημαντική αύξηση του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου σε συνδυασμό με την χωρικά μεγάλη επιφάνεια (spatially extended area) των NCs, μπορεί να ερμηνεύσει τη βελτίωση του φαινομένου υστέρησης για τα δείγματα C και D, ενώ για το δείγμα B που παρουσιάζει μεγάλη συγκέντρωση NCs αναμένεται πτώση της μέγιστης τιμής του ηλεκτρικού πεδίου (Σχήμα 5.15 (b)) και επομένως μικρότερο παράθυρο μνήμης.



Σχήμα 5.15: (a) Προσομοίωση της κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου σε δομές με NCs. Η κατεύθυνση και το μέγεθος των γραμμών αντιπροσωπεύουν την κατεύθυνση και την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου αντιστοίχως. Το ένθετο παρουσιάζει την κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου για διαφορετικές αποστάσεις στον κατακόρυφο άξονα y , για δομή με TiO_x και 5 nm Pt NCs, κάτω από την εφαρμογή 4 V, (b) Επίδραση της απόστασης των NCs (3 nm) στην μέγιστη τιμή του ηλεκτρικού πεδίου.

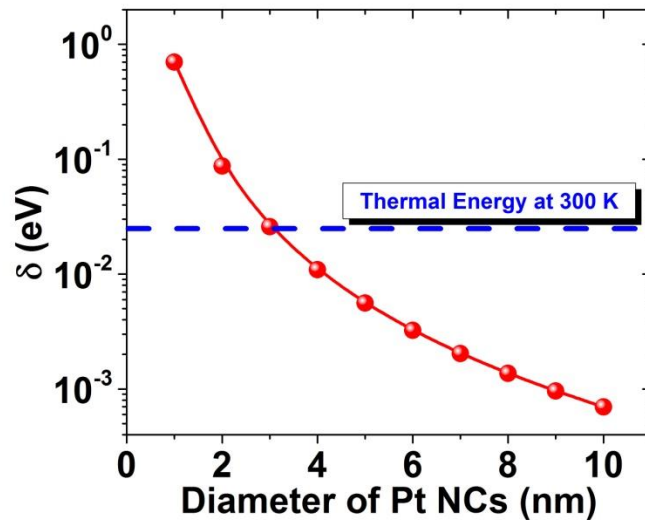
Ωστόσο για το δείγμα A, η μετρούμενη διαφορά στο ρεύμα της LRS δε μπορεί να δικαιολογηθεί με βάση το μέγιστο ηλεκτρικό πεδίο, καθώς αυτό κυμαίνεται από 178-180 MV/m ενώ αυξάνεται η διάμετρος των NCs από 2 σε 5 nm. Οπότε, αυτή η διαφορά δε μπορεί να ερμηνεύσει ικανοποιητικά τη συμπεριφορά του δείγματος A, και έτσι χρειάζεται να υπολογίσουμε τη διεύρυνση του χάσματος Kubo (single electron spacing - δ) με βάση τη σχέση [40]:

$$\delta = \frac{1}{D(E_F)} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m^* (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} V} \quad (5.4)$$

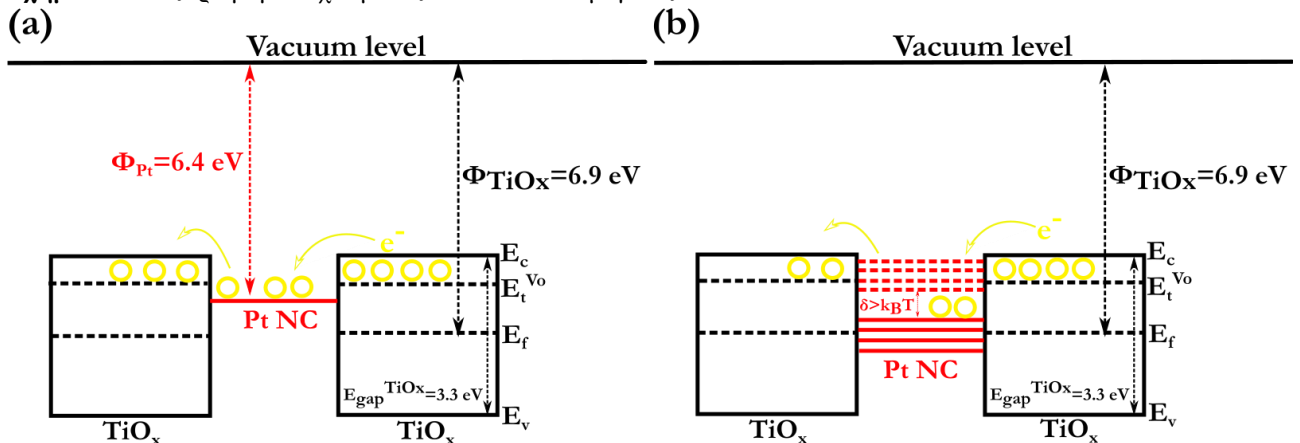
όπου $D(E_F)$ είναι η πυκνότητα καταστάσεων γύρω από τη στάθμη Fermi, \hbar είναι η σταθερά του Planck, n είναι η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων, m^* είναι η ενεργός μάζα των ηλεκτρονίων ($13m_0$ για Pt) και V είναι ο όγκος των NCs, ο οποίος μπορεί να υπολογιστεί θεωρώντας τα σφαιρικά με διάμετρο d . Τα αποτελέσματα (Σχήμα 5.16) υποδεικνύουν ότι για διαμέτρους μικρότερες των 3

5.3 Επίδραση του μεγέθους και της πυκνότητας νανοσωματιδίων Pt στο φαινόμενο RS

nm το χάσμα Kubo είναι μεγαλύτερο από τη θερμική ενέργεια του περιβάλλοντος, με αποτέλεσμα να ευνοείται η ανάπτυξη ενός χάσματος, το οποίο δύναται να παγιδεύσει ηλεκτρόνια. Έτσι το ύψος του φραγμού δυναμικού του σχηματιζόμενου πηγαδιού δυναμικού θα καθορίσει την τιμή του ρεύματος ολόκληρης της διάταξης (Σχήμα 5.17). Φαινόμενα φόρτισης NCs έχουν επίσης διαπιστωθεί και πειραματικά [41,42].



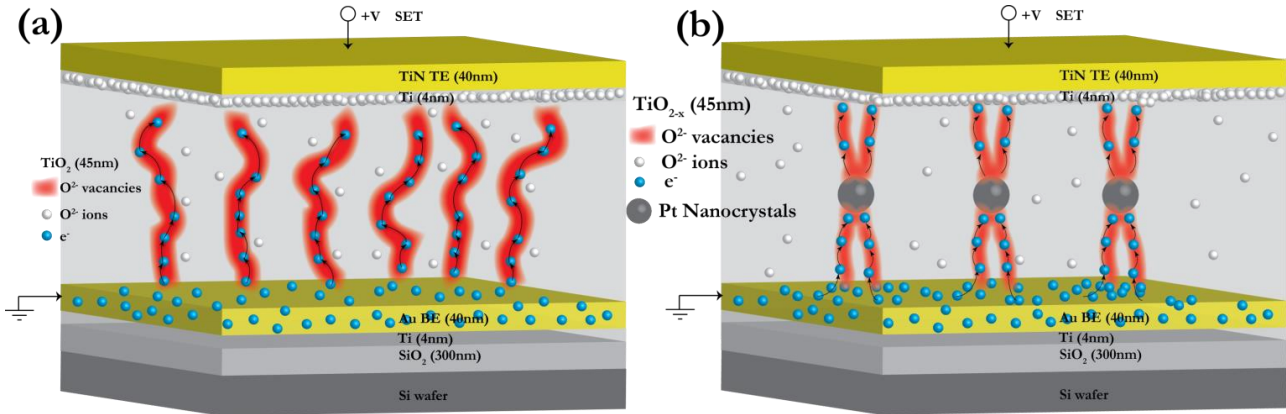
Σχήμα 5.16: Εξάρτηση του χάσματος Kubo από το μέγεθος των Pt NCs.



Σχήμα 5.17: Αναπαράσταση των ενεργειακών ζωνών για δομές με ενσωματωμένα NCs όταν το χάσμα Kubo είναι (a) μικρότερο και (b) μεγαλύτερο του θερμικού περιεχομένου του περιβάλλοντος.

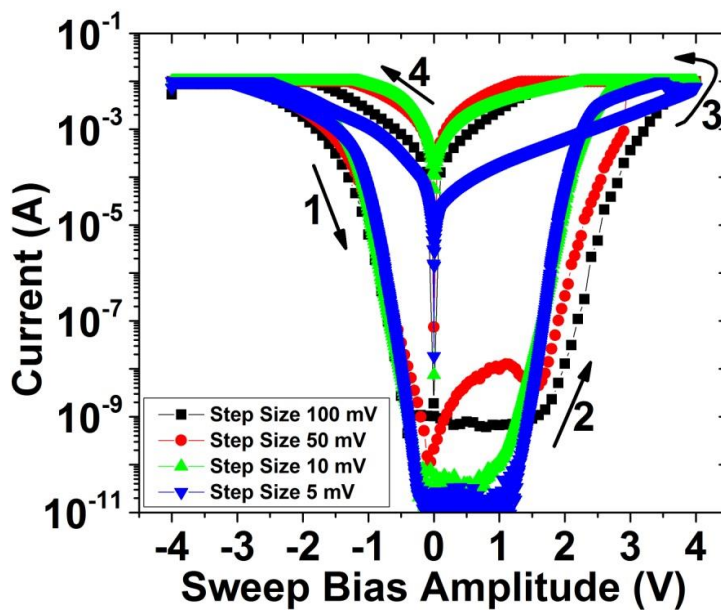
Έτσι ενώ σε διατάξεις όπου δεν υπάρχουν NCs, αναμένεται τυχαία ανάπτυξη CFs τα οποία θα οδηγούν σε ανομοιομορφία των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών (Σχήμα 5.18 (a)), αντιθέτως, η παρουσία των NCs θα περιορίζει τα διαθέσιμα (potential) αγώγιμα μονοπάτια, με αποτέλεσμα να βελτιώνεται η συνολική απόδοση μνήμης (Σχήμα 5.18 (b)). Επιπροσθέτως, στις περιοχές μεγιστοποίησης του ηλεκτρικού πεδίου αναμένεται σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας λόγω φαινομένου Joule, ιδιαίτερα κατά τη μετάβαση RESET, η οποία μπορεί να βελτιώσει τη συνολική λειτουργία του κυττάρου μνήμης καθώς απαιτείται ένα συγκεκριμένο και σταθερό ποσό ενέργειας προκειμένου να σπάσει το CF [43]. Με τη συγκεκριμένη τεχνική δεν κατέστη δυνατή η παραγωγή ακόμα μικρότερων NCs, η οποία είναι επιθυμητή για μελλοντική ενσωμάτωση σε διατάξεις

μικρότερου εμβαδού, όπως επίσης και NCs με αιχμές για ακόμα πιο μεγάλη ενίσχυση του ηλεκτρικού πεδίου [44].



Σχήμα 5.18: Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου δημιουργίας των CFs σε δείγματα (a) χωρίς και (b) με εμφυτευμένα νανοσωματίδια.

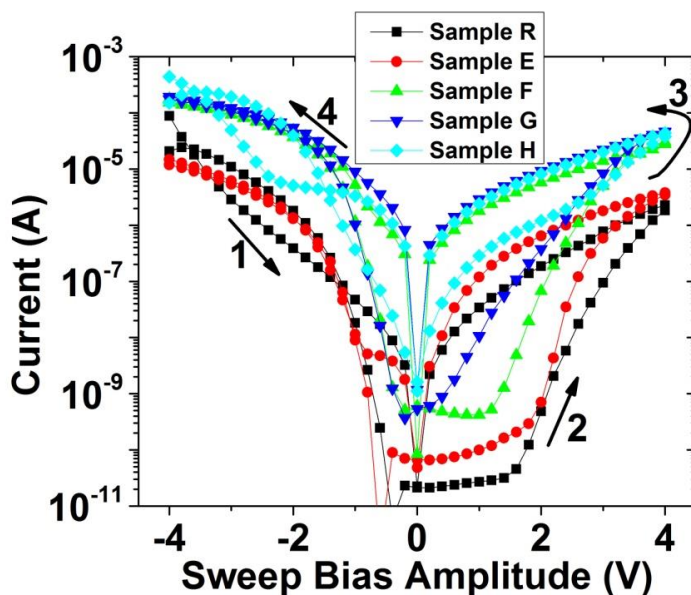
Ένα άλλο σημαντικό φαινόμενο που έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία [45-48], είναι η μεταβολή της αγωγιμότητας μιας διάταξης RRAM με διακριτά βήματα (quantized conductance). Για την παρατήρηση αυτού του φαινομένου απαιτείται μείωση του βήματος αύξησης της τάσης όπως και ενίσχυση του χρόνου ολοκλήρωσης της μέτρησης. Για αυτό το σκοπό, ελήφθησαν καμπύλες υστέρησης για διαφορετικά βήματα τάσης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.19, και για χρόνο αύξησης του βήματος 2 sec. Παρατηρούμε ότι για 50 mV ύψος βήματος, εμφανίζεται ένα σκαλοπάτι για τάση περίπου 1 V (το οποίο παρατηρήθηκε συστηματικά σε πολλές μετρήσεις) ενώ για μεγαλύτερες τάσεις διακρίνονται, όχι τόσο έντονα ωστόσο, και άλλα μικρά σκαλοπάτια. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει, ότι η παρουσία NCs μας επιτρέπει να ελέγχουμε την αγωγιμότητα του υλικού σε ατομική κλίμακα πλέον, ενώ περαιτέρω μελέτη ίσως αναδείξει πιο έντονα τα κβαντικά φαινόμενα μεταφοράς φορτίου.



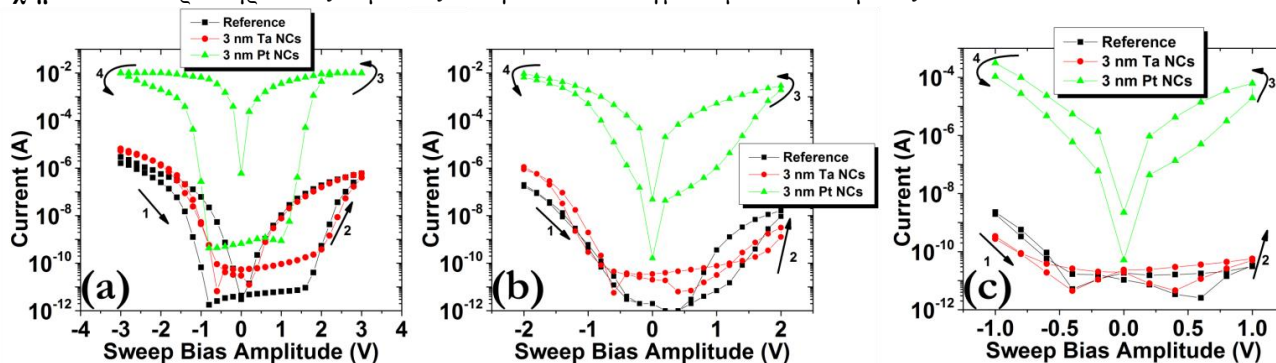
Σχήμα 5.19: Καμπύλη υστέρησης από το Sample D, κάτω από την εφαρμογή διαφόρων βημάτων τάσης.

5.4 Επίδραση του μεγέθους και της πυκνότητας Νανοςωματιδίων Ta στο φαινόμενο RS

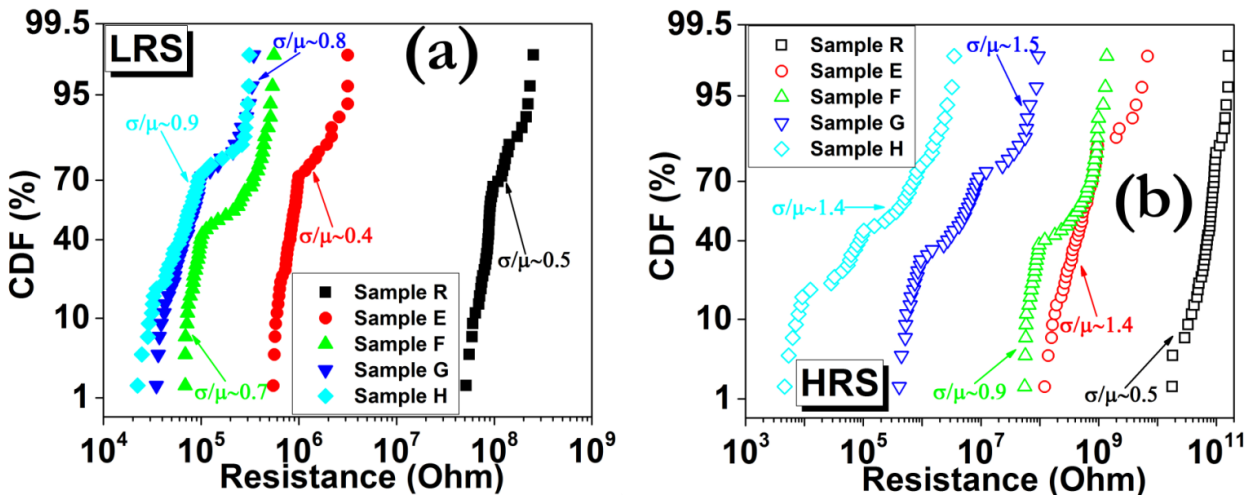
Η εισαγωγή Ta NCs εντός του TiO_{2-x} πραγματοποιήθηκε με την ίδια λογική, όπως και με τους Pt NCs. Η σημαντικότερη επίδραση έγκειται στη μεγάλη διαφορά στα ρεύματα των καμπύλων υστέρησης (περίπου τέσσερις τάξεις μεγέθους), ενώ και πάλι η αύξηση της επιφανειακής πυκνότητας φαίνεται να χειροτερεύει το φαινόμενο εναλλαγής της αντίστασης (Σχήμα 5.20). Επίσης τα δείγματα με Ta NCs δεν εμφανίζουν φαινόμενο υστέρησης για τάσεις μικρότερες των 2 V (Σχήμα 5.21), ωστόσο για όλα τα δείγματα υπάρχει σαφής βελτίωση των κατανομών αδιάλειπτης κυκλικής καταπόνησης (50 κύκλοι - Σχήμα 5.22) και συμπεριφοράς διαφορετικών κυττάρων μνήμης στο ίδιο δείγμα (50 διατάξεις - Σχήμα 5.23), σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς χωρίς την παρουσία νανοςωματιδίων. Επίσης, φαίνεται να ανταποκρίνονται ικανοποιητικά σε παλμική καταπόνηση (Σχήμα 5.24 (a)), εάν και είναι εμφανής μια μείωση του αρχικού παράθυρου μνήμης κατά 50% ύστερα από συρμό 10^7 παλμών. Η ικανότητα διατήρησης της στάθμης προγραμματισμού δεν έδειξε επίσης ιδιαίτερα προβλήματα, τόσο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (Σχήμα 5.24 (b)) όσο και σε αυξημένες θερμοκρασίες (Σχήμα 5.24 (c)).



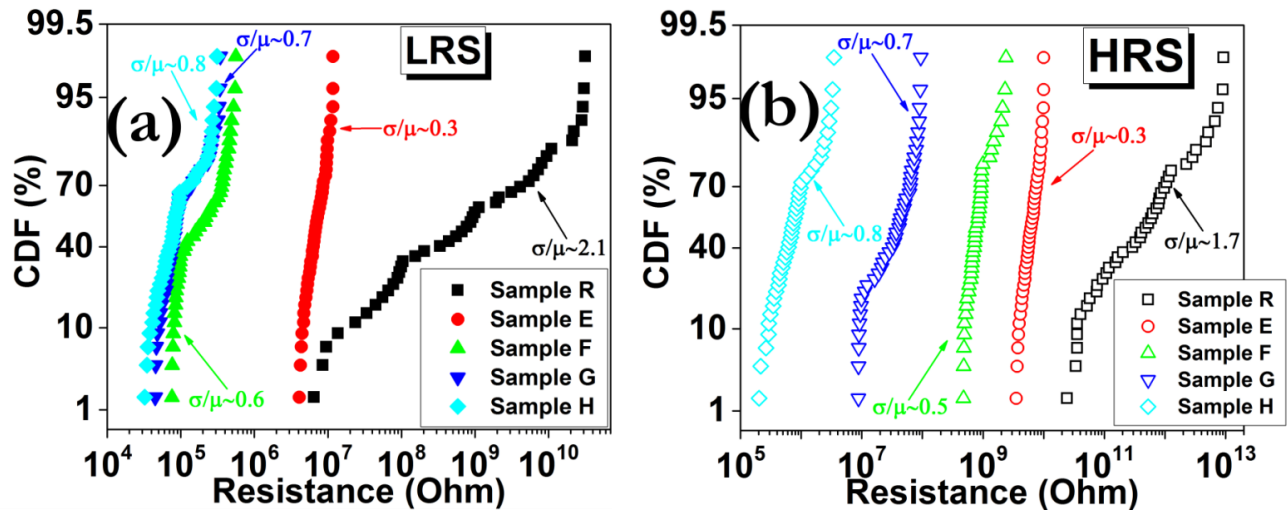
Σχήμα 5.20: Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V για όλα τα δείγματα με Ta NCs μεταξύ -4 V και 4 V.



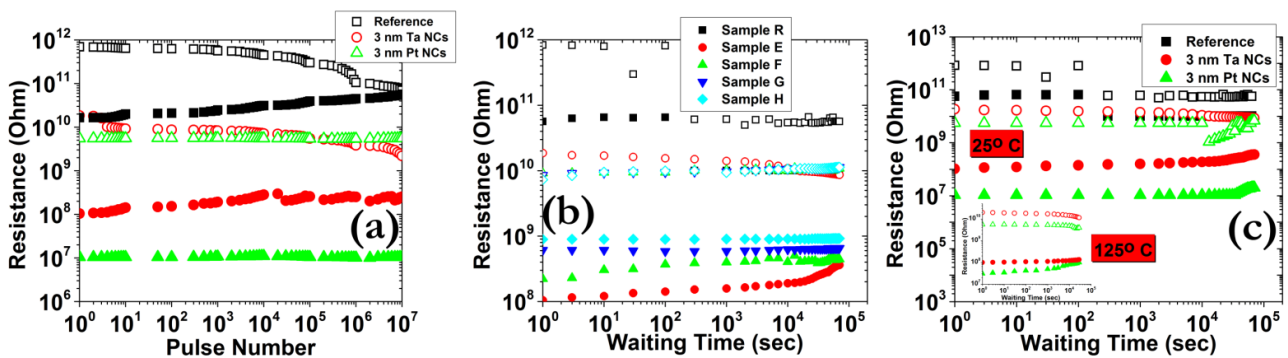
Σχήμα 5.21: Χαρακτηριστικές I-V ύστερα από την εφαρμογή εξωτερικής (a) 3 V (b) 2 V και (c) 1 V σε καινούργιες (fresh) επαφές.



Σχήμα 5.22: Γραφήματα CDF της temporal κατανομής για τη (a) LRS και (b) HRS (read voltage 1 V), ύστερα από την εφαρμογή εξωτερικής τάσης 4 V.



Σχήμα 5.23: Γραφήματα CDF της spatial κατανομής για τη (a) LRS και (b) HRS (read voltage 1 V), ύστερα από την εφαρμογή εξωτερικής τάσης 4 V.

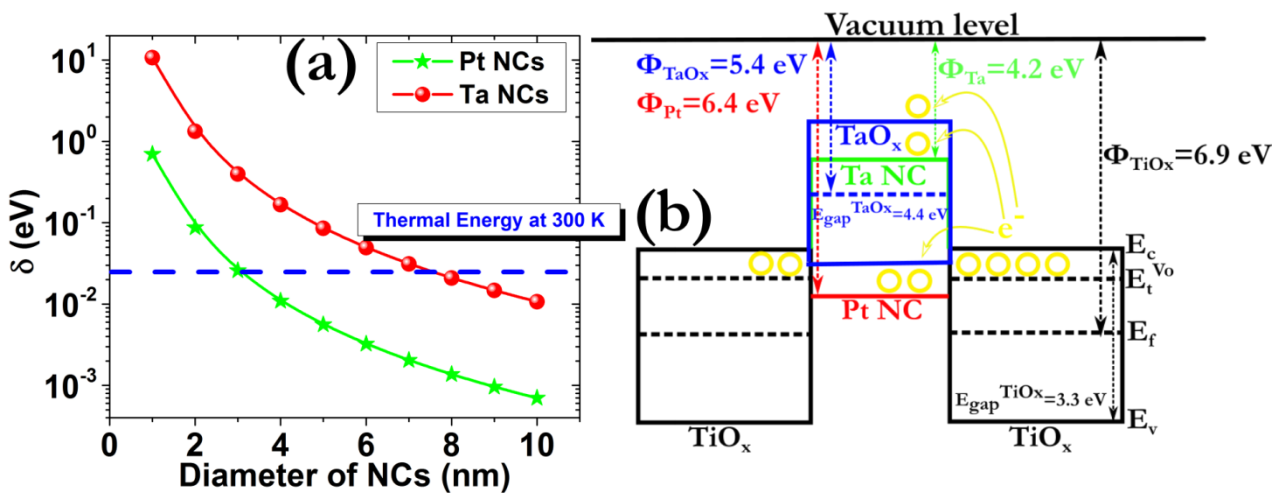


Σχήμα 5.24: (a) Γράφημα αντοχής σε συρμό παλμών, με χαρακτηριστικά ± 3 V/100 ns (read voltage 1 V), Γράφημα retention σε (b) θερμοκρασία δωματίου και σε (c) υψηλή θερμοκρασία (μόνο για τα Samples C, D). Τα filled σύμβολα αντιστοιχούν στη LRS και τα open σύμβολα στην HRS.

Τα αίτια της διαφορετικής συμπεριφοράς μεταξύ των νανοςωματιδίων Ta και Pt, μπορούν αρχικά να αποδοθούν στην ικανότητα που έχει το Ta σαν υλικό να απορροφά ιόντα οξυγόνου, με

5.5 Δίλημμα τάσης-χρόνου (voltage-time dilemma)

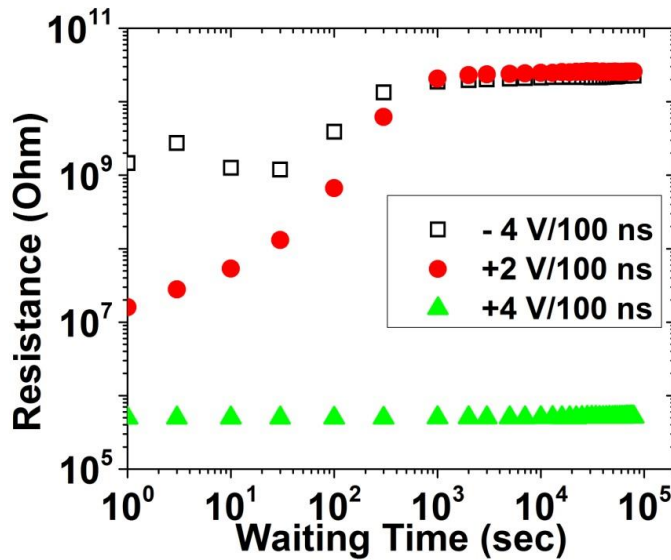
αποτέλεσμα να δημιουργούνται λιγότερες οπές οξυγόνου με κατεύθυνση τα ηλεκτρόδια και ως εκ τούτου μικρότερα CFs που μπορούν να άγουν σχετικά μικρές ποσότητες ρεύματος. Ένας άλλος λόγος, είναι ότι για τα νανοσωματίδια Ta, σχηματίζεται αρκετά μεγάλο χάσμα Kubo για διαμέτρους μεταξύ 3-4 nm, σε αντίθεση με τα νανοσωματίδια Pt, όπου για τις ίδιες διαμέτρους το χάσμα Kubo είναι αμελητέο (Σχήμα 5.25 (a)). Επομένως, σχηματίζονται ποιο πολλές ενεργειακές στάθμες στην περίπτωση των Ta NCs, οι οποίες μπορούν να φιλοξενήσουν ηλεκτρόνια και επομένως να μειώσουν το συνολικό ρεύμα της διάταξης. Αλλά και στην περίπτωση αμελητέου χάσματος Kubo και για τα δύο υλικά, πάλι αναμένεται μικρότερο ρεύμα στην περίπτωση των Ta NCs, λόγω του σχηματισμού ενός σχετικά υψηλού φραγμού δυναμικού (Σχήμα 5.25 (b)).



Σχήμα 5.25: (a) Εξάρτηση του χάσματος Kubo από το μέγεθος των Pt NCs, (b) Αναπαράσταση των ενεργειακών ζωνών για δομές με ενσωματωμένα NCs όταν το χάσμα Kubo είναι μικρότερο του θερμικού περιεχομένου του περιβάλλοντος.

5.5 Δίλημμα Τάσης-Χρόνου (Voltage-Time Dilemma)

Η ικανότητα διατήρησης της στάθμης προγραμματισμού για μεγάλο χρονικό διάστημα φαίνεται να είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την συνολική ισχύ του σήματος προγραμματισμού. Ιδανικά θα θέλαμε με τη μικρότερη δυνατή κατανάλωση ισχύος να επιτύχουμε τη μεγαλύτερη χρονική διάρκεια αποθήκευσης δεδομένων. Ωστόσο, αυτό δε φαίνεται να επιτυγχάνεται στην πράξη, καθώς υπάρχουν κάποιοι εγγενείς περιορισμοί. Στο Σχήμα 5.26 απεικονίζεται η ικανότητα retention της στάθμης LRS προγραμματισμένη με δύο διαφορετικές συνθήκες. Για τάση προγραμματισμού 2 V/100 ns, το παράθυρο μνήμης εξαφανίζεται ύστερα από μόλις 100 sec, ενώ εάν διπλασιάσουμε το ύψος του τετραγωνικού παλμού δεν υπάρχει καμία υποβάθμιση στην αρχική τιμή της αντίστασης. Προφανώς, η μικρή τάση προγραμματισμού οδηγεί στη διαμόρφωση μικρών CF λόγω της μετακίνησης μικρής ποσότητας οπών οξυγόνου [49]. Επίσης, δε πρέπει να αγνοήσουμε και την επίδραση των ηλεκτρονίων στο παραπάνω φαινόμενο, καθώς οι μεταβάσεις λόγω διέλευσης σήραγγας μεταξύ των διαφόρων ατελειών (κενές πλεγματικές θέσεις, ενδόθετα άτομα) που υπάρχουν στο εσωτερικό ενός αγωγίμου νήματος, μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τη χρονική σταθερότητα μιας στάθμης προγραμματισμού [50].

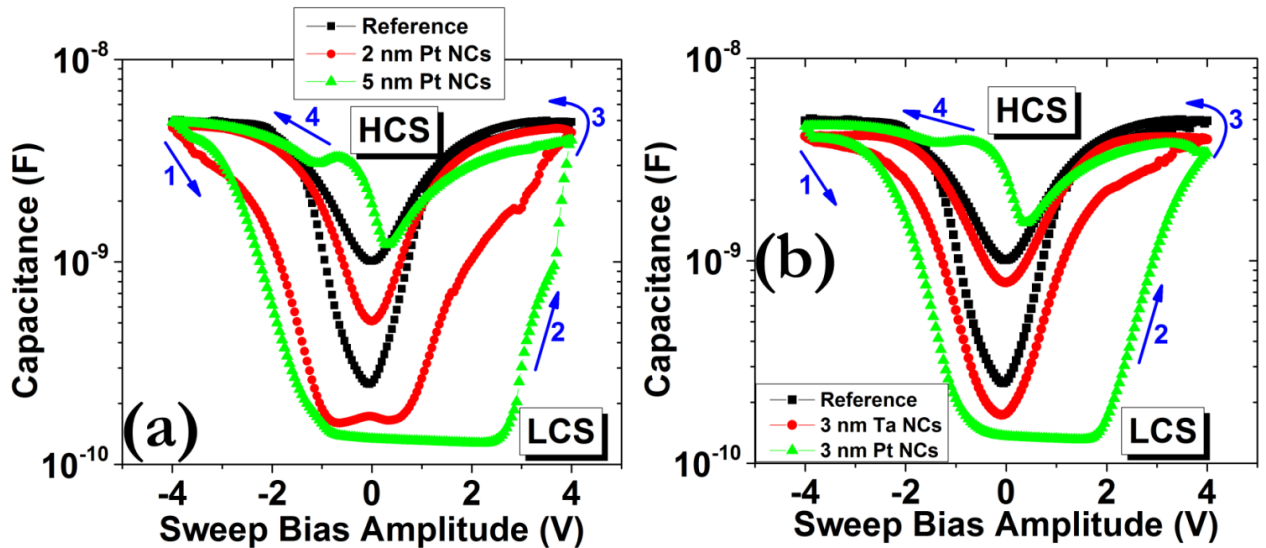


Σχήμα 5.26: Γράφημα retention για το Sample E, ύστερα από την εφαρμογή διαφόρων συνθηκών προγραμματισμού.

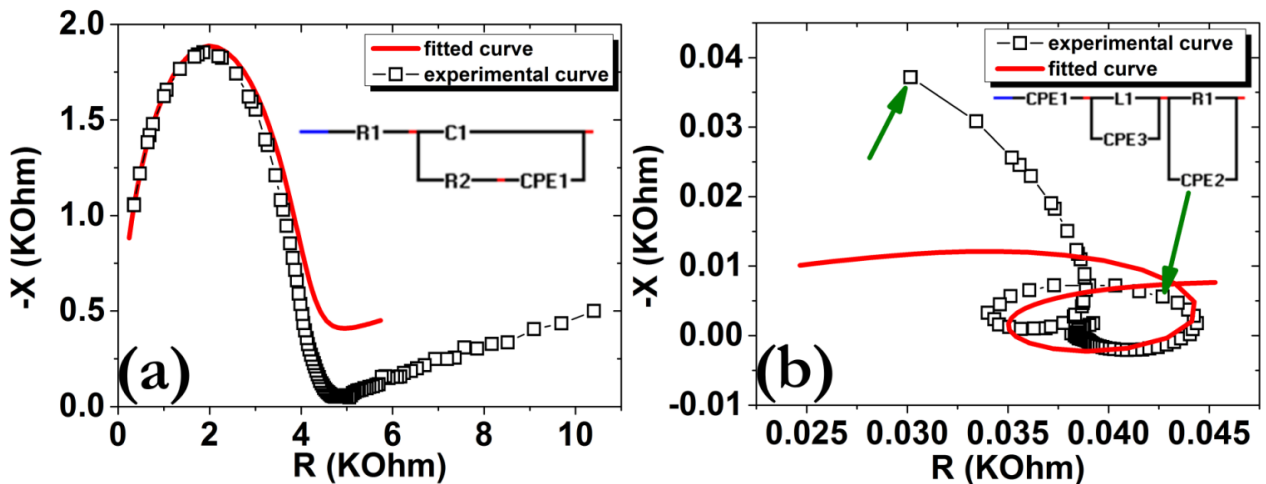
5.6 Φαινόμενο Εναλλαγής Χωρητικότητας (CS) και Φάσματα Εμπέδησης

Παράλληλα με το φαινόμενο εναλλαγής της αντίστασης (RS) παρατηρήσαμε στα δείγματά μας και το φαινόμενο εναλλαγής της χωρητικότητας (capacitance switching - CS). Το φαινόμενο CS λαμβάνει χώρα για την ίδια τιμή εξωτερικής τάσης πόλωσης (κύκλοι υστέρησης 4 V, βήμα 20 mV και συχνότητα 1 MHz) και συμβαίνει με αντίθετη φορά σε σχέση με φαινόμενο RS, δηλαδή η μετάβαση από τη HRS στη LRS αντιστοιχεί σε μετάβαση από τη LCS στη HCS και αντιστρόφως [51-53]. Η ύπαρξη χωρητικότητας σε διατάξεις μνήμης RRAM, υποδηλώνει αφενός ότι τα CFs δεν έχουν μεταλλική φύση και αφετέρου ότι πρέπει να μετακινούνται ιόντα οξυγόνου και κενές θέσεις οξυγόνου προς αντίθετες κατευθύνσεις, προκειμένου να πάρουμε τα παρατηρούμενα φάσματα. Η παρουσία των NCs ενισχύει τον αριθμό των παραγόμενων ιοντικών ατελειών και τις ροές τους προς τα δύο ηλεκτρόδια, οδηγώντας έτσι σε μεγαλύτερους βρόγχους υστέρησης (Σχήμα 5.27). Μια άλλη πιθανή ερμηνεία του φαινομένου CS, είναι ότι κατά τη διάρκεια των SET/RESET μεταβάσεων το κυρίως μέρος του CF παραμένει σχεδόν άθικτο, και τα φαινόμενα CS, RS πηγάζουν από τη διαμόρφωση του πάχους του χάσματος μεταξύ του CF και του ηλεκτροδίου πόλωσης [54-59]. Καθώς η αντίσταση και η χωρητικότητα παρουσιάζουν διαφορετική εξάρτηση από το μέγεθος του χάσματος, όταν το χάσμα κλείνει (διεργασία SET) η αντίσταση μικραίνει (LRS) ενώ η χωρητικότητα μεγαλώνει (HCS). Ισοδύναμα, όταν υπάρχει διεύρυνση του χάσματος (διεργασία RESET), η αντίσταση μεγαλώνει (HRS) και η χωρητικότητα ελαττώνεται (LCS). Τα φάσματα εμπέδησης αποτελούν πηγή έμπνευσης της παραπάνω υπόθεσης, καθώς απουσιάζουν οι κατακόρυφες αποκρίσεις που παραπέμπουν σε μεταλλικά CFs [60], ενώ τα ημικύκλια που παρατηρούνται αποτελούν μια ακόμη ένδειξη προς την ημιαγώγιμη φύση των αγώγιμων διαύλων [61]. Ωστόσο, λόγω του μικρού εμβαδόν του CF δε φαίνεται να επαρκεί αυτή η ερμηνεία προκειμένου να δικαιολογηθούν αυτές οι μεγάλες διαφορές στην τιμή της χωρητικότητας.

5.7 Επίδειξη πολλαπλής ικανότητας SET χαμηλής ισχύος



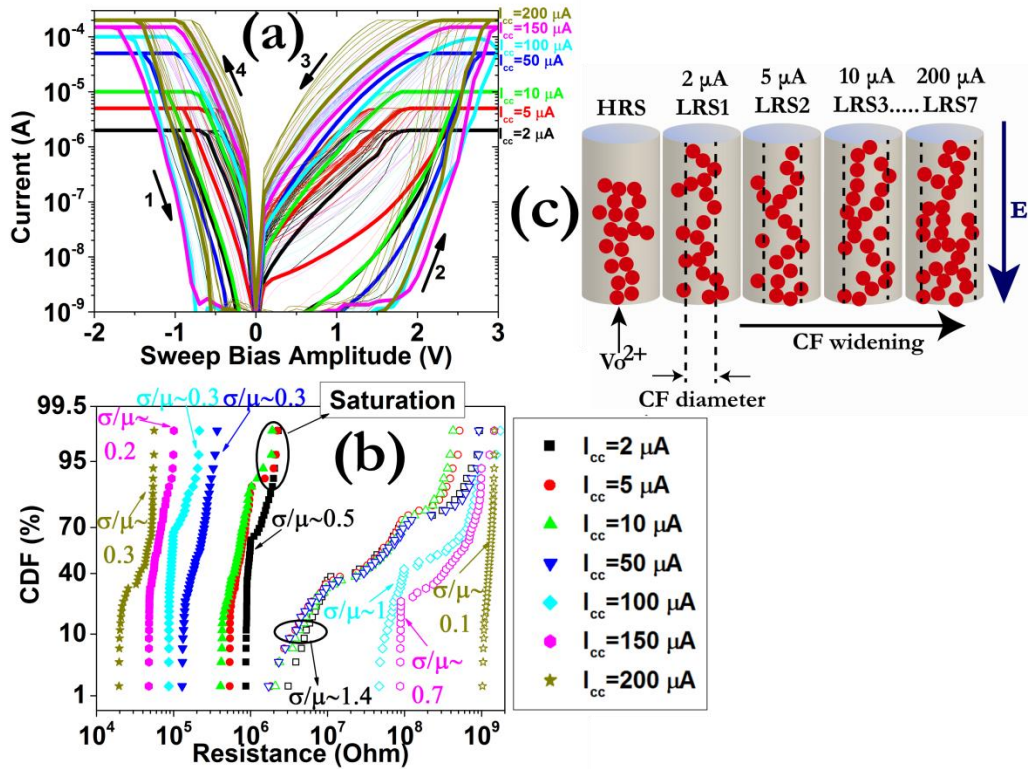
Σχήμα 5.27: Χαρακτηριστικές χωρητικότητας -τάσης (C-V) με φαινόμενο υστέρησης σε δείγματα με (a) Pt NCs και (b) Ta NCs.



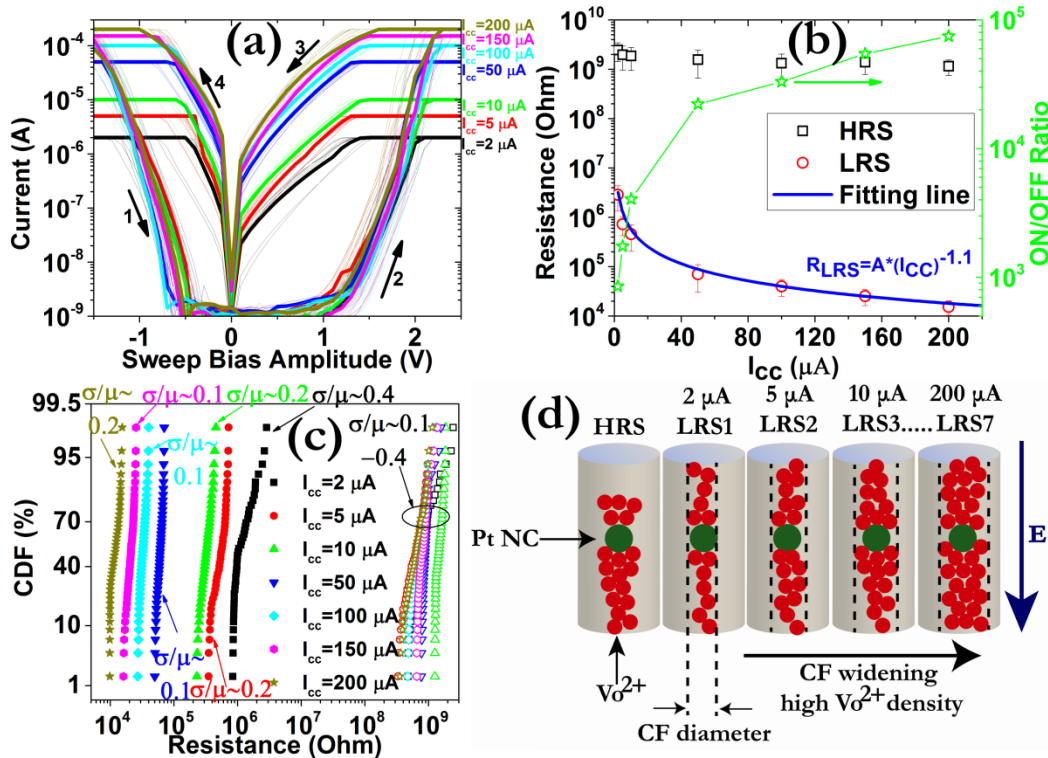
Σχήμα 5.28: Φάσματα εμπέδησης με τα αντίστοιχα ισοδύναμα κυκλώματα για τη στάθμη (a) HRS (-3 V DC) και (b) LRS (4 V DC), για το δείγμα B.

5.7 Επίδειξη Πολλαπλής Ικανότητας SET Χαμηλής Ισχύος

Το μεγάλο παράθυρο μνήμης των δειγμάτων C και D σε συνδυασμό με την καλή απόκρισή τους σε συνεχόμενη κυκλική λειτουργία, μας επιτρέπει να επιτύχουμε διάφορες στάθμες LRS, ύστερα από την εφαρμογή κατάλληλων I_{cc} , και με μικρή μάλιστα συνολική κατανάλωση ισχύος [62,63] και χωρίς να καταφεύγουμε σε εξεζητημένες και τεχνικά δύσκολες κατασκευές [64]. Έτσι η παρουσία των NCs [65] μας παρέχει τη δυνατότητα να αυξήσουμε δραματικά την πυκνότητα αποθήκευσης δεδομένων σε 3bit/cell με καλή στατιστική κατανομή των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών. Στα Σχήματα 5.29 & 5.30 απεικονίζεται η επίδραση των 3 nm Pt NCs στην ικανότητα πολλαπλής αποθήκευσης δεδομένων [66].



Σχήμα 5.29: (a) Χαρακτηριστικές καμπύλες υστέρησης ύστερα από την εφαρμογή διαφόρων I_{cc} στο ίδιο κύτταρο μνήμης (δείγμα R), (b) Γραφήματα CDF της temporal κατανομής για τις διάφορες στάθμες αντίστασης (read voltage 1 V). Τα filled σύμβολα αντιστοιχούν στη LRS και τα open σύμβολα στην HRS, (c) Σχηματική ερμηνεία της αυξημένης ικανότητας SET λόγω κυρίως διεύρυνση του μεγέθους του CF.

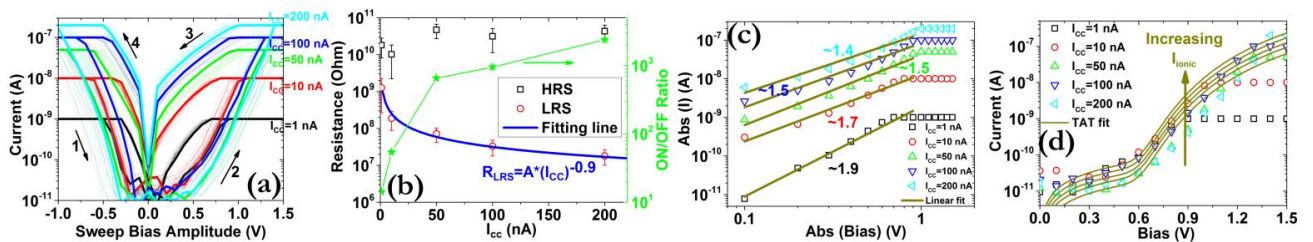


Σχήμα 5.30: (a) Χαρακτηριστικές καμπύλες υστέρησης ύστερα από την εφαρμογή διαφόρων I_{cc} στο ίδιο κύτταρο μνήμης (δείγμα C), (b) Επίδραση του I_{cc} στο λόγο υστέρησης, (c) Γραφήματα CDF της temporal κατανομής για

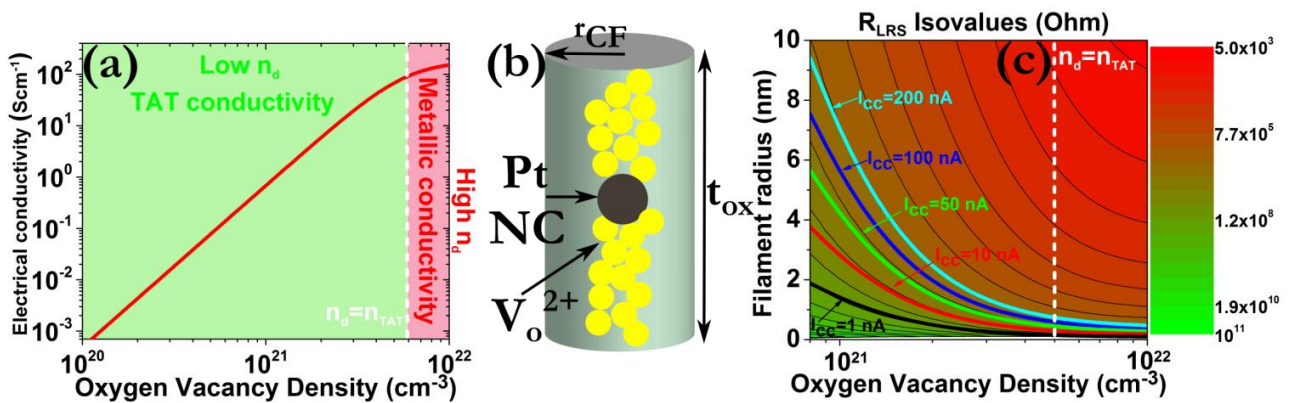
5.7 Επίδειξη πολλαπλής ικανότητας SET χαμηλής ισχύος

τις διάφορες στάθμες αντίστασης (read voltage 1 V), **(d)** Σχηματική ερμηνεία της αυξημένης ικανότητας SET λόγω κυρίως μεγάλης συγκέντρωσης οπών οξυγόνου εντός του CF.

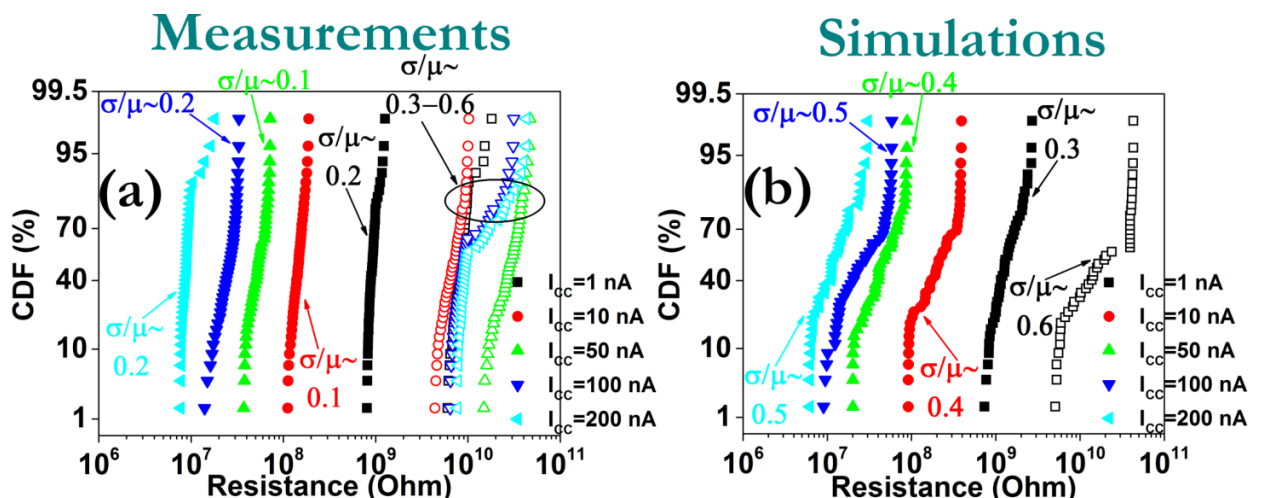
Πραγματοποιήθηκαν επίσης μετρήσεις με ακόμα χαμηλότερα I_{cc} (Σχήμα 5.31), αποδεικνύοντας τη μεγάλη επίδραση που έχει η συγκέντρωση των οπών οξυγόνου στο φαινόμενο RS (μέσω του μηχανισμού TAT -Σχήμα 5.32), και ότι είναι δυνατή η επίτευξη πολλαπλής ικανότητας SET με ικανοποιητική στατιστική συμπεριφορά (Σχήμα 5.33), ακόμα και για τιμές ρεύματος της τάξης των nA [67,68].



Σχήμα 5.31: (a) Χαρακτηριστικές καμπύλες υστέρησης ύστερα από την εφαρμογή διαφόρων I_{cc} στο ίδιο κύτταρο μνήμης (δείγμα D), (b) Επίδραση του I_{cc} στο λόγο υστέρησης (read voltage 1 V), (c) Γραμμική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα της LRS μέσω του μηχανισμού Ohm, (d) Γραμμική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα της HRS μέσω του μηχανισμού TAT.



Σχήμα 5.32: (a) Εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ως συνάρτηση της συγκέντρωσης των οπών οξυγόνου, (b) Σχηματική αναπαράσταση της δημιουργίας CF με αυξημένη συγκέντρωση οπών οξυγόνου, (c) Εξάρτηση της αντίστασης της στάθμης LRS από τη διάμετρο των CFs καθώς και την πυκνότητα οπών οξυγόνου.



Σχήμα 5.33: (a) Πειραματικά και (b) θεωρητικά γραφήματα CDF της temporal κατανομής για τις διάφορες στάθμες αντίστασης (read voltage 1 V). Τα filled σύμβολα αντιστοιχούν στη LRS και τα open σύμβολα στην HRS.

5.8 Αναφορές

- [1] M.-J. Lee, C. B. Lee, D. Lee, S. R. Lee, M. Chang, J. H. Hur, Y.-B. Kim, C.-J. Kim, D. H. Seo, S. Seo, U.I. Chung, I.-K. Yoo and K. Kim, “*A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric Ta₂O_{5-x}-TaO_{2-x} bilayer structures*”, Nature Mater. 10, 625-630, 2011.
- [2] A. C. Torrezan, J. P. Strachan, G. M.-Ribeiro and R. S. Williams, “*Sub-nanosecond switching of a tantalum oxide memristor*”, Nanotechnology 22, 485203, 2011.
- [3] A. Khiat, P. Ayliffe & T. Prodromakis, “*High Density Crossbar Arrays with Sub- 15 nm Single Cells via Liftoff Process Only*”, Nature Sci. Rep. 6, 32614-1 - 32614-6, 2016.
- [4] T.-Y. Liu, T. H. Yan, R. Scheuerlein, Y. Chen, J. K. Y. Lee, G. Balakrishnan, G. Yee, H. Zhang, A. Yap, J. Ouyang, T. Sasaki, S. Addepalli, A. Al-Shamma, C.-Y. Chen, M. Gupta, G. Hilton, S. Joshi, A. Kathuria, V. Lai, D. Masiwal, M. Matsumoto, A. Nigam, An. Pai, J. Pakhale, C. H. Siau, X. Wu, R. Yin, L. Peng, J. Y. Kang, S. Huynh, H. Wang, N. Nagel, Y. Tanaka, M. Higashitani, T. Minvielle, C. Gorla, T. Tsukamoto, T. Yamaguchi, M. Okajima, T. Okamura, S. Takase, T. Hara, H. Inoue, L. Fasoli, M. Mofidi, R. Shrivastava, K. Quader, “*A 130.7 mm² 2-Layer 32Gb ReRAM Memory Device in 24nm Technology*”, IEEE International Solid-State Circuits Conference, 210-212, 2013.
- [5] S. Ambrogio, S. Balatti, A. Cubeta, A. Calderoni, N. Ramaswamy, and D. Ielmini, “*Statistical Fluctuations in HfO_x Resistive-Switching Memory: Part I - Set/Reset Variability*”, IEEE Trans. on Electr. Dev. 61, 2912-2919, 2014.
- [6] Y.-T. Chung, P.-C. Su, Y.-H. Cheng, T. Wang, M.-C. Chen, and C.-Y. Lu, “*Cycling-Induced SET-Disturb Failure Time Degradation in a Resistive Switching Memory*”, IEEE Electr. Dev. Lett. 36, 135-137, 2015.
- [7] B. Gao, B. Chen, F. Zhang, L. Liu, X. Liu, J. Kang, H. Yu, and B. Yu, “*A Novel Defect-Engineering-Based Implementation for High-Performance Multilevel Data Storage in Resistive Switching Memory*”, IEEE Trans. on Elec. Dev. 60, 1379-1383, 2013.
- [8] S. Kim, S. H. Choi, J. Lee, and W. D. Lu, “*Tuning Resistive Switching Characteristics of Tantalum Oxide Memristors through Si Doping*”, ACS Nano 8, 10262–10269, 2014.
- [9] M. Trapatseli, A. Khiat, S. Cortese, A. Serb, D. Carta, and T. Prodromakis, “*Engineering the switching dynamics of TiO_x-based RRAM with Al doping*”, J. of Appl. Phys. 120, 025108-1 - 025108-8, 2016.
- [10] L. Zhao, S.-G. Park, B. M.-Kope, and Y. Nishi, “*Dopant selection rules for desired electronic structure and vacancy formation characteristics of TiO₂ resistive memory*”, Appl. Phys. Lett. 102, 083506-1 - 083506-4, 2013.

5.8 Αναφορές

- [11] 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. of Appl. Phys. 114, 014502-1 - 014502-7, 2013.
- [12] J. H. Yoon, S. J. Song, I.-H. Yoo, J. Y. Seok, K. J. Yoon, D. E. Kwon, T. H. Park, and C. S. Hwang, “Highly Uniform, Electroforming-Free, and Self-Rectifying Resistive Memory in the Pt/Ta₂O₅/HfO_{2-x}/TiN Structure”, Adv. Funct. Mater. 24, 5086–5095, 2014.
- [13] M. Uenuma, B. Zheng, K. Kawano, M. Horita, Y. Ishikawa, I. Yamashita, Y. Uraoka, “Guided filament formation in NiO-resistive random access memory by embedding gold nanoparticles”, Appl. Phys. Lett. 100, 083105-1 - 083105-3, 2012.
- [14] M. J. Yun, H.-D. Kim, S. M. Hong, J. H. Park, D. S. Jeon, T. G. Kim, “Effect of embedded metal nanocrystals, on the resistive switching characteristics in NiN-based resistive random access memory cells”, J. Appl. Phys. 115, 094305-1 - 094305-5, 2014.
- [15] B. J. Choi, A. C. Torrezan, K. J. Norris, F. Miao, J. P. Strachan, M.-X. Zhang, D. A. A. Ohlberg, N. P. Kobayashi, J. J. Yang, and R. S. Williams, “Electrical Performance and Scalability of Pt Dispersed SiO₂ Nanometallic Resistance Switch”, Nano Lett. 13, 3213–3217, 2013.
- [16] S. Blonkowski, “Filamentary model of dielectric breakdown”, J. Appl. Phys. 107, 084109-1 - 084109-9, 2010.
- [17] M. Maestro, J. Diaz, A. Crespo-Yepes, M.B. Gonzalez, J. Martin-Martinez, R. Rodriguez, M. Nafria, F. Campabadal, X. Aymerich, “New high resolution Random Telegraph Noise (RTN) characterization method for resistive RAM”, Solid-State Electronics 115, 140-145, 2016.
- [18] W.Y. Chang, K. J. Cheng, J. M. Tsai, H. J. Chen, F. Chen, M. J. Tsai, T. B. Wu, “Improvement of resistive switching characteristics in TiO₂ thin films with embedded Pt nanocrystals”, Appl. Phys. Lett. 95, 042104-1 - 042104-3, 2009.
- [19] J. H. Yoon, J. H. Han, J. S. Jung, W. Jeon, G. H. Kim, S. J. Song, J. Y. Seok, K. J. Yoon, M. H. Lee, C. S. Hwang, “Highly Improved Uniformity in the Resistive Switching Parameters of TiO₂ Thin Films by Inserting Ru Nanodots”, Adv. Mater. 25, 1987–1992, 2013.
- [20] D. Panda, A. Dhar, S. K. Ray, Nonvolatile “Memristive Switching Characteristics of TiO₂ Films Embedded With Nickel Nanocrystals”, IEEE Tran. on Nanotech. 11, 51-55, 2012.
- [21] C. Lee, I. Kim, H. Shin, S. Kim and J. Cho, “Nonvolatile memory properties of Pt nanoparticle-embedded TiO₂ nanocomposite multilayers via electrostatic layer-by-layer assembly”, Nanotechnology 21, 185704-1 - 185704-7, 2010.
- [22] W. Knauer, “Formation of large metal clusters by surface nucleation”, J. Appl. Phys. 62, 841-851, 1987.
- [23] I. Kolev and A. Bogaerts, “Detailed Numerical Investigation of a DC Sputter Magnetron”, IEEE Tran. on Plasma Sc. 11, 886-894, 2006.

- [24] M.-C. Wu, T.-H. Wu, T.-Y. Tseng, “Robust unipolar resistive switching of Co nano-dots embedded ZrO₂ thin film memories and their switching mechanism”, J. Appl. Phys. 111, 014505-1 - 014505-6, 2012.
- [25] Π. Μπούσουλας, “Ανάπτυξη, χαρακτηρισμός και επίδραση ακτινοβολίας σε μη-πτητικές μνήμες μεταλλικών και ημιαγωγικών νανοκρυστάλλων”, Διπλωματική Εργασία, Δ.Π.Μ.Σ. Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις, ΕΜΠ, 2012.
- [26] A. J. M. Mackus, M. J. Weber, N. F. W. Thissen, D. G.-Alonso, R. H. J. Vervuurt, S. Assali, A. A. Bol, M. A. Verheijen, W. M. M. Kessels, “Atomic layer deposition of Pd and Pt nanoparticles for catalysis: on the mechanisms of nanoparticle formation”, Nanotechnology 27, 034001-1 - 034001-13, 2015.
- [27] 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”, in Proc. of the 45th European Solid State Device Research Conference (ESSDERC), 247-277, 2015.
- [28] B. Gao, H. Zhang, B. Chen, L. Liu, X. Liu, R. Han, J. Kang, Z. Fang, H. Yu, B. Yu, and D.-L. Kwong, “Modeling of Retention Failure Behavior in Bipolar Oxide-Based Resistive Switching Memory”, IEEE Electron Device Lett. 32, 276-278, 2011.
- [29] O. Banakh, P.E. Schmid, R. Sanjinés, F. Lévy, “Electrical and optical properties of TiO_x thin films deposited by reactive magnetron sputtering”, Surf. Coat. Technol. 151, 272-275, 2002.
- [30] S.-C. Qin, R.-X. Dong, X.-L. Yan, “Memristive behavior of Al₂O₃ film with bottom electrode surface modified by Ag nanoparticles”, Appl. Phys. A 118, 605–612, 2015.
- [31] C.-Y. Liu, J.-J. Huang, C.-H. Lai and C.-H. Lin, “Influence of embedding Cu nano-particles into a Cu/SiO₂/Pt structure on its resistive switching”, Nanoscale Research Letters 8, 156-1 - 156-6, 2013.
- [32] C.-Y. Liu, J.-J. Huang, C.-H. Lai, “Resistive switching characteristics of a Pt nanoparticle-embedded SiO₂-based memory”, Thin Solid Film 529, 107-110, 2012.
- [33] E. J. Sandouk, J. K. Gimzewski and A. Z. Stieg, “Multistate resistive switching in silver nanoparticle films”, Sci. Technol. Adv. Mater. 16, 045004-1 - 045004-7, 2015.
- [34] X. Guan, S. Yu, H.-S. P. Wong, “On the Switching Parameter Variation of Metal-Oxide RRAM—Part I: Physical Modeling and Simulation Methodology”, IEEE Trans. on Elec. Dev. 59, 1172-1182, 2012.
- [35] P. W. Anderson, “Absence of Diffusion in Certain Random Lattices”, Phys. Rev. 109, 1492-1505, 1958.
- [36] B. J. Choi, A. B. K. Chen, X. Yang, and I-W. Chen, “Purely Electronic Switching with High Uniformity, Resistance Tunability, and Good Retention in Pt-Dispersed SiO₂ Thin Films for ReRAM”, Adv. Mater. 23, 3847–3852, 2011.

5.8 Αναφορές

- [37] D. Ielmini, F. Nardi, C. Cagli, A. L. Lacaita, “*Size-Dependent Retention Time in NiO-Based Resistive- Switching Memories*”, IEEE Elect. Dev. Lett. 31, 353-355, 2010.
- [38] S. Choi, J. Lee, S. Kim, and W. D. Lu, “*Retention failure analysis of metal-oxide based resistive memory*”, Appl. Phys. Lett. 105, 113510-1 - 113510-5, 2014.
- [39] N. F. Mott and R. W. Gurney, “*Electronic Processes in Ionic Crystals Clarendon*”, Oxford, 1948.
- [40] W. P. Halperin, “*Quantum size effects in metal particles*”, Rev. Mod. Phys. 58, 533-606, 1986.
- [41] A. Gambardella, M. Prezioso, M. Cavallini, “*Tunnel conductivity switching in a single nanoparticle-based nano floating gate memory*”, Sci. Rep. 4, 4196-1 - 4196-5, 2014.
- [42] G. Khurana, P. Misra, N. Kumar, S. Kooriyattil, J. F. Scott and R. S. Katiya, “*Enhanced resistive switching in forming-free graphene oxide films embedded with gold nanoparticles deposited by electrophoresis*”, Nanotechnology 27, 015702-1 – 015702-7, 2016.
- [43] B. K. You, W. I. Park, J. M. Kim, K.-I. Park, H. K. Seo, J. Y. Lee, Y. S. Jung, and K. J. Lee, “*Reliable Control of Filament Formation in Resistive Memories by Self-Assembled Nanoinsulators Derived from a Block Copolymer*”, ACS Nano 8, 9492-9502, 2014.
- [44] Q. Hu, M. Park, Y. Abbas, J. S. Kim, T.-S. Yoon, Y. J. Choi and C. J. Kang, “*Resistive switching properties of manganese oxide nanoparticles with hexagonal shape*”, Semicond. Sci. Technol. 30, 015017-1 - 015017-6, 2015.
- [45] S. Tappertzhofen, I. Valov and R. Waser, “*Quantum conductance and switching kinetics of AgI-based microcrossbar cells*”, Nanotechnology 23, 145703-1 - 145703-6, 2012.
- [46] X. Zhu, W. Su, Y. Liu, B. Hu, L. Pan, W. Lu, J. Zhang, and R.-W. Li, “*Observation of Conductance Quantization in Oxide-Based Resistive Switching Memory*”, Adv. Mater. 24, 3941–3946, 2012.
- [47] A. Mehonic, A. Vrajitoarea, S. Cuffe, S. Hudziak, H. Howe, C. Labbe, R. Rizk, M. Pepper & A. J. Kenyon, “*Quantum Conductance in Silicon Oxide Resistive Memory Devices*”, Sci. Rep. 3, 2708-1 - 2708-8, 2013.
- [48] C. Chen, S. Gao, F. Zeng, G. Y. Wang, S. Z. Li, C. Song, and F. Pan, “*Conductance quantization in oxygen-anion-migration-based resistive switching memory devices*”, Appl. Phys. Lett. 103, 043510-1 - 043510-4, 2013.
- [49] D. B. Strukov · R. S. Williams, “*Exponential ionic drift: fast switching and low volatility of thin-film memristors*”, Appl. Phys A 94, 515–519, 2009.
- [50] H. Schroeder, V. V. Zhirnov, R. K. Cavin, and R. Waser, “*Voltage-time dilemma of pure electronic mechanisms in resistive switching memory cells*”, J. Appl. Phys. 107, 054517-1 - 054517-8, 2010.

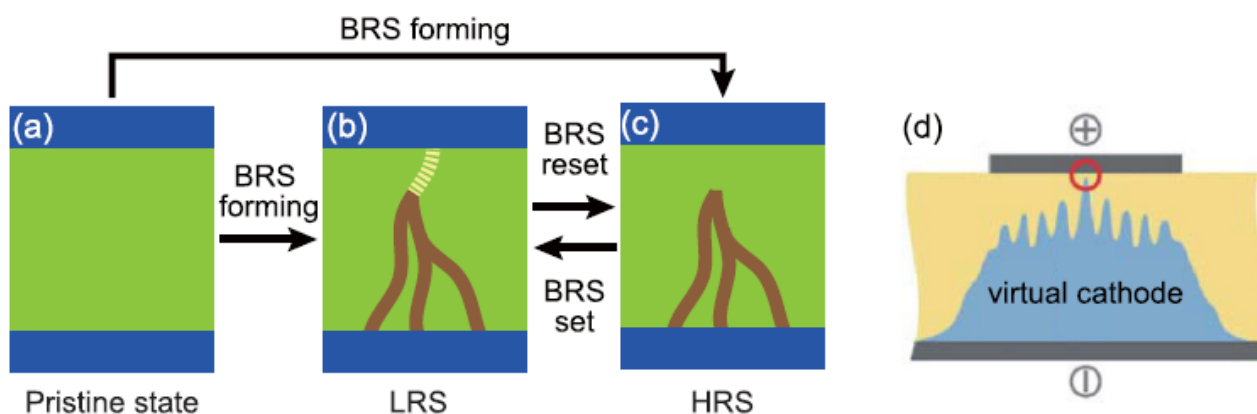
- [51] A. A. Bessonov, M. N. Kirikova, D. I. Petukhov, M. Allen, T. Ryhänen, M. J. A. Bailey, “Layered memristive and memcapacitive switches for printable electronics”, *Nat. Mater.* 14, 199-204, 2015.
- [52] I. Salaoru, A. Khiat, Q. Li, R. Berdan, T. Prodromakis, “Pulse-induced resistive and capacitive switching in TiO₂ thin film devices”, *Appl. Phys. Lett.* 103, 233513-1- 063507-4, 2013.
- [53] L. Qingjiang, A. Khiat, I. Salaoru, C. Papavassiliou, X. Hui, T. Prodromakis, “Memory Impedance in TiO₂ based Metal-Insulator-Metal Devices”, *Sc. Rep.* 4, 4522-1 - 4522-6, 2014.
- [54] Y. Luo, D. Zhao, Y. Zhao, F.-k. Chiang, P. Chen, M. Guo, N. Luo, X. Jiang, P. Miao, Y. Sun, A. Chen, Z. Lin, J. Li, W. Duan, J. Cai, Y. Wang, “Evolution of Ni nanofilaments and electromagnetic coupling in the resistive switching of NiO”, *Nanoscale* 7, 642-649, 2015.
- [55] J. Irvine, D. Sinclair, and A. West, “Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy”, *Adv. Mater.* 2, 132-138, 1990.
- [56] J.-W. Yoon, J. H. Yoon, J.-H. Lee, C. S. Hwang, “Impedance spectroscopic analysis on effects of partial oxidation of TiN bottom electrode and microstructure of amorphous and crystalline HfO₂ thin films on their bipolar resistive switching”, *Nanoscale* 6, 6668-6678, 2014.
- [57] H. K. Li, T. P. Chen, S. G. Hu, P. Liu, Y. Liu, P. S. Lee, X. P. Wang, H. Y. Li, G. Q. Lo, “Study of Multilevel High-Resistance States in HfO_x-Based Resistive Switching Random Access Memory by Impedance Spectroscopy”, *IEEE Trans. Electron Devices* 62, 2684-2688, 2015.
- [58] X. L. Jiang, Y. G. Zhao, Y. S. Chen, D. Li, Y. X. Luo, D. Y. Zhao, Z. Sun, J. R. Sun, H. W. Zhao, “Characteristics of different types of filaments in resistive switching memories investigated by complex impedance spectroscopy”, *Appl. Phys. Lett.* 102, 253507-1- 253507-5, 2013.
- [59] S. Yu, R. Jeyasingh, Y. Wu, H.-S. P. Wong, “AC conductance measurement and analysis of the conduction processes in HfO_x based resistive switching memory”, *Appl. Phys. Lett.* 99, 232105-1- 232105-3, 2011.
- [60] Y.-H. You, B.-S. So, J.-H. Hwang, W. Cho, S. S. Lee, T.-M. Chung, C. G. Kim, K.-S. An, “Impedance spectroscopy characterization of resistance switching NiO thin films prepared through atomic layer deposition”, *Appl. Phys. Lett.* 89, 222105-1 - 222105-3, 2006.
- [61] Α. Καραγεωργίου, “Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός και προσομοίωση μνημών εναλλαγής αντίστασης”, Διπλωματική Εργασία, Δ.Π.Μ.Σ. Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις, ΕΜΠ, 2015.
- [62] A. Prakash, J. Park, J. Song, J. Woo, E.-J. Cha, H. Hwang, “Demonstration of Low Power 3-bit Multilevel Cell Characteristics in a TaO_x-Based RRAM by Stack Engineering”, *IEEE Electron Device Lett.* 36, 32–34, 2015.
- [63] W. Kim, S. Menzel, D. J. Wouters, R. Waser, and V. Rana, “3-Bit Multi Level Switching by Deep Reset Phenomenon in Pt/W/TaO_x/Pt-ReRAM Devices”, *IEEE Electron Device Lett.* 37, 32–34, 2016.
- [64] M. Yu, Y. Cai, Z. Wang, Y. Fang, Y. Liu, Z. Yu, Y. Pan, Z. Zhang, J. Tan, X. Yang, M. Li & R. Huang, “Novel Vertical 3D Structure of TaO_x-based RRAM with Self-Localized Switching Region by Sidewall Electrode Oxidation”, *Nat. Sc. Rep.* 6, 1-10, 2016.

5.8 Αναφορές

- [65] W. Banerjee, S. Maikap, C.-S. Lai, Y.-Y. Chen, T.-C. Tien, H.-Y. Lee, W.-S. Chen, F. T. Chen, M.-J. Kao, M.-J. Tsai, J.-R. Yang, “*Formation polarity dependent improved resistive switching memory characteristics using nanoscale (1.3 nm) core-shell IrO_x nano-dots*”, *Nanoscale Research Letters* 7, 194-1 - 194-12, 2012.
- [66] P. Bousoulas, S. Stathopoulos, D. Tzialoukis, D. Tsoukalas, “*Low-Power and Highly Uniform 3-bit Multilevel Switching in Forming Free TiO_{2-x}-Based RRAM With Embedded Pt Nanocrystals*”, *IEEE Elect. Dev. Lett.* 37, 874-877, 2016.
- [67] Δ. Σακελλαρόπουλος, “*Χαρακτηρισμός Νανοδιατάξεων Μνήμης (RRAM)*”, Διπλωματική Εργασία, ΣΕΜΦΕ, ΕΜΠ, 2016.
- [68] D. S. Jeong, “*Resistive switching in Pt/TiO₂/Pt*”, PhD Dissertation, RWTH Aachen University, 2008.

6.1 Φαινόμενο RS με Διαφορετική Πολικότητα (Bipolar Switching)

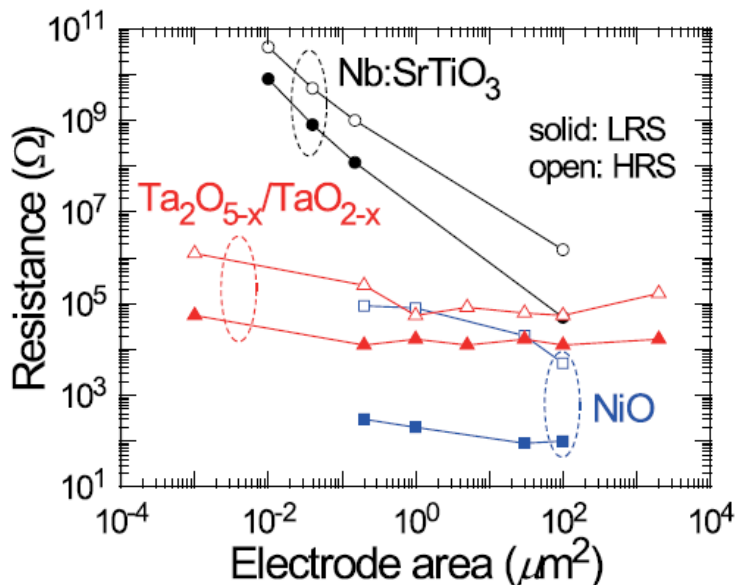
Καθώς ολοένα και περισσότερες ερευνητικές ομάδες καταφέρνουν να κατασκευάσουν διατάξεις RRAM, οι οποίες δεν απαιτούν την εφαρμογή της διαδικασίας forming, εδώ θα εξετάσουμε το φαινόμενο της διπολικής αγωγιμότητας RS μετά την παραπάνω διεργασία και υποθέτοντας την ύπαρξη CFs. Στο Σχήμα 6.1 (a) απεικονίζεται η αρχική κατάσταση του υλικού που δε διαθέτει μεγάλη ποσότητα κενών θέσεων οξυγόνου. Με την εφαρμογή εξωτερικών σημάτων δημιουργούνται εντοπισμένα (localized) CFs στον κύριο όγκο του υλικού (Σχήματα 6.1 (b), (c)). Το φαινόμενο RS φαίνεται να λαμβάνει χώρα στην περιοχή ανάμεσα στο διάκενο μεταξύ των cluster των CFs και το ηλεκτρόδιο. Στην κατάσταση SET, η περιοχή του χάσματος (η οποία απεικονίζεται με κίτρινο χρώμα) έχει μια ενδιάμεση τιμή αντίστασης, δηλαδή γίνεται ποιο αγωγίμη σε σχέση με το περιβάλλον οξειδίο, αλλά συνήθως λιγότερο αγωγίμη σε σύγκριση με το CF. Αντιθέτως, κατά τη διεργασία RESET το χάσμα επανέρχεται στην μονωτική του κατάσταση. Ωστόσο, οι ακριβείς μηχανισμοί που συμβάλλουν στην παρατήρηση του φαινομένου RS εξαρτώνται πολύ έντονα από το εκάστοτε υλικό. Υπάρχουν αρκετές μελέτες στη βιβλιογραφία που υποδεικνύουν ότι και οι δύο στάθμες HRS, LRS μπορούν να προκύψουν μετά τη διαδικασία forming [1,2], και με διαφορετικές πολικότητες μάλιστα [3,4]. Έτσι, καθίσταται προφανές ότι η εξάλειψη της παραπάνω διαδικασίας είναι ιδιαίτερα σημαντική για την επιβίωση των μνημών RRAM στην κούρσα διαδοχής των υποψήφιων μη-πτητικών μνημών στην μετά Si εποχή.



Σχήμα 6.1: Σχηματική αναπαράσταση του διπολικού RS. Σε αντίθεση με το μονοπολικό RS, η (a) αρχική κατάσταση μπορεί να αλλάξει σε μία εκ των σταθμών HRS ή LRS, μέσω αρχικώς της διαδικασίας forming. Ένα ημιτελές μονοπάτι διαφυγής, το οποίο υποδηλώνεται από το καφέ μονοπάτι και το διακεκομμένο κίτρινο, σχηματίζεται μετά τη διαδικασία forming, επιτρέποντας την εναλλαγή της αντίστασης μεταξύ (b) LRS και (c) HRS, ύστερα από την εφαρμογή αντίθετων εξωτερικών σημάτων, (d) Αναπαράσταση του μοντέλου της εικονικής καθόδου, η οποία αναπτύσσεται από την κάθοδο της διάταξης και όταν ενωθεί με την άνοδο μεταβάλλει την αντίσταση στη LRS [5].

Η πολύ υψηλή αγωγιμότητα που παρουσιάζουν τα CF οφείλεται κυρίως στη διέλευση υψηλής πυκνότητας ρεύματος από πολύ μικρά (~nanoscale) αγωγίμα νήματα, όπως έχει παρατηρηθεί σε διάφορα υλικά μέσω μικροσκοπίας C-AFM. Αυτή η τεχνική αποτελεί μια πρώτη και σαφή ένδειξη

για την ύπαρξη των CFs [6-8]. Η ύπαρξη των CFs μπορεί επίσης να επηρεάσει πολυάριθμες φυσικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, όταν οι αγώγιμοι διαυλοι έχουν πλήρως σχηματιστεί, η συνολική αντίσταση δεν αναμένεται να αλλάζει με το εμβαδόν του ηλεκτροδίου. Στο Σχήμα 6.2 απεικονίζεται η εξάρτηση των σταθμών HRS, LRS από την επιφάνεια επαφής, τόσο για διπολικό RS [9] όσο και για μονοπολικό [10]. Υπάρχουν ωστόσο και μετρήσεις που υποδηλώνουν έντονη εξάρτηση από το εμβαδόν του ηλεκτροδίου [11], υποδεικνύοντας είτε παντελή έλλειψη CFs είτε ότι τα CFs που υπάρχουν δεν είναι αρκετά ισχυρά ώστε να επάγουν εντοπισμένη ροή ρεύματος. Ωστόσο, αυτός ο τύπος του RS (interface-type switching) δεν απαντάται τόσο συχνά σε σχέση με την περίπτωση σχηματισμού των CFs.



Σχήμα 6.2: Επίδραση της επιφάνειας του ηλεκτροδίου στις τιμές της αντίστασης των σταθμών HRS και LRS για διάφορα υλικά.

6.2 Βασικά Μοντέλα για τις SET/RESET Μεταβάσεις

Εάν υποθέσουμε ότι κατά τη διάρκεια ενός διπολικού RS το όλο φαινόμενο λαμβάνει χώρα σε μια μικρή περιοχή του χάσματος μεταξύ των CFs και του ηλεκτροδίου, για την περιγραφή των διεργασιών SET/RESET έχουν προταθεί τρία διαφορετικά μοντέλα. Τα πρώτα δύο χρησιμοποιούν τη μετακίνηση οπών οξυγόνου προκειμένου να ερμηνεύσουν το φαινόμενο και το τρίτο ενσωματώνει και την κίνηση των ηλεκτρονίων μέσω διαδικασιών παγίδευσης/αποπαγίδευσης.

α. Ανάπτυξη/σμίκρυνση μιας εικονικής καθόδου από κενές θέσεις οξυγόνου

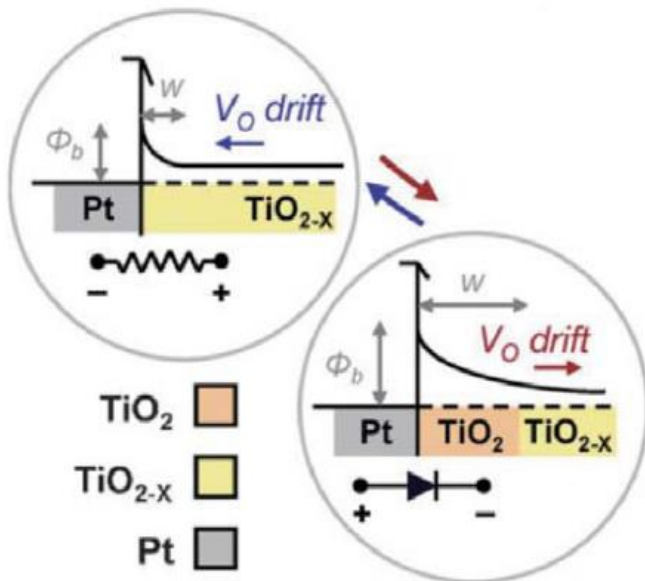
Καθώς η συσσώρευση (απογύμνωση) οπών οξυγόνου γενικά αυξάνει (ελαττώνει) την αγωγιμότητα, η μετακίνησή τους κάτω από την επίδραση ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου θα μπορούσε να επάγει διπολικό RS. Αυτός ο μηχανισμός απεικονίζεται στο Σχήμα 6.1 (d) και καλείται μοντέλο εικονικής καθόδου (virtual cathode model) [12]. Ο όρος εικονική κάθοδος υποδηλώνει την παρουσία μεγάλης συγκέντρωσης οπών οξυγόνου με αποτέλεσμα μεγαλύτερες τιμές αγωγιμότητας σε σχέση με το υπόλοιπο οξείδιο. Εάν και δεν αποσαφηνίζεται ξεκάθαρα στη βιβλιογραφία, η εικονική κάθοδος πρέπει να σχετίζεται άμεσα με τα CFs, καθώς υπονοεί τη συνεργιστική δράση πολλών CFs σε ένα μεγάλο σμήνος (cluster). Όταν σχηματιστεί η εικονική κάθοδος, θα αρχίσει να

6.2 Βασικά μοντέλα για τις SET/RESET μεταβάσεις

μεγαλώνει από την κάθοδο (λαμβάνοντας υπόψη το θετικό φορτίο των οπών οξυγόνου) και θα αρχίσει να επεκτείνεται προς την άνοδο. Έτσι δημιουργείται ένα πολύ μικρό χάσμα, τις διαστάσεις του οποίου μπορούμε να επηρεάσουμε εφαρμόζοντας κατάλληλα εξωτερικά σήματα και επάγοντας τις καταστάσεις LRS, HRS με διαφορετική πολικότητα.

β. Διαμόρφωση του φράγματος δυναμικού Schottky από μετακίνηση κενών θέσεων οξυγόνου

Η ενδιάμεση τιμή της αντίστασης στο Σχήμα 6.1 (b) μπορεί να προέρχεται από το σχηματισμό μιας επαφής Schottky στην περιοχή του χάσματος. Αξίζει να σημειώσουμε ότι η ανάπτυξη φράγματος Schottky εξαρτάται άμεσα από το υλικό των ηλεκτροδίων. Σε έναν ημιαγωγό n-type, ένα μέταλλο με μικρό έργο εξόδου (όπως το Ti), θα οδηγήσει στο σχηματισμό μιας ωμικής επαφής. Αντιθέτως, υλικά όπως ο Au ή Pt, συνήθως αναπτύσσουν φράγματα Schottky στη

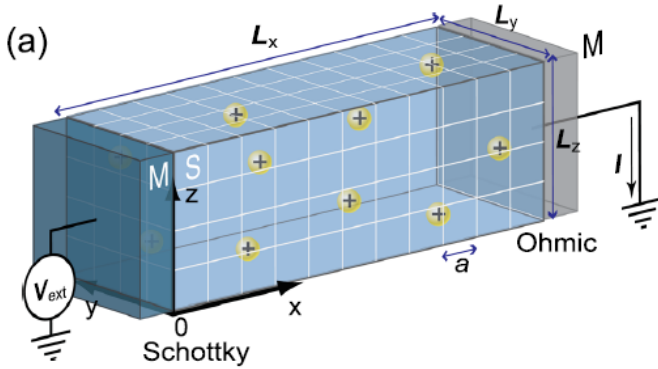


διεπιφάνεια [13]. Το πλάτος του φραγμού Schottky είναι αντιστρόφως ανάλογο της τετραγωνικής ρίζας της συγκέντρωσης προσμίξεων [14]. Καθώς οι οπές οξυγόνου δρουν κυρίως ως δότες, οποιαδήποτε αλλαγή στη συγκέντρωσή τους θα επηρεάσει άμεσα το πλάτος του φραγμού δυναμικού [15]. Έτσι, διπολικό RS μπορεί να λάβει χώρα διαμορφώνοντας το ενεργό πλάτος του φραγμού δυναμικού, χρησιμοποιώντας την κίνηση των οπών οξυγόνου, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 6.3.

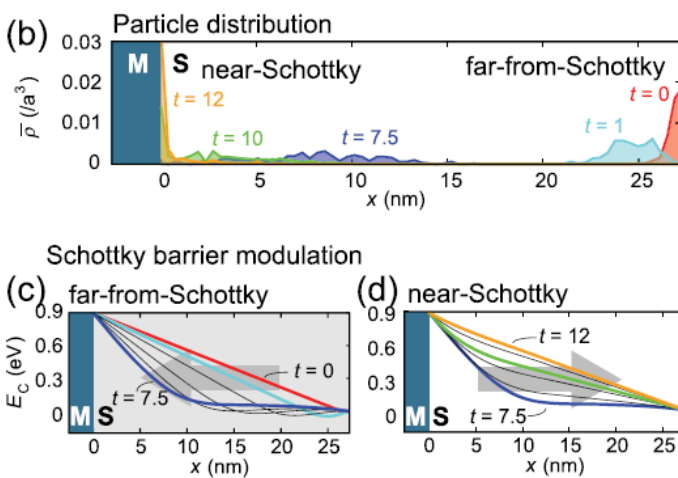
Σχήμα 6.3: Διαμόρφωση του πλάτους του φραγμού δυναμικού Schottky από την μετακίνηση οπών οξυγόνου. Η εφαρμογή αρνητικής τάσης στο TE, έχει ως αποτέλεσμα τη μετακίνηση οπών οξυγόνου προς τη διεπιφάνεια οξειδίου-μέταλλου, τη μείωση του ενεργού πλάτους του φραγμού δυναμικού και τη μετάβαση από τη στάθμη HRS στη LRS. Αντιθέτως, μια θετική τάση επαναφέρει το φράγμα στην αρχική του κατάσταση και επιφέρει την αντίθετη μετάβαση στις στάθμες αντίστασης.

Με την εφαρμογή αρνητικής τάσης στην άνοδο, οι θετικά φορτισμένες οπές οξυγόνου προκαλούν σμίκρυνση του πλάτους του φραγμού και μετάβαση από τη HRS στη LRS. Αντιστροφή της πολικότητας επιφέρει το αντίθετο αποτέλεσμα. Με στόχο μια ποιο ποσοτική ανάλυση της επίδρασης των οπών οξυγόνου στο πλάτος του φραγμού δυναμικού, έχει αναπτυχθεί ένα μοντέλο που εξετάζει αναλυτικά την επίδραση της μη ομοιόμορφης συγκέντρωσης προσμίξεων σε ημιαγωγό υλικά [16]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.4 (a), χρησιμοποιείται ένα 3D πλέγμα και οι οπές οξυγόνου κατανέμονται με βάση ένα περιοδικό δυναμικό το οποίο έχει τροποποιηθεί από το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Με μια δεδομένη κατανομή οπών οξυγόνου και εξωτερική πόλωση, ο φραγμός δυναμικού μπορεί να υπολογιστεί αναλυτικά από την επίλυση της εξίσωσης Poisson. Με βάση τα αποτελέσματα, βρέθηκε ότι η μετακίνηση οπών οξυγόνου προς την άνοδο δεν επιφέρει πάντα στένεμα του φραγμού ή μετάβαση από τη HRS στη LRS, αλλά μπορεί να συμβεί και το αντίθετο φαινόμενο. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης απεικονίζονται στα Σχήματα 6.4 (b),

(c), όπου φαίνεται ότι ενώ αρχικά η συσσώρευση οπών οξυγόνου στην άνοδο επιφέρει όντως σμίκρυνση του φραγμού, περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε αντίθετο αποτέλεσμα. Με



βάση αυτά τα ευρήματα, μπορεί να δικαιολογηθεί το φαινόμενο της παρατήρησης RS στο ίδιο υλικό με ταυτόχρονα διαφορετικές πολικότητες. Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί και άλλα φαινόμενα της επίδρασης των οπών οξυγόνου στο φραγμό δυναμικού Schottky [17,18].



Σχήμα 6.4: (a) Προσομοίωση της συμπεριφοράς ενός ημιαγωγού με ευκίνητες προσμίξεις (SMD). Έχει χρησιμοποιηθεί ένα 3D μοντέλο με Schottky και Ohmic επαφές. Το ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο της Schottky επαφής και το άλλο ηλεκτρόδιο παραμένει συνεχώς γειωμένο. Οι δότες αναπαριστώνται με κίτρινα κύκλους, (b) Μεταβολές στη συγκέντρωση των δοτών για το χρονικό διάστημα μεταξύ $t=0$ μέχρι 14 μs , ύστερα από την εφαρμογή αρνητικής τάσης και την μετακίνηση οπών οξυγόνου προς τη Schottky επαφή, (c) Μεταβολές στο πλάτος του φραγματος Schottky για δότες κατανεμημένους κοντά και μακριά από την περιοχή Schottky.

γ. Παγίδευση/αποπαγίδευση ηλεκτρονίων

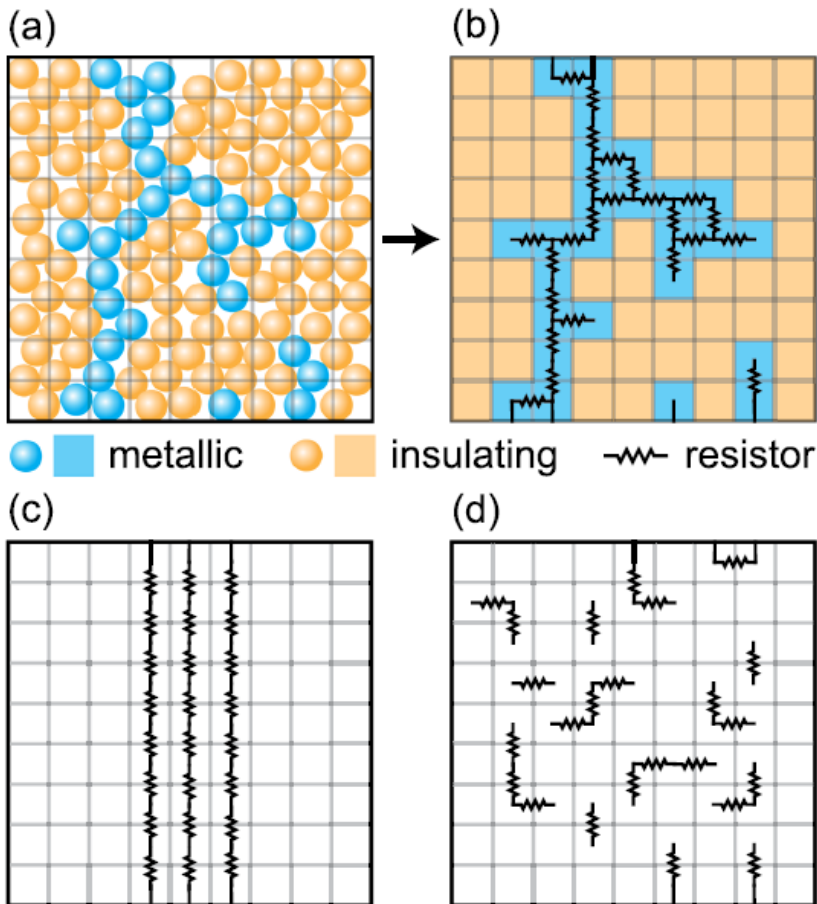
Έχει προταθεί επίσης η ερμηνεία ότι η παγίδευση/αποπαγίδευση ηλεκτρονίων μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στο φραγμό δυναμικού Schottky [19,20]. Εάν υποθέσουμε ότι το οξείδιο του μετάλλου έχει μεγάλη συγκέντρωση προσμίξεων, η έγχυση ηλεκτρονίων κάτω από αρνητική πόλωση μπορεί να οδηγήσει στην παγίδευσή τους από τις οπές και της ουδετεροποίησης του φορτίου τους, μεγάλωνοντας έτσι το φραγμό δυναμικού. Ως συνέπεια, το ρεύμα λόγω διέλευσης σήραγγας μικραίνει και η διάταξη μεταβαίνει στη HRS. Η θετική τάση οδηγεί στην αποπαγίδευση των ηλεκτρονίων, με αποτέλεσμα οι οπές οξυγόνου να επανακτούν το φορτίου τους και ο φραγμός δυναμικού μικραίνει, με αποτέλεσμα να επάγεται η μετάβαση στη LRS. Επομένως, η μετάβαση στη LRS (HRS) λαμβάνει χώρα κάτω από την εφαρμογή αρνητικής (θετικής) τάσης στο ΤΕ. Έχει επίσης αναφερθεί στη βιβλιογραφία [21], ότι η παγίδευση/αποπαγίδευση ηλεκτρονίων μπορεί να επάγει RS χωρίς να επηρεαστεί ο φραγμός δυναμικού Schottky, καθώς τα μονοπάτια διαφυγής λόγω διέλευσης σήραγγας φαίνεται να μπορούν να επιφέρουν το επιθυμητό αποτέλεσμα μέσω ελέγχου της απόστασης και του βαθμού κατάληψης από ηλεκτρόνια, των διαθέσιμων παγίδων.

6.3 Ανασκόπηση της Εφαρμογής της Θεωρίας Διαφυγής (Percolation Theory) στο Φαινόμενο RS

Στις προηγούμενες ενότητες περιγράψαμε με βάση μικροσκοπικά μοντέλα πως μπορεί να επέλθει τοπική αλλαγή στις τιμές της αντίστασης ενός υλικού και κατά συνέπεια να οδηγηθεί στο

6.3 Ανασκόπηση της εφαρμογής της θεωρίας διαφυγής (percolation theory) στο φαινόμενο RS

φαινόμενο RS. Ωστόσο, σε διηλεκτρικά υλικά με ανομοιογενή συγκέντρωση προσμίξεων, η τελική τιμή της αντίστασης μπορεί επίσης να εξαρτάται από τον τρόπο που οι διάφορες επιμέρους μεταλλικές περιοχές ενώνονται μεταξύ τους. Για αυτό το λόγο τα μικροσκοπικά μοντέλα αποτυγχάνουν να ερμηνεύσουν τη παρατηρούμενη στατιστική διασπορά των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών, καθώς δε λαμβάνουν καθόλου υπόψη τους μηχανισμούς διασύνδεσης. Μια πρώτη προσέγγιση προς αυτή την κατεύθυνση είναι η εισαγωγή ενός δικτύου αντιστάσεων (resistor network), που χρησιμοποιείται συχνά στα μοντέλα της θεωρίας διαφυγής [22]. Στο Σχήμα 6.5 (a) απεικονίζεται μια 2D απεικόνιση ενός μείγματος μεταλλικού/διηλεκτρικού υλικού, το οποίο



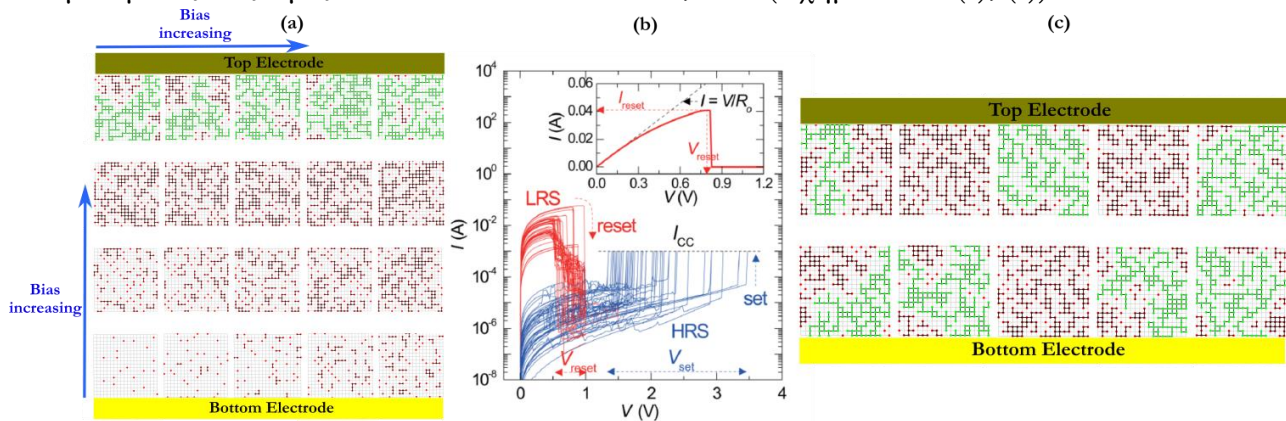
χωρίζεται σε ένα σχετικά αραιό πλέγμα. Η ένωση δύο μεταλλικών περιοχών δημιουργεί μια εσωτερική αντίσταση και καθώς τοποθετούμε και ηλεκτρόδια στη διάταξη, είναι προφανές από τα Σχήματα 6.5 (b)-(d) ότι η συνολική τιμή της αντίστασης διαφέρει σημαντικά ανάλογα με το τρόπο της επιμέρους σύνδεσης των αντιστάσεων.

Σχήμα 6.5: Προσομοίωση με βάση το μοντέλο δικτύου αντιστάσεων. (a) 2D πλέγμα μετάλλου-διηλεκτρικού, (b) εάν στο μεγαλύτερο ποσοστό της επιφάνειας σε κάθε τετράγωνο βρίσκεται μια μεταλλική μπάλα, αυτό απεικονίζεται με χρώμα γαλάζιο, διαφορετικά χρησιμοποιείται πορτοκαλί απόχρωση. Στην περίπτωση που δύο γαλάζια τετράγωνα ενωθούν μεταξύ τους, μια αντίσταση τοποθετείται ανάμεσά τους. Στο (c)

και (d) παρουσιάζονται άλλες τροποποιήσεις του δικτύου των αντιστάσεων με τον ίδιο αριθμό αντιστάσεων όπως και στην περίπτωση (b) αλλά με διαφορετικές διασυνδέσεις: (c) και (d) έχουν τις χαμηλότερες και υψηλότερες τιμές αντιστάσεων, αντιστοίχως, ενώ στη διαμόρφωση (b) πετυχαίνουμε τιμές αντίστασης ανάμεσα σε αυτές τις δύο.

Καθίσταται έτσι προφανής η ανάγκη για διατύπωση θεωριών οι οποίες να μπορούν να ερμηνεύσουν τον τρόπο διασύνδεσης ανάμεσα στις αγώγιμες περιοχές κατά τη διάρκεια του φαινομένου RS. Μια από τις σημαντικότερες επιπτώσεις του τρόπου διασύνδεσης είναι οι μεγάλες μεταβολές που παρατηρούνται στην ηλεκτρική απόκριση των μνημών RRAM, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.6 (b) [23]. Οι κόκκινες καμπύλες αντιπροσωπεύουν τη διεργασία RESET ενώ οι γαλάζιες τη SET, και μπορούμε εύκολα να διακρίνουμε τις μεγάλες διαταραχές. Σε ορισμένες περιπτώσεις έχουν διαπιστωθεί τόσο μεγάλες διακυμάνσεις, ώστε δεν είναι δυνατή η παρατήρηση ενός παράθυρου μνήμης [24,25]. Αυτές οι μεταβολές στις διασυνδέσεις που προκαλούν τις μεγάλες διαταραχές στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά πηγάζουν από τη διασπορά στην κατανομή των ατελειών στο

εσωτερικό ενός υλικού. Στην πράξη δεν υπάρχει κανένα υλικό που να είναι απαλλαγμένο από ατέλειες, με τις ποιο συνηθισμένου τύπου να είναι οι κενές πλεγματικές θέσεις, ενδόθετες πλεγματικές θέσεις και όρια κόκκων. Ακόμα και στην περίπτωση που τα οξείδια μετάλλων κατασκευάζονται με ακριβώς τις ίδιες πειραματικές μεθόδους, η ακριβής κατανομή των ατελειών δε μπορεί να ελεγχθεί, ενώ η όλη κατάσταση περιπλέκεται ακόμα περισσότερο όταν εφαρμόζονται εξωτερικά σήματα, καθώς μεταβολές στη συγκέντρωση των ατελειών θα οδηγήσουν και σε τοπικές μεταβολές του ηλεκτρικού πεδίου. Θεωρώντας ότι οι οπές οξυγόνου είναι ο ποιο συνήθης τύπος ατελειών, στις περιοχές που παρατηρείται μεγάλη συγκέντρωση, αλλάζει ο βαθμός της χημικής στοιχειομετρίας και δημιουργούνται μεταλλικοί θύλακες. Κάτω από την επίδραση ενός εξωτερικού σήματος, δημιουργείται ένα πολύ ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο κοντά σε αυτές τις περιοχές, παρόμοιο με αυτό που αναπτύσσεται σε έναν κεραυνό. Αυτά τα ισχυρά ηλεκτρικά πεδία ελαττώνουν σημαντικά την τάση κατάρρευσης του διηλεκτρικού. Για παράδειγμα, η διηλεκτρική αντοχή ενός υψηλής ποιότητας SiO₂ είναι 470-670 MV/cm [26], ωστόσο σε αρκετά κύτταρα μνήμης με ενεργό υλικό το SiO₂ απαιτείται ένα πεδίο μόλις της τάξης των ~10 MV/cm για να λάβει χώρα το φαινόμενο RS [27]. Το ποσοστό μείωσης της τάξης μεγέθους του ηλεκτρικού πεδίου εξαρτάται από τη συγκέντρωση, κατανομή και μέγεθος των οπών οξυγόνου. Είναι σχεδόν αδύνατο να προβλεφθούν και να ελεγχθούν άμεσα αυτές οι παράμετροι, με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται μεταβολές ιδιαίτερες στη LRS, η οποία αντιστοιχεί στη δημιουργία ενός ολοκληρωμένου CF. Η επαναλαμβανόμενη λειτουργία σε διαδοχικούς κύκλους υστέρησης χειροτερεύει προφανώς την κατάσταση, με αποτέλεσμα οι διασυνδέσεις να γίνονται ακόμα πιο τυχαίες, και να παρατηρούνται έτσι μεταβολές στις τιμές των αντιστάσεων των HRS, LRS (Σχήματα 6.6 (a), (c)).



Σχήμα 6.6: (a) Επίδραση της τάσης στην ανεύρεση του μονοπατιού με βάση το μοντέλο του δικτύου αντιστάσεων, (b) Διασπορά στις χαρακτηριστικές I-V κατά τη διάρκεια μονοπολικού RS που έχουν παρατηρηθεί σε NiO φιλμ, (c) Διασπορά στην εύρεση του βέλτιστου μονοπατιού κάτω από την εφαρμογή διαδοχικών κύκλων πόλωσης.

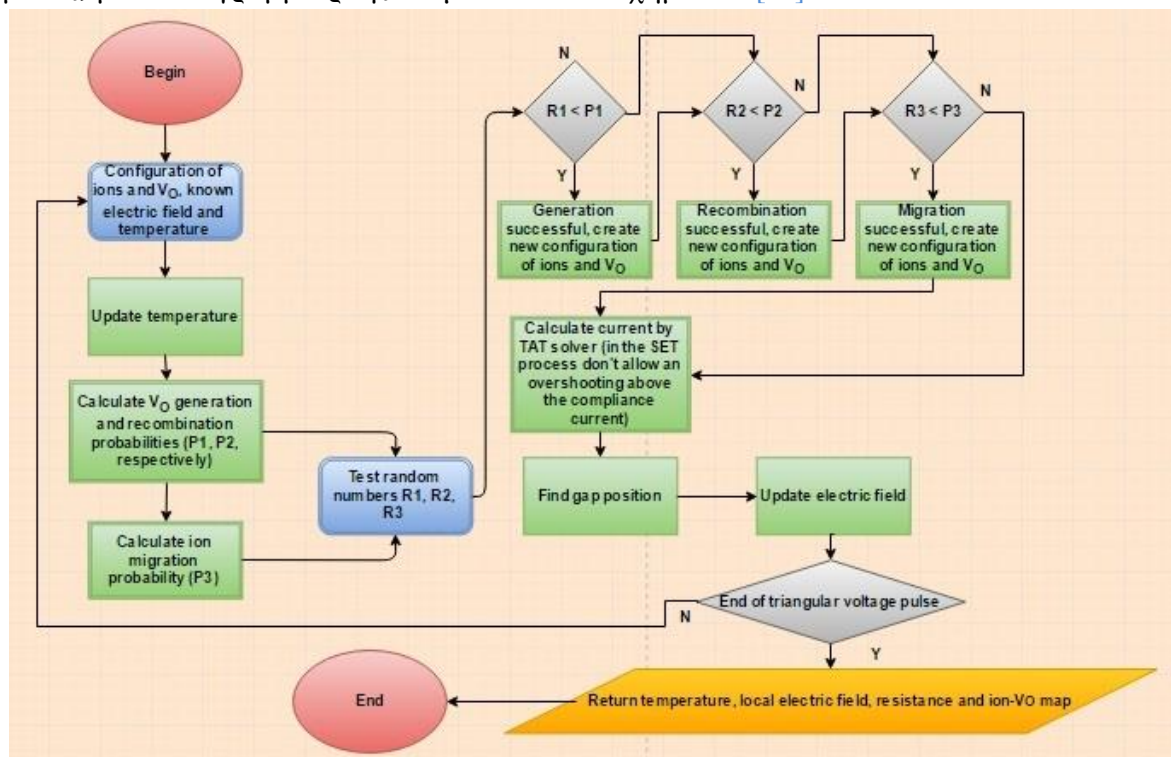
Η κατανόηση των φυσικών μηχανισμών που βρίσκονται πίσω από αυτές τις διασυνδέσεις, απαιτεί την ανάπτυξη θεωρητικών προσεγγίσεων οι οποίες θα λαμβάνουν υπόψη την τυχαιότητα στην κατανομή των ατελειών και το πως σχετίζονται με τις ιδιότητες των CFs. Λόγω της ακανόνιστης δημιουργίας τους καθώς και της ιδιότητας που έχουν να συσσωρεύονται (clustering process), οι προσεγγίσεις στατιστικής φύσεως φαίνεται να είναι οι πιο κατάλληλες για αυτή τη μελέτη, και ιδιαίτερα οι θεωρίες που βασίζονται στο φαινόμενο διαφυγής. Αυτή η θεωρία, που κυρίως αναφέρεται στην κίνηση υγρών από πορώδη υλικά, λαμβάνει υπόψη τις φυσικές και μαθηματικές ιδιότητες των διασυνδέσεων των clusters. Ένα αντιπροσωπευτικό μοντέλο της θεωρίας διαφυγής

6.4 Προσέγγιση Monte-Carlo

αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1957 [28], ενώ και το μοντέλο του δικτύου αντιστάσεων αποτελεί μια παραλλαγή αυτής της θεώρησης [29]. Στην επόμενη ενότητα θα παρουσιάσουμε μια προσέγγιση που βασίζεται στη λογική Monte-Carlo.

6.4 Προσέγγιση 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. 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. Άλλες κλάσεις προβλημάτων όπου χρησιμοποιείται ανάλυση Monte Carlo είναι η βελτιστοποίηση και η γεννήτρια κληρώσεων από μια κατανομή πιθανοτήτων [30]. Στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί αρκετές μελέτες ερμηνείας του φαινομένου RS με βάση την προσέγγιση Monte-Carlo [31-39]. Σε αυτή την ενότητα παραθέτουμε έναν αλγόριθμο κινητικής μεθόδου Monte Carlo (KMC – Kinetic Monte Carlo) για τον υπολογισμό της αντίστασης RRAM διατάξεων με διηλεκτρικό TiO_{2-x} , χωρίς και με νανοσωματίδια Pt, με σκοπό να μελετήσουμε τη στοχαστική φύση των διαδικασιών SET και RESET σε διατάξεις RRAM. Η κινητική μέθοδος Monte Carlo (KMC) είναι μια μέθοδος υπολογιστικών προσομοιώσεων Monte Carlo της χρονικής εξέλιξης φυσικών διεργασιών. Στην περίπτωση μας πρόκειται για διεργασίες που λαμβάνουν χώρα με γνωστούς ρυθμούς (πιθανότητες) μετάβασης ανάμεσα σε διαφορετικές καταστάσεις. Είναι σημαντικό να τονίσουμε 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, με το διάγραμμα ροής να φαίνεται στο Σχήμα 6.7 [40].



Σχήμα 6.7: Διάγραμμα ροής που αναπαριστά τη μορφή του αλγορίθμου για τη μελέτη του φαινομένου RS.

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 τη δεξιαμενή 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 οπή οξυγόνου (θετικά φορτισμένο). Στην πραγματικότητα το ένα τετραγωνάκι δεν αντιστοιχεί σε ένα μόνο ιόν ή οπή οξυγόνου, 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 ρουτίλιου TiO₂ έχει παραμέτρους a=b=4.59 Å και c=2.96 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 αγωγή μονοπάτια που συνδέουν τα δύο ηλεκτρόδια. Και οι δύο υποθέσεις υποστηρίζονται από τη βιβλιογραφία [41-43]).

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 αγωγή περιοχή που απαρτίζεται από κενές θέσεις οξυγόνου και η περιοχή του χάσματος ανάμεσα στο πάνω όριο της αγωγικής περιοχής και στο TE. Θεωρούμε μια τυχαία αρχική κατανομή οπών οξυγόνου και ιόντων στο ορθογώνιο 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 οπές οξυγόνου 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. Σε κάθε επανάληψη-σημείο του παλμού τάσης, λαμβάνουν χώρα τα βήματα που θα περιγράψουμε παρακάτω:

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

$$|\Delta T| = |P|R_{th} = |\Delta V_{el} I|R_{th} \quad (6.1)$$

6.4 Προσέγγιση Monte-Carlo

όπου P είναι η διαχεόμενη ισχύς, ΔV_{el} είναι η εκάστοτε διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια, I είναι το ηλεκτρικό ρεύμα που διαρρέει τη διάταξη και R_{th} είναι η ισοδύναμη θερμική αντίσταση που αναπαριστά την επίδραση της θέρμανσης Joule στην θερμοκρασία, που δίνεται από τη σχέση [44]:

$$R_{th} = \frac{t_{ox}}{8k_{TiO_x} A_{CF}} \quad (6.2)$$

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

- **Βήμα 2:** Υπολογίζουμε τους ρυθμούς γέννησης οπής οξυγόνου (G), επανασύνδεσης οπής οξυγόνου 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 [41]:

$$G = tf_0 \exp\left(-\frac{E_g - \gamma F}{k_B T}\right) \quad (6.3)$$

$$R = tf_0 \exp\left(-\frac{E_r - \gamma F}{k_B T}\right) \quad (6.4)$$

$$M = tf_0 \exp\left(-\frac{E_m - \gamma F}{k_B T}\right) \quad (6.5)$$

όπου t είναι το βήμα της προσομοίωσης, f_0 είναι ένας προεκθετικός όρος ο οποίος με προσαρμογή έχει προκύψει για τις δικές μας προσομοιώσεις 10^{13} Hz , E_g είναι η ενέργεια σχηματισμού οπών οξυγόνου, E_r είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της επανασύνδεσης ιοντικών οπών και ιόντων, E_m είναι το φράγμα μετακίνησης ιόντων, γ είναι η παράμετρος επιτάχυνσης λόγω ηλεκτρικού πεδίου που είναι ίση με 39 eÅ για το SET και με $\gamma_{RESET} = \gamma_{SET}/10$, F είναι το εκάστοτε τοπικό ηλεκτρικό πεδίο που υπολογίζεται λύνοντας την εξίσωση Poisson και T είναι η εκάστοτε θερμοκρασία σε K . 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 δεξιαμενή 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 οπών οξυγόνου και ιόντων στο πλέγμα.

- **Βήμα 3:** Σε κάθε σημείο του παλμού τάσης υπολογίζουμε το ηλεκτρικό ρεύμα της διάταξης εκείνη τη χρονική στιγμή. Χρησιμοποιήσαμε έναν TAT (Trap-Assisted Tunneling – φαινόμενο σήραγγας υποβοηθούμενο από παγίδες) solver [45] και θεωρήσαμε ότι κάθε οπή οξυγόνου αντιστοιχεί σε παγίδα δύο ηλεκτρονίων. Εάν υποθέσουμε 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, αυτός ο ρυθμός μπορεί να υπολογιστεί με βάση την ακόλουθη σχέση:

$$R = R_0 \exp\left(-\frac{r_n}{a_0} + \frac{q(V_{el} - V_{loc})}{k_B T}\right) \quad (6.6)$$

όπου $R_0 \sim 10^{12}$ Hz είναι η συχνότητα δόνησης των ηλεκτρονίων, r_n είναι η απόσταση της παγίδας απ' το ελάχιστο ηλεκτρόδιο (το TE στο SET και το BE στο RESET), $a_0 = 0.33$ nm είναι το μήκος απόσβεσης της κυματοσυνάρτησης του ηλεκτρονίου σε μια παγίδα, V_{el} είναι 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) και V_{loc} είναι το τοπικό δυναμικό που υπολογίζεται λύνοντας την εξίσωση Poisson (και είναι μηδέν παντού στην αρχή). Το μέτρο του ρεύματος της διάταξης τότε υπολογίζεται από τη σχέση:

$$I = N_{v_0} |q| \sum_{n=1}^N R_n f_n \quad (6.7)$$

όπου N_{v_0} είναι ο αριθμός των κενών θέσεων οξυγόνου και 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} είναι ο αριθμός των τετραγώνων που χωρίζουν την ελάχιστη 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.

- **Βήμα 4:** Βρίσκουμε τη θέση του χάσματος (gap), υποθέτοντας ότι αυτό αρχίζει πάνω από μια γραμμή που είναι λιγότερο απ' το ήμισυ κατειλημμένη από οπές οξυγόνου. (Αν τέτοια γραμμή δεν υφίσταται, τότε θεωρούμε ότι δεν υφίσταται ούτε χάσμα και ότι το CF εκτείνεται από ηλεκτρόδιο σε ηλεκτρόδιο. Αν πάλι υπάρχει χάσμα, 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). Μετράμε όλο το ηλεκτρικό φορτίο στο οποίο συνεισφέρουν ιόντα και οι οπές οξυγόνου τόσο στην περιοχή του χάσματος, 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

6.4 Προσέγγιση Monte-Carlo

στο gap ρ_{gap} και μια σταθερή χωρική πυκνότητα φορτίου στο CF ρ_{CF} , μιας και είναι εξαιρετικά δύσκολο να υπολογίσουμε με απόλυτη ακρίβεια τις συναρτήσεις της χωρικής πυκνότητας φορτίου στις δύο περιοχές.

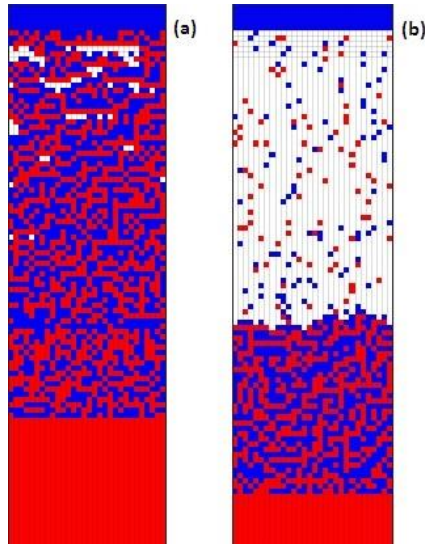
- **Βήμα 5:** Με βάση τις τιμές των ρ_{gap} και ρ_{CF} που υπολογίσαμε λύνουμε την εξίσωση Poisson για να βρούμε το τοπικό ηλεκτρικό δυναμικό και το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο σε κάθε κατακόρυφη θέση. Θεωρούμε $z=0$ τη θέση του TE, ακριβώς κάτω απ' τη δεξιά οξυγόνου, και $z=t_{ox}$ τη θέση του BE. Ονομάζουμε (1) την περιοχή του χάσματος και (2) την περιοχή του CF. Ισχύουν οι συνοριακές συνθήκες $V_1(z=0)=V_{el}$ και $V_2(z=t_{ox})=0$, μιας και το κάτω ηλεκτρόδιο παραμένει διαρκώς γειωμένο, όπως και στο πείραμα. Επιπλέον ισχύει η συνοριακή συνθήκη για τις z -συνιστώσες του πεδίου D ($D_{2z}-D_{1z}|_{z=L_{gap}}$), 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 $F_2(z=L_{gap}) = F_1(z=L_{gap})$. Η επίλυση της εξίσωσης Poisson μας αποφέρει τις εξής κατανομές [40]:

$$V_1(z) = -\frac{\rho_{gap}}{2\epsilon} z^2 + \left\{ -\frac{L_{gap}(\rho_{CF} - \rho_{gap})}{\epsilon} + \frac{L_{gap}^2(\rho_{CF} - \rho_{gap})}{2\epsilon t_{ox}} + \frac{\rho_{CF} t_{ox}}{2\epsilon} - \frac{V_{el}}{t_{ox}} \right\} z + V_{el} \quad (6.8)$$

$$V_2(z) = -\frac{\rho_{gap}}{2\epsilon} z^2 + \left\{ \frac{L_{gap}^2(\rho_{CF} - \rho_{gap})}{2\epsilon t_{ox}} + \frac{\rho_{CF} t_{ox}}{2\epsilon} - \frac{V_{el}}{t_{ox}} \right\} z + V_{el} - \frac{L_{gap}^2(\rho_{CF} - \rho_{gap})}{2\epsilon} \quad (6.9)$$

Τα ηλεκτρικά πεδία σε κάθε περιοχή προσδιορίζονται αντιστοίχως με βάση την έκφραση $F(z) = -\nabla V = -\frac{\partial V}{\partial z}$. Αν δεν έχουμε φτάσει στο τέλος του παλμού μετά από όλα τα παραπάνω

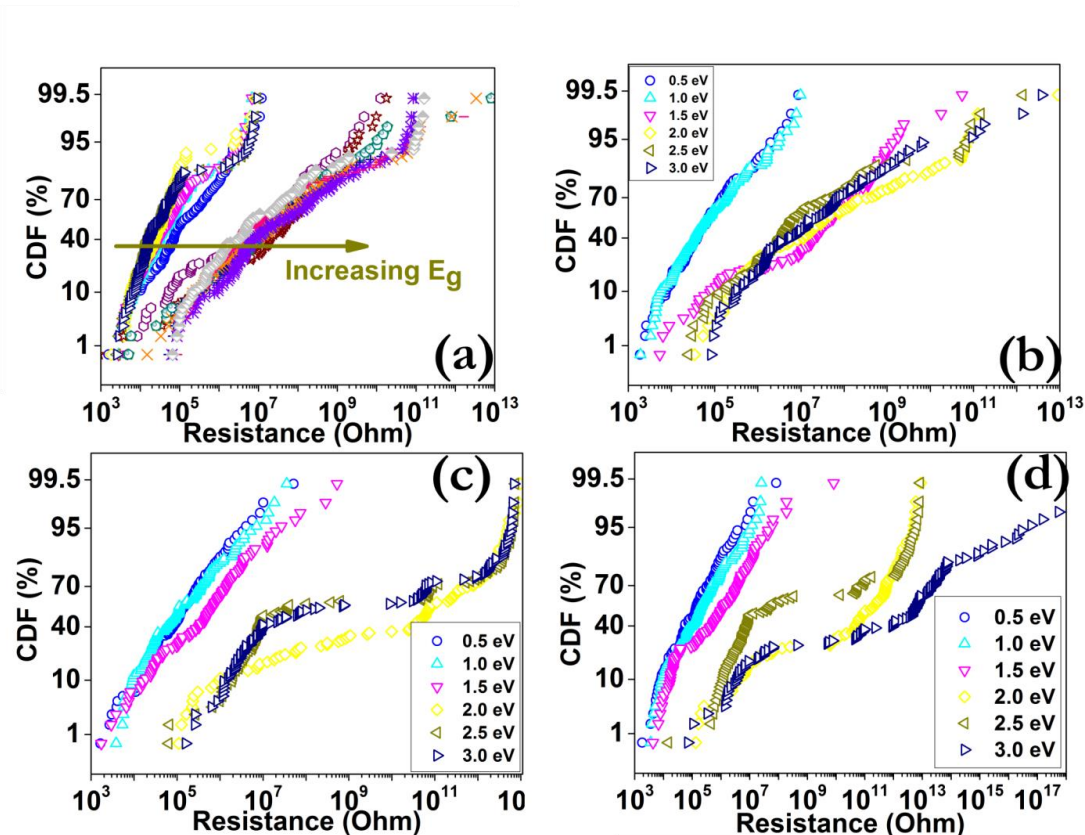
βήματα, τότε επιστρέφουμε στο βήμα 1. Ειδικά, αποστέλλεται τριγωνικός παλμός πλάτους $V_{read} = 1$ V για το SET ή $V_{read} = -1$ V για το RESET, στο σημείο της μέγιστης ή της ελάχιστης τάσης αντίστοιχα αποθηκεύεται η τιμή του ρεύματος, και όταν το πλάτος του παλμού διαιρεθεί μ' αυτήν, ο αλγόριθμος επιστρέφει ως έξοδο την τιμή της αντίστασης της διάταξης. Παράλληλα εμφανίζεται η τελική κατανομή ιόντων και οπών οξυγόνου, 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 στο Σχήμα 6.8 (a) ένα σχηματισμένο CF χωρίς χάσμα και στο Σχήμα 6.8 (b) ένα CF που έχει διαλυθεί αρκετά και έχει εμφανιστεί ξανά το χάσμα. Παράλληλα, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις σε δομές με ενσωματωμένα νανοσωματίδια Pt διαμέτρου 3 nm, όπου για την τοπική μεταβολή του ηλεκτρικού πεδίου χρησιμοποιήσαμε έναν πολλαπλασιαστικό παράγοντα $m(z)$, με βάση τις αναλυτικές συναρτήσεις που υπολογίστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Έτσι, το πεδίο αυξάνεται ραγδαία στις περιοχές ακριβώς επάνω από το νανοσωματίδιο, ενώ πλευρικά δεν υφίσταται κάποια ιδιαίτερη μεταβολή. Αυτή η τοπική ενίσχυση αυξάνει τους ρυθμούς γένεσης, επανασύνδεσης και μετακίνησης ιόντων με βάση τις εξισώσεις (6.3)-(6.5), αλλάζοντας τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των διατάξεων.



Σχήμα 6.8: (a) Ένα σχηματισμένο CF (διεργασία SET) και (b) ένα διαλυμένο CF (διεργασία RESET) σε δείγμα αναφοράς χωρίς νανοδομάτια. Οι μπλε κουκίδες αντιστοιχούν σε ιόντα οξυγόνου, οι κόκκινες σε οπές οξυγόνου και οι άσπρες σε σημεία ουδέτερου φορτίου.

6.4.1 Επίδραση της Ενέργειας Ενεργοποίησης στην Κατανομή CDF

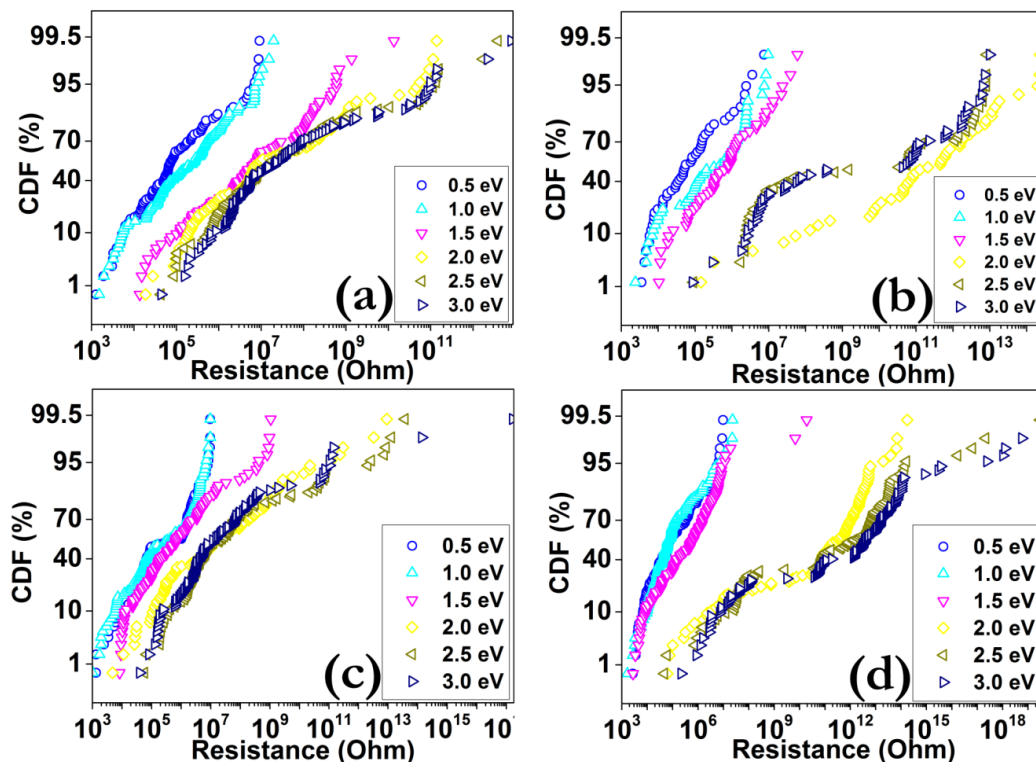
Στα Σχήματα 6.9-6.12 απεικονίζεται η επίδραση των διαφόρων ενεργειών ενεργοποίησης (E_g , E_r , E_m) στις spatial κατανομές (100 διαφορετικά κύτταρα μνήμης στο ίδιο δείγμα) στις κατανομές CDF.



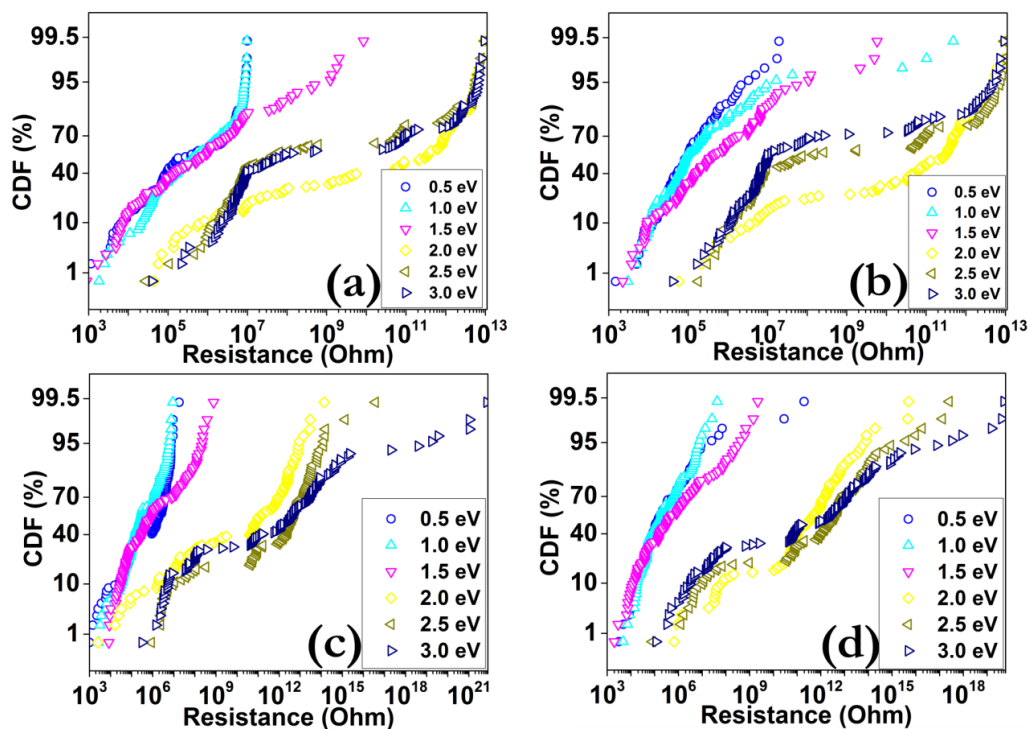
Σχήμα 6.9: Γραφήματα αθροιστικής κατανομής πιθανοτήτων (CDF) της spatial κατανομής για τη LRS ύστερα από την εφαρμογή εξωτερικής τάσης 4 V (read voltage 1 V). Για την E_r χρησιμοποιήθηκε η σταθερή τιμή 0.2 eV, για

6.4 Προσέγγιση Monte-Carlo

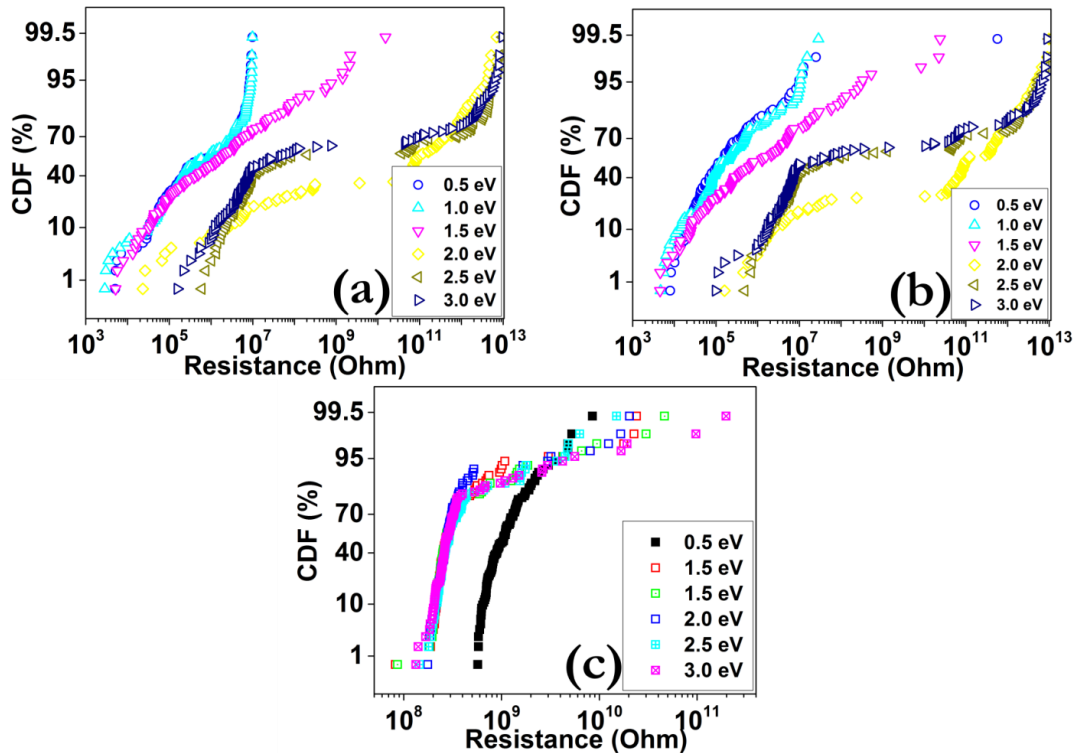
την E_g έγινε σάρωση σε κάθε γράφημα από 0.5-3.0 eV, ενώ για την E_m χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές (a) 0.2 eV (b) 1 eV (c) 2 eV (d) 3 eV.



Σχήμα 6.10: Γραφήματα CDF της spatial κατανομής για τη LRS ύστερα από την εφαρμογή εξωτερικής τάσης 4 V (read voltage 1 V). Για την E_g έγινε σάρωση σε κάθε γράφημα από 0.5-3.0 eV, ενώ για τις E_r , E_m χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές (a) 1, 1 eV (b) 1, 3 eV (c) 1.5, 1 eV (d) 1.5, 3 eV, αντιστοίχως.



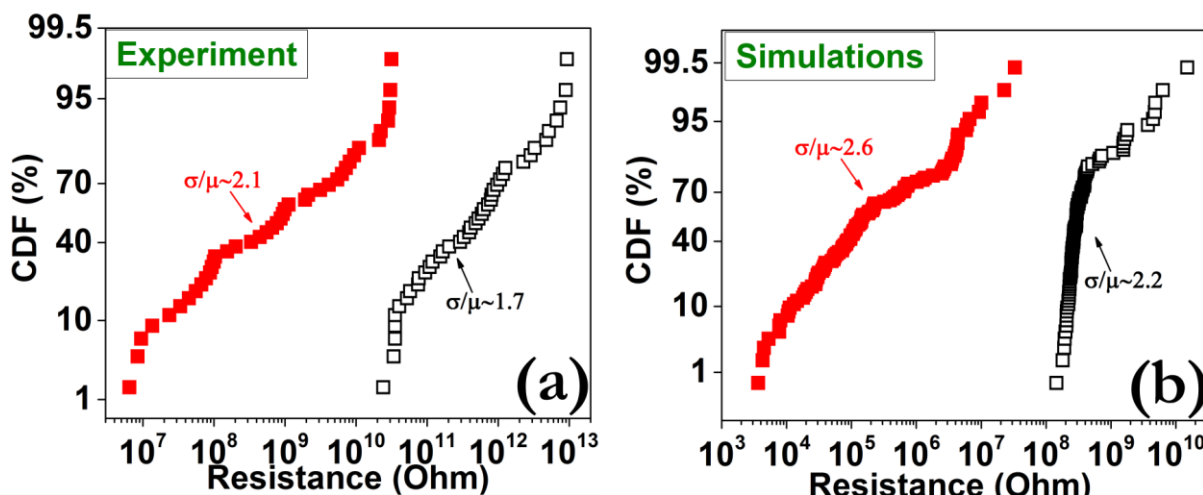
Σχήμα 6.11: Γραφήματα CDF της spatial κατανομής για τη LRS ύστερα από την εφαρμογή εξωτερικής τάσης 4 V (read voltage 1 V). Για την E_g έγινε σάρωση σε κάθε γράφημα από 0.5-3.0 eV, ενώ για τις E_r , E_m χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές (a) 2, 1 eV (b) 2, 3 eV (c) 2.5, 1 eV (d) 2.5, 3 eV, αντιστοίχως.



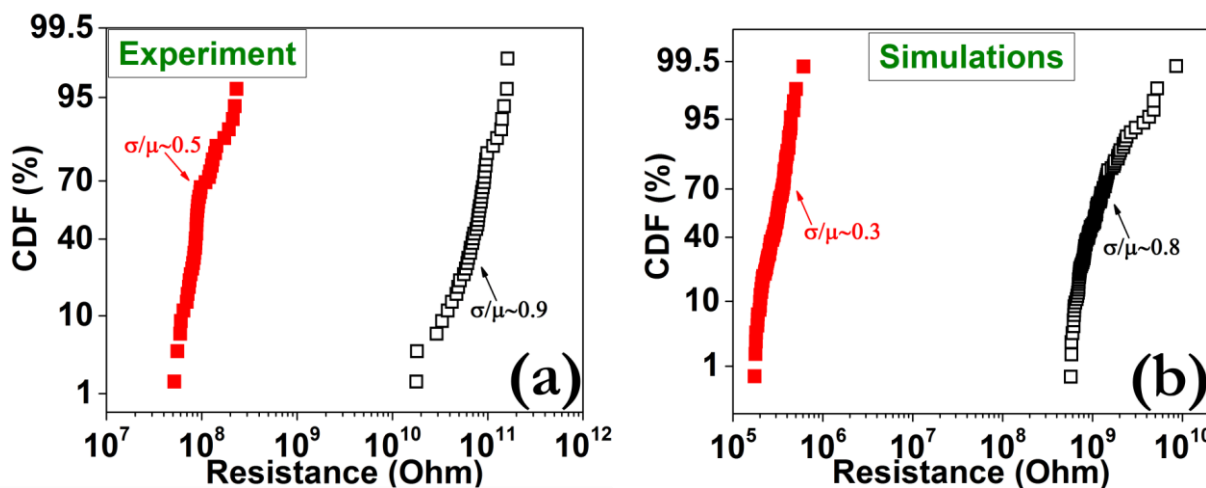
Σχήμα 6.12: Γραφήματα CDF της spatial κατανομής για τη LRS ύστερα από την εφαρμογή εξωτερικής τάσης 4 V (read voltage 1 V). Για την E_g έγινε σάρωση σε κάθε γράφημα από 0.5-3.0 eV, ενώ για τις E_r , E_m χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές **(a)** 3, 1 eV **(b)** 3, 3 eV, αντιστοίχως. Γράφημα CDF της spatial κατανομής για τη HRS, με E_g 0.5-3.0 eV, $E_r=E_m=2$ eV.

Παρατηρούμε ότι η αύξηση των διαφορών ενεργειών ενεργοποίησης σε τιμές της τάξης των 3.0 eV επάγει πολύ μεγάλες διασπορές στα γραφήματα CDF, που φτάνουν σε ορισμένες περιπτώσεις τις 15 τάξεις μεγέθους (Σχήματα 6.10 και 6.11 (d)), γεγονός που αναμένεται, καθώς οι μεγάλες τιμές υποδηλώνουν δυσκολία στην υλοποίηση των αντίστοιχων φυσικών μηχανισμών της γένεσης, επανασύνδεσης και μετακίνησης [46]. Επομένως παράγονται λιγότερες κενές θέσεις οξυγόνου με αποτέλεσμα να εμφανίζονται μεγάλες τιμές αντίστασης. Για την προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές των 2 eV για τις ενέργειες E_r , E_m ενώ για την ενέργεια E_g χρησιμοποιήθηκε η τιμή 1 eV για τη μετάβαση SET και 2.3 eV για τη μετάβαση RESET. Ο λόγος χρησιμοποίησης μεγαλύτερης τιμής για τη διεργασία RESET αντικατοπτρίζει τη δυσχέρεια παραγωγής νέων οπών οξυγόνου και επιλέχτηκε προκειμένου να υπάρχει μια σαφής διάκριση ανάμεσα στις κατανομές HRS και LRS. Επιπλέον οι αυξημένες τιμές της θερμοκρασίας κατά τη μετάβαση RESET, μπορούν να επηρεάσουν τις φωνονιακές ταλαντώσεις του πλέγματος και να δυσχεραίνουν έτσι τη μεταφορά φορτίου, γεγονός που υποδηλώνεται έμμεσα από την ύπαρξη μικρότερης συγκέντρωσης οπών οξυγόνου. Με βάση τις παραπάνω τιμές, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις σε δείγματα με και χωρίς νανοσωματίδια Pt, τόσο για τις spatial όσο και τις temporal κατανομές (100 επαναλήψεις για την κάθε μία), με τα αποτελέσματα να εμφανίζουν ικανοποιητική σύγκλιση με βάση τα πειραματικά δεδομένα (Σχήματα 6.13-6.16). Είναι επίσης εμφανής η βελτίωση των κατανομών CDF, με την παρουσία των νανοσωματιδίων.

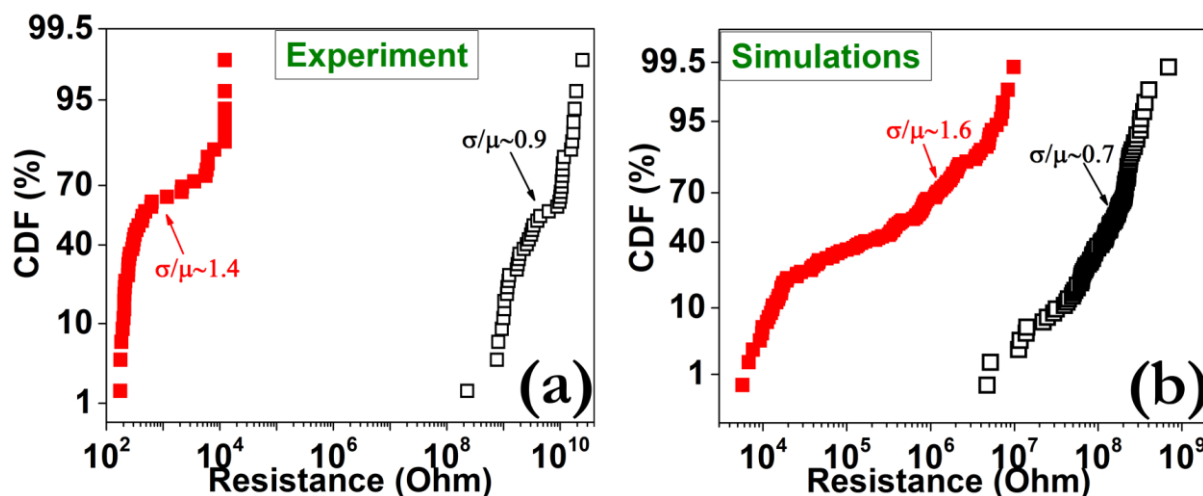
6.4 Προσέγγιση Monte-Carlo



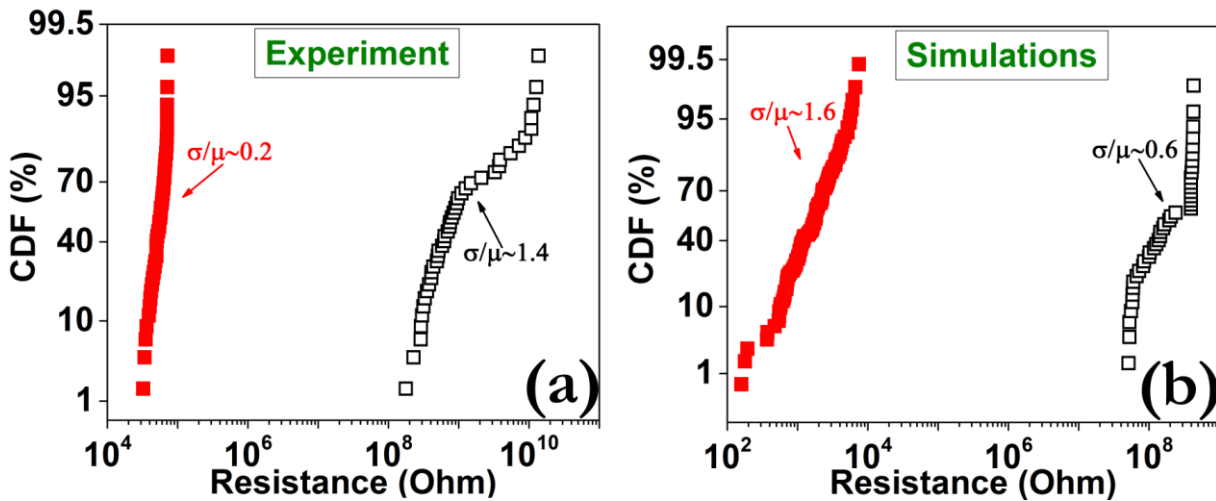
Σχήμα 6.13: Γραφήματα CDF της spatial κατανομής για τις στάθμες HRS, LRS από (a) πείραμα και (b) προσομοίωση. Τα filled σύμβολα αντιστοιχούν στη LRS και τα open στη HRS.



Σχήμα 6.14: Γραφήματα CDF της temporal κατανομής για τις στάθμες HRS, LRS από (a) πείραμα και (b) προσομοίωση.



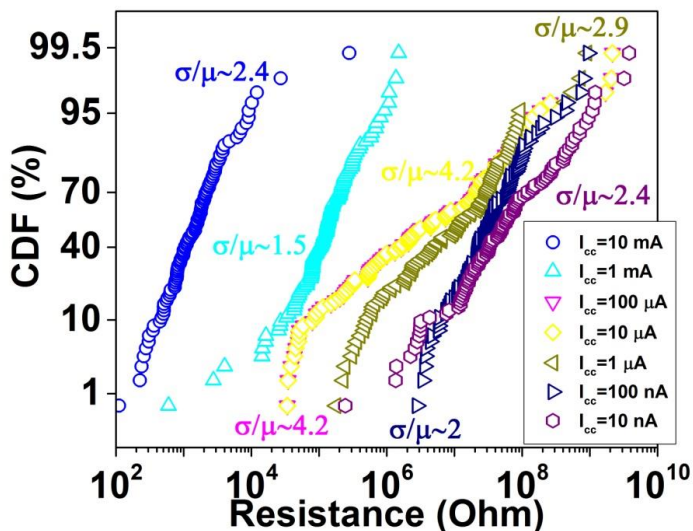
Σχήμα 6.15: Γραφήματα CDF της spatial κατανομής για τις στάθμες HRS, LRS σε δείγματα με νανοσωματίδια Pt από (a) πείραμα και (b) προσομοίωση.



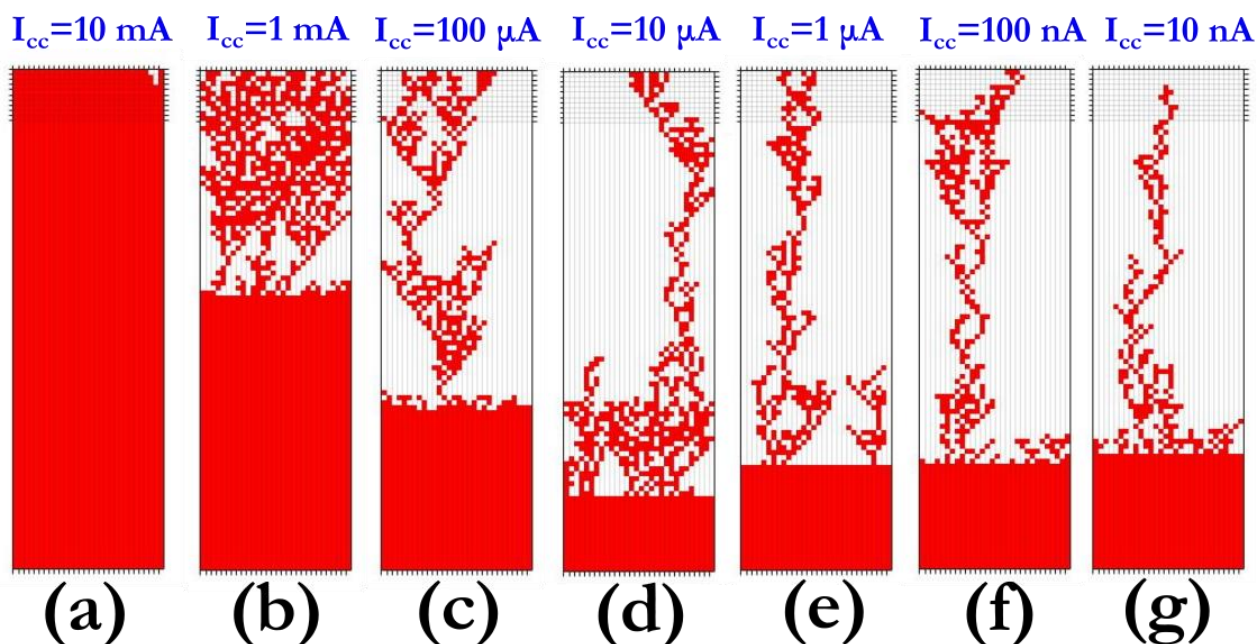
Σχήμα 6.16: Γραφήματα CDF της temporal κατανομής για τις στάθμες HRS, LRS σε δείγματα με νανοσωματίδια Pt από (a) πείραμα και (b) προσομοίωση.

6.4.2 Επίδραση του I_{cc} στην Κατανομή CDF

Πραγματοποιήθηκαν επίσης προσομοιώσεις της επίδρασης διαφόρων μέγιστων επιτρεπόμενων ρευμάτων (I_{cc}) στην στατιστική κατανομή διαφόρων σταθμών LRS, κάτω από αδιάλειπτη κυκλική λειτουργία (100 κύκλοι). Στο Σχήμα 6.17 παρουσιάζεται το αποτέλεσμα των προσομοιώσεων για μια σειρά από I_{cc} μεταξύ 10 mA και 10 nA, όπου μπορεί κανείς να διαπιστώσει τη βελτίωση των αντίστοιχων κατανομών όσο μεγαλώνει το I_{cc} , λόγω της δημιουργίας μεγαλύτερων CF, αλλά φαίνεται να υπάρχουν διακυμάνσεις σε ορισμένες τιμές του I_{cc} . Στα διάφορα 2D στιγμιότυπα του Σχήματος 6.18 απεικονίζονται τα διάφορα αγώγιμα μονοπάτια από οπές οξυγόνου που έχουν δημιουργηθεί ύστερα από την επιβολή των I_{cc} , ενώ είναι φανερή η μείωση του μεγέθους των μονοπατιών (και κατά συνέπεια αύξηση της διασποράς) καθώς ελαττώνεται το I_{cc} [47].

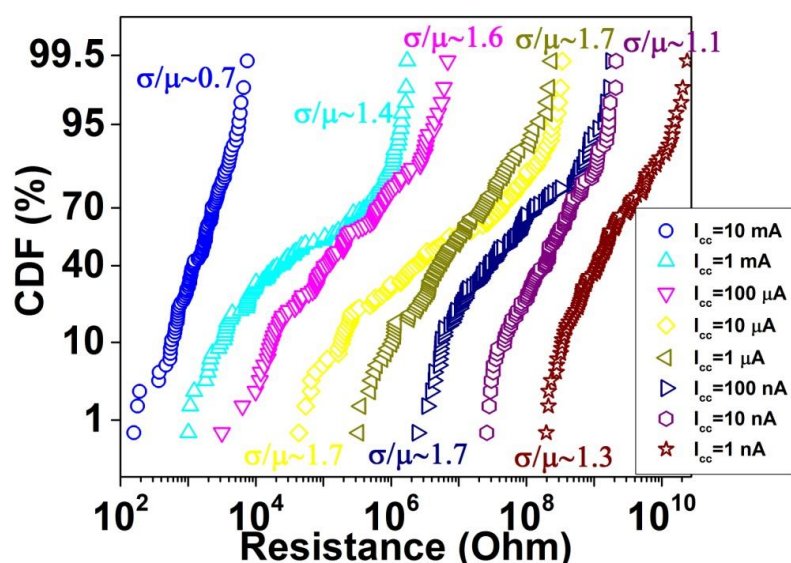


Σχήμα 6.17: Γραφήματα CDF της temporal κατανομής για διάφορες στάθμες LRS από προσομοίωση, ύστερα από την εφαρμογή μιας σειράς I_{cc} μεταξύ 10 mA - 10 nA.

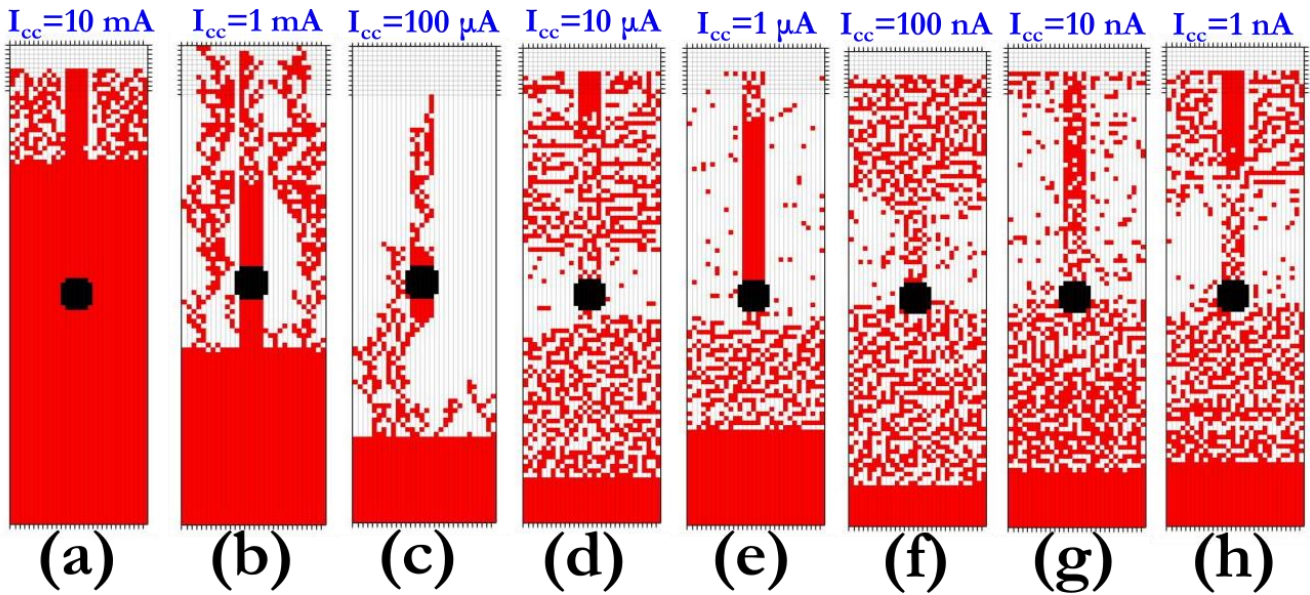


Σχήμα 6.18: 2D απεικόνιση της δημιουργίας ενός αγώγιμου μονοπατιού από κενές θέσεις οξυγόνου κάτω από την επίδραση διαφόρων I_{cc} , όπως απεικονίζεται στα σχήματα (a)-(g).

Αντίστοιχες προσομοιώσεις έλαβαν χώρα σε δείγματα με νανοσωματίδια Pt, με τα I_{cc} να κυμαίνονται μεταξύ 10 mA και 1 nA, με τα αποτελέσματα να παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.19, όπου είναι εμφανής η βελτίωση σχεδόν όλων των κατανομών σε σχέση με τις αντίστοιχες του Σχήματος 6.17. Η βελτίωση προέρχεται από τον εντοπισμό των φαινομένων γένεσης, επανασύνδεσης και μετακίνησης στις περιοχές γύρω από το νανοσωματίδιο, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο διαθέσιμος αριθμός αγώγιμων μονοπατιών και ως εκ τούτου να βελτιώνεται η στατιστική κατανομή των διαφόρων σταθμών αντίστασης, όπως φαίνεται και στις επιμέρους απεικονίσεις του Σχήματος 6.20.



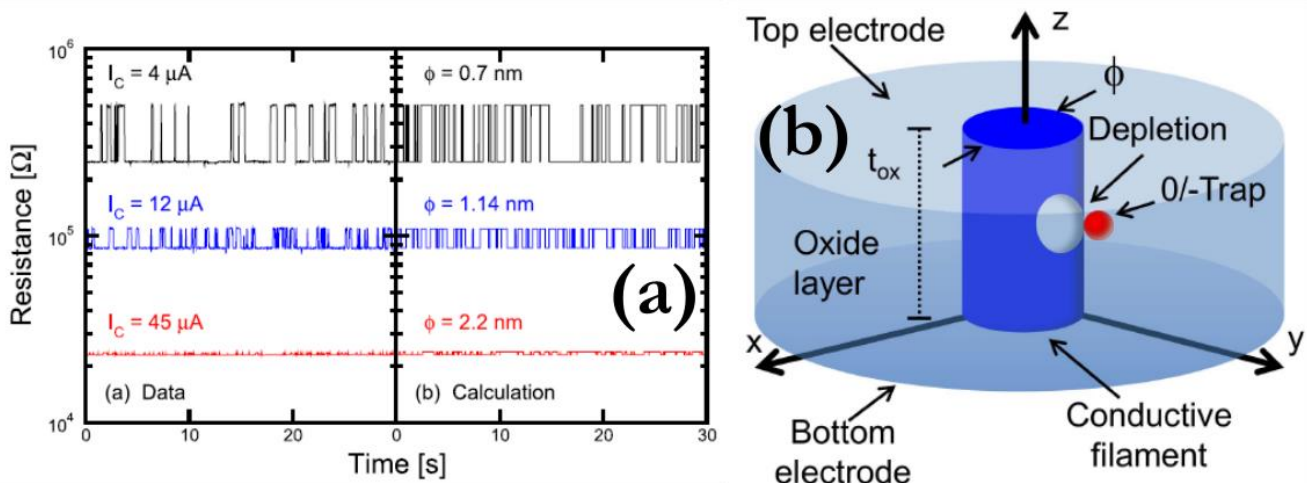
Σχήμα 6.19: Γραφήματα CDF της temporal κατανομής για διάφορες στάθμες LRS από προσομοίωση σε δείγματα με νανοσωματίδια Pt, ύστερα από την εφαρμογή μιας σειράς I_{cc} μεταξύ 10 mA - 1 nA.



Σχήμα 6.20: 2D απεικόνιση της δημιουργίας ενός αγώγιμου μονοπατιού από κενές θέσεις οξυγόνου σε δείγματα με νανοσωματίδια Pt κάτω από την επίδραση διαφόρων I_{cc} , όπως απεικονίζεται στα σχήματα (a)-(h).

6.5 Τυχαίος Θόρυβος (RTN) σε Διατάξεις Μνήμης

Η ύπαρξη μεγάλης ποσότητας ατελειών κατά τη διάρκεια εκδήλωσης του φαινομένου RS, εγείρει ζητήματα στοχαστικής φύσεως τόσο κατά τη διαδικασία προγραμματισμού όσο και κατά την ανάγνωση της πληροφορίας. Και ενώ η διασπορά των διεργασιών SET/RESET φαίνεται να μπορεί να ελεγχθεί χρησιμοποιώντας κατάλληλες τεχνικές προγραμματισμού ή κατάλληλες διατάξεις, οι διαταραχές στο ρεύμα ανάγνωσης εξαιτίας της χαμηλής συχνότητας θορύβου, πολύ δύσκολα μπορεί να αποφευχθούν [48-53].



Σχήμα 6.21: (a) Εξάρτηση του θορύβου RTN ως συνάρτηση του μεγέθους του CF, (b) Σχηματική αναπαράσταση του προτεινόμενου μηχανισμού λόγω της τοπικής απογύμνωσης μιας παγίδας από ηλεκτρικούς φορείς.

Τα αίτια αυτού του τυχαίου θορύβου (random telegraph noise - RTN), δηλαδή της διαταραχής του ρεύματος ανάγνωσης με την πάροδο του χρόνου, φαίνεται να συνδέονται με την φόρτιση παγίδων που βρίσκονται κοντά ή πάνω στην επιφάνεια του CF, με αποτέλεσμα να

6.6 Αναφορές

λαμβάνει χώρα μια χρονο-εξαρθώμενη απογύμνωση από ηλεκτρόνια στο εσωτερικό του CF (Σχήμα 6.21). Οι αυξημένες θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια των SET/RESET μεταβάσεων μπορούν επίσης να επιταχύνουν τις διαδικασίες παγίδευσης/αποπαγίδευσης ηλεκτρονίων από οπές οξυγόνου, επηρεάζοντας έτσι δυσμενώς τα επίπεδα του θορύβου RTN [54].

6.6 Αναφορές

- [1] D. S. Jeong, H. Schroeder, U. Breuer, and R. Waser, “Characteristic electroforming behavior in Pt/TiO₂/Pt resistive switching cells depending on atmosphere”, J. Appl. Phys. 104, 123716-1 - 123716-8, 2008.
- [2] C. Kuegeler, J. Zhang, S. Hoffmann-Eifert, S. K. Kim, and R. Waser, “Nanostructured resistive memory cells based on 8-nm-thin TiO₂ films deposited by atomic layer deposition”, J. Vac. Sci. Technol. B 29, 01ad01-1 - 01ad01-5, 2011.
- [3] S. B. Lee, H. K. Yoo, K. Kim, J. S. Lee, Y. S. Kim, S. Sinn, D. Lee, B. S. Kang, B. Kahng, and T. W. Noh, “Forming mechanism of the bipolar resistance switching in double-layer memristive nanodevices”, Nanotechnology 23, 315202-1 - 315202-9, 2012.
- [4] J. J. Yang, F. Miao, M. D. Pickett, D. A. A. Ohlberg, D. R. Stewart, C. N. Lau, and R. S. Williams, “The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches”, Nanotechnology 20, 215201-1 - 215201-9, 2009.
- [5] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot, “Redox-Based Resistive Switching Memories – Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges”, Adv. Mater. 21, 2632–2663, 2009.
- [6] K. Szot, R. Dittmann, W. Speier, and R. Waser, “Nanoscale resistive switching in SrTiO₃ thin films”, Phys. Status Solidi RRL 1, R86 - R88, 2007.
- [7] D.-S. Shang, L. Shi, J.-R. Sun, and B.-G. Shen, “Local resistance switching at grain and grain boundary surfaces of polycrystalline tungsten oxide films”, Nanotechnology 22, 254008-1 - 254008-7, 2011.
- [8] J. Qi, M. Olmedo, J. Ren, N. Zhan, J. Zhao, J.-G. Zheng, and J. Liu, “Resistive Switching in Single Epitaxial ZnO Nanoislands”, ACS Nano 6, 1051-1058, 2012.
- [9] M.-J. Lee, C. B. Lee, D. Lee, S. R. Lee, M. Chang, J. H. Hur, Y.-B. Kim, C.-J. Kim, D. H. Seo, S. Seo, U. I. Chung, I.-K. Yoo, and K. Kim, “A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric Ta₂O_{5-x}/TaO_{2-x} bilayer structures”, Nat. Mater. 10, 625-630, 2011.
- [10] J. S. Lee, S. Lee, and T. W. Noh, “Resistive switching phenomena: A review of statistical physics approaches”, Applied Physics Reviews 2, 031303-1 - 031303-57, 2015.
- [11] A. Sawa, “Resistive switching in transition metal oxides”, Mater. Today 11, 28-36, 2008.
- [12] K. Nagashima, T. Yanagida, K. Oka, M. Kanai, A. Klamchuen, J.-S. Kim, B. H. Park, and T. Kawai, “Intrinsic Mechanisms of Memristive Switching”, Nano Lett. 11, 2114-2118, 2011.

- [13] A. Sawa, T. Fujii, M. Kawasaki, and Y. Tokura, “*Hysteretic current–voltage characteristics and resistance switching at a rectifying Ti-Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ interface*”, Appl. Phys. Lett. 85, 4073-1 - 4073-3, 2004.
- [14] S. M. Sze and K. K. Ng, “*Physics of Semiconductor Devices*”, Wiley, 2006.
- [15] J. J. Yang, J. Borghetti, D. Murphy, D. R. Stewart, and R. S. Williams, “*A Family of Electronically Reconfigurable Nanodevices*”, Adv. Mater. 21, 3754-3758, 2009.
- [16] J. S. Lee, S. B. Lee, B. Kahng, and T. W. Noh, “*Two opposite hysteresis curves in semiconductors with mobile dopants*”, Appl. Phys. Lett. 102, 253503-1 - 253503-4, 2013.
- [17] J. H. Hur, M.-J. Lee, C. B. Lee, Y.-B. Kim, and C.-J. Kim, “*Modeling for bipolar resistive memory switching in transition-metal oxides*”, Phys. Rev. B 82, 155321-1 - 155321-5, 2010.
- [18] S. H. Jeon, B. H. Park, J. Lee, B. Lee, and S. Han, “*First-principles modeling of resistance switching in perovskite oxide material*”, Appl. Phys. Lett. 89, 042904-1 - 042904-3, 2006.
- [19] D. S. Shang, L. Shi, J. R. Sun, B. G. Shen, F. Zhuge, R. W. Li, and Y. G. Zhao, “*Improvement of reproducible resistance switching in polycrystalline tungsten oxide films by in situ oxygen annealing*”, Appl. Phys. Lett. 96, 072103-1 - 072103-3, 2010.
- [20] D.-J. Seong, M. Jo, D. Lee, and H. Hwang, “*HPHA Effect on Reversible Resistive Switching of Pt/Nb -Doped SrTiO₃ Schottky Junction for Nonvolatile Memory Application*”, Electrochem. Solid State Lett. 10, H168 - H170, 2007.
- [21] T. Fujii, M. Kawasaki, A. Sawa, Y. Kawazoe, H. Akoh, and Y. Tokura, “*Electrical properties and colossal electroresistance of heteroepitaxial SrRuO₃/SrTi_{1-x}Nb_xO₃ (0.0002≤x≤0.02) Schottky junctions*”, Phys. Rev. B 75, 165101-1 - 165101-5, 2007.
- [22] D. Stauffer and A. Aharony, “*Introduction to Percolation Theory*”, Taylor & Francis, 1994.
- [23] S. B. Lee, S. C. Chae, S. H. Chang, J. S. Lee, S. Seo, B. Kahng, and T. W. Noh, “*Scaling behaviors of reset voltages and currents in unipolar resistance switching*”, Appl. Phys. Lett. 93, 212105-1 - 212105-3, 2008.
- [24] S. B. Lee, S. C. Chae, S. H. Chang, and T. W. Noh, “*Predictability of reset switching voltages in unipolar resistance switching*”, Appl. Phys. Lett. 94, 173504-1 - 173504-3, 2009.
- [25] I. K. Yoo, M.-J. Lee, D. H. Seo, and S.-J. Kim, “*Interpretation of set and reset switching in nickel oxide thin films*”, Appl. Phys. Lett. 104, 222902-1 - 222902-5, 2014.
- [26] D. R. Lide, CRC “*Handbook of Chemistry and Physics*”, 85th ed., Taylor & Francis, 2004.
- [27] J. Yao, L. Zhong, D. Natelson, and J. M. Tour, “*In situ imaging of the conducting filament in a silicon oxide resistive switch*”, Sci. Rep. 2, 242-1 - 242-5, 2012.
- [28] S. R. Broadbent and J. M. Hammersley, “*Percolation processes: I. Crystals and mazes*”, Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. 53, 629-641, 1957.

6.6 Αναφορές

- [29] S. C. Chae, J. S. Lee, S. Kim, S. B. Lee, S. H. Chang, C. Liu, B. Kahng, H. Shin, D.-W. Kim, C. U. Jung, S. Seo, M.-J. Lee, and T. W. Noh, “*Random Circuit Breaker Network Model for Unipolar Resistance Switching*”, *Ad. Mater.* 20, 1154-1159, 2008.
- [30] D. P. Kroese, T. Brereton, T. Taimre, Z. I. Botev, “*Why the Monte Carlo method is so important today*”, *WIREs Comput. Stat.* 6, 386–392, 2014.
- [31] A. Makarov, V. Sverdlov and S. Selberherr, “*Stochastic model of the resistive switching mechanism in bipolar resistive random access memory: Monte Carlo simulations*”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 29, 01AD03-1 - 01AD03-5, 2011.
- [32] J. M. Rickman and K. Barmak, “*Resistivity in rough metallic thin films: A Monte Carlo study*”, *J. Appl. Phys.* 112, 013704-1 - 013704-5, 2012.
- [33] R. Naous, M. A.-Shedivat, and K. N. Salama, “*Stochasticity Modeling in Memristors*”, *IEEE Trans. on Nanotechnology* 15, 15-28, 2016.
- [34] D. S. Jeong, B. J. Choi and C. S. Hwang, “*Study of the negative resistance phenomenon in transition metal oxide films from a statistical mechanics point of view*”, *J. Appl. Phys.* 100, 113724-1 - 113724-6, 2006.
- [35] X. Guan, S. Yu, and H.-S. P. Wong, “*A SPICE Compact Model of Metal Oxide Resistive Switching Memory With Variations*”, *IEEE Elect. Dev. Lett.* 33, 1405-1407, 2012.
- [36] N. Raghavan, K. L. Pey, X. Wu, W. Liu, and M. Bosman, “*Percolative Model and Thermodynamic Analysis of Oxygen-Ion-Mediated Resistive Switching*”, *IEEE Elect. Dev. Lett.* 33, 712-714, 2012.
- [37] M. Zhang, G. Wang, S. Long, Z. Yu, Y. Li, D. Xu, H. Lv, Q. Liu, E. Miranda, J. Suñé, and M. Liu, “*A Physical Model for the Statistics of the Set Switching Time of Resistive RAM Measured With the Width-Adjusting Pulse Operation Method*”, *IEEE Elect. Dev. Lett.* 36, 1303-1306, 2015.
- [38] S. Long, C. Cagli, D. Ielmini, M. Liu, and J. Suñé, “*Reset Statistics of NiO-Based Resistive Switching Memories*”, *IEEE Elect. Dev. Lett.* 32, 1570-1572, 2011.
- [39] E. Miranda, D. Jiménez, and J. Suñé, “*The Quantum Point-Contact Memristor*”, *IEEE Elect. Dev. Lett.* 33, 1474-1476, 2012.
- [40] P. Asenov, “*Μελέτη του φαινομένου εναλλαγής της αντίστασης (RRAM) μέσω πειράματος και προσομοίωσης*”, Διπλωματική Εργασία, ΣΗΜΜΥ ΕΜΠ, 2016.
- [41] S. Yu, Y. Y. Chen, X. Guan, H.-S. P. Wong and J. A. Kittl, “*A Monte Carlo study of the low resistance state retention of HfO_x based resistive switching memory*”, *Appl. Phys. Lett.* 100, 043507-1 - 043507-4, 2012.
- [42] I. Salaoru, A. Khiat, Q. Li, R. Berdan, C. Papavassiliou and T. Prodromakis, “*Origin of the OFF state variability in ReRAM cells*”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47, 145102-1 - 145102-10, 2014.

- [43] S. Long, C. Cagli, D. Ielmini, M. Liu, and J. Suñé, “*Analysis and modeling of resistive switching statistics*”, J. Appl. Phys. 111, 074508-1 - 074508-19, 2012.
- [44] U. Russo, D. Ielmini, C. Cagli, and A. L. Lacaita, “*Filament Conduction and Reset Mechanism in NiO-Based Resistive-Switching Memory (RRAM) Devices*”, IEEE Trans. on Electr. Dev. 56, 186 - 192, 2009.
- [45] X. Guan, S. Yu, H. -S. P. Wong, “*On the Switching Parameter Variation of Metal-Oxide RRAM—Part I: Physical Modeling and Simulation Methodology*”, IEEE Transactions on Electron Devices 59, 1172-1182, 2012.
- [46] X. Guan, S. Yu, H. -S. P. Wong, “*On the Switching Parameter Variation of Metal-Oxide RRAM—Part II: Model Corroboration and Device Design Strategy*”, IEEE Transactions on Electron Devices 59, 1183-1188, 2012.
- [47] Β. Ασλανίδης, “*Προσομοίωση Monte-Carlo και Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Διατάξεων RRAM*”, Διπλωματική Εργασία, ΔΠΜΣ Μικροσυστήματα & Νανοδιατάξεις ΕΜΠ, 2016.
- [48] S. Ambrogio, S. Balatti, A. Cubeta, A. Calderoni, N. Ramaswamy, and D. Ielmini, “*Statistical fluctuations in HfO_x resistive-switching memory (RRAM): Part II - Random telegraph noise*,” IEEE Trans. Electron Devices 61, 2920–2927, 2014.
- [49] F. M. Puglisi, P. Pavan, A. Padovani, L. Larcher, and G. Bersuker, “*RTS noise characterization of HfO_x RRAM in high resistive state*,” Solid State Electronics 84, 160–166, 2013.
- [50] S. Ambrogio, S. Balatti, A. Cubeta, A. Calderoni, N. Ramaswamy, and D. Ielmini, “*Understanding switching variability and random telegraph noise in resistive RAM*,” IEDM Tech. Dig. 782–785, 2013.
- [51] D. Ielmini, F. Nardi, and C. Cagli, “*Resistance-dependent amplitude of random telegraph-signal noise in resistive switching memories*,” Appl. Phys. Lett. 96, 053503-1 - 053503-3, 2010.
- [52] Z. Fang, H. Y. Yu, W. J. Fan, G. Ghibaud, J. Buckley, B. DeSalvo, X. Li, X. P. Wang, G. Q. Lo, and D. L. Kwong, “*Current conduction model for oxide-based resistive random access memory verified by low frequency noise analysis*,” IEEE Trans. Electron Devices 60, 1272–1275, 2013.
- [53] S. Yu, R. Jeyasingh, Y. Wu, and H.-S. P. Wong, “*Characterization of low-frequency noise in the resistive switching of transition metal oxide HfO₂*”, Phys. Rev. B 85, 045324-1 - 045324-5, 2012.
- [54] A. Mehonic, “*Resistive Switching in Silicon-rich Silicon oxide*”, PhD Dissertation, University of College London, 2013.

ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΜΝΗΜΩΝ RRAM ΑΠΟ ΔΥΟ ΣΤΡΩΜΑΤΑ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

7.1 Εισαγωγή και Δομικός Χαρακτηρισμός

Η ευρύτερη βιομηχανική επικράτηση των μνημών RRAM απαιτεί την επίλυση μιας σειράς πρακτικών ζητημάτων, τα οποία θέτουν σημαντικούς περιορισμούς ως προς ζητήματα που άπτονται της φύσης του φαινομένου RS. Τα μεγαλύτερα προβλήματα αυτή τη στιγμή εντοπίζονται στην ανομοιομορφία των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών και στα υψηλά ρεύματα λειτουργίας. Στο Κεφάλαιο 5, παρουσιάσαμε μια προσέγγιση ως προς τη βελτίωση της στατιστικής διασποράς, με την εισαγωγή νανοσωματιδίων εντός του διηλεκτρικού υλικού. Εδώ, θα εστιάσουμε στη χρήση δύο στρωμάτων οξειδίου μετάλλου ως ενεργά υλικά, όπου το καθένα από αυτά θα είναι υπεύθυνο για μια συγκεκριμένη λειτουργία [1]. Ακολουθώντας αυτή τη μέθοδο, έχουμε τη δυνατότητα να περιορίσουμε τις περιοχές όπου θα συμβούν τα φαινόμενα εναλλαγής αντίστασης, και κατ'επέκταση να περιορίσουμε τη διασπορά των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών. Αξίζει να αναφέρουμε ότι η κατασκευή δομών πολλαπλών στρωμάτων, 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 στρώματα με διαφορετικούς βαθμούς στοιχειομετρίας [2-5]. Υπό το παραπάνω πρίσμα, οι δομές με δύο στρώματα (bilayer structures) δείχνουν μια αρκετά υποσχόμενη αρχιτεκτονική αφού το φαινόμενο της εναλλαγής αντίστασης θα πραγματοποιείται σε ένα από τα δύο στρώματα (αυτό με τον υψηλό βαθμό στοιχειομετρίας), ενώ το άλλο στρώμα (αυτό με το χαμηλό βαθμό στοιχειομετρίας), θα λειτουργεί ως μία δεξαμενή οπών οξυγόνου, 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 προβλήματα εκτίναξης (overshoot) ρεύματος και μειώνοντας την ισχύ λειτουργίας. Έτσι, κατασκευάσαμε στα εργαστήριά μας bilayer δομές διοξειδίου του τιτανίου, και πραγματοποιήσαμε στη συνέχεια ηλεκτρικές μετρήσεις για να ελέγξουμε την απόδοσή τους ως μνήμες. Έτσι, κατασκευάστηκαν διάφορα Bilayers με κοινό χαρακτηριστικό το ίδιο κάτω στρώμα TiO_x , το οποίο είχε για όλες τις δομές πάχος 22.5 nm, ενώ για το επάνω στρώμα χρησιμοποιήσαμε διάφορα υλικά, με σκοπό να κατασκευάσουμε είτε homo-bilayers είτε hetero-bilayers, με το ίδιο ποσοστό οξυγόνου σε κάθε περίπτωση και μεγαλύτερο σε σχέση με το κάτω στρώμα. Στους Πίνακες I, II απεικονίζονται τα πειραματικά δεδομένα των διαφόρων προσεγγίσεων ενώ στο Σχήμα 7.1 (a) φαίνεται η δομή που αναπαράχθηκε.

Πίνακας I: Πειραματικά δεδομένα των 3 homo-bilayers που μελετήθηκαν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΜΝΗΜΩΝ RRAM ΑΠΟ ΔΥΟ ΣΤΡΩΜΑΤΑ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Sample Code	TiO _x (nm)	TiO _{2-y} (nm)	TiO _x deposition ambient	TiO _{2-y} deposition ambient	TiO _x /TiO _{2-y} deposition temperature
Bilayer 1	22.5	22.5	Ar:O ₂ (10:1.5)	Ar:O ₂ (10:5.0)	RT
Bilayer 2	22.5	22.5	Ar:O ₂ (10:1.5)	Ar:O ₂ (10:3.3)	RT
Bilayer 3	22.5	22.5	Ar:O ₂ (10:1.5)	Ar:O ₂ (10:2.5)	RT

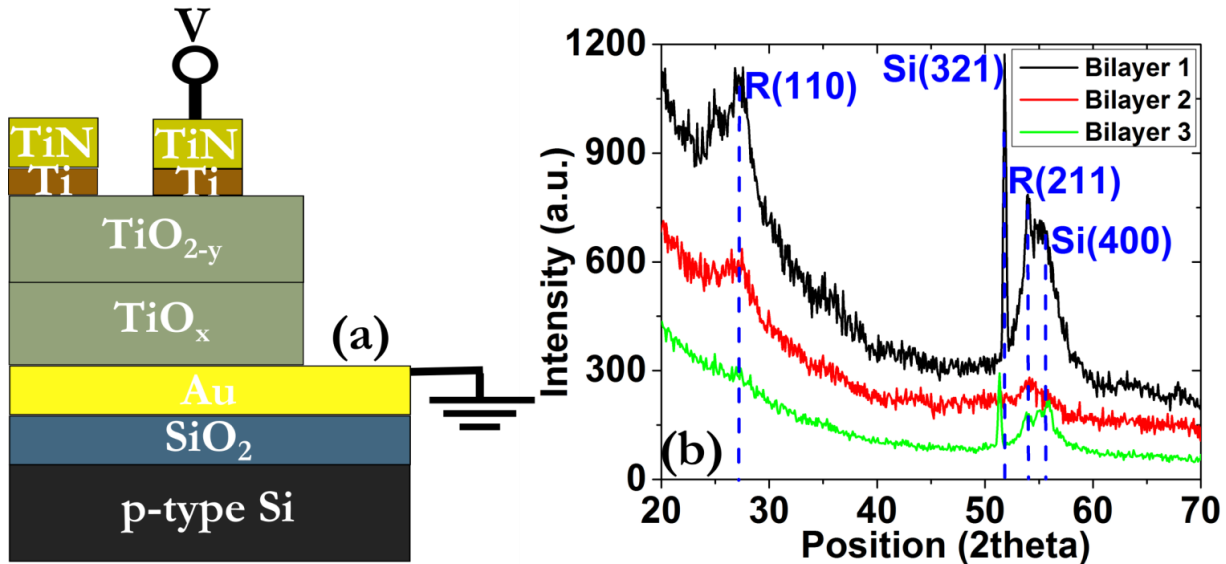
Πίνακας II: Πειραματικά δεδομένα των 6 hetero-bilayers που μελετήθηκαν.

Sample Code	TiO _x (nm)	HfO _{2-y} (nm)	TiO _x deposition ambient	HfO _{2-y} deposition ambient	TiO _x /HfO _{2-y} deposition temperature
Bilayer 4	22.5	22.5	Ar:O ₂ (10:1.5)	Ar:O ₂ (10:5.0)	RT
Sample Code	TiO _x (nm)	Ta ₂ O _{5-y} (nm)	TiO _x deposition ambient	Ta ₂ O _{5-y} deposition ambient	TiO _x /Ta ₂ O _{5-y} deposition temperature
Bilayer 5	22.5	22.5	Ar:O ₂ (10:1.5)	Ar:O ₂ (10:5.0)	RT
Sample Code	TiO _x (nm)	V ₂ O _{5-y} (nm)	TiO _x deposition ambient	V ₂ O _{5-y} deposition ambient	TiO _x /V ₂ O _{5-y} deposition temperature
Bilayer 6	22.5	22.5	Ar:O ₂ (10:1.5)	Ar:O ₂ (10:5.0)	RT
Sample Code	TiO _x (nm)	SiO _{2-y} (nm)	TiO _x deposition ambient	SiO _{2-y} deposition ambient	TiO _x /SiO _{2-y} deposition temperature
Bilayer 7	22.5	22.5	Ar:O ₂ (10:1.5)	Ar:O ₂ (10:5.0)	RT
Sample Code	TiO _x (nm)	WO _{3-y} (nm)	TiO _x deposition ambient	WO _{3-y} deposition ambient	TiO _x /WO _{3-y} deposition temperature
Bilayer 8	22.5	22.5	Ar:O ₂ (10:1.5)	Ar:O ₂ (10:5.0)	RT
Sample Code	TiO _x (nm)	MgO _{2-y} (nm)	TiO _x deposition ambient	MgO _{2-y} deposition ambient	TiO _x /MgO _{2-y} deposition temperature
Bilayer 9	22.5	22.5	Ar:O ₂ (10:1.5)	Ar:O ₂ (10:5.0)	RT

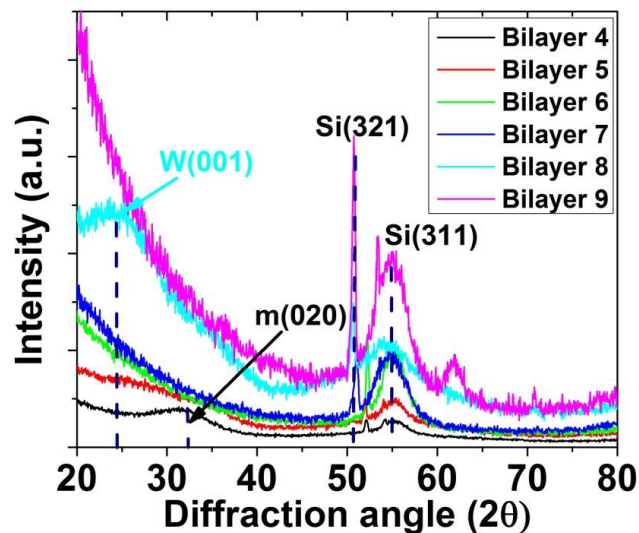
Η κρυσταλλική δομή των εναποτιθέμενων δειγμάτων μελετήθηκε με βάση τη μέθοδο XRD. Τα αποτελέσματα για τα homo-bilayers 1-3 παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.1 (b), όπου εμφανίζονται ορισμένες κορυφές που αντιστοιχούν στη δομή του rutile. Οι κορυφές αυτές πρέπει να

7.1 Εισαγωγή και δομικός χαρακτηρισμός

προέρχονται από το πάνω στρώμα (TiO_{2-x}) με το μεγαλύτερο ποσοστό οξυγόνου, καθώς υμένα με χαμηλό ποσοστό οξυγόνου έχουν βρεθεί άμορφα, όπως είδαμε στο Κεφάλαιο 2. Δεν ανιχνεύτηκαν κορυφές που να υποδηλώνουν την ύπαρξη της anatase δομής, αλλά ακόμα και εάν υπήρχαν, θα μπορούσαν να μετασχηματιστούν πολύ εύκολα στη δομή rutile, ακόμα και στους 600°C [6].



Σχήμα 7.1: (a) Σχηματική απεικόνιση της δομής των δειγμάτων, (b) Φάσματα XRD λεπτών υμενίων $\text{TiO}_x/\text{TiO}_{2-y}$ πάνω σε Si (100), εναποτεθειμένα σε θερμοκρασία δωματίου και με διαφορετικές ροές οξυγόνου. Το μέσο μέγεθος του κρυσταλλίτη S υπολογίστηκε από το FWHM κάθε R (110) κορυφής.



Σχήμα 7.2: Φάσματα XRD των διαφόρων hetero-bilayers πάνω σε Si (100), εναποτεθειμένα σε θερμοκρασία δωματίου.

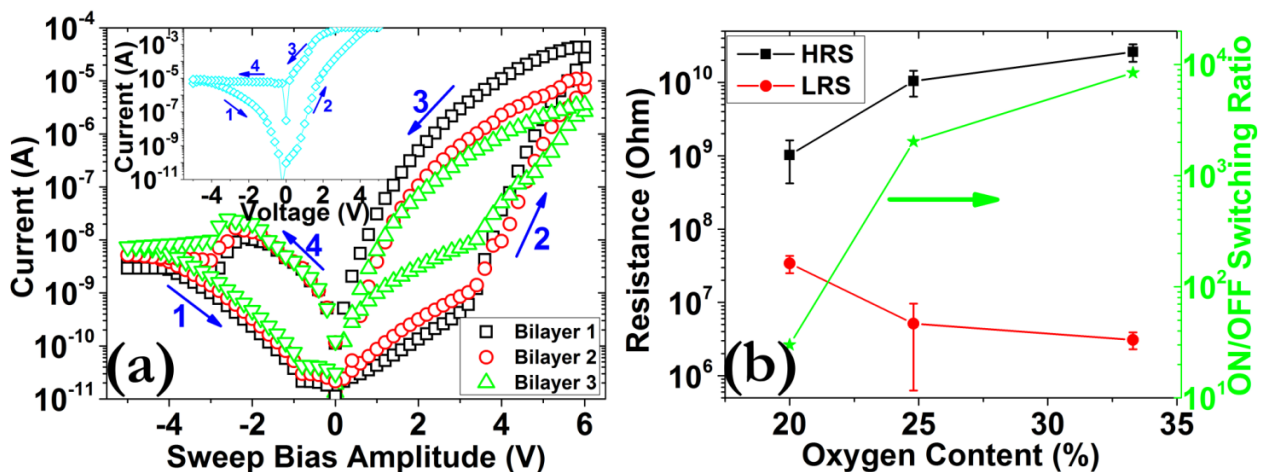
Σε κάθε περίπτωση, η εμφάνιση κορυφών στη δομή homo-bilayer, υποδηλώνει το σχηματισμό μικρών κρυσταλλιτών, των οποίων το μέσο μέγεθος μπορεί να υπολογιστεί με βάση τη σχέση του Scherrer, εστιάζοντας στην κορυφή R (110), που είναι η πιο χαρακτηριστική της συγκεκριμένης δομής:

$$S_{(hkl)} = \frac{0.9 \cdot \lambda}{(B \cos \theta)} \quad (7.1)$$

όπου λ είναι το μήκος κύματος των ακτίνων-X ($\lambda=0.154$ nm), B είναι το FWHM της $(h k l)$ κορυφής και θ είναι η γωνία περιθλασης. Έτσι υπολογίστηκε μια διεύρυνση της τιμής $S_{(110)}$ από 6.5 nm για το Bilayer 2 σε 9 nm για το Bilayer 1, ενώ για το Bilayer 3 ανιχνεύτηκε ένα πολύ μικρό μέγεθος (~ 1 nm). Αυτή η αύξηση του μέσου μεγέθους του κρυσταλλίτη, μπορεί να επηρεάσει άμεσα τα φράγματα διάχυσης των οπών οξυγόνου, με αποτέλεσμα να αυξάνεται σημαντικά η διαχυτότητα και να επιτυγχάνεται έλεγχος (ως ένα βαθμό) του φαινομένου RS σε ατομική κλίμακα. Παρόμοιες κορυφές ανιχνεύτηκαν και στα φάσματα των hetero-bilayers (Σχήμα 7.2), αλλά μόνο για την περίπτωση των Bilayers 4 & 8, ενώ τα υπόλοιπα βρέθηκαν στην άμορφη φάση. Θα δούμε στις παρακάτω ενότητες την επίδραση στα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά των αντίστοιχων κυττάρων μνήμης.

7.2 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών TiO_x/TiO_{2-y}

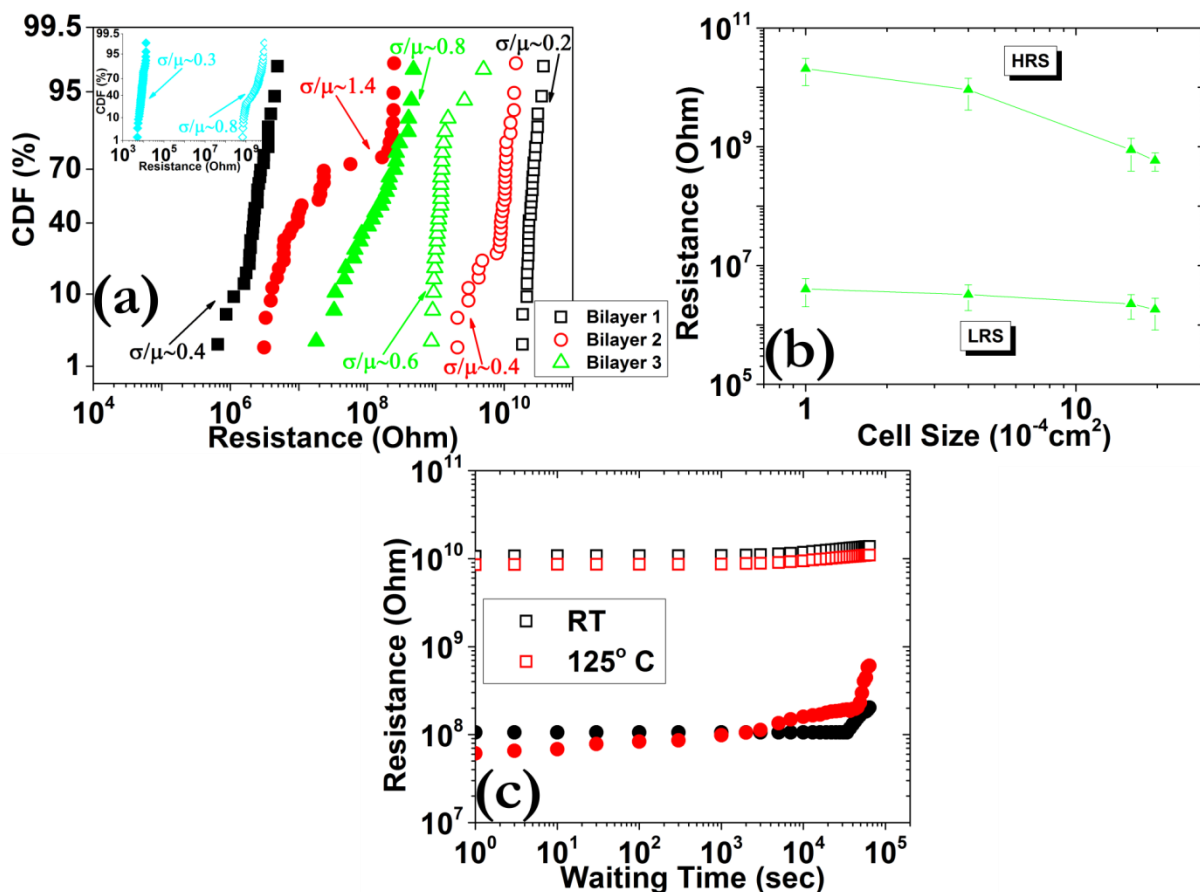
Στο Σχήμα 7.3 (a) απεικονίζονται οι καμπύλες υστέρησης για τα Bilayers 1-3 [7-13], όπου παρατηρείται η αναμενόμενη διπολική συμπεριφορά, χωρίς την εφαρμογή καμίας διαδικασίας electroforming. Τα δύο βασικά χαρακτηριστικά που αξίζει να επισημάνουμε σε σχέση με τις single layer διατάξεις μνήμης, είναι η μείωση των ρευμάτων λειτουργίας κατά δύο τάξεις μεγέθους με παράλληλη διατήρηση ενός σχετικά μεγάλου παράθυρου μνήμης ($\sim 10^4$) και η μη ανάγκη για χρήση εξωτερικού ελέγχου (I_{cc}) του ρεύματος κατά τη διάρκεια της μετάβασης SET. Η ανορθωτική ιδιότητα διατηρείται σχεδόν η ίδια σε σχέση με τα single layer κύτταρα μνήμης. Στο Σχήμα 7.3 (b) παρουσιάζεται η εξάρτηση των σταθμών HRS, LRS όπως και του λόγου ON/OFF σε συνάρτηση με το ποσοστό οξυγόνου στο επάνω στρώμα του TiO_{2-x} .



Σχήμα 7.3: (a) Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V και για τα τρία δείγματα, αποκαλύπτοντας τη μετάβαση από τη στάθμη HRS στη LRS, με τη φορά που υποδεικνύουν τα βέλη και οι αριθμοί. Το ένθετο απεικονίζει παρόμοια καμπύλη υστέρησης σε single layer TiO_{2-x} , με στόχο να γίνει φανερό η μείωση κατά 2 τάξεις μεγέθους των ρευμάτων λειτουργίας και του φαινομένου self-compliance στις bilayer διατάξεις, (b) Εξάρτηση των σταθμών HRS, LRS καθώς και του παράθυρου μνήμης από το ποσοστό οξυγόνου (read voltage 1 V).

7.2 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός μνημών TiO_x/TiO_{2-y}

Η αντοχή σε διαδοχικούς κύκλους προγραμματισμού παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.4 (a), όπου έχουν πραγματοποιηθεί 50 διαδοχικοί κύκλοι για κάθε bilayer, μεταξύ των τάσεων -5 και 6 V. Όσον αφορά τη HRS, είναι εμφανής η βελτίωση της διασποράς της κατανομής (μείωση του συντελεστή διακύμανσης από 0.6 σε 0.2), ενώ το ίδιο μοτίβο φαίνεται να ακολουθείται και για τη LRS, ωστόσο για το Bilayer 2 καταγράφηκαν σχετικά μεγάλες διασπορές. Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι ατέλειες σε ένα κρύσταλλο μετακινούνται κυρίως μέσω ορίων κόκκων (grain boundaries) και γενικά μέσω επιφανειών με μικρό φράγμα διάχυσης [14], τα CFs πρέπει να σχηματίζονται κατά μήκος αυτών των διαδρομών.



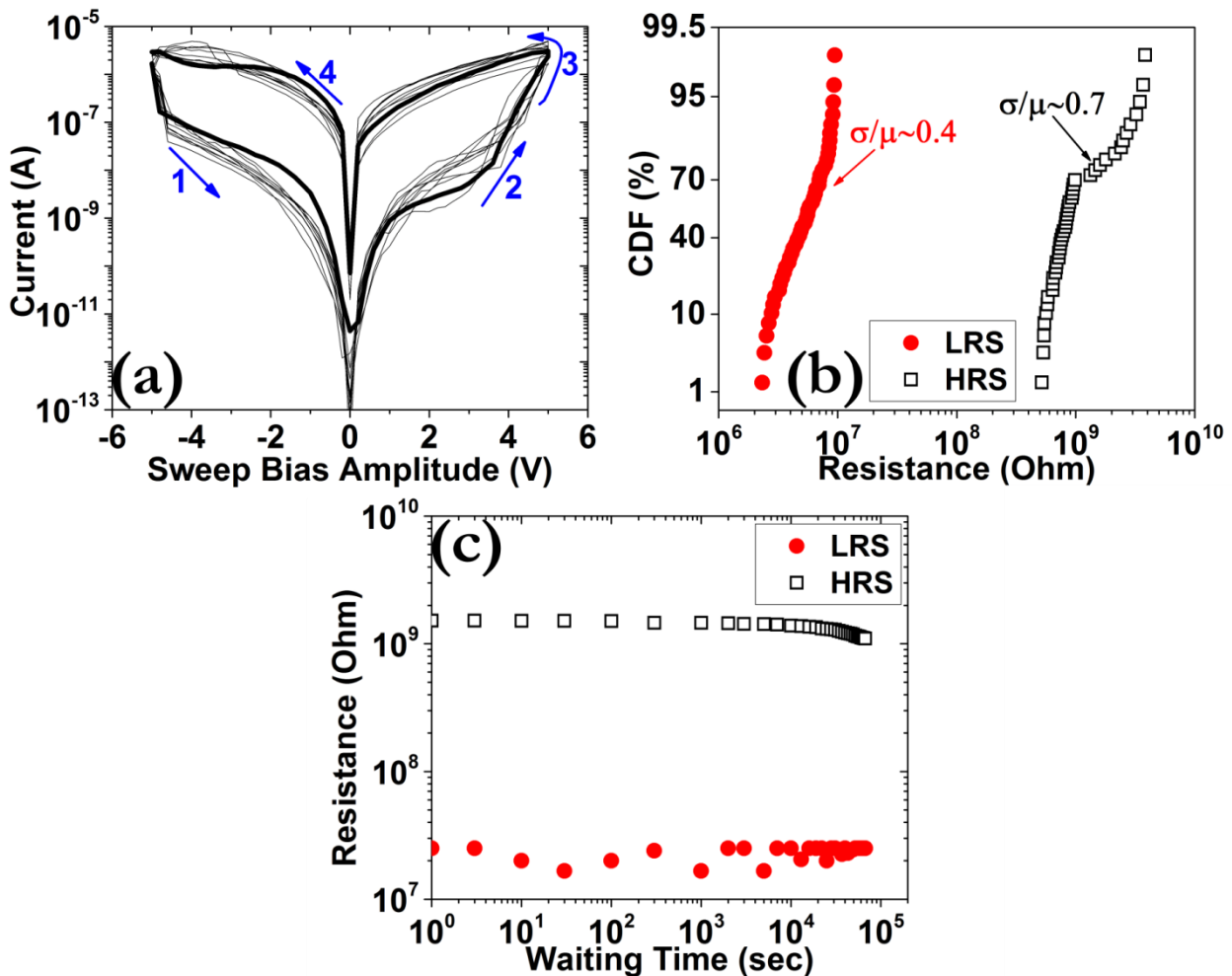
Σχήμα 7.4: (a) Γραφήματα CDF της temporal κατανομής και για τα τρία δείγματα. Το ένθετο απεικονίζει παρόμοια γραφήματα για single layer TiO_{2-x} , όπου διακρίνεται η κακή συμπεριφορά της HRS, (b) Επίδραση της επιφάνειας των ηλεκτροδίων στις τιμές αντίστασης των σταθμών HRS και LRS. Τα δεδομένα προέρχονται από το Bilayer 1, ενώ παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και από τα υπόλοιπα δείγματα, (c) Μετρήσεις διατήρησης της στάθμης προγραμματισμού για το Bilayer 1, τόσο σε θερμοκρασία δωματίου όσο και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι συνθήκες προγραμματισμού ήταν $\pm 5 \text{ V}/1 \mu\text{s}$ (read voltage 1 V). Τα filled σύμβολα αντιστοιχούν στη LRS και τα open στη HRS.

Στη διαμόρφωση ενός bilayer, η μετάβαση από την άμορφη κατάσταση του κάτω στρώματος (TiO_x) στην κρυσταλλική του επάνω στρώματος (TiO_{2-y}), μπορεί να δημιουργήσει όρια κόκκων στη διεπιφάνεια και εντός του επάνω υμενίου, τα οποία δρουν ως προτιμητέοι δρόμοι διαφυγής για τις ατέλειες κατά την εφαρμογή εξωτερικών σημάτων. Έτσι, περιορίζονται μέχρι ενός σημείου η τυχαιότητα του φαινομένου RS με αποτέλεσμα να βελτιώνονται οι συναρτήσεις στατιστικής κατανομής. Η υπόθεση της ύπαρξης CF ελέγχτικε έμμεσα μέσω της εξάρτησης των τιμών

αντίστασης των LRS, HRS από το εμβαδόν επαφής (Σχήμα 7.4 (b)), με τα αποτελέσματα να εμφανίζουν την ανεξαρτησία της LRS από τη σμίκρυνση του εμβαδού, υποδηλώνοντας ότι μόλις σχηματιστεί ένα CF αυτό θα παραμείνει στη θέση του ανεξαρτήτως του πόσο μικρή είναι η επαφή των ηλεκτροδίων. Παρόμοιες προσεγγίσεις, όσον αφορά τη ρύθμιση του ποσοστού οξυγόνου σε bilayer δομές, έχουν δείξει χωρίς καμία αμφιβολία την ύπαρξη CFs [15], ωστόσο η κατασκευή διατάξεων στην κλίμακα της νανοκλίμακας αναμένεται να ξεκαθαρίσει ακόμα περισσότερο το τοπίο [16]. Επίσης εξετάστηκε η ταχύτητα λειτουργίας του Bilayer 1, σε συνδυασμό με την ικανότητα retention, με τα αποτελέσματα να παρουσιάζουν την ικανοποιητική συμπεριφορά τους, τόσο σε θερμοκρασία δωματίου όσο και σε υψηλότερες θερμοκρασίες (Σχήμα 7.4 (c)).

7.3 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών TiO_x/HfO_{2-y}

Αντίστοιχος ηλεκτρικός χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε και για Bilayers όπου το επάνω στρώμα αποτελούνταν από ένα υμένιο HfO_{2-y} , με τα αποτελέσματα να παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.5 [17-26]. Παρατηρήθηκε πάλι μείωση των ρευμάτων λειτουργίας, ενώ οι συνεχόμενοι κύκλοι υστέρησης δε φαίνεται να επιφέρουν σημαντικές αλλαγές στο παράθυρο μνήμης, όπως και οι μετρήσεις διατήρησης της στάθμης προγραμματισμού.



Σχήμα 7.5: (a) Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V και για το Bilayer 4, αποικαλύπτοντας τη μετάβαση από τη στάθμη HRS στη LRS, με τη φορά που υποδεικνύουν τα βέλη και οι αριθμοί, (b) Γραφήματα CDF της temporal HRS στη LRS, με τη φορά που υποδεικνύουν τα βέλη και οι αριθμοί, (c) Γραφήματα CDF της temporal HRS στη LRS, με τη φορά που υποδεικνύουν τα βέλη και οι αριθμοί.

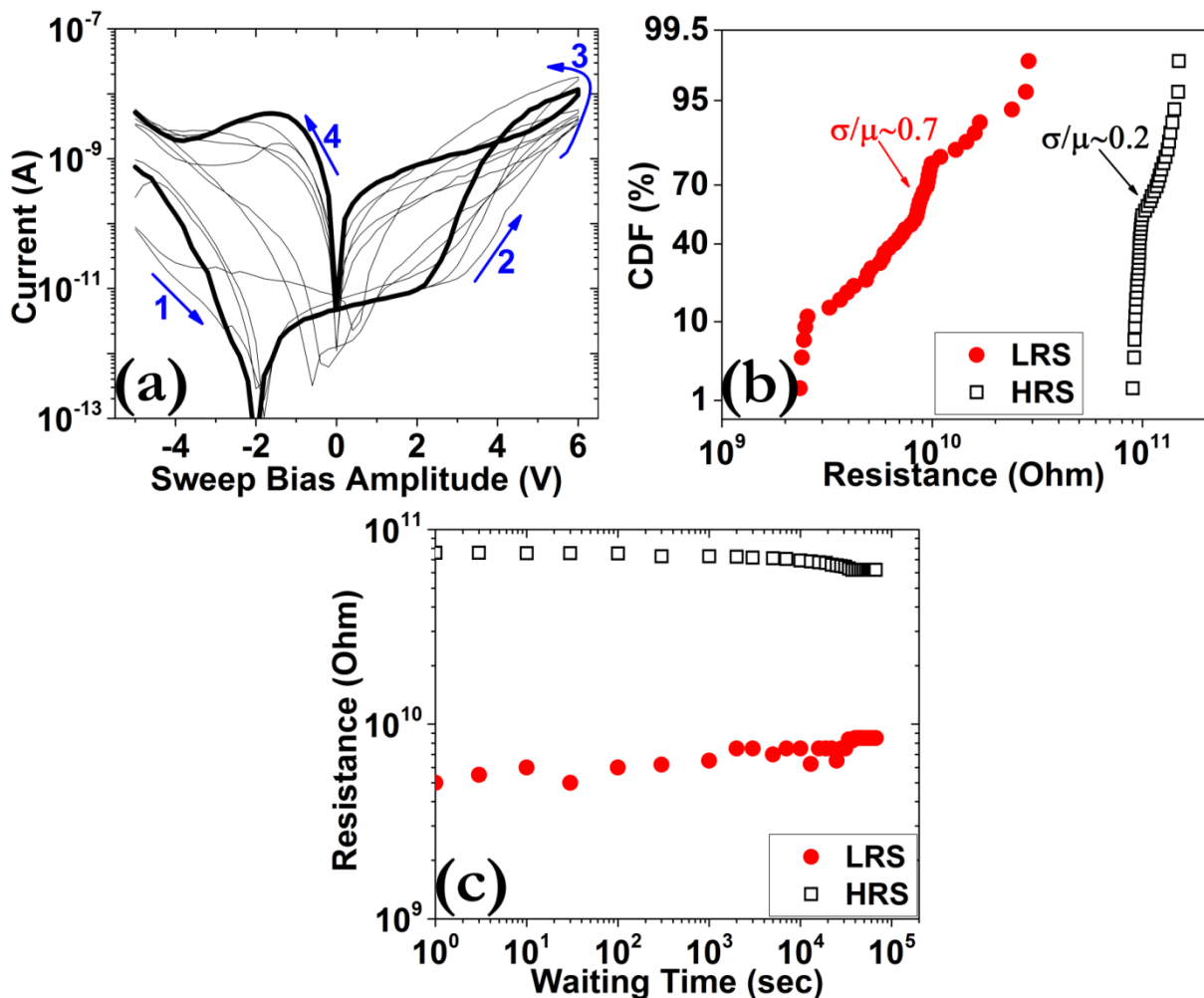
7.4 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός μνημών $\text{TiO}_x/\text{Ta}_2\text{O}_{5-y}$

κατανομής, (c) Μετρήσεις διατήρησης της στάθμης προγραμματισμού σε θερμοκρασία δωματίου. Οι συνθήκες προγραμματισμού ήταν $\pm 5 \text{ V}/1 \mu\text{s}$ (read voltage 1 V). Τα filled σύμβολα αντιστοιχούν στη LRS και τα open στη HRS.

Το γεγονός ότι το φιλμ του HfO_{2-y} βρίσκεται στην κρυσταλλική φάση σε συνδυασμό με το σχηματισμό ενεργειακών σταθμών από τις κενές θέσεις οξυγόνου με βαθύτερα ενεργειακά επίπεδα [27,28], αποτελούν τις δύο κύριες αιτίες για την παρατηρούμενη ηλεκτρική απόκριση αυτών των διατάξεων μνήμης. Η μη αντιστοιχία των ενεργειακών επιπέδων των οπών οξυγόνου έχει ως συνέπεια να δυσχεραίνεται η μεταφορά ηλεκτρονίων ανάμεσα στα δύο υλικά, με αποτέλεσμα να απαιτούνται μεγάλες εξωτερικές τάσεις για την ευθυγράμμιση των αντίστοιχων ενεργειακών ζωνών.

7.4 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών $\text{TiO}_x/\text{Ta}_2\text{O}_{5-y}$

Στο Σχήμα 7.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού σε κύτταρα μνήμης, όπου το επάνω στρώμα αποτελείται από ένα υμένιο $\text{Ta}_2\text{O}_{5-y}$ [29-34].

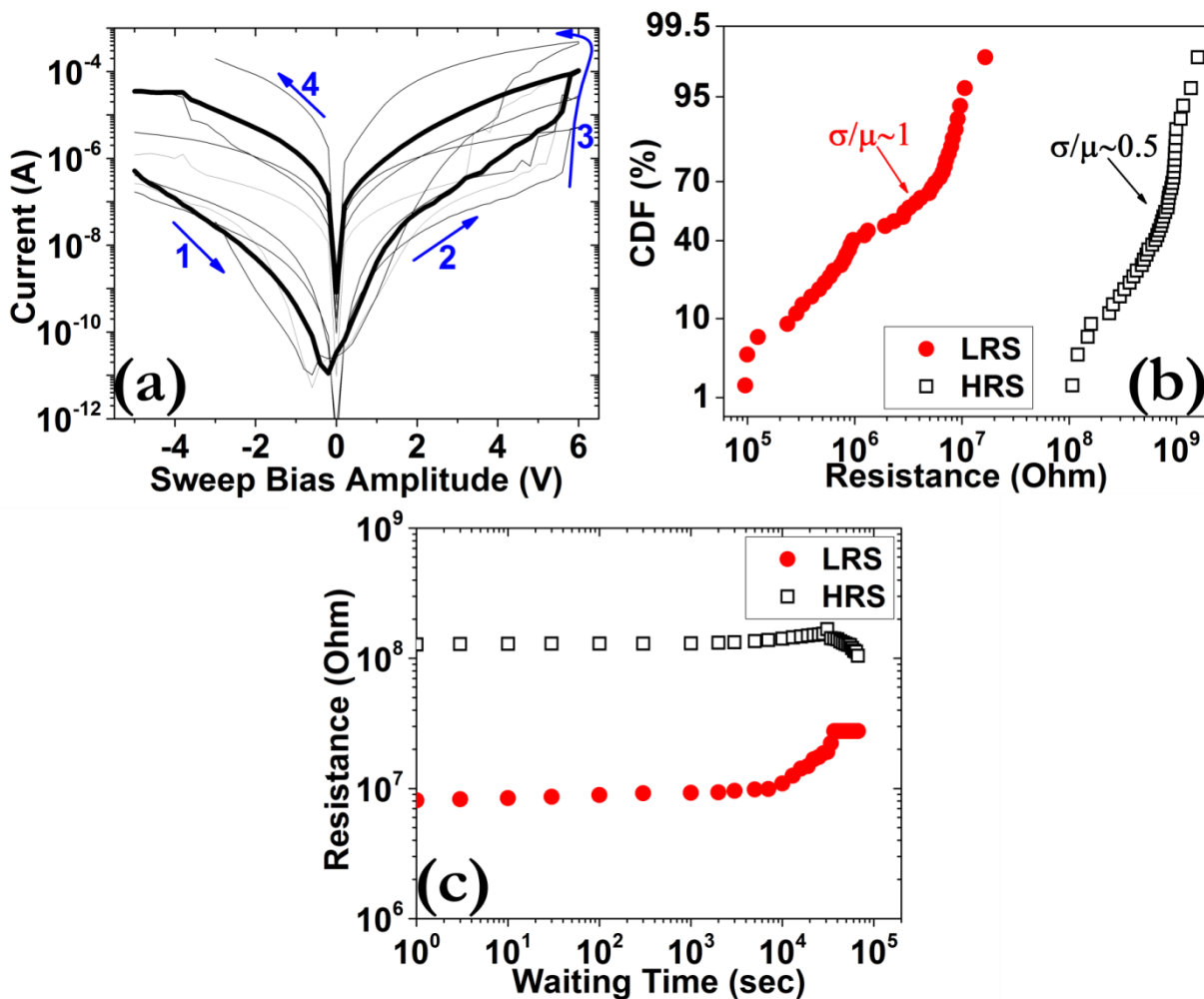


Σχήμα 7.6: (a) Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V και για το Bilayer 5, αποκαλύπτοντας τη μετάβαση από τη στάθμη HRS στη LRS, με τη φορά που υποδεικνύουν τα βέλη και οι αριθμοί, (b) Γραφήματα CDF της temporal κατανομής, (c) Μετρήσεις διατήρησης της στάθμης προγραμματισμού σε θερμοκρασία δωματίου. Οι συνθήκες προγραμματισμού ήταν $\pm 5 \text{ V}/1 \mu\text{s}$ (read voltage 1 V). Τα filled σύμβολα αντιστοιχούν στη LRS και τα open στη HRS.

Τα ρεύματα λειτουργίας έχουν μειωθεί εντυπωσιακά σε επίπεδα μικρότερα των 10 nA, ωστόσο η επαναλαμβανόμενη κυκλική λειτουργία εμφανίζει σημαντικά προβλήματα για τη στάθμη LRS. Σε κάθε περίπτωση διατηρείται ένα παράθυρο μνήμης της τάξης του 10, όπως φαίνεται και στις μετρήσεις retention (Σχήμα 7.6 (c)). Ο λόγος για τη μείωση των ρευμάτων λειτουργίας μπορεί να αναζητηθεί στα σχετικά βαθιά ενεργειακά επίπεδα που σχηματίζουν οι οπές οξυγόνου στο Ta_2O_{5-y} [35], ενώ η άμορφη διευθέτηση του δε δημιουργεί προτιμητέα κανάλια για μετακίνηση των οπών οξυγόνου, με αποτέλεσμα να εμφανίζει κακή στατιστική συμπεριφορά.

7.5 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών TiO_x/V_2O_{5-y}

Στην περίπτωση που το επάνω στρώμα είναι το V_2O_{5-y} , το οποίο βρίσκεται σε άμορφη κατάσταση [36], τα αποτελέσματα είναι ίδια όπως προηγουμένως σε σχέση με τη στατιστική διασπορά των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών (Σχήμα 7.7).



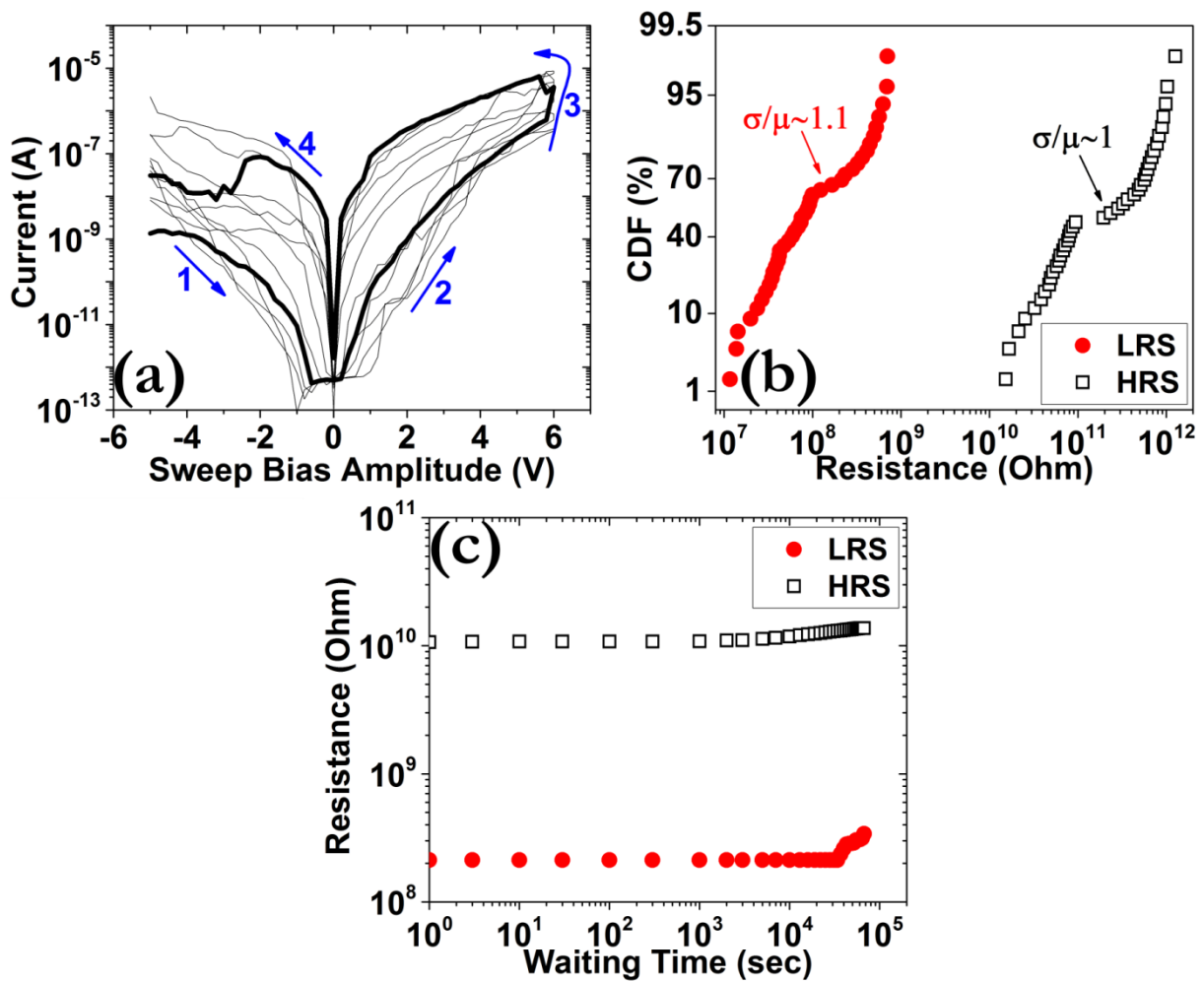
Σχήμα 7.7: (a) Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V και για το Bilayer 6, αποκαλύπτοντας τη μετάβαση από τη στάθμη HRS στη LRS, με τη φορά που υποδεικνύουν τα βέλη και οι αριθμοί, (b) Γραφήματα CDF της temporal κατανομής, (c) Μετρήσεις διατήρησης της στάθμης προγραμματισμού σε θερμοκρασία δωματίου. Οι συνθήκες προγραμματισμού ήταν ± 5 V/1 μ s (read voltage 1 V). Τα filled σύμβολα αντιστοιχούν στη LRS και τα open στη HRS

7.6 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός μνημών $\text{TiO}_x/\text{SiO}_{2-y}$

Επίσης, ο σχηματισμός σχετικά ρηχών ενεργειακών επιπέδων στο V_2O_{5-y} [37], οδηγεί σε μεγαλύτερα ρεύματα λειτουργίας σε σχέση με τις δύο προηγούμενες περιπτώσεις bilayers. Έτσι, καθίσταται προφανές ότι η διεπιφάνεια μεταξύ των διαφορετικών υλικών και ο βαθμός κρυσταλλικότητας του καθενός σε συνδυασμό με την απόσταση των ενεργειακών ζωνών των οπών οξυγόνου, φαίνεται ότι διαδραματίζουν ρόλους κλειδιά στην επίτευξη φαινομένου RS με χαμηλή ισχύ και καλή ομοιομορφία. Ενώ φαίνεται επίσης να διατηρείται ένα παράθυρο μνήμης της τάξης του ~ 10 , ύστερα από 50 διαδοχικούς κύκλους (Σχήμα 7.7 (b)), η συμπεριφορά retention δεν είναι και τόσο ικανοποιητική (Σχήμα 7.7 (c)).

7.6 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών $\text{TiO}_x/\text{SiO}_{2-y}$

Τα αποτελέσματα του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού κυττάρων μνήμης όπου το πάνω στρώμα είναι το SiO_{2-y} [38-41], παρουσιάζονται στο Σχήμα 7.8 (a).

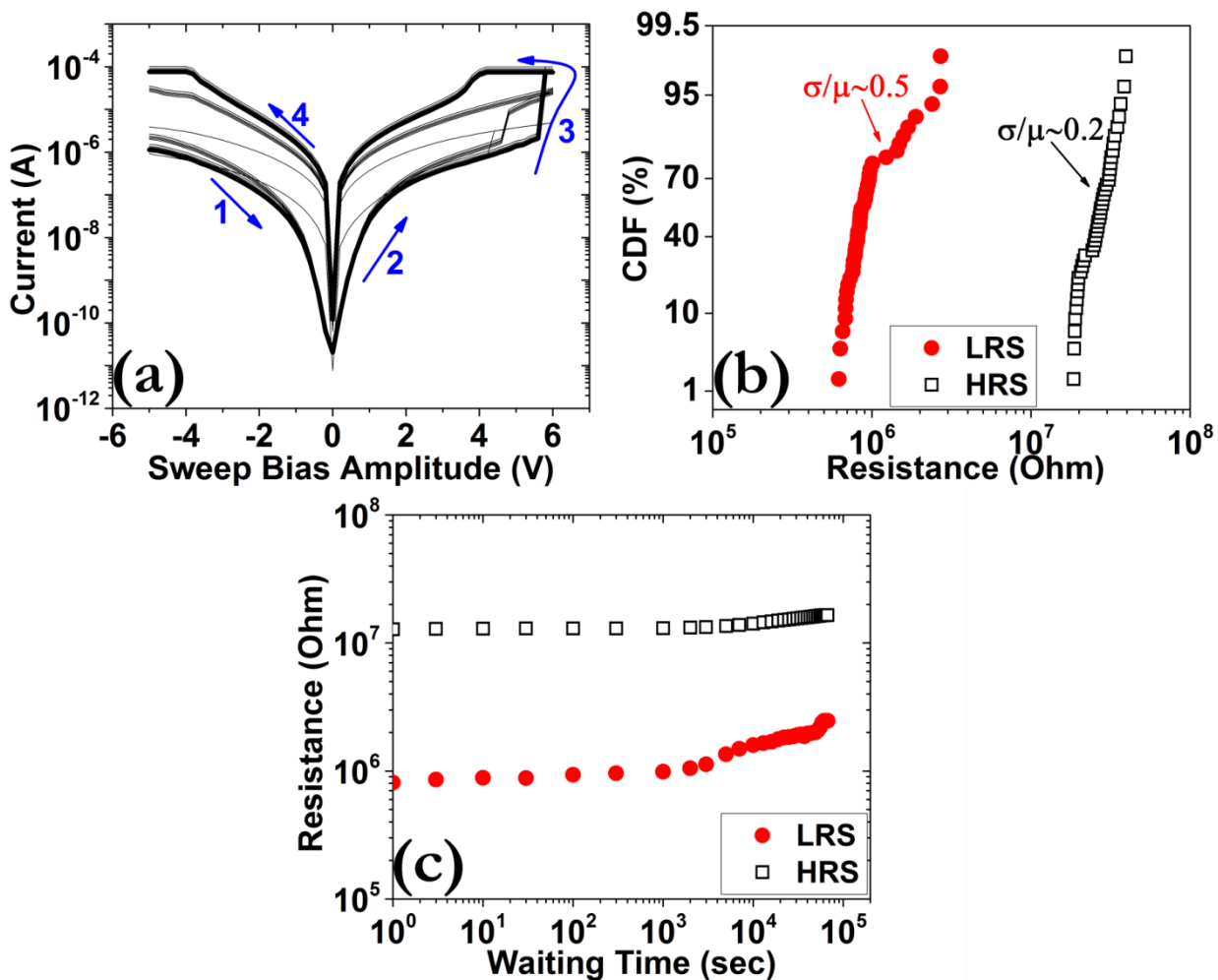


Σχήμα 7.8: (a) Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V και για το Bilayer 7, αποκαλύπτοντας τη μετάβαση από τη στάθμη HRS στη LRS, με τη φορά που υποδεικνύουν τα βέλη και οι αριθμοί, (b) Γραφήματα CDF της temporal κατανομής, (c) Μετρήσεις διατήρησης της στάθμης προγραμματισμού σε θερμοκρασία δωματίου. Οι συνθήκες προγραμματισμού ήταν ± 5 V/1 μ s (read voltage 1 V). Τα filled σύμβολα αντιστοιχούν στη LRS και τα open στη HRS.

Ενώ τα ρεύματα κατά τη διάρκεια των SET/RESET μεταβάσεων είναι μικρά ($\sim \mu\text{A}$), λόγω των σχετικά βαθών ενεργειακών επιπέδων που εμφανίζει το συγκεκριμένο υλικό υπό την παρουσία οπών οξυγόνου [42], η αδιάλειπτη κυκλική λειτουργία εμφανίζει προβλήματα, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 7.8 (b), με τη διατήρηση ωστόσο ενός λόγου υστέρησης της τάξης του 50. Παρόμοιος λόγος φαίνεται να διατηρείται και στις μετρήσεις διατήρησης της κατάστασης προγραμματισμού (Σχήμα 7.8 (c)). Έτσι, το μεγαλύτερο πρόβλημα σε αυτή τη διαμόρφωση των bilayers έγκειται στην άμορφη φάση του SiO_{2-y} , η οποία οδηγεί στην ανάπτυξη τυχαιών αγωγίμων δρόμων που υποβαθμίζουν τη συνολική συμπεριφορά μνήμης.

7.7 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών $\text{TiO}_x/\text{WO}_{3-y}$

Στην περίπτωση που το επάνω στρώμα αποτελείται από το WO_{3-y} [43-49], τα αποτελέσματα είναι αρκετά καλά ως αναφορά τη στατιστική ομοιομορφία των συνεχόμενων κύκλων υστέρησης (Σχήμα 7.9 (b)), αλλά τα ρεύματα λειτουργίας δεν έχουν μειωθεί τόσο πολύ σε σχέση με τις προηγούμενες διαμορφώσεις bilayers, λόγω κυρίως των πολύ ρηχών ενεργειακών σταθμών που σχηματίζουν οι οπές οξυγόνου στο συγκεκριμένο υλικό [50].



Σχήμα 7.9: (a) Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V και για το Bilayer 8, αποκαλύπτοντας τη μετάβαση από τη στάθμη HRS στη LRS, με τη φορά που υποδεικνύουν τα βέλη και οι αριθμοί, (b) Γραφήματα CDF της temporal κατανομής, (c) Μετρήσεις διατήρησης της στάθμης προγραμματισμού σε θερμοκρασία δωματίου. Οι συνθήκες

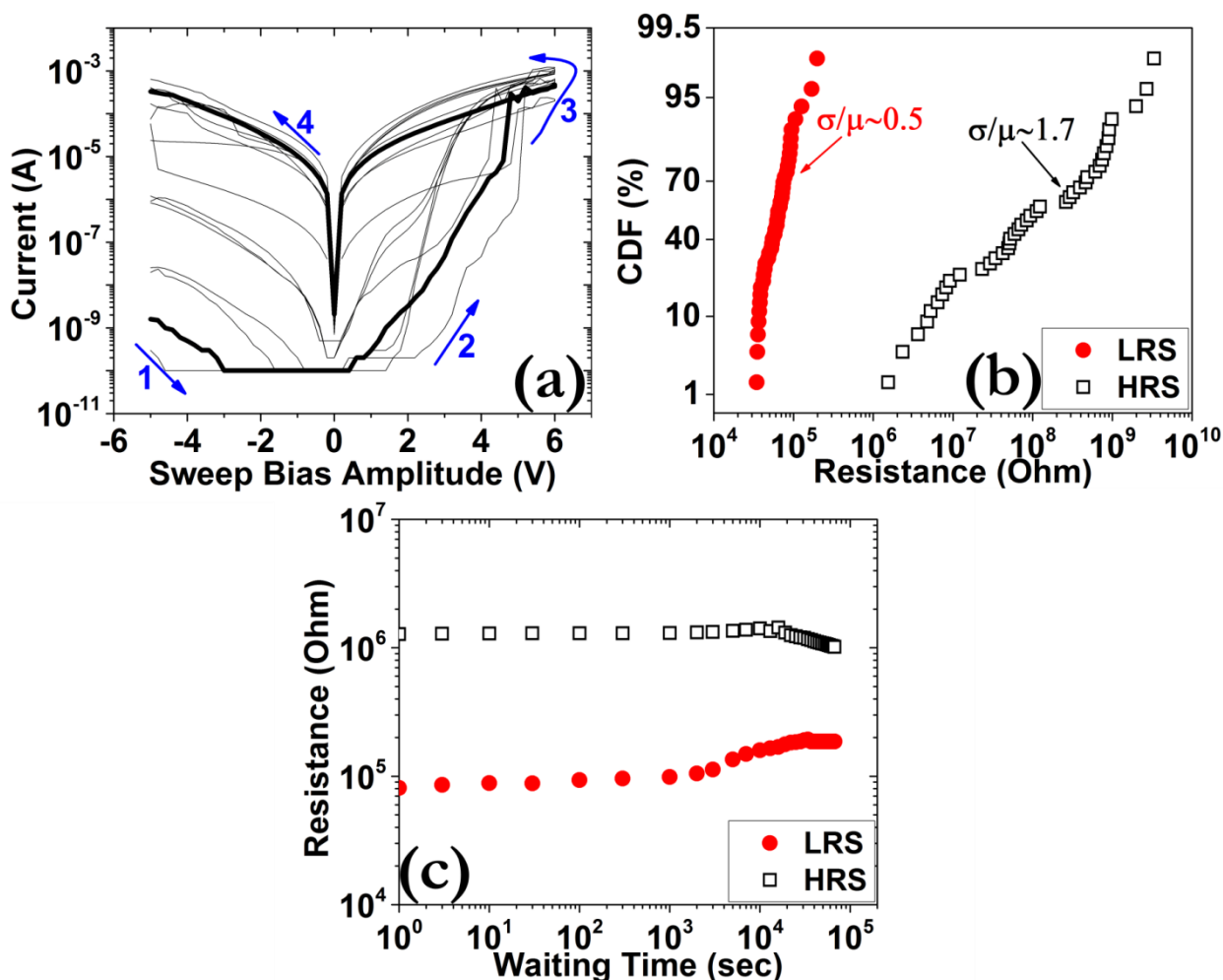
7.8 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός μνημών $\text{TiO}_x/\text{MgO}_{2-y}$

προγραμματισμού ήταν $\pm 5 \text{ V}/1 \mu\text{s}$ (read voltage 1 V). Τα filled σύμβολα αντιστοιχούν στη LRS και τα open στη HRS.

Ως συνέπεια κατά τη διάρκεια της μετάβασης SET, η εξωτερική πόλωση περιορίζεται στην τιμή των 5 V (Σχήμα 7.9 (a)), και δε χρειάζεται να την αυξήσουμε μέχρι τα 6 V , όπως κάναμε για τα υπόλοιπα bilayers. Ένα παράθυρο μνήμης της τάξης του 10 φαίνεται επίσης να διατηρείται και στις μετρήσεις retention (Σχήμα 7.9 (c)). Η βελτίωση της διασποράς των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών οφείλεται στην παρουσία κρυσταλλικών κορυφών στο αντίστοιχο φάσμα του υλικού, οι οποίες υποδηλώνουν την ύπαρξη ενός βαθμού κρυσταλλικότητας που ευνοεί την εκδήλωση του φαινομένου RS με ως ένα βαθμό ελεγχόμενες ιδιότητες.

7.8 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών $\text{TiO}_x/\text{MgO}_{2-y}$

Χρησιμοποιήθηκε επίσης και το MgO_{2-y} ως επάνω στρώμα σε αντίστοιχα κύτταρα μνήμης [51,52].

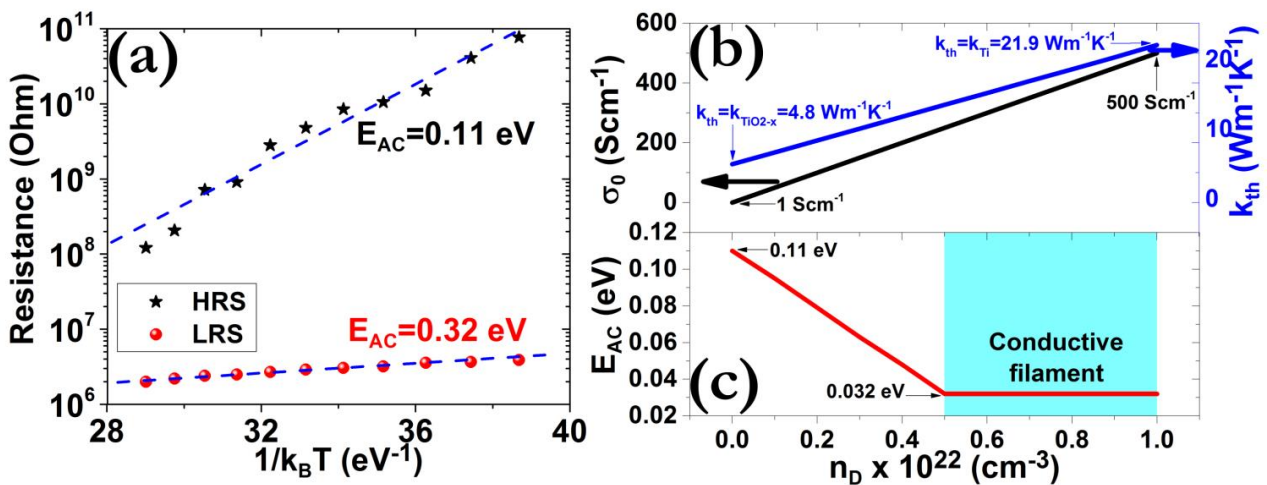


Σχήμα 7.10: (a) Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V και για το Bilayer 9, αποκαλύπτοντας τη μετάβαση από τη στάθμη HRS στη LRS, με τη φορά που υποδεικνύουν τα βέλη και οι αριθμοί, (b) Γραφήματα CDF της temporal κατανομής, (c) Μετρήσεις διατήρησης της στάθμης προγραμματισμού σε θερμοκρασία δωματίου. Οι συνθήκες προγραμματισμού ήταν $\pm 5 \text{ V}/1 \mu\text{s}$ (read voltage 1 V). Τα filled σύμβολα αντιστοιχούν στη LRS και τα open στη HRS.

Ενώ αρχικά καταγράφηκε ένα πολύ μεγάλο παράθυρο μνήμης ($>10^4$), όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 7.10 (a), η συνεχόμενη κυκλική λειτουργία το περιορίσε σε μία τάξη μεγέθους του ~ 50 (Σχήμα 7.10 (b)), γεγονός που αποδίδεται στην άμορφη διεύθετηση του στρώματος του MgO_{2-y} . Ένα αντίστοιχο παράθυρο μνήμης φαίνεται να διατηρείται και στις μετρήσεις διατήρησης της κατάστασης προγραμματισμού, ενώ τα σχετικά υψηλά ρεύματα της LRS μπορούν να αποδοθούν στις ρηχές ενεργειακές ζώνες που επάγονται από την παρουσία κενών θέσεων οξυγόνου [53].

7.9 Προσομοίωση των SET/RESET Μεταβάσεων

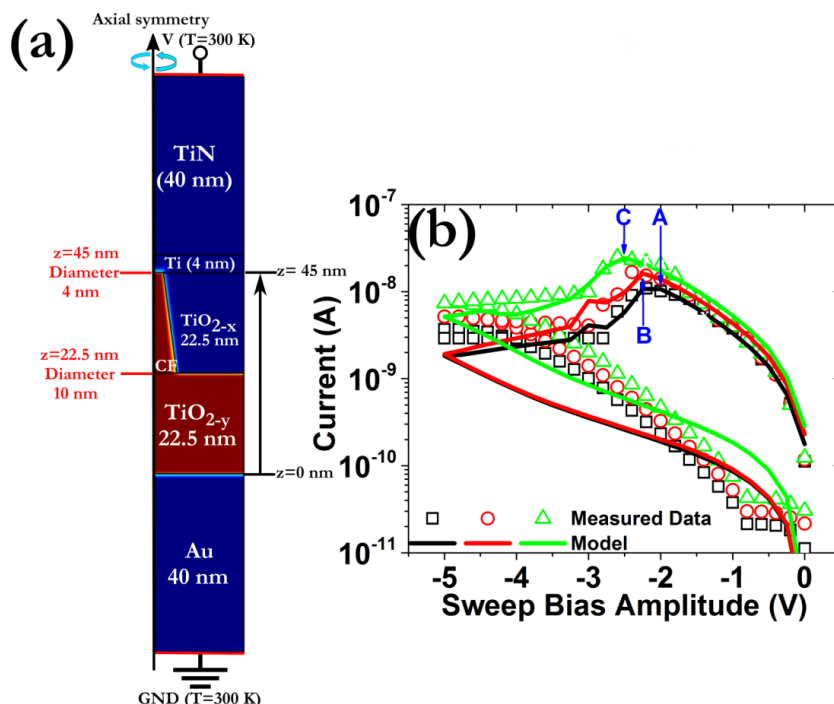
Με βάση το αναλυτικό μοντέλο που αναπτύχθηκε στο Κεφάλαιο 4, πραγματοποιήθηκε προσομοίωση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών των Bilayers 1-3, όπου ελήφθησαν υπόψη και τα ηλεκτρόδια επαφής με το οξείδιο του μετάλλου ($\sigma_{Au} = 4.5 \times 10^7 \text{ Scm}^{-1}$, $k_{Au} = 318 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\sigma_{Ti} = 2.4 \times 10^6 \text{ Scm}^{-1}$, $k_{Ti} = 21.9 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\sigma_{TiN} = 1 \times 10^6 \text{ Scm}^{-1}$, $k_{TiN} = 28.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ - Σχήμα 7.11) [54]. Τα CFs που χρησιμοποιήθηκαν είχαν κωνικό σχήμα, με στόχο να αναπαραχθεί η ενδογενής διοδική συμπεριφορά, και είχαν 4 και 9 nm διάμετρο στη θέση $z=45 \text{ nm}$, αντιστοίχως (Σχήματα 7.12 & 7.14). Λαμβάνοντας υπόψη την εξάρτηση της διαχυτότητας από το φράγμα διάχυσης και το μήκος άλματος ιόντων ($a=0.1 \text{ nm}$), χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές τιμές για το ύψος του φράγματος (Σχήματα 7.13 & 7.15), με σκοπό να αναπαραχθούν τα πειραματικά αποτελέσματα. Οι τιμές των φραγμάτων διάχυσης που χρησιμοποιήθηκαν βρίσκονται σε συμφωνία με αντίστοιχες που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία [55,56] και υποδηλώνουν ότι η δημιουργία ορίων κόκκων διευκολύνει τη μετακίνηση οπών οξυγόνου, όταν εφαρμόζονται εξωτερικά σήματα [57]. Ένα μικρότερο φράγμα διάχυσης θα οδηγεί στην ανάπτυξη μικρότερων θερμοκρασιών (κατά τη διάρκεια της μετάβασης RESET), καθώς το CF θα σπάει σε χαμηλότερες τιμές τάσεις, όπως και στην ανάπτυξη μεγαλύτερου CF κατά τη διάρκεια της μετάβασης SET. Στα Σχήματα 7.16 και 7.17 παρουσιάζεται μια ποιο αναλυτική ερμηνεία της συμπεριφοράς του Bilayer 1, κατά την RESET μετάβαση, όπου φαίνονται και οι 3D χάρτες της θερμοκρασίας [58-60], συγκέντρωσης οπών οξυγόνου και δυναμικού, για τα διάφορα σημεία Α-Ε, που απεικονίζονται στο Σχήμα 7.16.



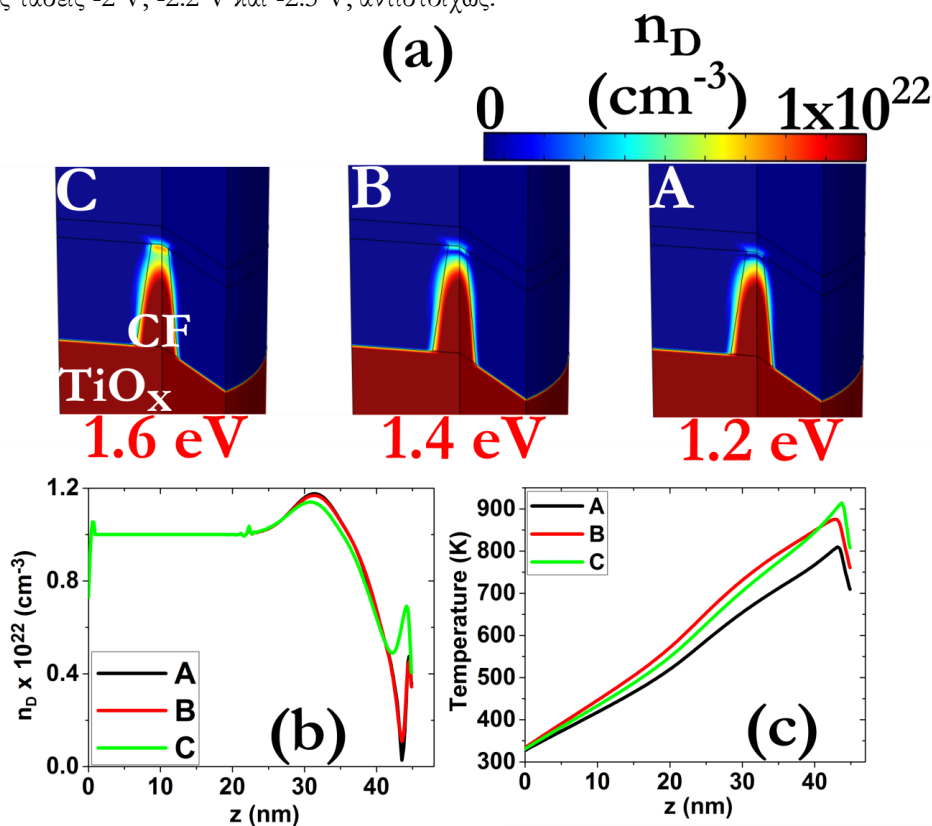
Σχήμα 7.11: (a) Πειραματικές τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης για τις στάθμες HRS και LRS, (b) Θεωρητικές

7.9 Προσομοίωση των SET/RESET μεταβάσεων

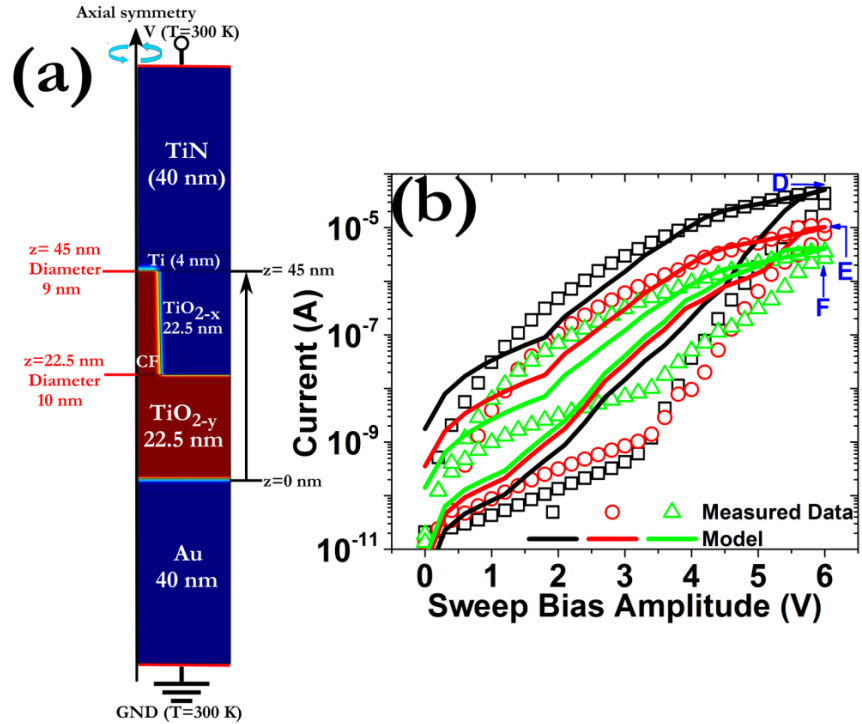
τιμές της ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας και (c) ενέργειας ενεργοποίησης E_{AC} ως συνάρτηση της τοπικής πυκνότητας οπών οξυγόνου.



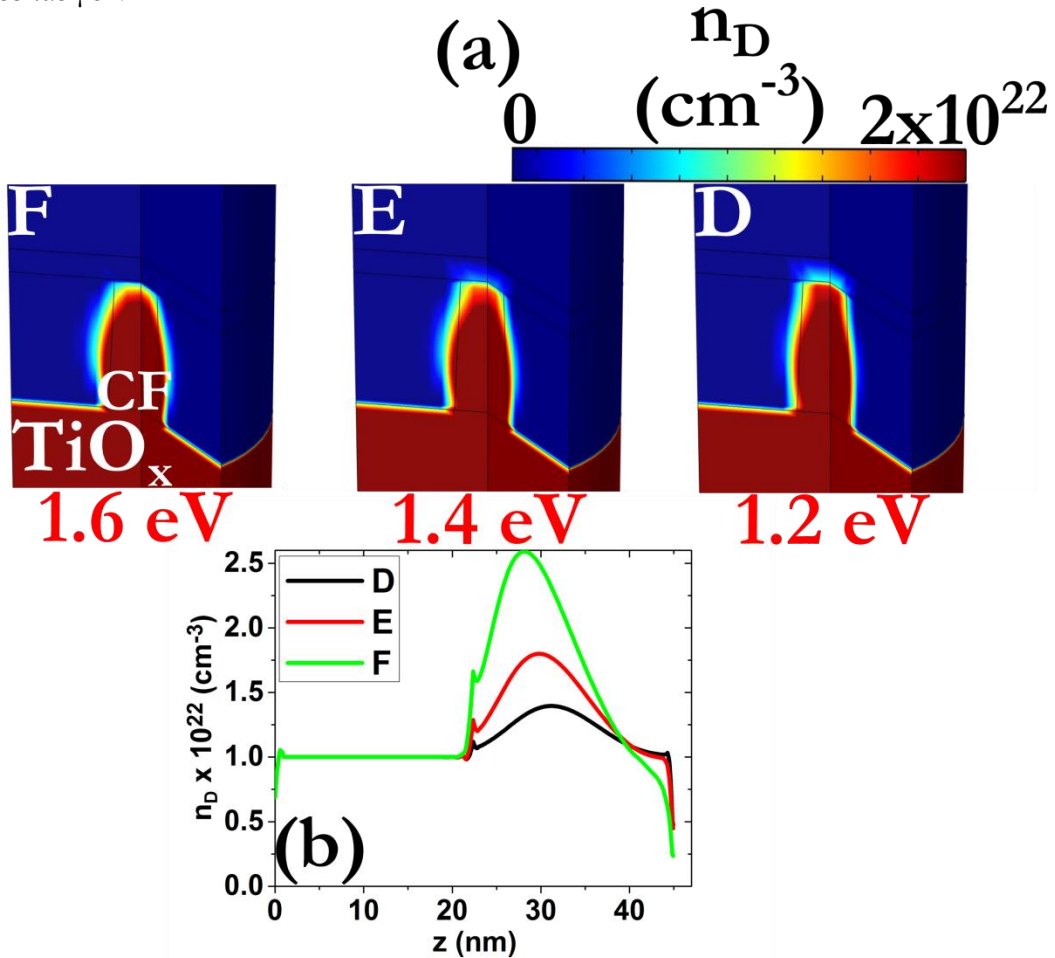
Σχήμα 7.12: (a) Διατομή της προσομοιωμένης κυψελίδας κατά τη διάρκεια της RESET μετάβασης. Το CF έχει διαφορετική διάμετρο στη θέση $z=45$ nm και ομοιόμορφη συγκέντρωση οπών οξυγόνου $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, (b) Πειραματικές και θεωρητικές χαρακτηριστικές I-V για εφαρμογή αρνητικής πόλωσης. Τα σημεία A, B, C αντιστοιχούν στις τάσεις -2 V, -2.2 V και -2.5 V, αντιστοίχως.



Σχήμα 7.13: (a) 3D κατανομές της πυκνότητας των κενών θέσεων οξυγόνου (n_D) κατά τη διάρκεια της μετάβασης RESET και 1D γραμμικά προφίλ της (b) n_D και (c) θερμοκρασίας (T) για τα σημεία A (-2 V), B (-2.2 V) και C (-2.5 V).

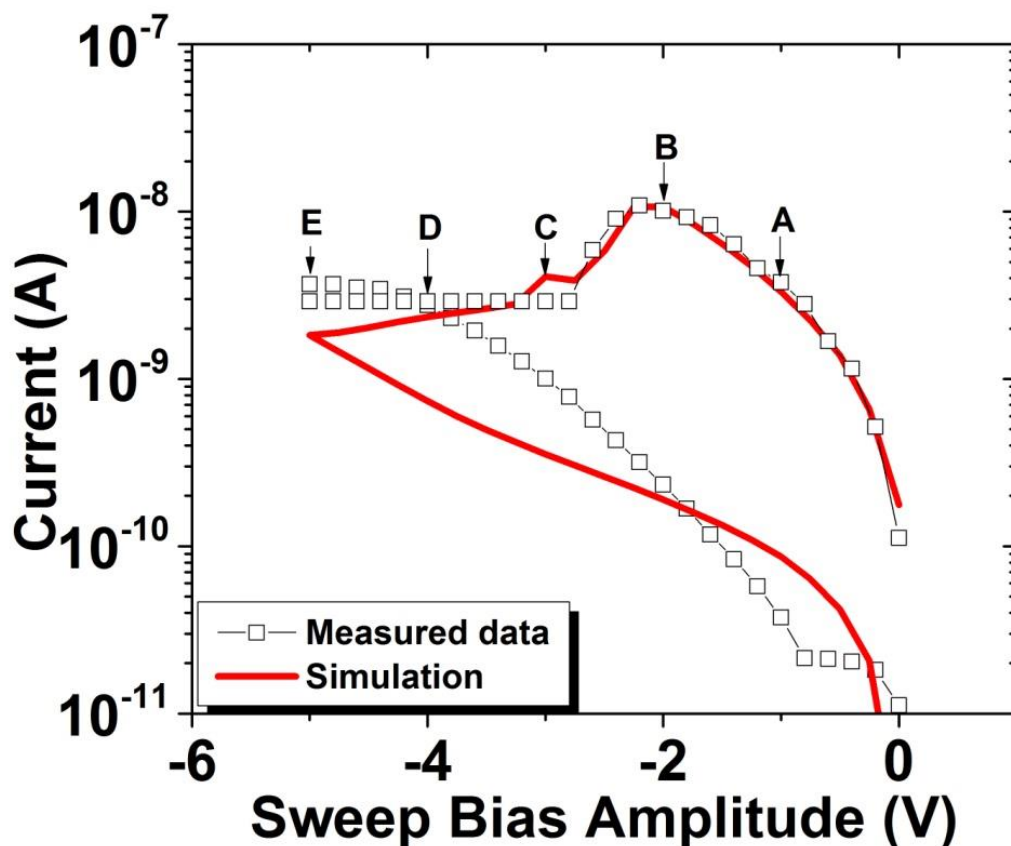


Σχήμα 7.14: (a) Διατομή της προσομοιωμένης κυψελίδας κατά τη διάρκεια της SET μετάβασης. Το CF έχει διαφορετική διάμετρο στη θέση $z=45$ nm και ομοιόμορφη συγκέντρωση οπών οξυγόνου $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, (b) Πειραματικές και θεωρητικές χαρακτηριστικές I-V για εφαρμογή αρνητικής πόλωσης. Τα σημεία D, E, F αντιστοιχούν σε τάση 6 V.



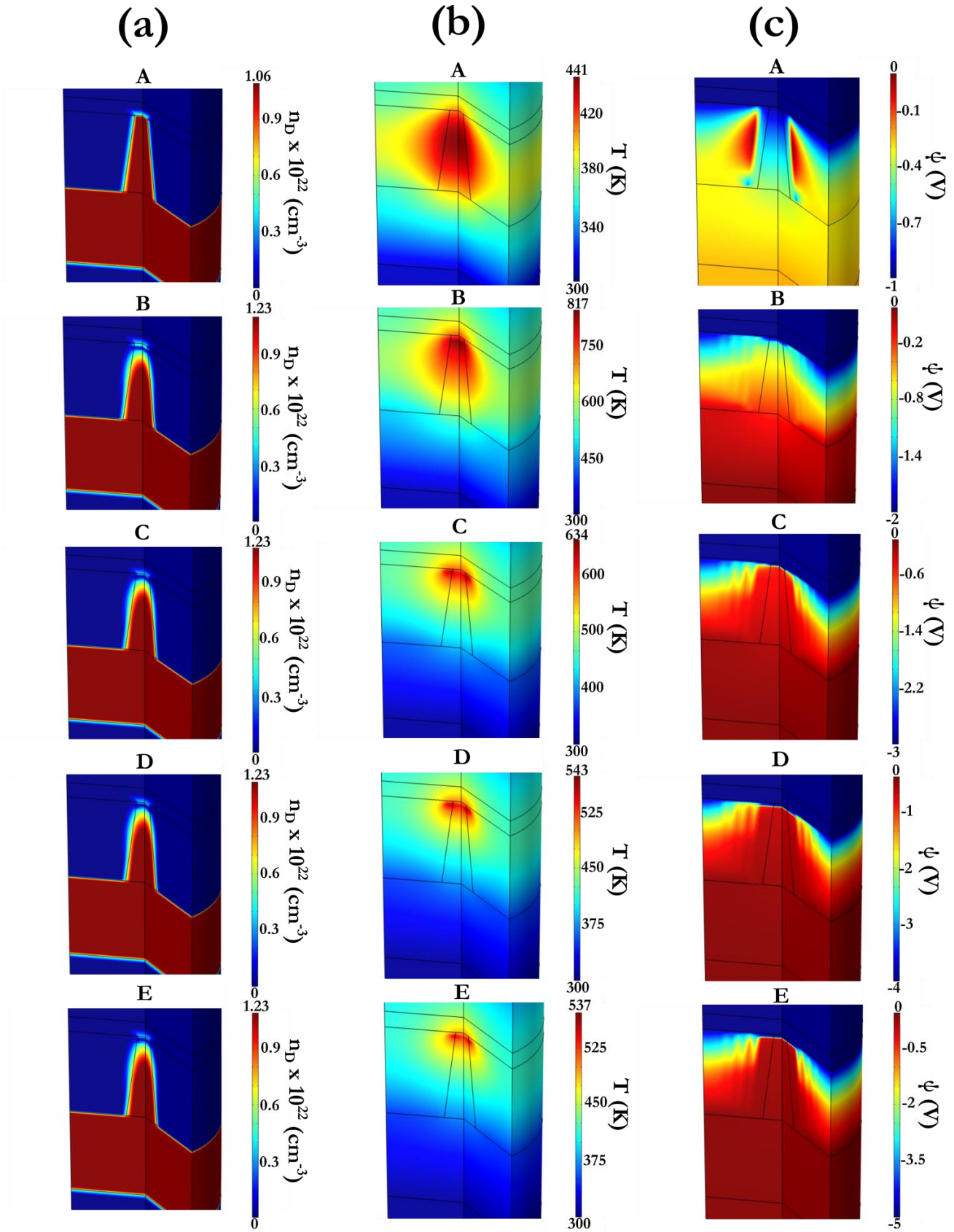
7.9 Προσομοίωση των SET/RESET μεταβάσεων

Σχήμα 7.15: (a) 3D κατανομές της πυκνότητας των κενών θέσεων οξυγόνου (n_D) κατά τη διάρκεια της μετάβασης SET και αντίστοιχα 1D γραμμικά προφίλ της (b) n_D για τα σημεία D, E, F που αντιστοιχούν σε τάση 6 V.

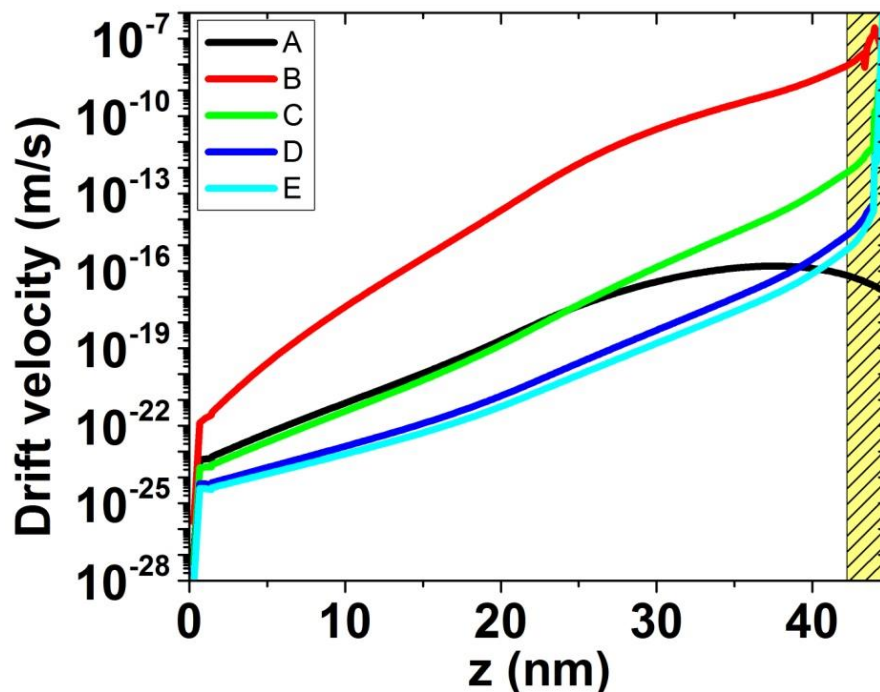


Σχήμα 7.16: Χαρακτηριστικές I-V από πειραματικές μετρήσεις και αριθμητική προσομοίωση κατά τη διάρκεια της διαδικασίας RESET, για το Bilayer 1.

Ο σχηματισμός ενός μεγιστοποιημένου χάσματος κατά τη διεργασία RESET μπορεί να ερμηνευθεί ως κορεσμός της ιοντικής ταχύτητας ολίσθησης. Πράγματι, για να συμβεί ένα φαινόμενο μετακίνησης ιόντος, 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} ms^{-1} . Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 7.18, αρχικά (σημείο B) μια μεγάλη ποσότητα οπών οξυγόνου υπερβαίνει αυτό το όριο και μετακινείται προς το επάνω ηλεκτρόδιο. 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 μετακίνηση. 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 οπών οξυγόνου είναι εξαιρετικά δύσκολο να ανιχνευθεί για τα εφαρμοζόμενα σήματα. Ως συνέπεια, ένα μέγιστο πάχος χάσματος δημιουργείται ως αποτέλεσμα της ισχυρής εξάρτησης της ταχύτητας ολίσθησης από τις τοπικές κατανομές ηλεκτρικού πεδίου και θερμοκρασίας, μέσα στη σπασμένη περιοχή του CF.

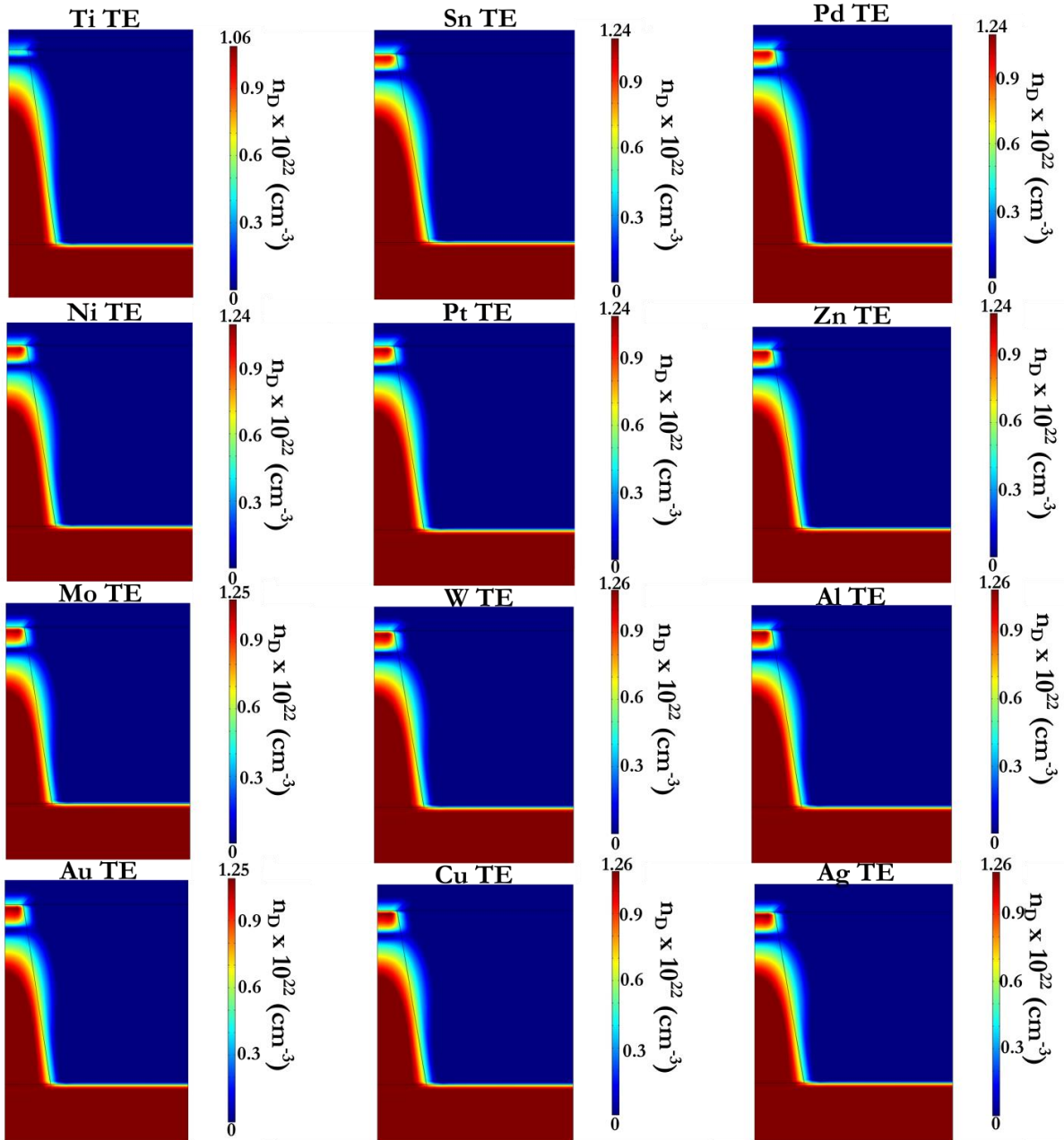


Σχήμα 7.17: 3D χάρτες (a) της πυκνότητας οπών οξυγόνου (n_D) (b) της θερμοκρασίας (T) και (c) του ηλεκτρικού δυναμικού (ψ) για τις καταστάσεις A (-1 V), B (-2 V), C (-3 V), D (-4 V) και E (-5 V), όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 7.16.



Σχήμα 7.18: Εξάρτηση της ταχύτητας ολίσθησης των οπών οξυγόνου για τις διαφορετικές καταστάσεις πόλωσης, κατά τη μετάβαση RESET.

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. Το Σχήμα 7.19 δείχνει τους υπολογισμένους από την προσομοίωση 2D χάρτες της πυκνότητας κενών θέσεων οξυγόνου, ενώ ο κατάλογος των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των προσομοιώσεων παρουσιάζεται στον Πίνακα III, όπου μπορούν επίσης να βρεθούν οι τιμές της ειδικής ηλεκτρικής και της ειδικής θερμικής αγωγιμότητας για καθένα από αυτά τα υλικά. 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 στρώματος TiO_x . 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 στις εικόνες του Σχήματος 7.19.



Σχήμα 7.19: 2D χάρτες της πυκνότητας οπών οξυγόνου (n_D) για διαφορετικά TE, σε σχέση με το στρώμα Ti, ενώ το στρώμα TiN διατηρείται σταθερό σε όλες τις περιπτώσεις.

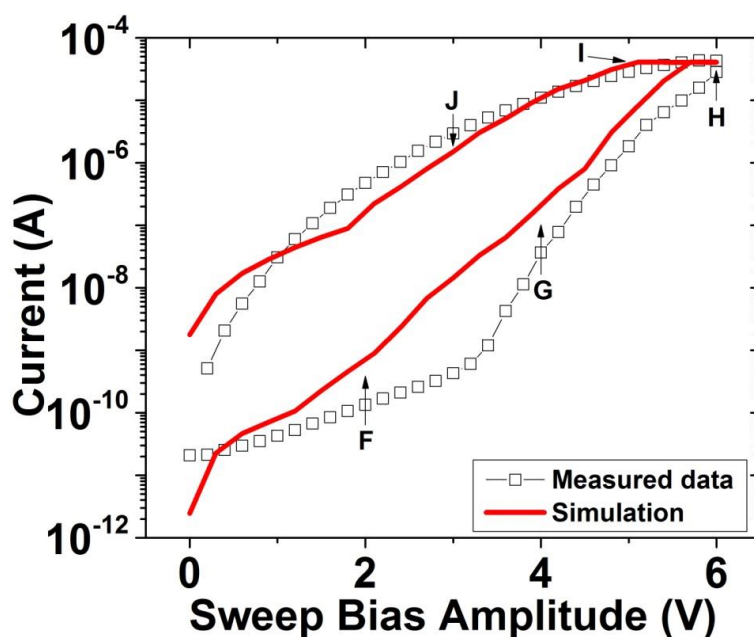
Πίνακας III: Τιμές της ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας των διαφόρων υλικών που χρησιμοποιήθηκαν ως TEs στις προσομοιώσεις.

TE Material	Electrical Conductivity $\sigma \times 10^6 \text{ (S/m)}$	Thermal Conductivity $k_{th} \text{ (W/m}^2\text{K)}$
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

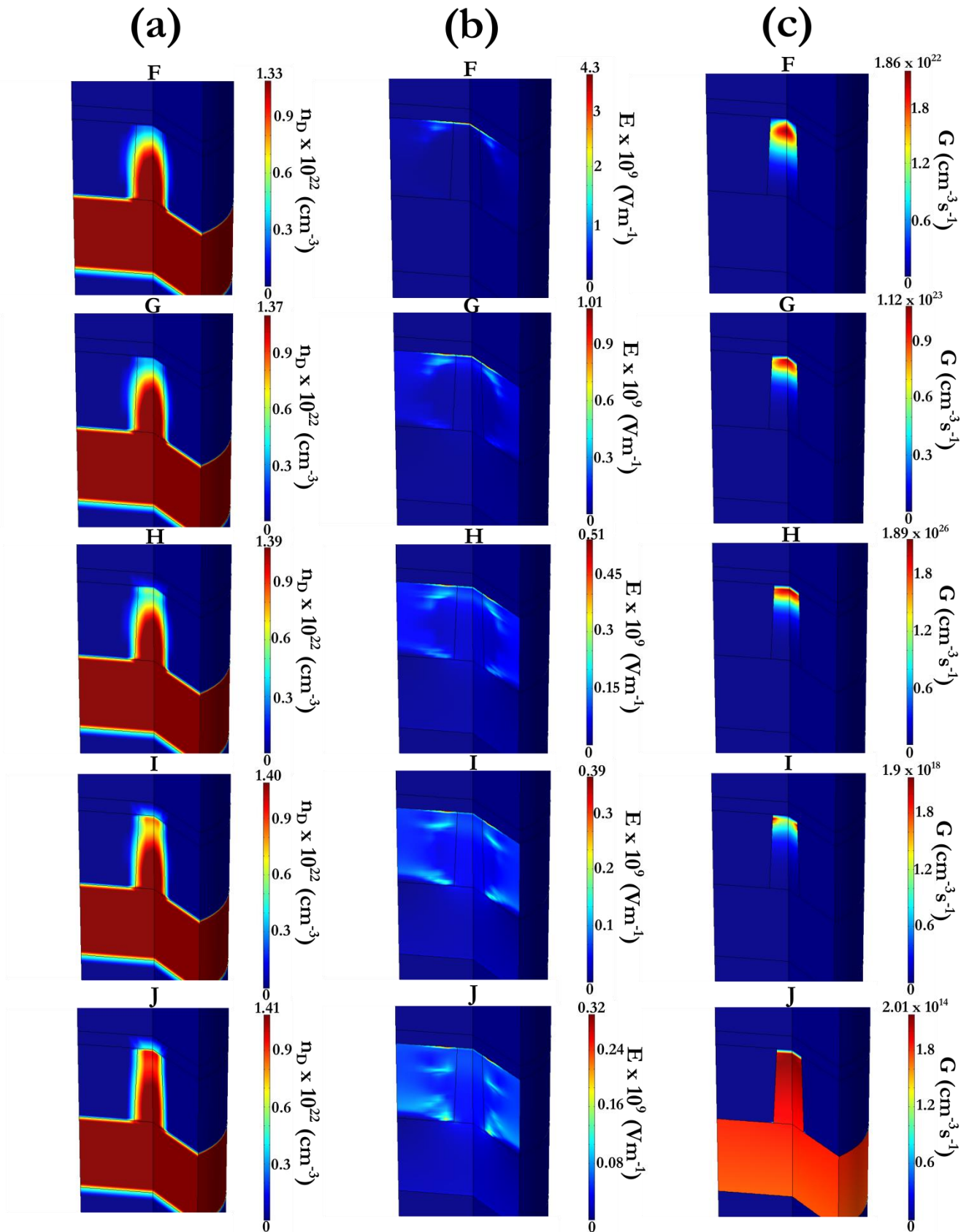
7.9 Προσομοίωση των SET/RESET μεταβάσεων

Al	36.9	237
Au	44.2	317
Cu	58.5	401
Ag	62.1	420

Στο Σχήμα 7.20 παρουσιάζουμε τα πειραματικά δεδομένα και τη θεωρητική καμπύλη που προέκυψε από τους αναλυτικούς υπολογισμούς για το Bilayer 1. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε, η καμπύλη της προσομοίωσης μπορεί να αναπαράγει με επιτυχία την πειραματική στην LRS ($6 \rightarrow 0$ V), αλλά αποκλίνει απ' αυτή στην HRS ($0 \rightarrow 6$ V), λόγω κυρίως του απλοϊκού μοντέλου ηλεκτρικής αγωγιμότητας που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διάρκεια των υπολογισμών. Στο Σχήμα 7.21 απεικονίζονται οι υπολογισμένοι από την προσομοίωση 3D χάρτες των n_D (συγκέντρωση ιοντικών οπών), E (ηλεκτρικού πεδίου) και G (ρυθμού γέννησης των κενών θέσεων οξυγόνου ανά μονάδα όγκου) στα σημεία δυναμικού F, G, H, I και J. Από το απογυμνωμένο χάσμα που υπήρχε αρχικά θα προκύψει ένα υψηλό ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο θα ενισχύσει την παραγωγή κενών θέσεων οξυγόνου. 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. 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 (Σχήματα 7.22 & 7.23). 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.

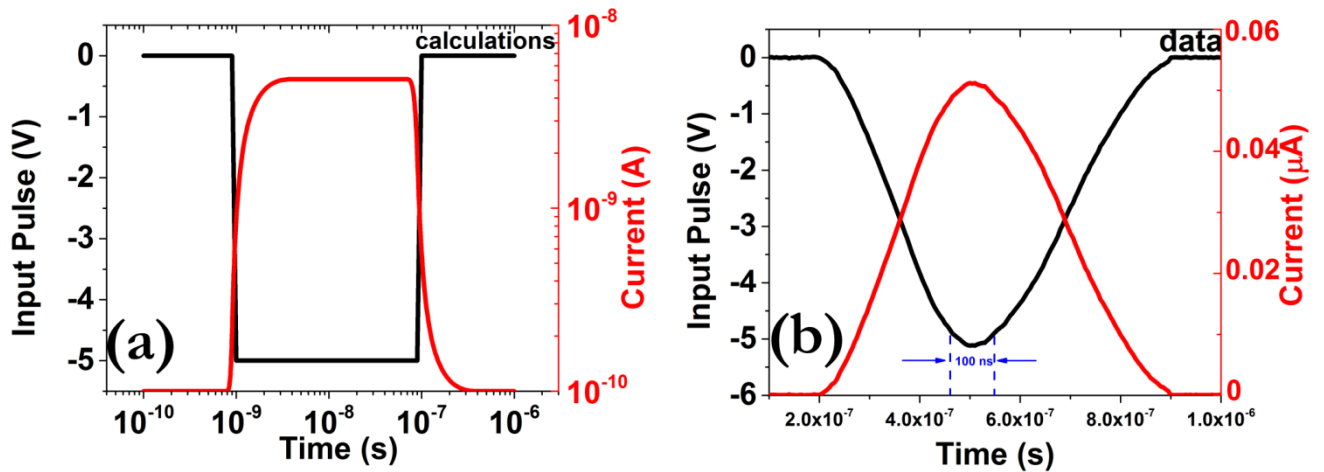


Σχήμα 7.20: Χαρακτηριστικές I-V από πειραματικές μετρήσεις και αριθμητική προσομοίωση κατά τη διάρκεια της διαδικασίας SET.

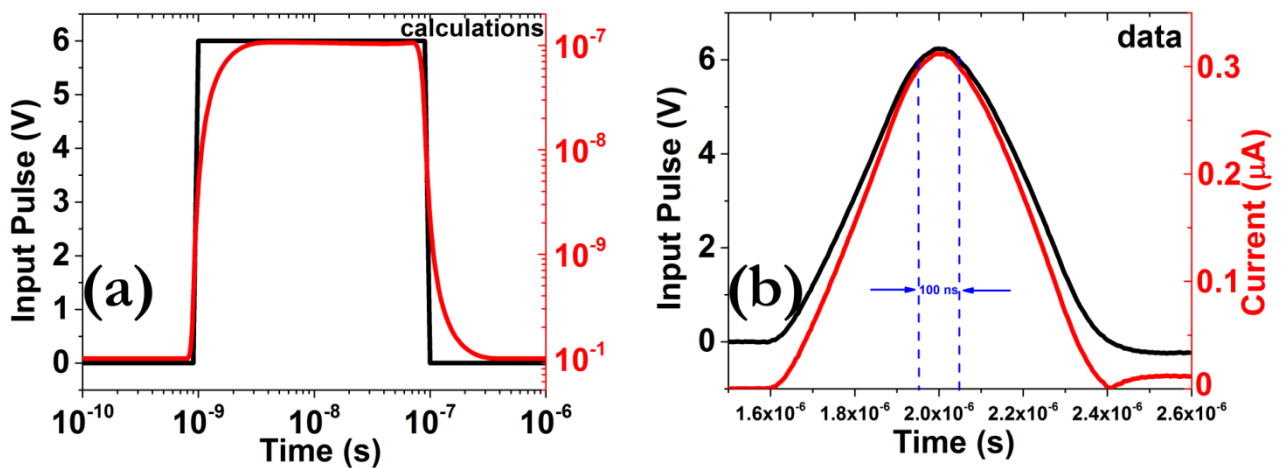


Σχήμα 7.21: 3D χάρτες (a) της πυκνότητας οπών οξυγόνου (n_D) (b) του ηλεκτρικού πεδίου (E) και (c) του ρυθμού γένεσης οπών οξυγόνου (G) για τις καταστάσεις F (2 V), G (4 V), H (6 V), I (5 V) και J (3 V), όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 7.20.

7.10 Αναφορές



Σχήμα 7.22: (a) Προφίλ δυναμικών χαρακτηριστικών I-V όπως προέκυψαν από τους αναλυτικούς υπολογισμούς, (b) Πειραματικές τιμές μεταβολής της αντίστασης της στάθμης HRS κάτω από την εφαρμογή παλμού -5 V/100 ns.



Σχήμα 7.23: (a) Προφίλ δυναμικών χαρακτηριστικών I-V όπως προέκυψαν από τους αναλυτικούς υπολογισμούς, (b) Πειραματικές τιμές μεταβολής της αντίστασης της στάθμης HRS κάτω από την εφαρμογή παλμού 5 V/100 ns.

7.10 Αναφορές

[1] P. Bousoulas, D. Tsoukalas, “Understanding the SET/RESET characteristics of forming free TiO_x/TiO_{2-x} resistive switching bilayer structures through experiments and modeling”, Chapter 12, Advanced Engineering Materials and Modeling, John Wiley & Sons, 2016.

[2] K. M. Kim, S. R. Lee, S. Kim, M. Chang, and C. S. Hwang, “Self-Limited Switching in Ta_2O_5/TaO_x Memristors Exhibiting Uniform Multilevel Changes in Resistance”, Adv. Funct. Mater. 25, 1527–1534, 2015.

[3] M. D. Pickett, J. Borghetti, J. J. Yang, G. M.-Ribeiro, and R. S. Williams, “Coexistence of Memristance and Negative Differential Resistance in a Nanoscale Metal-Oxide-Metal System”, Adv. Mater. 23, 1730–1733, 2011.

[4] M. Ismail, I. Talib, A. M. Rana, E. Ahmed, and M. Y. Nadeem, “Performance stability and functional reliability in bipolar resistive switching of bilayer ceria based resistive random access memory devices”, J. of Appl. Phys. 117, 084502-1 - 084502-6, 2015.

- [5] G. Tang, F. Zeng, C. Chen, H. Liu, S. Gao, C. Song, Y. Lin, G. Chen and F. Pan, “Programmable complementary resistive switching behaviours of a plasma-oxidised titanium oxide nanolayer”, RSC Nanoscale 5, 422-428, 2013.
- [6] G. Kavei, A. Nakaruk, C. C. Sorrell, “Equilibrium State of Anatase to Rutile Transformation for Titanium Dioxide Film Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique”, Mater. Sci. Appl. 2, 700–705, 2011.
- [7] Y. H. Do, J. S. Kwak, Y. C. Bae, K. Jung, H. Im, and J. P. Hong, “Hysteretic bipolar resistive switching characteristics in TiO_2/TiO_{2-x} multilayer homojunctions”, Appl. Phys. Lett. 95, 093507-1 - 093507-3, 2009.
- [8] J. H. Kim, A. R. Lee, Y. C. Bae, K. H. Baek, H. S. Im, and J. P. Hong, “Observation of bias-dependent noise sources in a TiO_x/TiO_y bipolar resistive switching frame”, Appl. Phys. Lett. 95, 083508-1 - 093507-4, 2014.
- [9] S. Kim and Y.-K. Choi, “A Comprehensive Study of the Resistive Switching Mechanism in $Al/TiO_x/TiO_2/Al$ -Structured RRAM”, IEEE Trans. Electr. Dev. 56, 3049-3054, 2009.
- [10] J. Shin, I. Kim, K. P. Biju, M. Jo, J. Park, J. Lee, S. Jung, W. Lee, S. Kim, S. Park, and H. Hwang, “ TiO_2 -based metal-insulator-metal selection device for bipolar resistive random access memory cross-point application”, J. of Appl. Phys. 109, 033712-1 - 033712-4, 2011.
- [11] C.H. Cheng, A. Chin, “Nano-crystallized titanium oxide resistive memory with uniform switching and long endurance”, Appl. Phys A 111, 203–207, 2013.
- [12] I. Salaoru, Q. Li, A. Khiat and T. Prodromakis, “Coexistence of memory resistance and memory capacitance in TiO_2 solid-state devices”, Nanoscale Research Letters 9, 552-1 - 552-7, 2014.
- [13] Y. C. Bae, A. R. Lee, J. S. Kwak, H. Im, Y. H. Do, J. P. Hong, “Transition of metallic and insulating Ti sub-oxides in bipolar resistive switching TiO_x/TiO_y frameworks due to oxygen vacancy drifts”, Appl. Phys A 102, 1009–1013, 2011.
- [14] K. Hoshino, N. L. Peterson and C. L. Wiley, “Diffusion and point defects in TiO_{2-x} ”, Phys. Chem. solid 46, 1397-1411, 1985.
- [15] G.-S. Park, Y. B. Kim, S. Y. Park, X. S. Li, S. Heo, M.-J. Lee, M. Chang, J. H. Kwon, M. Kim, U-I. Chung, R. Dittmann, R. Waser & K. Kim, “In situ observation of filamentary conducting channels in an asymmetric Ta_2O_{5-x}/TaO_{2-x} bilayer structure”, Nat. Commun. 4, 2382-1 – 2382-9, 2013.
- [16] Y. Hayakawa, A. Himeno, R. Yasuhara, W. Boullart, E. Vecchio, T. Vandeweyer, T. Witters, D. Crotti, M. Jurczak, S. Fujii, S. Ito, Y. Kawashima, Y. Ikeda, A. Kawahara, K. Kawai, Z. Wei, S. Muraoka, K. Shimakawa, T. Mikawa, S. Yoneda, “Highly reliable TaO_x ReRAM with centralized filament for 28-nm embedded application”, VLSI Symp. Tech. Dig., 2015, T14-T15.
- [17] J. Lee, E. M. Bourim, W. Lee, J. Park, M. Jo, S. Jung, J. Shin, and H. Hwang, “Effect of ZrO_x/HfO_x bilayer structure on switching uniformity and reliability in nonvolatile memory applications”, Appl. Phys. Lett. 97, 172105-1 - 172105-3, 2010.

7.10 Αναφορές

- [18] F. L. Faita, J. P. B. Silva, M. Pereira, and M. J. M. Gomes, “Enhanced resistive switching and multilevel behavior in bilayered $HfAlO/HfAlO_x$ structures for non-volatile memory applications”, *Appl. Phys. Lett.* 107, 242105-1 - 242105-5, 2015.
- [19] C.-Y. Huang, C.-Y. Huang, T.-L. Tsai, C.-A. Lin, and T.-Y. Tseng, “Switching mechanism of double forming process phenomenon in ZrO_x/HfO_y bilayer resistive switching memory structure with large endurance”, *Appl. Phys. Lett.* 104, 062901-1 - 062901-4, 2014.
- [20] Y. Lai, Z. Zeng, C. Liao, S. Cheng, J. Yu, Q. Zheng, and P. Lin, “Ultralow switching current in HfO_x/ZnO bilayer with tunable switching power enabled by plasma treatment”, *Appl. Phys. Lett.* 109, 063501-1 - 063501-5, 2016.
- [21] C.-W. Hsu, T.-H. Hou, M.-C. Chen, I.-T. Wang, and C.-L. Lo, “Bipolar $Ni/TiO_2/HfO_2/Ni$ RRAM With Multilevel States and Self-Rectifying Characteristics”, *IEEE Electr. Dev. Lett.* 34, 885-887, 2013.
- [22] B. Long, Y. Li, and R. Jha, “Switching Characteristics of $Ru/HfO_2/TiO_{2-x}/Ru$ RRAM Devices for Digital and Analog Nonvolatile Memory Applications”, *IEEE Electr. Dev. Lett.* 33, 706-708, 2012.
- [23] K. Zhang, K. Sun, F. Wang, Y. Han, Z. Jiang, J. Zhao, B. Wang, H. Zhang, X. Jian and H. S. P. Wong, “Ultra-Low Power $Ni/HfO_2/TiO_x/TiN$ Resistive Random Access Memory with Sub-30nA Reset Current”, *IEEE Electr. Dev. Lett.* 36, 1018-1020, 2015.
- [24] L. Goux, N. Raghavan, A. Fantini, R. Nigon, S. Strangio, R. Degraeve, G. Kar, Y. Y. Chen, F. De Stefano, V. V. Afanas'ev, and M. Jurczak, “On the bipolar resistive-switching characteristics of Al_2O_3 - and HfO_2 -based memory cells operated in the soft-breakdown regime”, *J. of Appl. Phys.* 116, 134502-1 - 134502-8, 2014.
- [25] S. Lee, D. Lee, J. Woo, E. Cha, J. Park, K. Moon, J. Song, H. Hwang, “The band-gap energy dependence of metal oxides on non-linear characteristics in the HfO_2 -based resistive random access memory”, *Microelectronic Engineering* 147, 321–324, 2015.
- [26] T. Deng, C. Ye, J. Wu, P. He, H. Wang, “Improved performance of $ITO/TiO_2/HfO_2/Pt$ random resistive access memory by nitrogen annealing treatment”, *Microelectronics Reliability* 57, 34–38, 2016.
- [27] M. Y. Yang, K. Kamiya, B. M.-Kope, M. Niwa, Y. Nishi, and K. Shiraishi, “Charge-dependent oxygen vacancy diffusion in Al_2O_3 -based resistive-random-access memories”, *Appl. Phys. Lett.* 103, 093504-1 - 093504-5, 2013.
- [28] 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.
- [29] J. H. Yoon, K. M. Kim, S. J. Song, J. Y. Seok, K. J. Yoon, D. E. Kwon, T. H. Park, Y. J. Kwon, X. Shao, and C. S. Hwang, “ $Pt/Ta_2O_5/HfO_{2-x}/Ti$ Resistive Switching Memory Competing with Multilevel NAND Flash”, *Adv. Mater.* 27, 3811–3816, 2015.

- [30] Y. Zhang, N. Deng, H. Wu, Z. Yu, J. Zhang, and H. Qian, “*Metallic to hopping conduction transition in Ta_2O_{5-x}/TaO_y resistive switching device*”, Appl. Phys. Lett. 105, 063508-1 - 063508-5, 2014.
- [31] A. R. Lee, Y. C. Bae, G. H. Baek, J. B. Chung, T. S. Kang, J. S. Lee, J.-G. Park, H. S. Im, and J. P. Hong, “*Oxygen ion drift-driven dual bipolar hysteresis curves in a single $Pt/Ta_2O_{5x}/TiO_xN_y$ framework*”, Appl. Phys. Lett. 103, 183510-1 - 183510-5, 2013.
- [32] Y.-S. Chen, H.-Y. Lee, P.-S. Chen, W.-S. Chen, K.-H. Tsai, P.-Y. Gu, T.-Y. Wu, C.-H. Tsai, S. Z. Rahaman, Y.-D. Lin, F. Chen, M.-J. Tsai, and T.-K. Ku, “*Novel Defects-Trapping TaO_x/HfO_x RRAM With Reliable Self-Compliance, High Nonlinearity, and Ultra-Low Current*”, IEEE Electr. Dev. Lett. 35, 202-204, 2014.
- [33] M. Terai, Y. Sakotsubo, S. Kotsuji, and H. Hada, “*Resistance Controllability of Ta_2O_5/TiO_2 Stack ReRAM for Low-Voltage and Multilevel Operation*”, IEEE Electr. Dev. Lett. 31, 204-206, 2010.
- [34] 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/TiO_2 bilayers for ultra-high endurance three dimensional storage-class memory*”, Nanotechnology 25, 165202-1 - 165202-7, 2014.
- [35] B. Xiao and S. Watanabe, “*Oxygen vacancy effects on an amorphous- TaO_x based resistance switch: a first principles study*”, RSC Nanoscale 6, 10169-10178, 2014.
- [36] M. Son, X. Liu, S. Md. Sadaf, D. Lee, S. Park, W. Lee, S. Kim, J. Park, J. Shin, S. Jung, M.-H. Ham, and H. Hwang, “*Self-Selective Characteristics of Nanoscale VO_x Devices for High-Density ReRAM Applications*”, IEEE Electr. Dev. Lett. 33, 718-720, 2012.
- [37] K. Hermann, M. Witko, R. Druzinic, R. Tokarz, “*Oxygen vacancies at oxide surfaces: ab initio density functional theory studies on vanadium pentoxide*”, App. Phys. A 72, 429-442, 2001.
- [38] J. Y. Kwon, J. H. Park, and T. G. Kim, “*Self-rectifying resistive-switching characteristics with ultralow operating currents in SiO_xN_y/AlN bilayer devices*”, Appl. Phys. Lett. 106, 223506-1 - 223506-4, 2015.
- [39] Y.-C. Chen, Y.-F. Chang, X. Wu, M. Guo, B. Fowler, F. Zhou, C.-H. Pan, T.-C. Chang and J. C. Lee, “*Characterization of SiO_x/HfO_x bilayer Resistive-Switching Memory Devices*”, ECS Transactions 72, 25-33, 2016.
- [40] K.-C. Chang, R. Zhang, T.-C. Chang, T.-M. Tsai, J. C. Lou, J.-H. Chen, T.-F. Young, M.-C. Chen, Y.-L. Yang, Y.-C. Pan, G.-W. Chang, T.-J. Chu, C.-C. Shih, J.-Y. Chen, C.-H. Pan, Y.-T. Su, Y.-E. Syu, Y.-H. Tai, and S. M. Sze, “*Origin of Hopping Conduction in Graphene-Oxide-Doped Silicon Oxide Resistance Random Access Memory Devices*”, IEEE Electr. Dev. Lett. 34, 677-679, 2013.
- [41] Y.-F. Chang, T.-C. Chang and C.-Y. Chang, “*Investigation statistics of bipolar multilevel memristive mechanism and characterizations in a thin FeO_x transition layer of $TiN/SiO_2/FeO_x/Fe$ structure*”, J. of Appl. Phys. 110, 053703-1 - 053703-6, 2011.

7.10 Αναφορές

- [42] W. B. Fowler, J. K. Rudra, A. H. Edwards, F. J. Feigl, “*Theory of Oxygen-Vacancy Defects in Silicon Dioxide*”, Chapter: The Physics and Technology of Amorphous SiO₂, 107-112, 1988.
- [43] A. Prakash, S. Maikap, C.S. Lai, T.C. Tien, W.S. Chen, H.Y. Lee, F.T. Chen, M.-J. Kao, M.-J. Tsai, “*Bipolar resistive switching memory using bilayer TaO_x/WO_x films*”, Solid-State Electronics 77, 35–40, 2012.
- [44] W. Banerjee, S. Z. Rahaman, A. Prakash, and S. Maikap, “*High-κ Al₂O₃/WO_x Bilayer Dielectrics for Low-Power Resistive Switching Memory Applications*”, Japanese Journal of Applied Physics 50 (2011) 10PH01-1 - 10PH01-6, 2011.
- [45] T.-L. Tsai, Y.-H. Lin, and T.-Y. Tseng, “*Resistive Switching Characteristics of WO₃/ZrO₂ Structure With Forming-Free, Self-Compliance, and Sub-μA Current Operation*”, IEEE Electr. Dev. Lett. 36, 675-677, 2015.
- [46] H. Lv, Y. Li, Q. Liu, S. Long, L. Li, and M. Liu, “*Self-Rectifying Resistive-Switching Device With a-Si/WO₃ Bilayer*”, IEEE Electr. Dev. Lett. 34, 229-231, 2013.
- [47] Y. Zhang, H. Wu, Y. Bai, A. Chen, Z. Yu, J. Zhang, and H. Qian, “*Study of conduction and switching mechanisms in Al/AIO_x/WO_x/W resistive switching memory for multilevel applications*”, Appl. Phys. Lett. 102, 223502-1 - 223502-4, 2013.
- [48] Y. Bai, H. Wu, Y. Zhang, M. Wu, J. Zhang, N. Deng, H. Qian, and Z. Yu, “*Low power W:AIO_x/WO_x bilayer resistive switching structure based on conductive filament formation and rupture mechanism*”, Appl. Phys. Lett. 102, 173503-1 - 173503-4, 2013.
- [49] S. Chakrabarti, S. Samanta, S. Maikap, S. Z. Rahaman and H.-M. Cheng, “*Temperature-Dependent Non-linear Resistive Switching Characteristics and Mechanism Using a New W/WO₃/WO_x/W Structure*”, Nanoscale Research Letters 11, 389-1 - 389-8, 2016.
- [50] D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov, V. N. Rodin and V. E. Borisenko, “*Tungsten oxides. I. Effects of oxygen vacancies and doping on electronic and optical properties of different phases of WO₃*”, J. of Appl. Phys. 108, 093713-1 - 093713-7, 2010.
- [51] B. Zhang, C. Hu, T. Ren, B. Wang, J. Qi, Q. Zhang, J.-G. Zheng, Y. Xin, and J. Liu, “*Metal/ZnO/MgO/Si/Metal Write-Once-Read-Many-Times Memory*”, IEEE Trans. Electr. Dev. 63, 3508-3513, 2016.
- [52] X. Chen, W. Hu, S. Wu, and D. Bao, “*Stabilizing resistive switching performances of TiN/MgZnO/ZnO/Pt heterostructure memory devices by programming the proper compliance current*”, Appl. Phys. Lett. 104, 043508-1 - 043508-4, 2014.
- [53] E. Castanier, C. Noguera, “*Oxygen vacancies on MgO (100)*”, Surface Science 364, 1-16, 1996.
- [54] P. Bousoulas, P. Asenov, I. Karageorgiou, D. Sakellariopoulos, S. Stathopoulos, D. Tsoukalas, “*Engineering amorphous-crystalline interfaces in TiO_{2-x}/TiO_{2-y}-based bilayer structures for enhanced resistive switching and synaptic properties*”, J. of Appl. Phys. 108, 093713-1 - 093713-7, 2016.

- [55] Z.-W. Wang, D.-J. Shu, M. Wang, and N.-B. Ming, “*Diffusion of oxygen vacancies on a strained rutile TiO₂ (110) surface*”, Phys. Rev. B 82, 165309-1 – 165309-7, 2010.
- [56] H. Cheng and A. Selloni, “*Surface and subsurface oxygen vacancies in anatase TiO₂ and differences with rutile*”, Phys. Rev. B 79, 092101-1 – 092101-4, 2009.
- [57] G. Knoner, K. Reimann, R. Rower, U. Sodervall, and H.-E. Schaefer, “*Enhanced oxygen diffusivity in interfaces of nanocrystalline ZrO₂-Y₂O₃*”, Proceedings Nat. Acad. Sci. USA 100, 3870–3873, 2003.
- [58] E. Yalon, A. Gavrilov, S. Cohen, and D. Ritter, “*Validation and Extension of Local Temperature Evaluation of Conductive Filaments in RRAM Devices*”, IEEE Trans. Electr. Dev. 62, 3671-3677, 2015.
- [59] D. Carta, A. P. Hitchcock, P. Guttman, A. Regoutz, A. Khat, A. Serb, I. Gupta & T. Prodromakis, “*Spatially resolved TiO_x phases in switched RRAM devices using soft X-ray spectromicroscopy*”, Sci. Rep. 6, 21525-1 - 21525-10, 2016.
- [60] F. Pan, “*Experimental and Simulation Study of Resistive Switches for Memory Applications*”, PhD Dissertation, University of California at Berkley, 2012.

8.1 Εισαγωγή

Η συνεχής σμίκρυνση των μικροηλεκτρονικών διατάξεων, οδηγεί στην ανάπτυξη νέων αρχιτεκτονικών, οι οποίες θα πρέπει να ικανοποιούν μια απαιτητική λίστα προαπαιτούμενων για εφαρμογές μη πτητικών μνημών. Οι δομές αλληλοδιασταυρωμένων ηλεκτροδίων (που θα εξετάσουμε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 9) εμφανίζονται ως μια ικανοποιητική απάντηση στο προηγούμενο πρόβλημα, λόγω κυρίως της απλής δομής τους [1]. Ωστόσο και εδώ υπάρχουν σημαντικά ζητήματα που πρέπει να επιλυθούν, με τα δύο κυριότερα να είναι το θέμα της επιλογής μεμονωμένου κυττάρου μνήμης και τα ρεύματα λειτουργίας. Το πρώτο θέμα φαίνεται σε πρώτη φάση να αντιμετωπίζεται επιτυχώς με την ολοκλήρωση ενός τρανζίστορ σε κάθε διάταξη μνήμης (1T-1R), ενώ η μείωση των ρευμάτων λειτουργίας σε επίπεδα του $\sim nA$, ούτως ώστε να μειωθεί η συνολική κατανάλωση ισχύος σε όλη τη συστοιχία των μνημών RRAM, παραμένει ακόμα ένα ανοικτό πρόβλημα λόγω κυρίως της εγγενούς στοχαστικής φύσης του φαινομένου RS [2]. Ένα πιθανός τρόπος μείωσης των ρευμάτων λειτουργίας είναι η χρησιμοποίηση δύο στρωμάτων οξειδίου του μετάλλου (όπως είδαμε στο Κεφάλαιο 7), καθένα από το οποίο θα είναι επιφορτισμένο να επιτελεί μια συγκεκριμένη λειτουργία [3,4]. Εδώ, επεκτείνουμε περισσότερο αυτή τη λογική κατασκευάζοντας διατάξεις μνήμης με τρία στρώματα οξειδίου του μετάλλου (trilayer structures) [5-13]. Τα δύο στρώματα (με το χαμηλό βαθμό στοιχειομετρίας) θα δημιουργούν στην πράξη δύο σειριακές αντιστάσεις, μειώνοντας με αυτό τον τρόπο το ρεύμα της διάταξης, ενώ το άλλο στρώμα (με τον υψηλό βαθμό στοιχειομετρίας), θα λειτουργεί ως το κύριο σώμα της διάταξης για την εκδήλωση του φαινομένου εναλλαγής της αντίστασης. Έτσι, κατασκευάσαμε στα εργαστήριά μας διάφορα trilayers με κοινό χαρακτηριστικό το ίδιο κάτω και επάνω στρώμα TiO_x , το οποίο είχε για όλες τις δομές πάχος 22.5 nm, ενώ για το μεσαίο στρώμα χρησιμοποιήσαμε διάφορα υλικά, με το ίδιο ποσοστό οξυγόνου σε κάθε περίπτωση και μεγαλύτερο σε σχέση με τα υπόλοιπα δύο στρώματα. Στον Πίνακα I απεικονίζονται τα πειραματικά δεδομένα των διαφόρων προσεγγίσεων που ακολουθήθηκαν.

Πίνακας I: Πειραματικά δεδομένα των 5 hetero-trilayers που μελετήθηκαν.

Sample Code	TiO_x (nm)	HfO_{2-y} (nm)	TiO_x deposition ambient	HfO_{2-y} deposition ambient	TiO_x/HfO_{2-y} / TiO_x deposition temperature
Trilayer 1	22.5	22.5	Ar:O ₂ (10:1.5)	Ar:O ₂ (10:5.0)	RT
Sample Code	TiO_x (nm)	Ta_2O_{5-y} (nm)	TiO_x deposition ambient	Ta_2O_{5-y} deposition ambient	TiO_x/Ta_2O_{5-y} / TiO_x deposition temperature

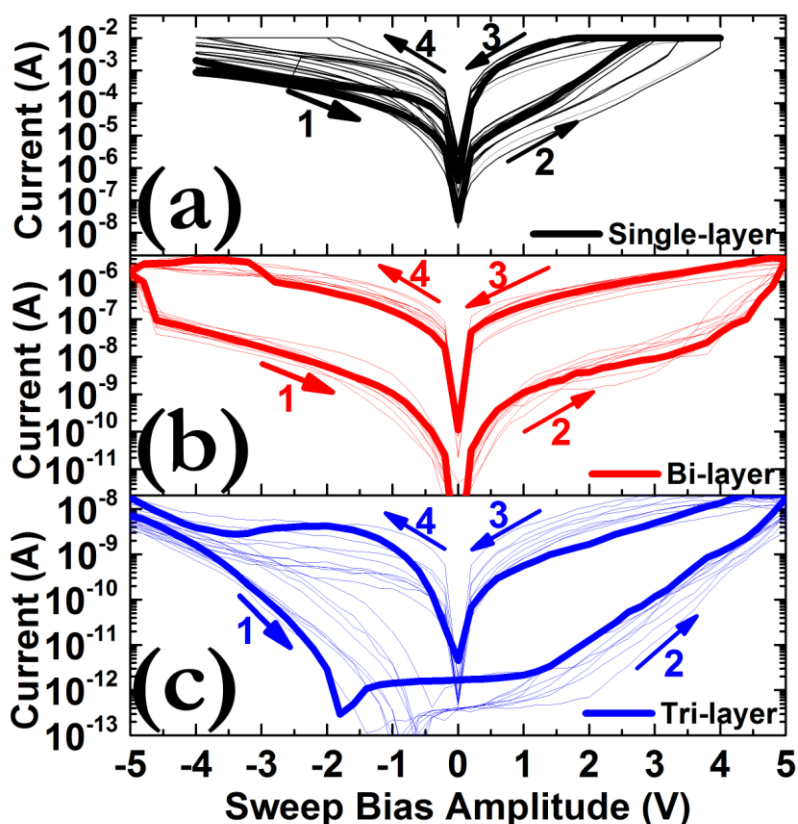
Trilayer 2	22.5	22.5	Ar:O ₂ (10:1.5)	Ar:O ₂ (10:5.0)	RT
Sample Code	TiO _x (nm)	V ₂ O _{5-y} (nm)	TiO _x deposition ambient	V ₂ O _{5-y} deposition ambient	TiO _x /V ₂ O _{5-y} /TiO _x deposition temperature
Trilayer 3	22.5	22.5	Ar:O ₂ (10:1.5)	Ar:O ₂ (10:5.0)	RT
Sample Code	TiO _x (nm)	SiO _{2-y} (nm)	TiO _x deposition ambient	SiO _{2-y} deposition ambient	TiO _x /SiO _{2-y} /TiO _x deposition temperature
Trilayer 4	22.5	22.5	Ar:O ₂ (10:1.5)	Ar:O ₂ (10:5.0)	RT
Sample Code	TiO _x (nm)	WO _{3-y} (nm)	TiO _x deposition ambient	WO _{3-y} deposition ambient	TiO _x /WO _{3-y} /TiO _x deposition temperature
Trilayer 5	22.5	22.5	Ar:O ₂ (10:1.5)	Ar:O ₂ (10:5.0)	RT

8.2 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών TiO_x/HfO_{2-y}/TiO_x

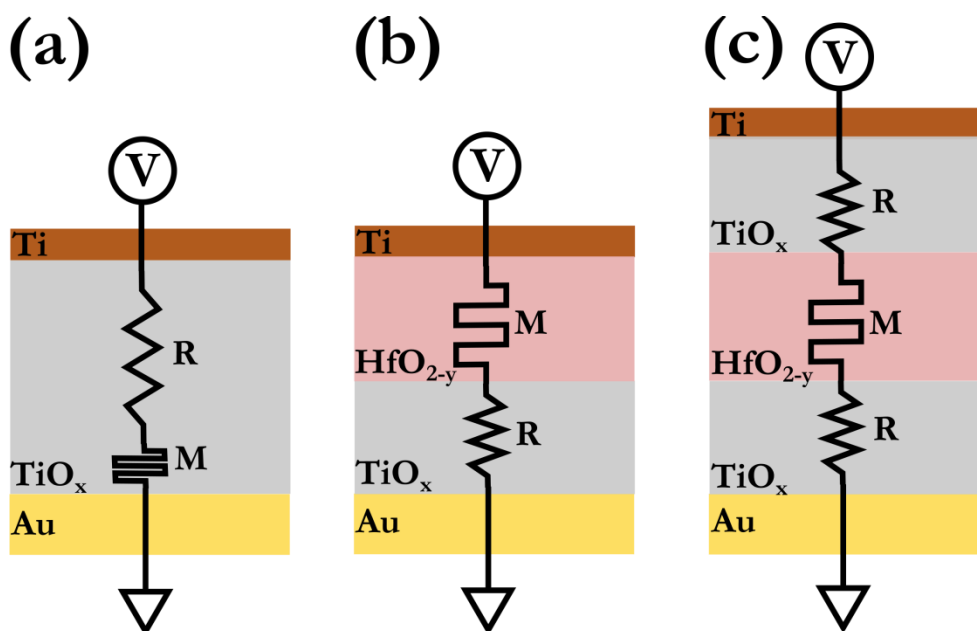
Στο Σχήμα 8.1 παρουσιάζονται οι καμπύλες υστέρησης για single-layer TiO_x, bilayer TiO_x/HfO_{2-y} και trilayer TiO_x/HfO_{2-y}/TiO_x, όπου φαίνεται ξεκάθαρα η μείωση των ρευμάτων λειτουργίας κατά 4 τάξεις μεγέθους από τη μετάβαση του ενός στρώματος μνήμης RRAM σε δύο στρώματα οξειδίου του μετάλλου, και 6 τάξεις μεγέθους στη διαμόρφωση των τριών οξειδίων μετάλλων [14-16]. Τα παραπάνω συνοδεύονται και από την εξάλειψη της ανάγκης για επιβολή εξωτερικού ελέγχου στο μέγιστο ρεύμα (I_{cc}). Η τάση λειτουργίας έχει αυξηθεί στα 5 V από τα 4 V, προκειμένου να λάβει χώρα το φαινόμενο RS, ενώ η βασική αιτία για αυτή τη σημαντική μείωση των ρευμάτων λειτουργίας είναι ο σχηματισμός δύο αντιστάσεων σε σειρά με αποτέλεσμα η κύρια πτώση τάσης να συμβαίνει στο μεσαίο στρώμα του HfO_{2-y} (Σχήμα 8.2) σε συνδυασμό με τα βαθύτερα ενεργειακά επίπεδα που σχηματίζουν οι οπές οξυγόνου σε αυτό το υλικό. Η συμπεριφορά σε επαναλαμβανόμενους κύκλους λειτουργίας απεικονίζεται στο Σχήμα 8.3 (a), όπου διακρίνεται μια βελτίωση του λόγου διακύμανσης (σ/μ), ενώ πραγματοποιήθηκε ηλεκτρική καταπόνηση και με τετραγωνικούς παλμούς (Σχήμα 8.3 (b)), οι οποίοι ανέδειξαν την επιβίωση ενός παράθυρου μνήμης της τάξης του 10, ύστερα από την επιβολή 10⁷ συρμού παλμών. Επίσης, ελέγχθηκε η ικανότητα διατήρησης της κατάστασης προγραμματισμού, τόσο σε θερμοκρασία δωματίου όσο και σε υψηλότερη θερμοκρασία, φανερώνοντας την ικανοποιητική συμπεριφορά της διάταξης (Σχήμα 8.3 (c)). Στο Σχήμα 8.4 παρουσιάζονται οι δυναμικές χαρακτηριστικές I-V, κατά τη διάρκεια εφαρμογής των παλμών, όπου διακρίνεται η ύπαρξη ενός παράθυρου μνήμης της τάξης του 10. Μια ποιο προσεκτική αντιμετώπιση των ηλεκτρικών αποκρίσεων για το Trilayer 1, φανερώνει ότι όσον αφορά τη LRS, τα μικρότερα ρεύματα πρέπει να οφείλονται στο σχηματισμό μικρότερων CF, ενώ η HRS μπορεί να περιγραφεί από το μηχανισμό TAT (Κεφάλαιο 4),

8.2 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός μνημών $\text{TiO}_x/\text{HfO}_{2-y}/\text{TiO}_x$

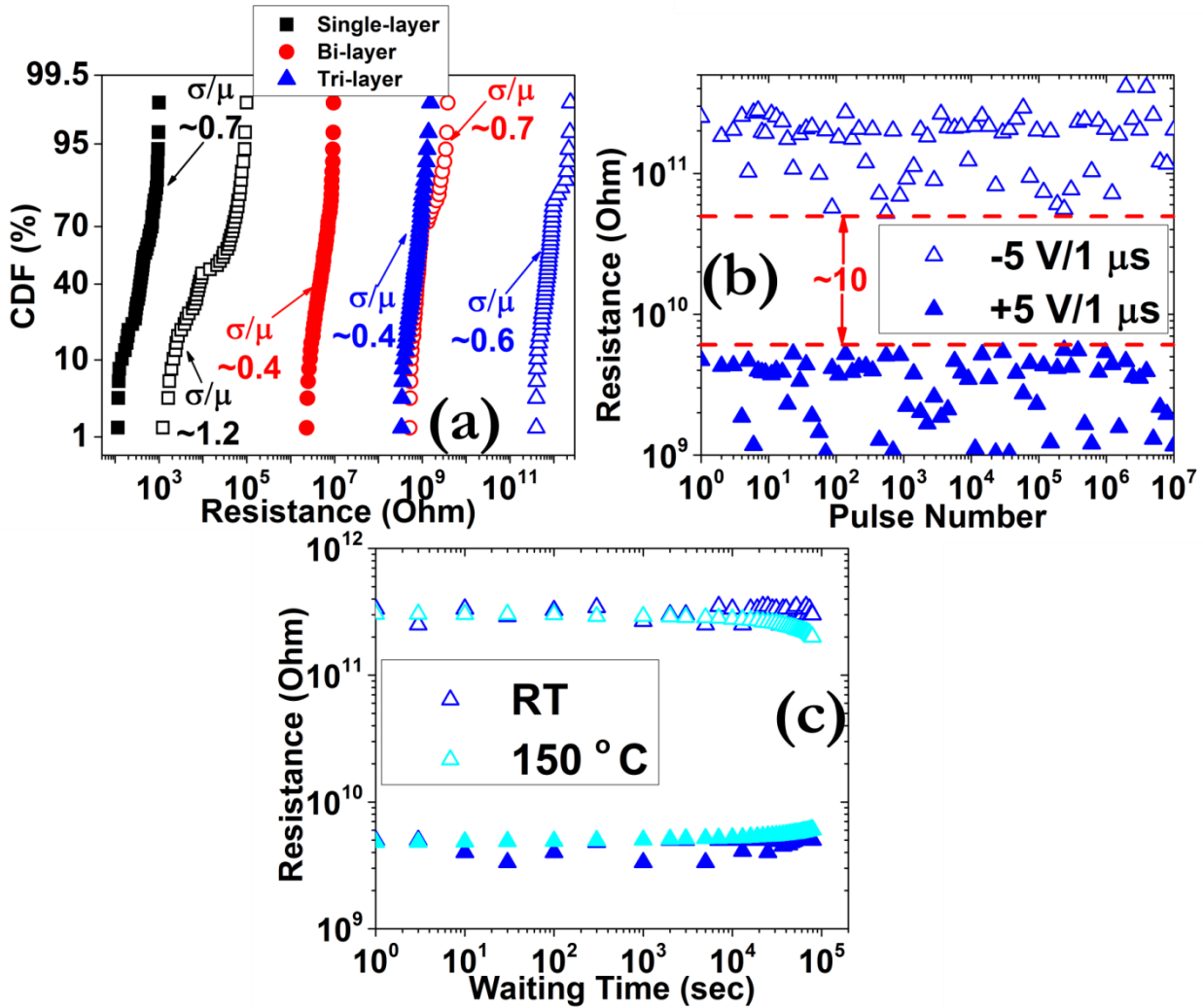
χρησιμοποιώντας για τα ενεργειακά επίπεδα των οπών οξυγόνου τις τιμές 0.3, 0.9 και 1 eV αντιστοίχως.



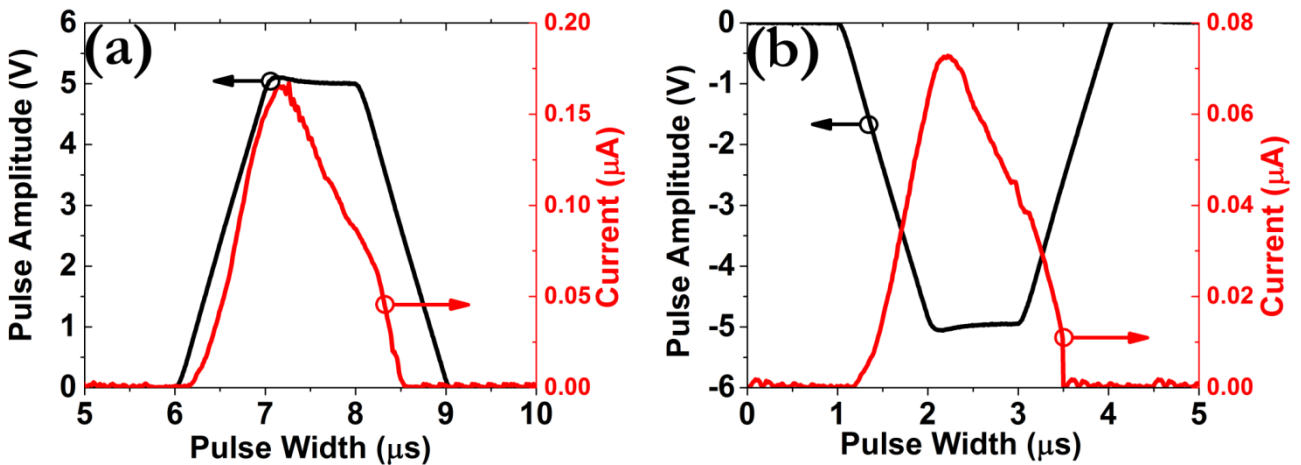
Σχήμα 8.1: Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V των δομών (a) $\text{Ti}/\text{TiO}_x/\text{Au}$, (b) $\text{Ti}/\text{HfO}_{2-y}/\text{TiO}_x/\text{Au}$ και (c) $\text{Ti}/\text{TiO}_x/\text{HfO}_{2-y}/\text{TiO}_x/\text{Au}$ devices. Τα βέλη και οι αριθμοί στα γραφήματα υποδεικνύουν την κατεύθυνση του φαινομένου εναλλαγής της αντίστασης.



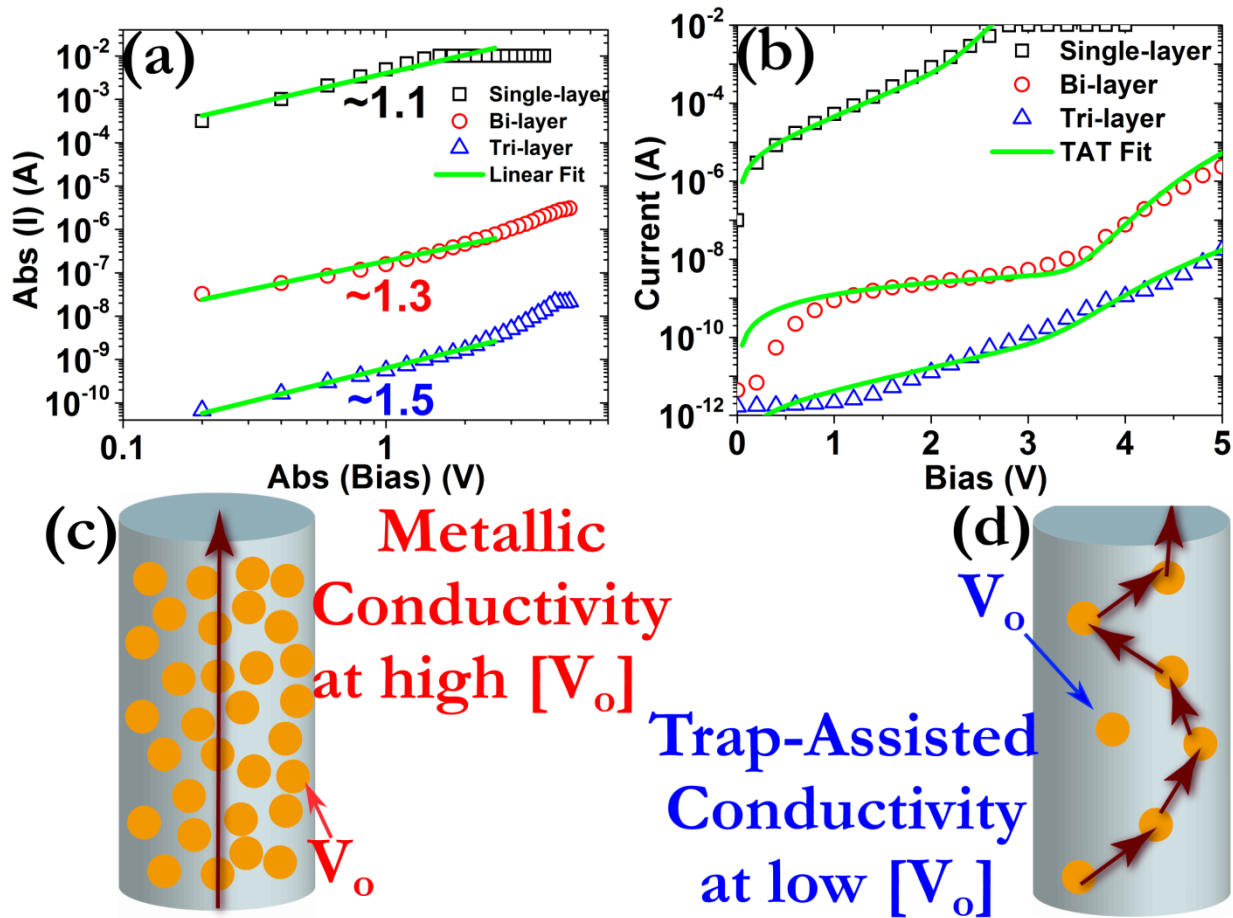
Σχήμα 8.2: Σχηματική αναπαράσταση του προτεινόμενου μηχανισμού RS για δομές (a) single-layer, (b) bi-layer και (c) trilayer.



Σχήμα 8.3: (a) Γραφήματα CDF της temporal κατανομής και για τα τρία δείγματα, (b) Εξάρτηση των σταθμών HRS και LRS κάτω από την εφαρμογή συρμού 10^7 παλμών για το Trilayer 1, (c) Μετρήσεις διατήρησης της στάθμης προγραμματισμού για το Trilayer 1, τόσο σε θερμοκρασία δωματίου όσο και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι συνθήκες προγραμματισμού ήταν ± 5 V/1 μ s (read voltage 1 V). Τα filled σύμβολα αντιστοιχούν στη LRS και τα open στη HRS.



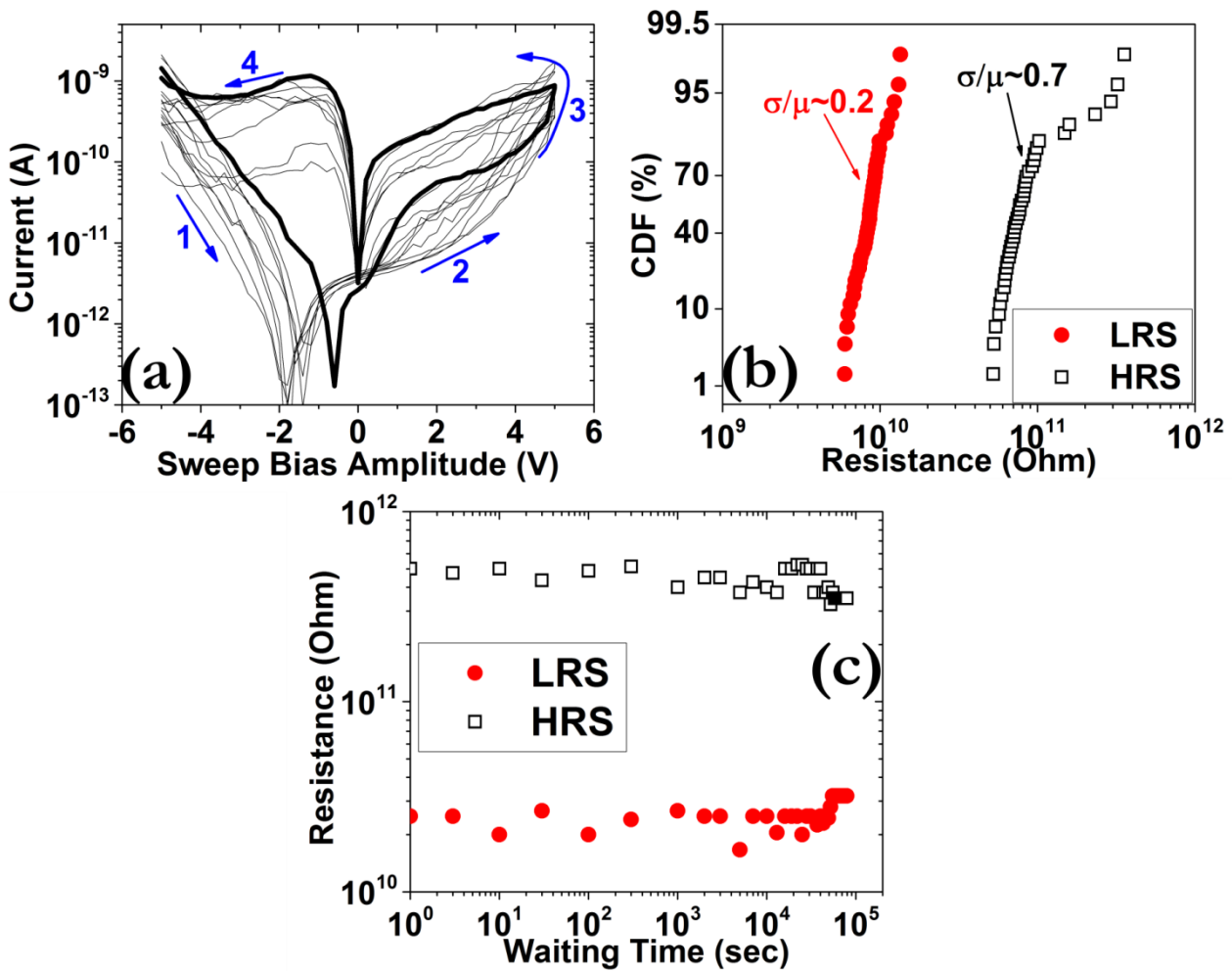
Σχήμα 8.4: Πειραματικά προφίλ δυναμικών χαρακτηριστικών I-V κατά τη διάρκεια (a) της μετάβασης SET και (b) μετάβασης RESET, ± 5 V/1 μ s, αντιστοίχως.



Σχήμα 8.5: (a) Γραμμική προσαρμογή της LRS, (b) εφαρμογή του μηχανισμού TAT για τη HRS και σχηματική απεικόνιση της (c) μεταλλικής και (d) trap-assisted αγωγιμότητας, ανάλογα με τη συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου.

8.3 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών $\text{TiO}_x/\text{Ta}_2\text{O}_{5-y}/\text{TiO}_x$

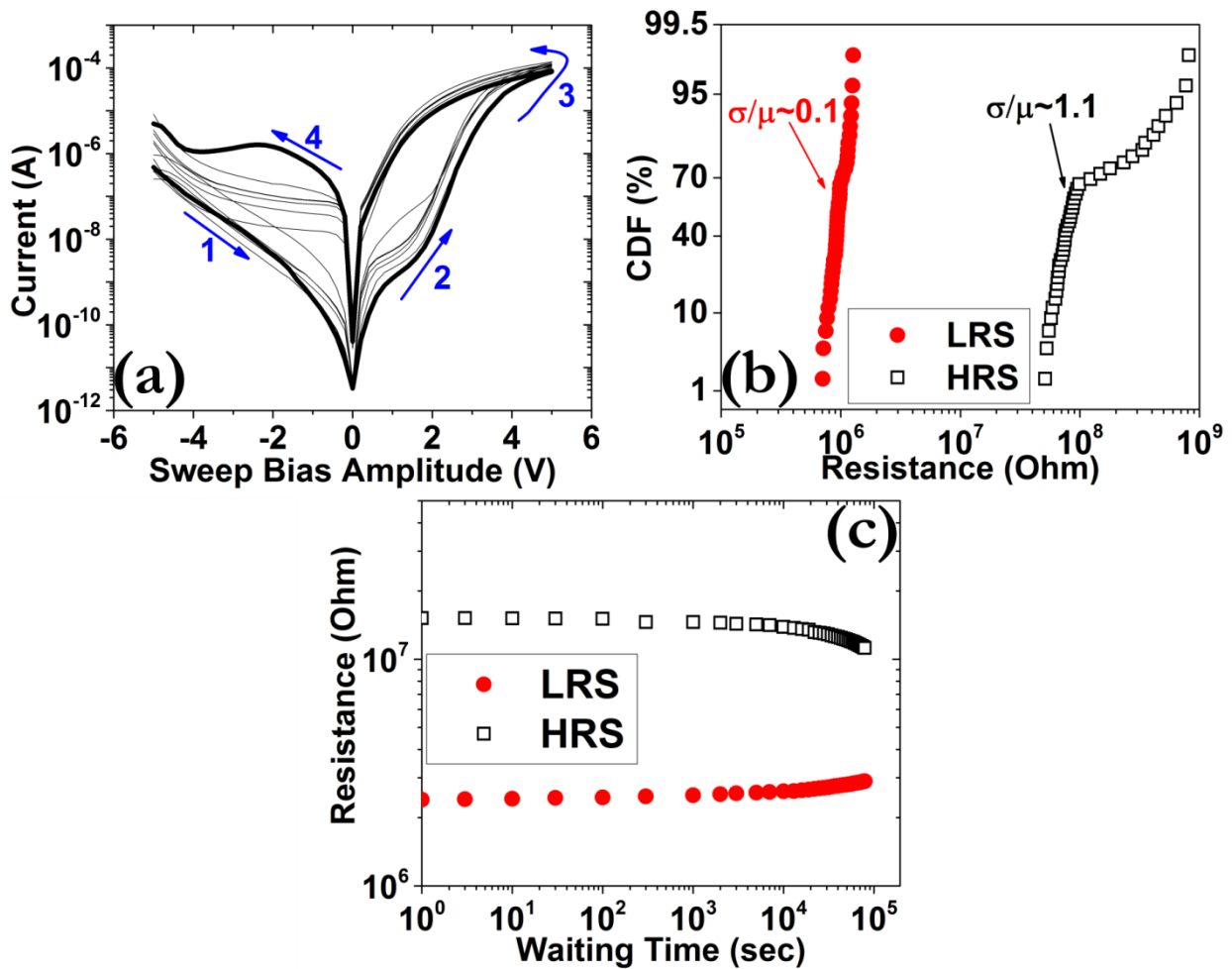
Στο Σχήμα 8.6 (a) παρουσιάζονται οι καμπύλες υστέρησης για το Trilayer 2, όπου έχουν καταγραφεί εντυπωσιακά μικρά ρεύματα λειτουργίας ($< \text{nA}$). Ωστόσο, το αρχικό παράθυρο μνήμης που κυμαίνεται περίπου στις δύο τάξεις μεγέθους, μειώνεται στην μία τάξη μεγέθους ύστερα από 50 συνεχόμενους κύκλους λειτουργίας, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 8.6 (b). Η άμορφη φύση του $\text{Ta}_2\text{O}_{5-y}$ οδηγεί στην ανάπτυξη τυχαίων αγωγίμων δρόμων οι οποίοι χειροτερεύουν το φαινόμενο RS σε συνεχόμενη λειτουργία, ενώ τα πολύ μικρά ρεύματα λειτουργίας μπορούν εν μέρει να αποδοθούν και στα σχετικά βαθιά ενεργειακά επίπεδα αυτού του υλικού. Βέβαια, το αρχικό παράθυρο μνήμης ύστερα από προγραμματισμό με παλμούς φαίνεται να διατηρείται με την πάροδο του χρόνου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.6 (c), αποδεικνύοντας τη σχετικά γρήγορη λειτουργία της διάταξης σε συνδυασμό με τη μη πτητικότητα [17-25].



Σχήμα 8.6: (a) Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V για το Trilayer 2, αποκαλύπτοντας τη μετάβαση από τη στάθμη HRS στη LRS, με τη φορά που υποδεικνύουν τα βέλη και οι αριθμοί, (b) Γραφήματα CDF της temporal κατανομής, (c) Μετρήσεις διατήρησης της στάθμης προγραμματισμού σε θερμοκρασία δωματίου. Οι συνθήκες προγραμματισμού ήταν ± 5 V/1 μ s (read voltage 1 V). Τα filled σύμβολα αντιστοιχούν στη LRS και τα open στη HRS.

8.4 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών $\text{TiO}_x/\text{V}_2\text{O}_{5-y}/\text{TiO}_x$

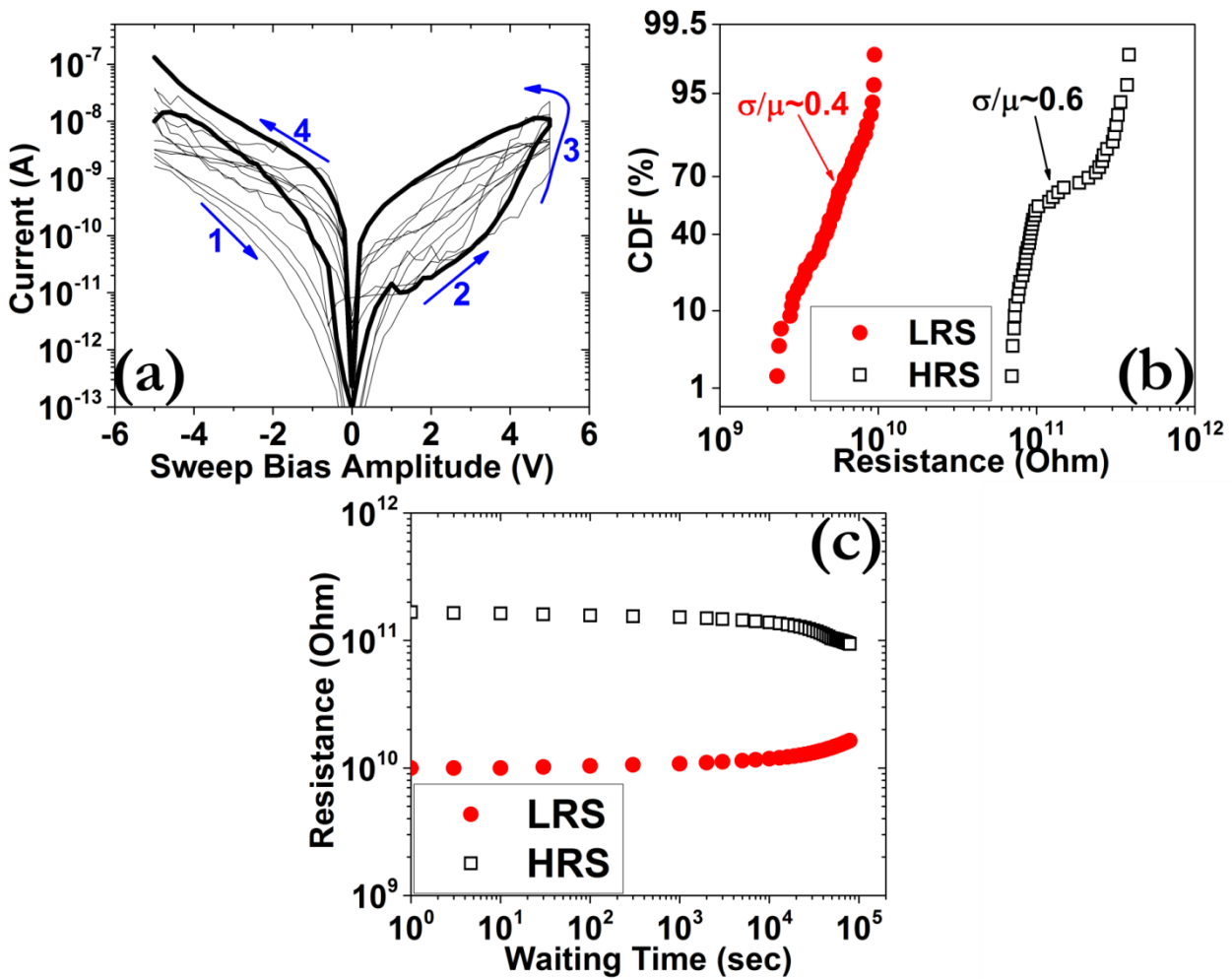
Οι καμπύλες υστέρησης για την περίπτωση που το μεσαίο στρώμα είναι το V_2O_{5-y} παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.7 (a), όπου δε διακρίνεται μια σημαντική μείωση των ρευμάτων λειτουργίας, ωστόσο σε σχέση με την αντίστοιχη δομή δύο στρωμάτων που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 7, υπάρχει διαφορά μίας τάξης μεγέθους στο ρεύμα της διεργασίας SET και δύο τάξεις μεγέθους στη διεργασία RESET. Έτσι, φαίνεται πως εφαρμόζεται και σε αυτή την περίπτωση το μοντέλο που αναπτύχθηκε παραπάνω. Η συνεχής κυκλική λειτουργία δε φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τη στάθμη LRS, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 8.7 (b), αλλά για τη HRS παρατηρούνται σχετικά μεγάλες ανομοιομορφίες που μπορούν να αποδοθούν στην άμορφη διεύθυνση του συγκεκριμένου υλικού. Σε κάθε περίπτωση ένας λόγος της τάξης του ~ 50 διατηρείται, ενώ στις μετρήσεις retention (Σχήμα 8.7 (c)) παραμένει ένα παράθυρο μνήμης της τάξης του ~ 10 [26].



Σχήμα 8.7: (a) Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V για το Trilayer 3, αποκαλύπτοντας τη μετάβαση από τη στάθμη HRS στη LRS, με τη φορά που υποδεικνύουν τα βέλη και οι αριθμοί, (b) Γραφήματα CDF της temporal κατανομής, (c) Μετρήσεις διατήρησης της στάθμης προγραμματισμού σε θερμοκρασία δωματίου. Οι συνθήκες προγραμματισμού ήταν $\pm 5 \text{ V}/1 \mu\text{s}$ (read voltage 1 V). Τα filled σύμβολα αντιστοιχούν στη LRS και τα open στη HRS.

8.5 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών $\text{TiO}_x/\text{SiO}_{2-y}/\text{TiO}_x$

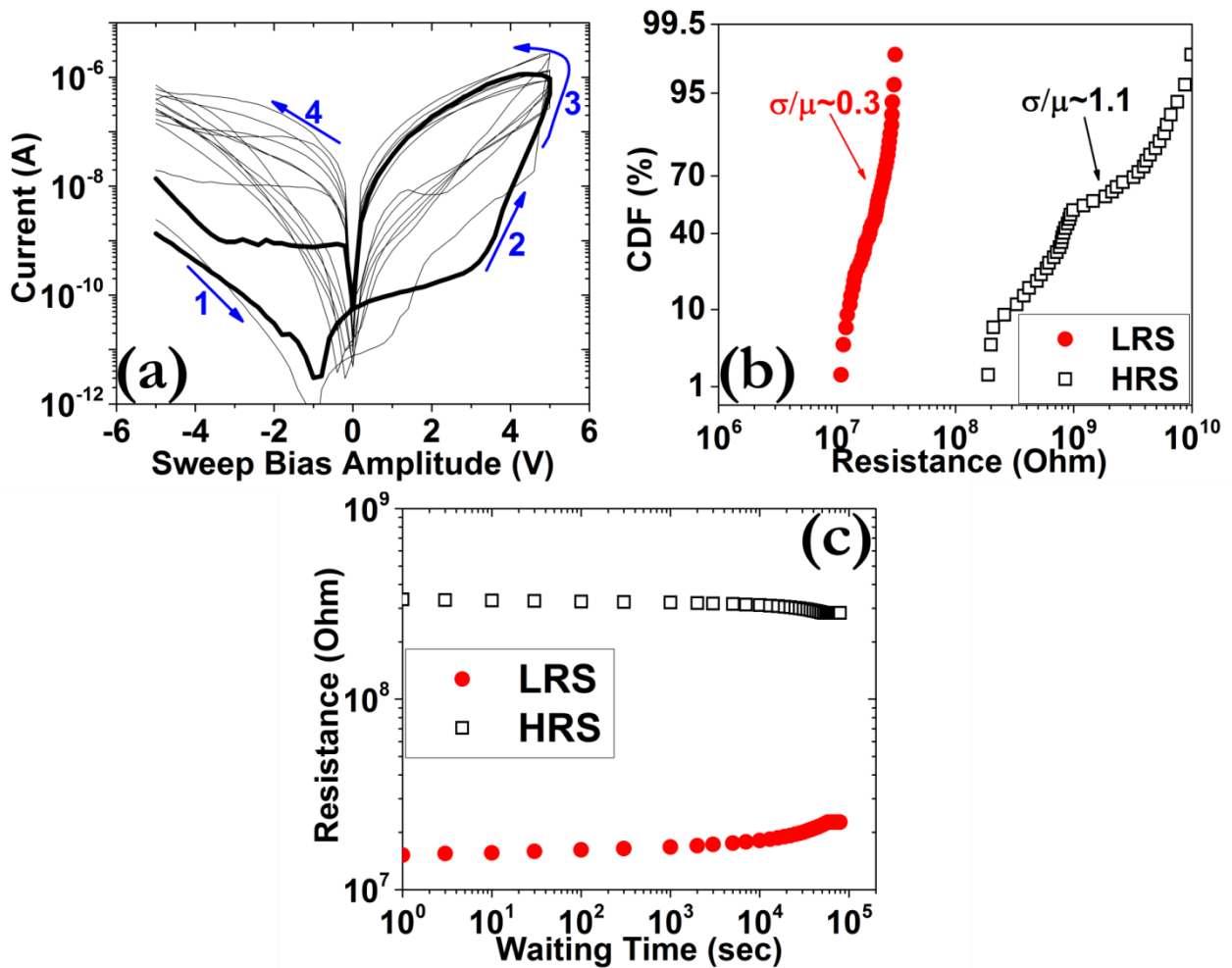
Η ηλεκτρική απόκριση μνημών με ενδιάμεσο στρώμα το SiO_{2-y} ανέδειξε τη σαφή μείωση των ρευμάτων λειτουργίας σε σύγκριση με την αντίστοιχη δομή δύο στρωμάτων, όπως φαίνεται από τις χαρακτηριστικές καμπύλες υστέρησης που παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.8 (a). Ωστόσο η άμορφη φύση του υλικού, γεγονός που αποδίδεται στην εναπόθεσή του σε θερμοκρασία δωματίου η οποία είναι γνωστό ότι οδηγεί στο συγκεκριμένο υλικό στη ανάπτυξη κακής ποιότητας οξειδίου, έχει ως συνέπεια την υποβάθμιση του παράθυρου μνήμης σε μία τάξη μεγέθους και στην εμφάνιση μεγάλης διασποράς των σταθμών HRS και LRS, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 8.8 (b). Παρόμοια υποβάθμιση φαίνεται να λαμβάνει χώρα και στις μετρήσεις διατήρησης της κατάστασης προγραμματισμού (Σχήμα 8.8 (c)), με τη διατήρηση ωστόσο ενός λόγου της τάξης του ~ 10 [27].



Σχήμα 8.8: (a) Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V για το Trilayer 4, αποκαλύπτοντας τη μετάβαση από τη στάθμη HRS στη LRS, με τη φορά που υποδεικνύουν τα βέλη και οι αριθμοί, (b) Γραφήματα CDF της temporal κατανομής, (c) Μετρήσεις διατήρησης της στάθμης προγραμματισμού σε θερμοκρασία δωματίου. Οι συνθήκες προγραμματισμού ήταν ± 5 V/1 μ s (read voltage 1 V). Τα filled σύμβολα αντιστοιχούν στη LRS και τα open στη HRS.

8.6 Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών $\text{TiO}_x/\text{WO}_{3-y}/\text{TiO}_x$

Οι διατάξεις μνήμης όπου το μεσαίο στρώμα είναι το WO_{3-y} εμφάνισαν και αυτές μια σημαντική μείωση στα ρεύματα λειτουργίας και των δύο μεταβάσεων SET/RESET, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 8.9 (a). Ωστόσο, παρά την κρυσταλλική φύση του στρώματος του WO_{3-y} , η στάθμη HRS παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις με αποτέλεσμα το αρχικό παράθυρο μνήμης της τάξης του $\sim 10^3$ να εκφυλίζεται σε ~ 10 , όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.9 (b). Από την άλλη πλευρά, η στάθμη LRS δεν φαίνεται να εμφανίζει σημαντικές μεταβολές. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στην κακή διεπιφάνεια μεταξύ των διαφόρων υλικών και στην ύπαρξη πολύ μικρών κρυσταλλιτών εντός του ενδιάμεσου στρώματος, οι οποίοι δε μπορούν να διαμορφώσουν προτιμητέους δρόμους διαφυγής για τις οπές οξυγόνου. Οι μετρήσεις retention (Σχήμα 8.9 (c)) ανέδειξαν τη διατήρηση ενός αρχικού παράθυρου μνήμης της τάξης του ~ 50 [28].

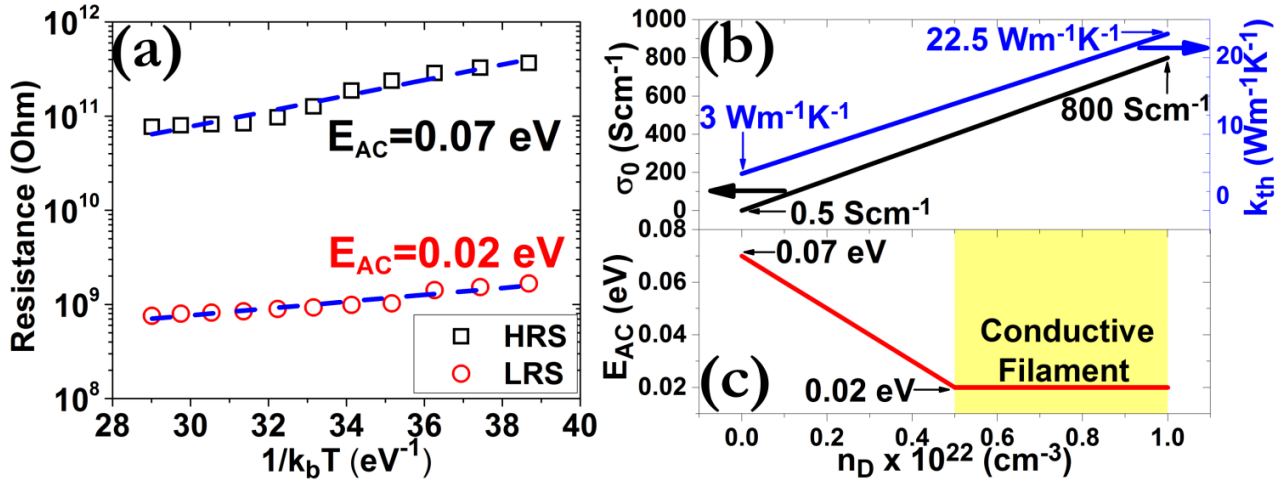


Σχήμα 8.9: (a) Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V για το Trilayer 5, αποκαλύπτοντας τη μετάβαση από τη στάθμη HRS στη LRS, με τη φορά που υποδεικνύουν τα βέλη και οι αριθμοί, (b) Γραφήματα CDF της temporal κατανομής, (c) Μετρήσεις διατήρησης της στάθμης προγραμματισμού σε θερμοκρασία δωματίου. Οι συνθήκες προγραμματισμού ήταν ± 5 V/1 μ s (read voltage 1 V). Τα filled σύμβολα αντιστοιχούν στη LRS και τα open στη HRS.

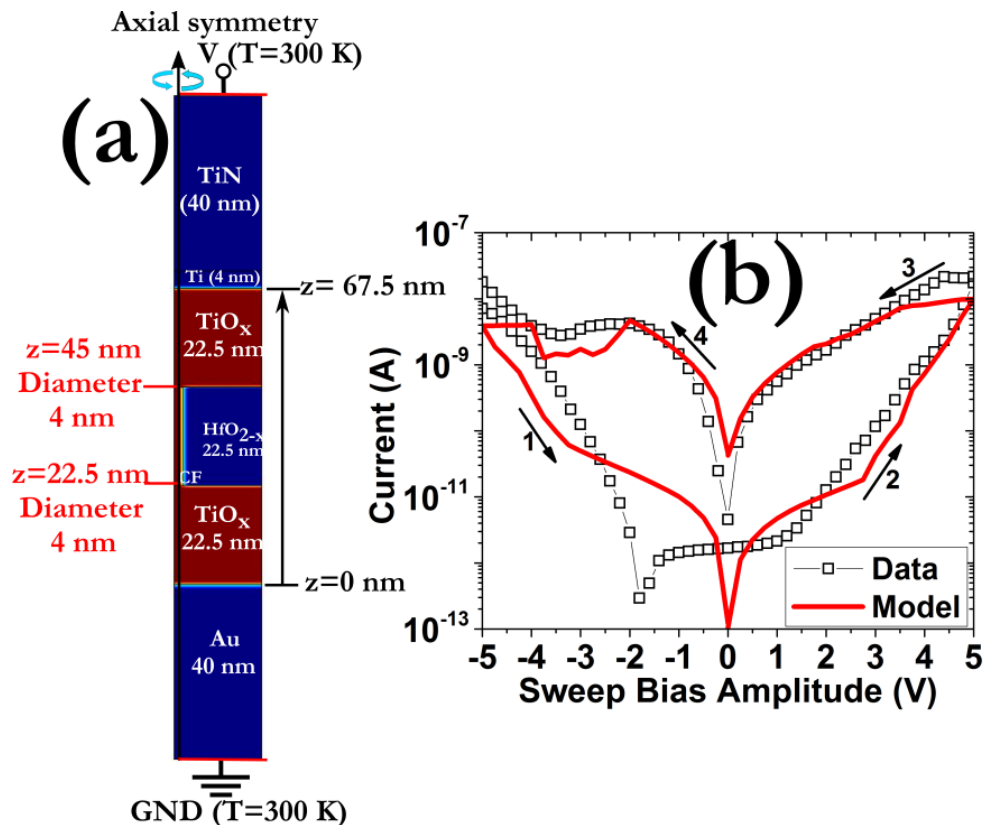
8.7 Προσομοίωση των SET/RESET Μεταβάσεων

Εφαρμόζοντας το αναλυτικό μοντέλο που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 4, πραγματοποιήσαμε προσομοίωση των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών του Trilayer 1 [29]. Οι τιμές για τις ενέργειες ενεργοποίησης και τις συναρτήσεις ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.10, ενώ η προσομοιωμένη κυψελίδα σε 2D γεωμετρία απεικονίζεται στο Σχήμα 8.11 (a). Με στόχο να αναπαράγουμε τα χαμηλά ρεύματα των μεταβάσεων SET και RESET χρησιμοποιήσαμε CF με ομοιόμορφη διάμετρο 4 nm, ενώ για το φράγμα διάχυσης επιλέχθηκε η τιμή του 1 eV για το στρώμα του HfO_{2-y} και 1.5 eV για τα υπόλοιπα δύο στρώματα του TiO_x . Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 8.11 (b), όπου φαίνεται να έχει επιτευχθεί καλή συμφωνία ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα και τη θεωρία. Αρχικά, κατά τη διάρκεια της μετάβασης RESET η υψηλή τοπική θερμοκρασία οδηγεί σε μεγάλες τιμές της ταχύτητας ολίσθησης (Σχήμα 8.12), η οποία έχει αντίθετη κατεύθυνση με τη διαχυτότητα με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα χάσμα στην ηλεκτρική συνέχεια του CF. Αντίστοιχα, για θετική εξωτερική

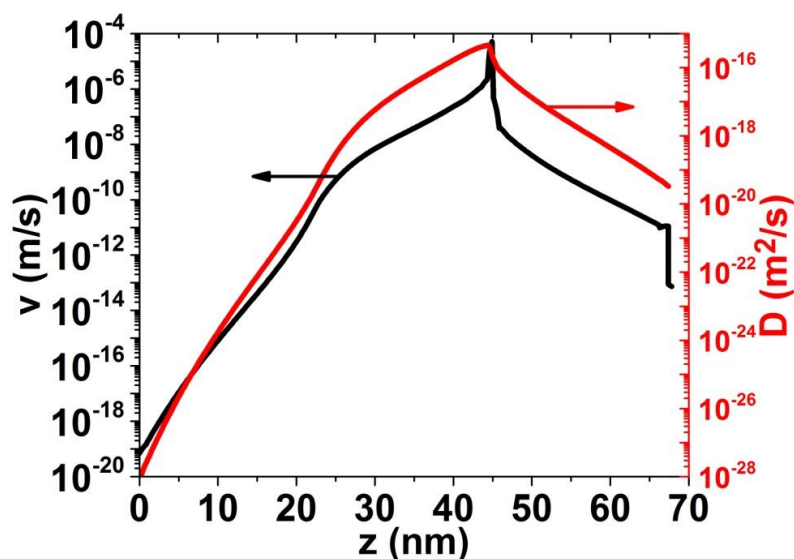
πόλωση η παραγωγή νέων οπών οξυγόνου αποκαθιστά την ηλεκτρική συνοχή του CF, με αποτέλεσμα να μειώνεται η τοπική τιμή της θερμοκρασίας. Στο Σχήμα 8.13 παρουσιάζονται 3D χάρτες διαφόρων φυσικών μεγεθών κατά τη διάρκεια του φαινομένου για τάση -2 V (μετάβαση RESET) και 5 V (μετάβαση SET).



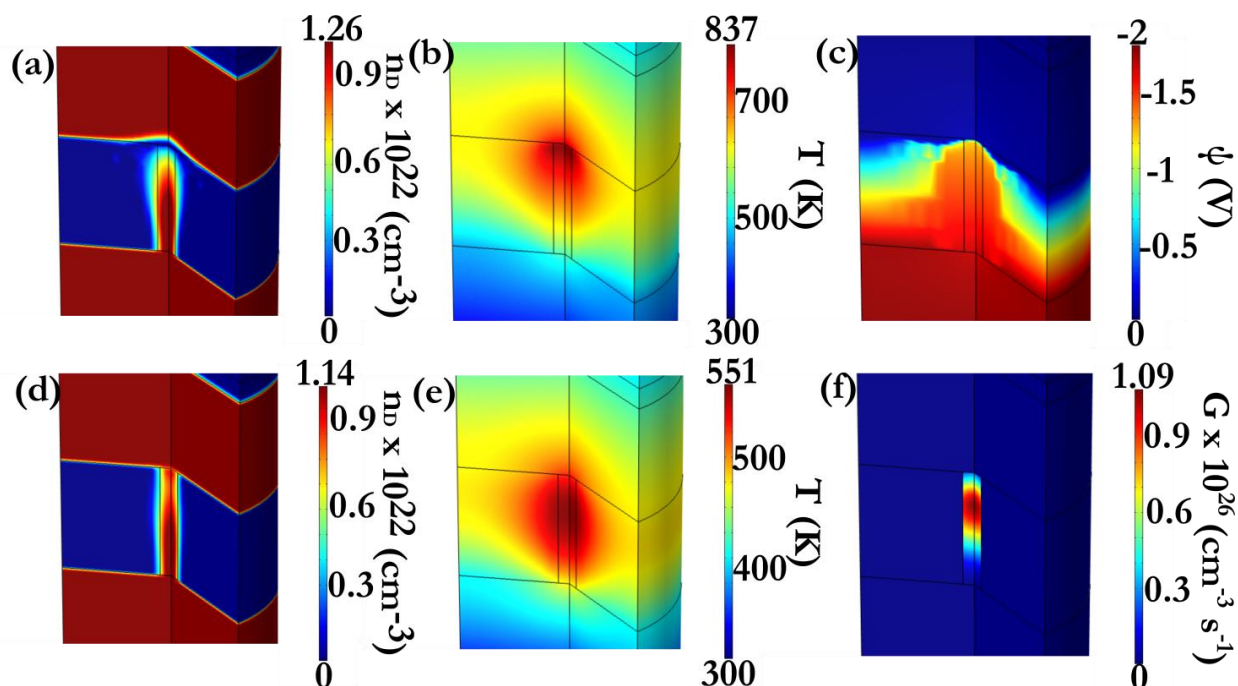
Σχήμα 8.10: (a) Πειραματικές τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης για τις στάθμες HRS και LRS, (b) Θεωρητικές τιμές της ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας και (c) ενέργειας ενεργοποίησης E_{AC} ως συνάρτηση της τοπικής πυκνότητας οπών οξυγόνου.



Σχήμα 8.11: (a) Διατομή της προσομοιωμένης κυψελίδας κατά τη διάρκεια του φαινομένου RS. Το CF έχει κοινή διάμετρο στις θέσεις $z=22.5$ nm και $z=45$ nm και ομοιόμορφη συγκέντρωση οπών οξυγόνου 1×10^{22} cm⁻³, (b) Πειραματικές και θεωρητικές χαρακτηριστικές I-V για εφαρμογή εξωτερικής πόλωσης.



Σχήμα 8.12: Μεταβολή της ταχύτητας ολίσθησης και της διαχυτότητας κατά μήκος του κατακόρυφου άξονα z.



Σχήμα 8.13: 3D χάρτες (a) της πυκνότητας οπών οξυγόνου (n_O) (b) της θερμοκρασίας (T) και (c) του ηλεκτρικού δυναμικού (ψ) κατά τη διάρκεια της μετάβασης RESET. Αντίστοιχοι χάρτες για (d) της πυκνότητας οπών οξυγόνου (n_O) (e) της θερμοκρασίας (T) και (f) του ρυθμού γένεσης οπών οξυγόνου (G) κατά τη διάρκεια της μετάβασης SET.

8.8 Κατασκευή και Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Μνημών Πολλαπλών Στρωμάτων Οξειδίων Μετάλλων

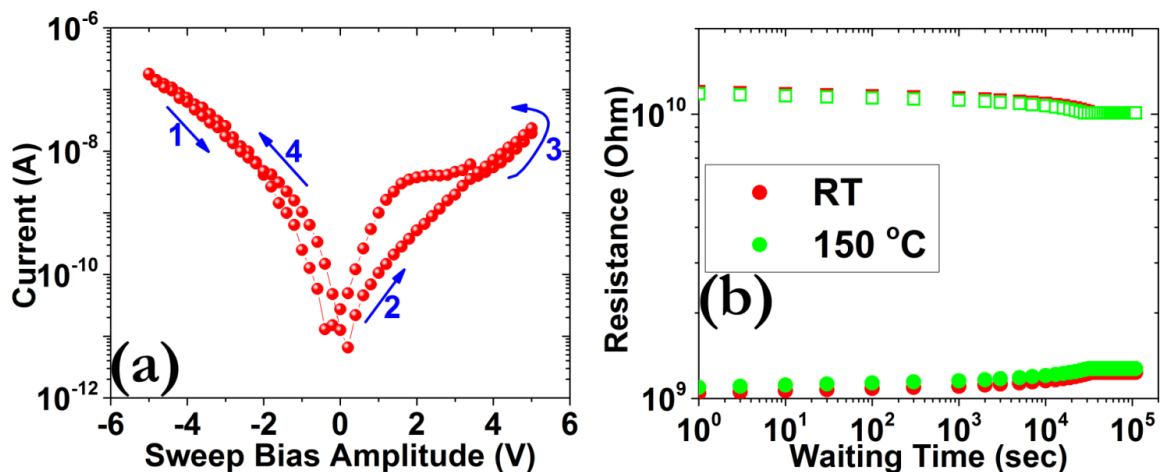
Η ενσωμάτωση πολλών στρωμάτων οξειδίου του μετάλλου με ίδιο ποσοστό οξυγόνου εξερευνήθηκε επίσης, με κύριο στόχο τη βελτίωση της ιδιότητας retention. Στον Πίνακα II παρουσιάζονται αναλυτικά τα κατασκευαστικά δεδομένα των τριών Multilayers που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη μελέτη [30-40].

Πίνακας II: Πειραματικά δεδομένα των 3 multi-layers που μελετήθηκαν.

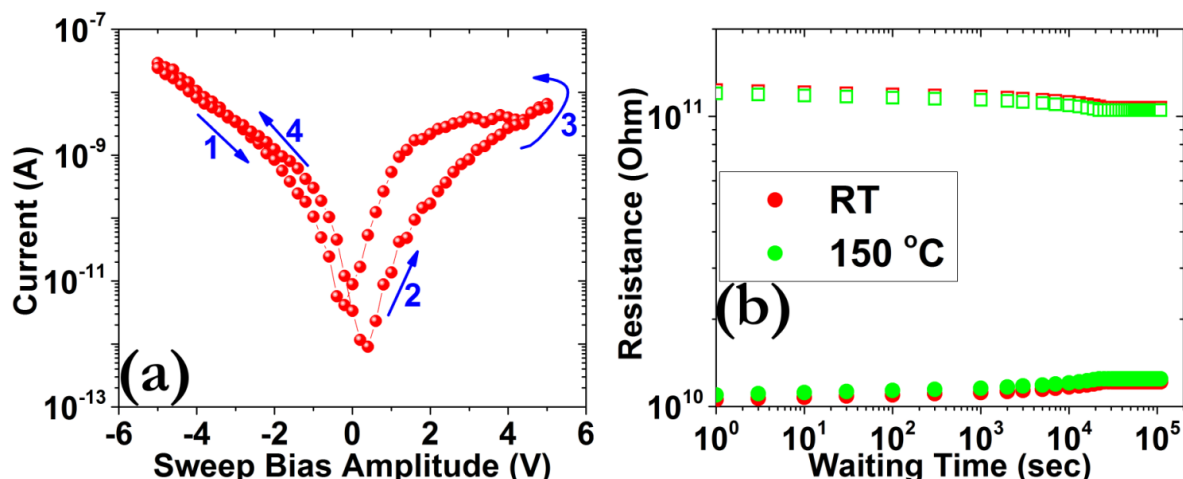
Sample Code	Ta ₂ O _{5-x} (nm)	WO _{3-y} (nm)	Ta ₂ O _{5-x} deposition ambient	WO _{3-y} deposition ambient	Ta ₂ O _{5-x} /WO _{3-y} / Ta ₂ O _{5-x} /WO _{3-y} deposition temperature
Multilayer 1	15	15	Ar:O ₂ (10:5.0)	Ar:O ₂ (10:5.0)	RT
Sample Code	Ta ₂ O _{5-x} (nm)	V ₂ O _{5-y} (nm)	Ta ₂ O _{5-x} deposition ambient	V ₂ O _{5-y} deposition ambient	Ta ₂ O _{5-x} /V ₂ O _{5-y} / Ta ₂ O _{5-x} /V ₂ O _{5-y} deposition temperature
Multilayer 2	15	15	Ar:O ₂ (10:5.0)	Ar:O ₂ (10:5.0)	RT
Sample Code	Ta ₂ O _{5-x} (nm)	HfO _{2-y} (nm)	Ta ₂ O _{5-x} deposition ambient	HfO _{2-y} deposition ambient	Ta ₂ O _{5-x} /HfO _{2-y} / Ta ₂ O _{5-x} /HfO _{2-y} deposition temperature
Multilayer 3	15	15	Ar:O ₂ (10:5.0)	Ar:O ₂ (10:5.0)	RT

Όπως φαίνεται στα Σχήματα 8.14-8.16 και τα τρία Multilayers παρουσιάζουν χαμηλά ρεύματα λειτουργίας, με τα μικρότερα να καταγράφονται για το Multilayer 3. Το παράθυρο μνήμης που εμφανίζουν δεν είναι ιδιαίτερα μεγάλο και κυμαίνεται από 10-50. Ωστόσο το μεγαλύτερο ενδιαφέρον σε αυτή την προσέγγιση είναι η διατήρηση αυτού του λόγου υστέρησης σε παλμική λειτουργία χωρίς επιπρόσθετο προγραμματισμό και με πολύ μικρή έως καθόλου υποβάθμιση τόσο σε θερμοκρασία δωματίου όσο και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Τα αίτια για αυτή την εντυπωσιακή συμπεριφορά που μάλιστα παρατηρείται για αρκετά μικρά ρεύματα (<nA) μπορούν αναζητηθούν στη διαμόρφωση των ενεργών υλικών που αποτελούν τον πυρήνα του κυττάρου μνήμης. Οι δύο κύριοι λόγοι για να λάβει χώρα κάποια υποβάθμιση στην ιδιότητα retention είναι είτε να μετακινήθούν οπές οξυγόνου έξω από την περιοχή που ορίζεται ως CF είτε ιόντα οξυγόνου να επανασυνδεθούν με οπές που έχουν χαμηλό ποσοστό κατάληψης από ηλεκτρόνια. Όσον αφορά το πρώτο, η χρησιμοποίηση του στρώματος του Ta₂O_{5-x}, το οποίο βρίσκεται σε άμορφη κατάσταση σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η συνολική διάταξη Multilayer απαιτεί υψηλές θερμοκρασίες για την επίτευξη ευρείας τάξης κρυσταλλικότητας, μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι πρέπει να υπάρχουν σχετικά λίγα όρια κόκκων γύρω από την περιοχή του CF κατά τη διάρκεια του φαινομένου RS. Έτσι, η διάχυση των κενών θέσεων οξυγόνου περιορίζεται σημαντικά με αποτέλεσμα να παραμένει σχεδόν άθικτη η δυναμική διαμόρφωση του CF [37]. Για τον ίδιο ακριβώς λόγο δεν περιμένουμε να έχουμε και υψηλά ποσοστά διάχυσης και ιόντων οξυγόνου σε συνδυασμό επίσης με το γεγονός ότι τα διαφορετικά στρώματα έχουν το ίδιο ποσοστό οξυγόνου.

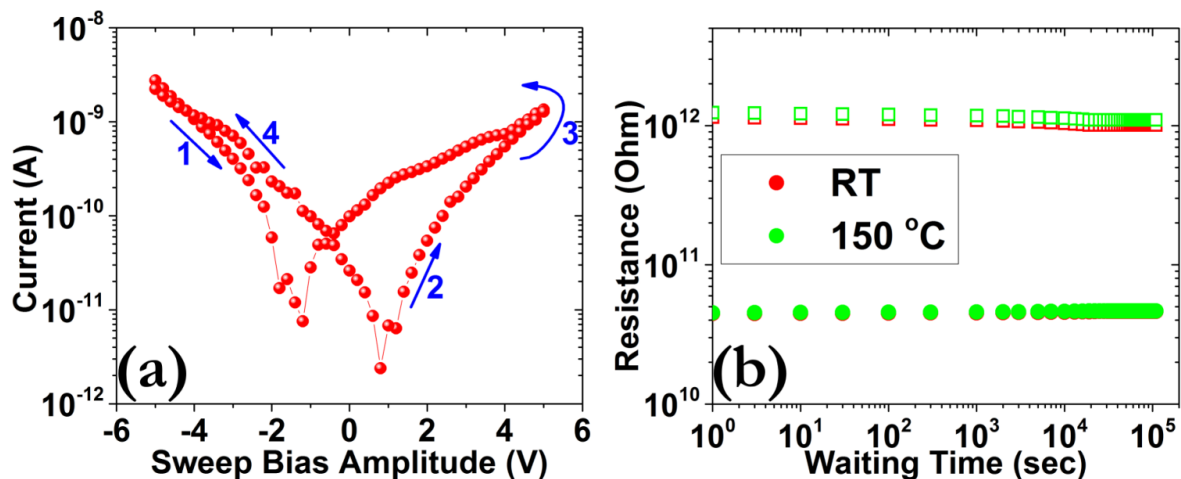
8.8 Κατασκευή και ηλεκτρικός χαρακτηρισμός μνημών πολλαπλών στρωμάτων οξειδίων μετάλλων



Σχήμα 8.14: (a) Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V για το Multilayer 1, αποκαλύπτοντας τη μετάβαση από τη στάθμη HRS στη LRS, με τη φορά που υποδεικνύουν τα βέλη και οι αριθμοί, (b) Μετρήσεις διατήρησης της στάθμης προγραμματισμού σε θερμοκρασία δωματίου. Οι συνθήκες προγραμματισμού ήταν ± 5 V/1 μ s (read voltage 1 V). Τα filled σύμβολα αντιστοιχούν στη LRS και τα open στη HRS.

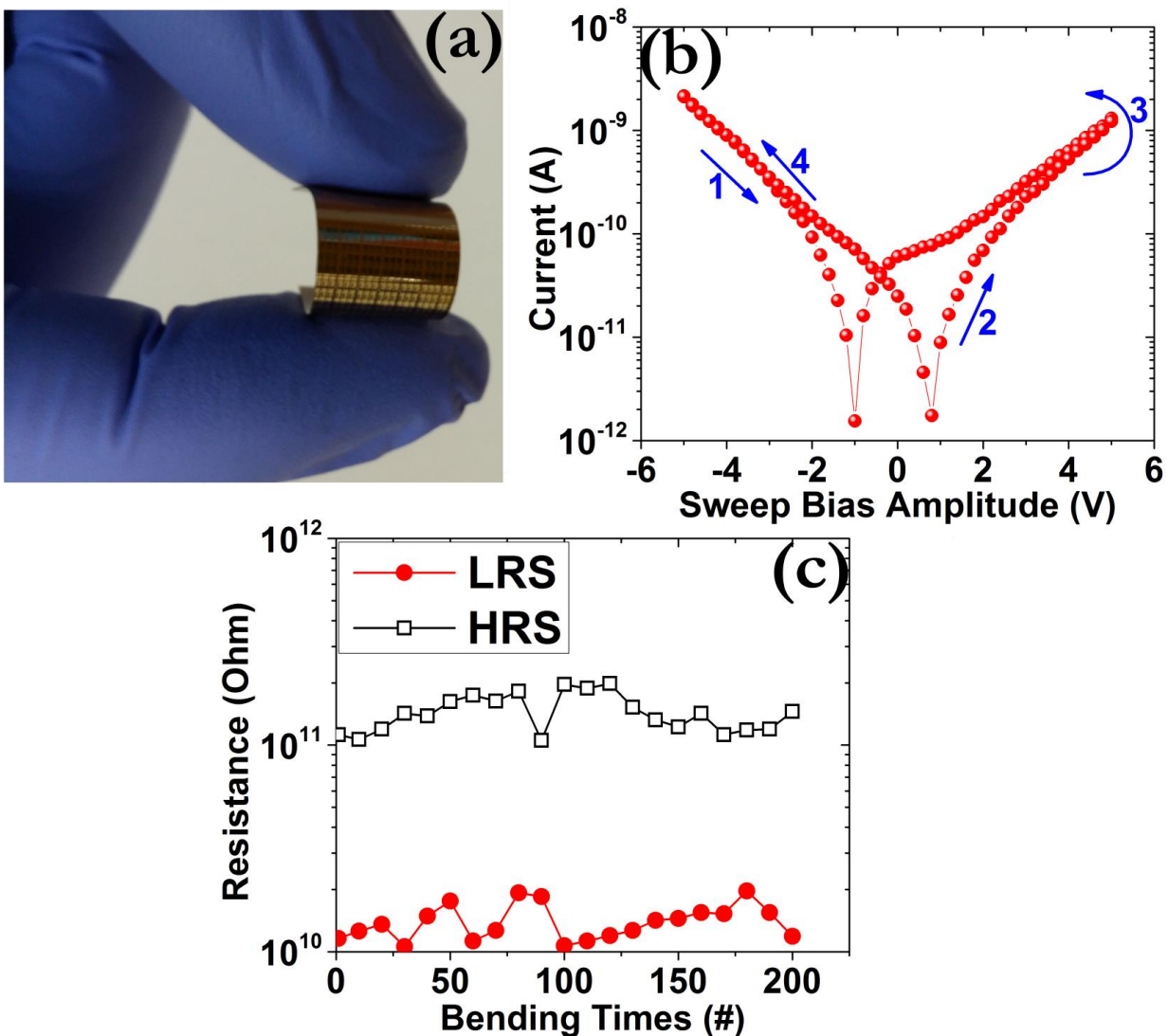


Σχήμα 8.15: (a) Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V για το Multilayer 2, αποκαλύπτοντας τη μετάβαση από τη στάθμη HRS στη LRS, με τη φορά που υποδεικνύουν τα βέλη και οι αριθμοί, (b) Μετρήσεις διατήρησης της στάθμης προγραμματισμού σε θερμοκρασία δωματίου. Οι συνθήκες προγραμματισμού ήταν ± 5 V/1 μ s (read voltage 1 V). Τα filled σύμβολα αντιστοιχούν στη LRS και τα open στη HRS.



Σχήμα 8.16: (a) Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V για το Multilayer 3, αποκαλύπτοντας τη μετάβαση από τη στάθμη HRS στη LRS, με τη φορά που υποδεικνύουν τα βέλη και οι αριθμοί, (b) Μετρήσεις διατήρησης της στάθμης προγραμματισμού σε θερμοκρασία δωματίου. Οι συνθήκες προγραμματισμού ήταν ± 5 V/1 μ s (read voltage 1 V). Τα filled σύμβολα αντιστοιχούν στη LRS και τα open στη HRS.

Η ανάπτυξη όλων των στρωμάτων σε θερμοκρασία δωματίου μας επέτρεψε την ολοκλήρωση μνημών RRAM σε εύκαμπτα υποστρώματα [41-51]. Έτσι χρησιμοποιήθηκε το πολυιμίδιο (polyimide) ως βάση στήριξης της όλης δομής, και αναπτύχθηκε παρόμοια δομή με το Multilayer 3, με τα αποτελέσματα να παρουσιάζονται στη φωτογραφία του Σχήματος 8.17 (a). Στο Σχήμα 8.17 (b) φαίνεται η καμπύλη υστέρησης που παρουσιάζει παρόμοια μορφή με την αντίστοιχη καμπύλη που καταγράφηκε για την αντίστοιχη δομή πάνω στο πυρίτιο. Παράλληλα έλαβε χώρα μηχανική καταπόνηση της διάταξης, καμπυλώνοντάς τη έως 200 φορές, χωρίς να παρατηρείται κάποιο βραχυκύκλωμα στις ηλεκτρικές χαρακτηριστικές και να διατηρείται παράλληλα ένα παράθυρο μνήμης της μίας τάξης μεγέθους περίπου (Σχήμα 8.17 (c)).



Σχήμα 8.17: (a) Φωτογραφία του κυττάρου μνήμης σε εύκαμπτο υπόστρωμα υπό παραμόρφωση, (b) Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V, αποκαλύπτοντας τη μετάβαση από τη στάθμη HRS στη LRS, με τη φορά που υποδεικνύουν τα βέλη και οι αριθμοί, (c) κατανομή των σταθμών αντίστασης για συνεχόμενη μηχανική καταπόνηση έως 200 φορές.

8.9 Αναφορές

- [1] J. Y. Seok, S. J. Song, J. H. Yoon, K. J. Yoon, T. H. Park, D. E. Kwon, H. Lim, G. H. Kim, D. S. Jeong, C. S. Hwang, “*A Review of Three-Dimensional Resistive Switching Cross-Bar Array Memories from the Integration and Materials Property Points of View*”, *Adv. Mater.* 24, 5316–5339, 2014.
- [2] S. Ambrogio, S. Balatti, A. Cubeta, A. Calderoni, N. Ramaswamy, D. Ielmini, “*Statistical Fluctuations in HfO_x Resistive-Switching Memory: Part I - Set/Reset Variability*”, *IEEE Trans. on Elec. Dev.* 61, 2912-2919, 2014.
- [3] N. Raghavan, K. L. Pey, X. Li, W. H. Liu, X. Wu, M. Bosman, T. Kauerauf, “*Very Low Reset Current for an RRAM Device Achieved in the Oxygen-Vacancy-Controlled Regime*”, *IEEE Elec. Dev. Lett.* 32, 716-718, 2011.
- [4] K. Zhang, K. Sun, F. Wang, Y. Han, Z. Jiang, J. Zhao, B. Wang, H. Zhang, X. Jian, H. S. Philip Wong, “*Ultra-Low Power Ni/HfO₂/TiO_x/TiN Resistive Random Access Memory with Sub-30 nA Reset Current*”, *IEEE Elec. Dev. Lett.* Vol. 36, 1018-1020, 2015.
- [5] K. M. Kim, J. Zhang, C. Graves, J. J. Yang, B. J. Choi, C. S. Hwang, Z. Li, and R. S. Williams, “*Low power, self-rectifying, and forming-free memristor with an asymmetric programming voltage for a high density crossbar application*”, *ACS Nano Lett.* 2016.
- [6] 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.
- [7] D. Jana, S. Samanta, S. Maikap, and H.-M. Cheng, “*Evolution of complementary resistive switching characteristics using IrO_x/GdO_x/Al₂O₃/TiN structure*”, *Appl. Phys. Lett.* 108, 011605-1 - 011605-5, 2016.
- [8] X. B. Yan, H. Hao, Y. F. Chen, Y. C. Li, and W. Banerjee, “*Highly transparent bipolar resistive switching memory with In-Ga-Zn-O semiconducting electrode in In-Ga-Zn-O/Ga₂O₃/In-Ga-Zn-O structure*”, *Appl. Phys. Lett.* 105, 093502-1 - 093502-4, 2014.
- [9] W. J. Ma, S. P. Lin, J. M. Luo, X. Y. Zhang, Y. Wang, Z. X. Li, B. Wang, and Y. Zheng, “*Highly uniform bipolar resistive switching characteristics in TiO₂/BaTiO₃/TiO₂ multilayer*”, *Appl. Phys. Lett.* 103, 262903-1 - 262903-5, 2013.
- [10] B. Chakrabarti, Tania Roy, and Eric M. Vogel, “*Nonlinear Switching With Ultralow Reset Power in Graphene-Insulator-Graphene Forming-Free Resistive Memories*”, *IEEE Electr. Dev. Lett.* 35, 750-752, 2014.
- [11] Y. Zhu, M. Li, H. Zhou, Z. Hu, X. Liu, X. Fang, B. Sebo, G. Fang and X. Zhao, “*Nonvolatile bipolar resistive switching in an Ag/TiO₂/Nb:SrTiO₃/In device*”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45, 375303-1 - 375303-7, 2012.

- [12] M. Vagadia, A. Ravalia, P. Trivedi, S. Jethva, S. Katba and D. G. Kuberkar, “Resistive switching and magnetic behavior of $Bi_{0.8}Ba_{0.2}FeO_3/SrRuO_3/SrTiO_3$ films: role of thickness-dependent strain”, J. Phys. D: Appl. Phys. 49, 185302-1 - 185302-7, 2016.
- [13] L.-C. Chang, H.-L. Kao, and K.-H. Liu, “Effect of annealing treatment on the electrical characteristics of Pt/Cr-embedded ZnO/Pt resistance random access memory devices”, Journal of Vacuum Science & Technology A 32, 02B119-1 - 02B119-5, 2014.
- [14] L. Goux, A. Fantini, G. Kar, Y.-Y. Chen, N. Jossart, R. Degraeve, S. Clima, B. Govoreanu, G. Lorenzo, G. Pourtois, D.J. Wouters, J.A. Kittl, L. Altimime, M. Jurczak, “Ultralow sub-500nA operating current high-performance $TiN/Al_2O_3/HfO_2/Hf/TiN$ bipolar RRAM achieved through understanding-based stack-engineering”, VLSI Symposium 159-160, 2012.
- [15] L.-G. Wang, X. Qian, Y.-Q. Cao, Z.-Y. Cao, G.-Y. Fang, A.-D. Li and D. Wu, “Excellent resistive switching properties of atomic layer-deposited $Al_2O_3/HfO_2/Al_2O_3$ trilayer structures for non-volatile memory applications”, Nanoscale Research Letters 10, 135-1 - 135-8, 2015.
- [16] D. Panda, C.-Y. Huang, and T.-Y. Tseng, “Resistive switching characteristics of nickel silicide layer embedded HfO_2 film”, Appl. Phys. Lett. 100, 112901-1 - 112901-5, 2012.
- [17] S. R. Lee, Y.-B. Kim, M. Chang, K. M. Kim, C. B. Lee, J. H. Hur, G.-S. Park, D. Lee, M.-J. Lee, C. J. Kim, U.-I. Chung, I.-K. Yoo and K. Kim, “Multi-level Switching of Triple-layered TaO_x RRAM with Excellent Reliability for Storage Class Memory”, VLSI Symposium 71-172, 2012.
- [18] Y. Bai, H. Wu, R. Wu, Y. Zhang, N. Deng, Z. Yu & H. Qian, “Study of Multi-level Characteristics for 3D Vertical Resistive Switching Memory”, Sci. Rep. 4, 5780-1 - 5780-7, 2014.
- [19] Y. Yang, S. H. Choi, and W. Lu, “Oxide Heterostructure Resistive Memory”, ACS Nano Lett. 13, 2908-2915, 2013.
- [20] W. Lee, J. Park, S. Kim, J. Woo, J. Shin, G. Choi, S. Park, D. Lee, E. Cha, B. H. Lee, and H. Hwang, “High Current Density and Nonlinearity Combination of Selection Device Based on $TaO_x/TiO_2/TaO_x$ Structure for One Selector-One Resistor Arrays”, ACS Nano 6, 8166-8172, 2012.
- [21] B. J. Choi, J. Zhang, K. Norris, G. Gibson, K. M. Kim, W. Jackson, M.-X. M. Zhang, Z. Li, J. J. Yang, and R. S. Williams, “Trilayer Tunnel Selectors for Memristor Memory Cells”, Adv. Mater. 28, 356–362, 2016.
- [22] H. Wu, X. Li, M. Wu, F. Huang, Z. Yu, and H. Qian, “Resistive Switching Performance Improvement of Ta_2O_{5-x}/TaO_y Bilayer ReRAM Devices by Inserting AlO_δ Barrier Layer”, IEEE Electr. Dev. Lett. 35, 39-41, 2014.
- [23] X. Li, H. Wu, B. Gao, W. Wu, D. Wu, N. Deng, J. Cai and H. Qian, “Electrode-induced digital-to-analog resistive switching in TaO_x -based RRAM devices”, Nanotechnology 27, 305201-1 - 305201-6, 2016.
- [24] H. Wu, X. Li, F. Huang, A. Chen, Z. Yu and H. Qian, “Stable self-compliance resistive switching in $AlO_\delta/Ta_2O_{5-x}/TaO_y$ triple layer devices”, Nanotechnology 26, 035203-1 - 035203-6, 2015.

8.9 Αναφορές

- [25] A. R. Lee, G. H. Baek, T. Y. Kim, W. B. Ko, S. M. Yang, J. Kim, H. S. Im & J. P. Hong, “*Memory window engineering of Ta₂O_{5-x} oxide-based resistive switches via incorporation of various insulating frames*”, *Sci. Rep.* 6, 30333-1 - 30333-9, 2016.
- [26] Y. Zhou, Z. Yang, and S. Ramanathan, “*Multi-Resistance States Through Electrically Driven Phase Transitions in VO₂/HfO₂/VO₂ Heterostructures on Silicon*”, *IEEE Electr. Dev. Lett.* 33, 101-103, 2012.
- [27] Y.-T. Tseng, T.-M. Tsai, T.-C. Chang, C.-C. Shih, K.-C. Chang, R. Zhang, K.-H. Chen, J.-H. Chen, Y.-C. Li, C.-Y. Lin, Y.-C. Hung, Y.-E. Syu, J.-C. Zheng, and S. M. Sze, “*Complementary resistive switching behavior induced by varying forming current compliance in resistance random access memory*”, *Appl. Phys. Lett.* 106, 213505-1 - 213505-4, 2015.
- [28] J. Wang, R. Chen, F. Wang, A. Yan, G. Hu, R. Li, X. Liu, and Z. Chi, “*Multilevel and long retentive resistive switching in low temperature nanostructured Cu/SiO_x-W-SiO_x/Pt*”, *Appl. Phys. Lett.* 103, 212903-1 - 212903-4, 2013.
- [29] P. Bousoulas, P. Asenov, D. Tsoukalas, “*Physical Modelling of the SET/RESET characteristics and analog properties of TiO_x/HfO_{2-x}/TiO_x-based RRAM devices*”, *SISPAD 2016*.
- [30] S. Lee, A. Sangle, P. Lu, A. Chen, W. Zhang, J. S. Lee, H. Wang, Q. Jia, and J. L. MacManus-Driscoll, “*Novel Electroforming-Free Nanoscaffold Memristor with Very High Uniformity, Tunability, and Density*”, *Adv. Mater.* 26, 6284–6289, 2014.
- [31] X. Wu, Z. Fang, K. Li, M. Bosman, N. Raghavan, X. Li, H. Y. Yu, N. Singh, G. Q. Lo, X. X. Zhang, and K. L. Pey, “*Chemical insight into origin of forming-free resistive random-access memory devices*”, *Appl. Phys. Lett.* 99, 133504-1 - 133504-3, 2011.
- [32] B. Tulu, W. Z. Chang, J. P. Chu, and S. F. Wang, “*Forming-free resistive switching characteristics of 15nm-thick multicomponent oxide*”, *Appl. Phys. Lett.* 103, 252904-1 - 252904-5, 2013.
- [33] A. R. Lee, Y. C. Bae, G. H. Baek, H. S. Im, and J. P. Hong, “*Multi-level resistive switching observations in asymmetric Pt/Ta₂O_{5-x}/TiO_xN_y/TiN/Ta₂O_{5-x}/Pt multilayer configurations*”, *Appl. Phys. Lett.* 103, 063505-1 - 063505-4, 2013.
- [34] Y. S. Chen, B. Chen, B. Gao, L. P. Chen, G. J. Lian, L. F. Liu, Y. Wang, X. Y. Liu, and J. F. Kang, “*Understanding the intermediate initial state in TiO_{2-δ}/La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ stack-based bipolar resistive switching devices*”, *Appl. Phys. Lett.* 99, 072113-1 - 072113-3, 2011.
- [35] Z. Fang, H. Y. Yu, X. Li, N. Singh, G. Q. Lo, and D. L. Kwong, “*HfO_x/TiO_x/HfO_x/TiO_x Multilayer-Based Forming-Free RRAM Devices With Excellent Uniformity*”, *IEEE Electr. Dev. Lett.* 32, 566-568, 2011.
- [36] B. Chen, Y. Lu, B. Gao, Y.H. Fu, F. F. Zhang, P. Huang, Y. S. Chen, L. F. Liu, X. Y. Liu, J. F. Kang, Y. Y. Wang, Z. Fang, H. Y. Yu, X. Li, X. P. Wang, N. Singh, G. Q. Lo, D. L. Kwong, “*Physical Mechanisms of Endurance Degradation in TMO-RRAM*”, *IEEE EDM 11*, 283-286, 2011.

- [37] X. Huang, H. Wu, B. Gao, D. C Sekar, L. Dai, M. Kellam, G. Bronner, N. Deng and H. Qian, “*HfO₂/Al₂O₃ multilayer for RRAM arrays: a technique to improve tail-bit retention*”, Nanotechnology 27, 395201-1 - 395201-6, 2016.
- [38] P. F. Siles, M. d. Pauli, C. C. B. Bufon, S. O Ferreira, J. Bettini, O. G Schmidt and A. Malachias, “*Tuning resistive switching on single-pulse doped multilayer memristors*”, Nanotechnology 24, 035702-1 - 035702-8, 2013.
- [39] R. Zhang, T.-M. Tsai, T.-C. Chang, K.-C. Chang, K.-H. Chen, J.-C. Lou, T.-F. Young, J.-H. Chen, S.-Y. Huang, M.-C. Chen, C.-C. Shih, H.-L. Chen, J.-H. Pan, C.-W. Tung, Y.-E. Syu, and S. M. Sze, “*Mechanism of power consumption inhibitive multi-layer Zn:SiO₂/SiO₂ structure resistance random access memory*”, J. of Appl. Phys. 114, 234501-1-234501-6, 2013.
- [40] X. Jiang, Z. Ma, H. Yang, J. Yu, W. Wang, W. Zhang, W. Li, J. Xu, L. Xu, K. Chen, X. Huang, and D. Feng, “*Nanocrystalline Si pathway induced unipolar resistive switching behavior from annealed Si-rich SiN_x/SiN_y multilayers*”, J. of Appl. Phys. 116, 123705-1-123705-5, 2014.
- [41] S. Kim, H. Y. Jeong, S. K. Kim, S.-Y. Choi and K. J. Lee, “*Flexible Memristive Memory Array on Plastic Substrates*”, ACS Nano Lett. 11, 5438-5442, 2011.
- [42] Y. Ji, Y. Yang, S.-K. Lee, G. Ruan, T.-W. Kim, H. Fei, S.-H. Lee, D.-Y. Kim, J. Yoon, and J. M. Tour, “*Flexible Nanoporous WO_{3-x} Nonvolatile Memory Device*”, ACS Nano 10, 7598-7603, 2016.
- [43] S. Kim, J. H. Son, S. H. Lee, B. K. You, K.-I. Park, H. K. Lee, M. Byun, and K. J. Lee, “*Flexible Crossbar-Structured Resistive Memory Arrays on Plastic Substrates via Inorganic-Based Laser Lift-Off*”, Adv. Mater. 26, 7480–7487, 2014.
- [44] J. Jang, F. Pan, K. Braam, and V. Subramanian, “*Resistance Switching Characteristics of Solid Electrolyte Chalcogenide Ag₂Se Nanoparticles for Flexible Nonvolatile Memory Applications*”, Adv. Mater. 24, 3573–3576, 2012.
- [45] Y. Ji, B. Cho, S. Song, T.-W. Kim, M. Choe, Y. H. Kahng, and T. Lee, “*Stable Switching Characteristics of Organic Nonvolatile Memory on a Bent Flexible Substrate*”, Adv. Mater. 22, 3071–3075, 2010.
- [46] J. Shang, G. Liu, H. Yang, X. Zhu, X. Chen, H. Tan, B. Hu, L. Pan, W. Xue, and R.-W. Li, “*Thermally Stable Transparent Resistive Random Access Memory based on All-Oxide Heterostructures*”, Adv. Funct. Mater. 24, 2171–2179, 2014.
- [47] N. G.-Hackett, B. Hamadani, B. Dunlap, J. Suehle, C. Richter, C. Hacker, and D. Gundlach, “*A Flexible Solution-Processed Memristor*”, IEEE Electr. Dev. Lett. 30, 706-708, 2009.
- [48] Y. Cai, J. Tan, L. YeFan, M. Lin and R. Huang, “*A flexible organic resistance memory device for wearable biomedical applications*”, IOP Nanotechnology 27, 275206-1 - 275206-6, 2016.

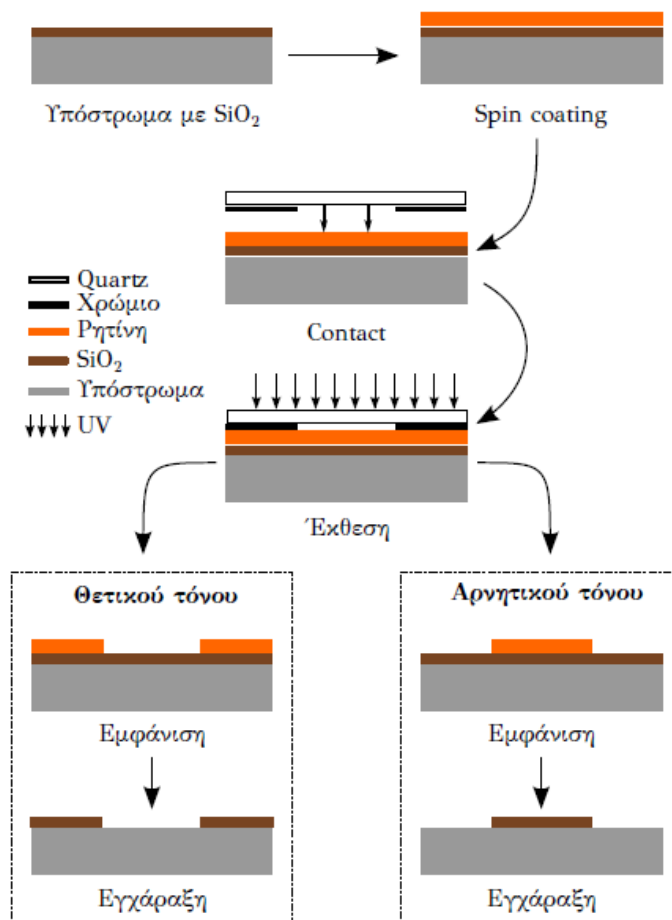
8.9 Αναφορές

- [49] Y. Ji, D. F. Zeigler, D. S. Lee, H. Choi, A. K.-Y. Jen, H. C. Ko & T.-W. Kim, “*Flexible and twistable non-volatile memory cell array with all-organic one diode–one resistor architecture*”, Nat. Communications 4, 2707-1 - 2707-7, 2013.
- [50] J. Yao, J. Lin, Y. Dai, G. Ruan, Z. Yan, L. Li, L. Zhong, D. Natelson & J. M. Tour, “*Highly transparent nonvolatile resistive memory devices from silicon oxide and graphene*”, Nat. Communications 3, 1101-1 - 1101-8, 2012.
- [51] S. Gaba, “*Resistive-RAM for Data Storage Application*”, PhD Dissertation, University of Michigan, 2014.

ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΜΝΗΜΩΝ RRAM ΣΕ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ ΑΛΛΗΛΟΔΙΑΣΤΑΡΩΜΕΝΩΝ ΔΟΜΩΝ (CROSSBAR STRUCTURES)

9.1 Ανασκόπηση της Λιθογραφίας Ηλεκτρονικής Δέσμης

Η ηλεκτρονική λιθογραφία είναι μετεξέλιξη της καλά καθιερωμένης οπτικής λιθογραφίας της οποίας η λογική βασίζεται, όπως ξέρουμε, στη δυνατότητα ενός ευαίσθητου υλικού στο φως (συγκεκριμένα στην υπεριώδη ακτινοβολία) να αλλάζει τις ιδιότητες του όταν εκτίθεται σε αυτό [1]. Η λιθογραφία μας δίνει τη δυνατότητα να σχηματοποιούμε τα συνηθισμένα υποστρώματα (Σχήμα 9.1) που χρησιμοποιούνται στη μικροηλεκτρονική ούτως ώστε να κατασκευάσουμε διατάξεις. Συνεπώς είναι το βασικό εργαλείο στην ανάπτυξη της τεχνολογίας του κλάδου, καθώς όσο εξελίσσεται η τεχνική της λιθογραφίας τόσο μικρότερες διαστάσεις μπορούμε να πετύχουμε και συνεπώς να κατασκευάσουμε μικρότερες διατάξεις. Οι περιορισμοί που εμφανίζονται στην οπτική λιθογραφία όσον αφορά τη διακριτική ικανότητα και τα όρια ελάχιστης εφικτής διάστασης που μπορεί να πετύχει προέρχονται και αυτοί από το μήκος κύματος του φωτός που χρησιμοποιείται, υπόκειται δηλαδή σε περιθλαστικούς περιορισμούς [2], είτε τύπου Fraunhofer (για projection συστήματα) είτε Fresnel (για contact και proximity συστήματα).



Σχήμα 9.1: Μια τυπική διαδικασία εγχάραξης διοξειδίου του πυριτίου με χρήση οπτικής λιθογραφίας.

Για αυτό τον λόγο, έχουν προταθεί πολλές εναλλακτικές μορφές λιθογραφίας που λειτουργούν σε πολύ μικρότερα μήκη κύματος όπως για παράδειγμα η λιθογραφία με ακτίνες-X και με ηλεκτρονική δέσμη. Εκμεταλλευόμενοι τα χαρακτηριστικά των ηλεκτρονίων και μια διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, μπορούμε να απαλλαγούμε από τη χρήση μασκών για την έκθεση σχημάτων επάνω στη ρητίνη, ενώ παράλληλα κρατάμε το εξαιρετικά μικρό μήκος κύματός τους όταν αυτά επιταχύνονται. Ένα SEM για την κατασκευή της εικόνας, σαρώνει σημείο - σημείο και γραμμή - γραμμή το παράθυρο παρατήρησης ούτως ώστε να “μαζέψει” πληροφορία για το δείγμα. Το γεγονός ότι αυτή η διαδικασία γίνεται σειριακά, και όχι παράλληλα όπως στην οπτική λιθογραφία όπου όλες οι δομές εκτίθενται ταυτόχρονα, μάς επιτρέπει να “γράφουμε” άμεσα (direct-write) επάνω στη ρητίνη εκθέτοντάς της στα επιθυμητά σημεία. Η στιγμιαία αποκοπή (ή μη) της δέσμης (beam blanking) επιτρέπει την επιλεκτική έκθεση περιοχών. Αυτή η αφαίρεση της μάσκας μας απαλλάσσει από περιθλαστικές εκτροπές και πλέον, η ανάλυση που μπορεί να επιτευχθεί εξαρτάται κυρίως από την καλή εστίαση της δέσμης, το μέγεθος του spot, τη διασπορά των ηλεκτρονίων στη ρητίνη και την ενέργεια την οποία αποδίδουν σε αυτή. Από και πέρα η λογική της λιθογραφίας, δεν διαφέρει σημαντικά από τη γνωστή διαδικασία. Η ηλεκτρονική δέσμη οδηγείται από έναν pattern generator ο οποίος ουσιαστικά εφαρμόζει τάση στους φακούς εκτροπής του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ανάλογα με τη δομή την οποία έχουμε προκαθορίσει στο λογισμικό. Σημειώνουμε ότι εδώ αναφερόμαστε συνέχεια σε ηλεκτρονικά μικροσκόπια καθώς σε αυτά μπορεί εύκολα να προσαρμοστούν εμπορικοί pattern generators, ενώ παράλληλα προσφέρεται και δυνατότητα άμεσης παρατήρησης του δείγματος. Τόσο το βήμα της σάρωσης όσο και η δόση (δηλαδή ο χρόνος παραμονής της δέσμης σε κάθε σημείο της σάρωσης) είναι παράμετροι που προσδιορίζονται από τον χρήστη. Πλέον οι περιοχές της ρητίνης που εκτέθηκαν είναι ευδιάλυτες στον developer όταν μιλάμε για θετική ρητίνη ενώ το αντίθετο συμβαίνει για τις αρνητικές. Αυτό που έχει ίσως περισσότερο ενδιαφέρον να δούμε, είναι οι διάφορες στρατηγικές έκθεσης. Ο τρόπος με τον οποίο το σύστημα οδήγησης της δέσμης θα εκθέσει τις περιοχές που έχουμε υποδηλώσει δεν είναι πάντα προφανής και εξαρτάται και από την εφαρμογή [3]. Οι δύο βασικοί παράμετροι που καθορίζουν τον τρόπο της έκθεσης έχουν να κάνουν αφενός με τη μορφή της δέσμης που χρησιμοποιείται καθώς και τη διαδρομή που ακολουθεί η δέσμη κατά τη διάρκεια της έκθεσης.

Ο κρισιμότερος, ίσως, παράγοντας που πρέπει να ρυθμίσουμε όταν εκθέτουμε μία δομή είναι η δόση της ακτινοβολίας. Η ρύθμιση της δόσης είναι επιβεβλημένη για την πλήρη (κάθετη διεύθυνση) και σωστή (οριζόντια διεύθυνση) έκθεση της δομής. Είναι προφανές, ότι μικρές δόσεις δεν θα επαρκούν για την πλήρη έκθεση της ρητίνης σε όλο της το πάχος, ενώ υπερβολικά μεγάλες δόσεις θα προκαλέσουν ανεπιθύμητη πλευρική έκθεση και τελικά το μέγεθος της δομής που θα παραλάβουμε θα είναι μεγαλύτερο του επιθυμητού. Η επιλογή της κατάλληλης δόσης είναι συνήθως μια δύσκολη διαδικασία καθώς εξαρτάται αφενός από τις συνιστώσες της έκθεσης (ρητίνη, developer, ρεύμα δέσμης, θερμοκρασία) καθώς και από την εφαρμογή για την οποία χρειαζόμαστε τη λιθογραφία. Η δόση ορίζεται ως ο αριθμός των ηλεκτρονίων που προσπίπτουν ανά μονάδα μήκους ή επιφάνειας. Ο υπολογισμός της δόσης εξαρτάται από το ρεύμα της δέσμης, τον χρόνο παραμονής της δέσμης σε κάθε spot καθώς και από το step size. Είναι σκόπιμο να διαχωρίσουμε τους ορισμούς της δόσης ανάλογα με τον τύπο της έκθεσης που έχουμε. Έτσι, αν

9.1 Ανασκόπηση της λιθογραφίας ηλεκτρονικής δέσμης

έχουμε να εκθέσει μία εκτεταμένη περιοχή η δόση ορίζεται ως το φορτίο που φτάνει στη ρητίνη ανά μονάδα επιφάνειας:

$$D_a = \frac{Jt_d}{s^2} \left[\frac{\text{φορτίο}}{\text{επιφάνεια}} \right] \quad (9.1)$$

όπου J είναι το ρεύμα της δέσμης, t_d είναι ο χρόνος παραμονής της δέσμης σε κάθε σημείο (dwell time) και s είναι το step size. Αντίστοιχα στην περίπτωση γραμμών που στην ιδανική περίπτωση εκτείνονται σε μία μόνο διάσταση (single pixels lines) είναι:

$$D_s = \frac{Jt_d}{s} \left[\frac{\text{φορτίο}}{\text{μήκος}} \right] \quad (9.2)$$

Η ακριβής μέτρηση του ρεύματος παίζει σημαντικό ρόλο στην εξαγωγή της δόσης έκθεσης. Για να πραγματοποιηθεί αυτή η μέτρηση στην έδρα που χρησιμοποιείται για λιθογραφία υπάρχει ενσωματωμένη μία διάταξη που λέγεται Faraday cup και είναι μια αριετά απλή κατασκευη κατάλληλη για τη μέτρηση ρεύματος φορτισμένων σωματιδίων. Ουσιαστικά πρόκειται για έναν αγωγίμο θαλαμίσκο στον οποίο προσπίπτουν τα ηλεκτρόνια και πρακτικά κλείνουν το κύκλωμα ανάμεσα στη δέσμη και τον μετρητικό όργανο. Το βασικό εργαλείο για τη μεταφορά δομών σε ένα υπόστρωμα είναι, όπως και στην περίπτωση της οπτικής λιθογραφίας, η ρητίνη που είναι ευαίσθητη στην ακτινοβολία στην οποία γίνεται η έκθεση. Οι βασικές απαιτήσεις που πρέπει να πληροί μία ρητίνη ώστε να είναι κατάλληλη για ηλεκτρονική λιθογραφία είναι οι εξής [4]:

1. Καλή ομοιομορφία κατά την επίστρωση.
2. Υψηλή ευαισθησία, δηλαδή όσο το δυνατόν μικρότερη δόση ανά μήκος για την έκθεσή της.
3. Υψηλή διακριτική ικανότητα.
4. Καλή πρόσφυση με τα υποστρώματα που χρησιμοποιούνται.
5. Ανθεκτικότητα απέναντι σε συνηθισμένες διαδικασίες μικροηλεκτρονικής όπως η εγχάραξη και η ιοντική εμφύτευση.
6. Καλή θερμική σταθερότητα, δηλαδή να παραμένει όσο το δυνατόν περισσότερο αναλλοίωτη στις μεταβολές τις θερμοκρασίας.

Η πιο ευρέως μελετημένη και χρησιμοποιούμενη ρητίνη για ηλεκτρονική λιθογραφία είναι το poly (methyl methacrylate) ή PMMA [5] η οποία είναι κατά βάση θετική ρητίνη ωστόσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως αρνητική σε ενέργειες ηλεκτρονίων άνω των 100 keV [6]. Η γενική αρχή δράσης όλων των πολυμερικών ρητινών που χρησιμοποιούνται είναι η ενίσχυση ή διάλυση των δεσμών ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες. Σε γενικές γραμμές, με βάση τα τρέχοντα δεδομένα, οι θετικές ρητίνες, και ιδιαίτερα το PMMA, έχουν αριετά καλύτερη δυνατότητα να σχηματίσουν μικρές δομές σε σύγκριση με τις αρνητικές. Ωστόσο ένα σύνολο αρνητικών ρητινών μελετάται ερευνητικά και έχει να επιδείξει σημαντικά μικρές δομές ακόμα και κάτω από 10 nm και περιλαμβάνει μεταξύ άλλων τις SU8, HSQ (hydrogen silsesquioxane) και calixarene [7,8].

Προτού προχωρήσουμε στην κατασκευαστική διαδικασία των δομών και την παρουσίαση αποτελεσμάτων πρέπει να αναφέρουμε μερικά πράγματα για τις διαδικασίες που απαιτούνται ούτως ώστε να φτάσουμε στο στάδιο της λιθογραφίας. Καθώς οι δομές που θέλουμε να κατασκευάσουμε έχουν αριετά μικρές διαστάσεις (30, 50 και 100 nm) χρησιμοποιήθηκε η τεχνική του διπλού στρώματος ρητίνης (bilayer lift-off processing) [9] η οποία προσφέρει εξαιρετικά μεγάλη

διακριτική ικανότητα για τη δημιουργία πολύ μικρών δομών. Η λογική πίσω από αυτή την τεχνική είναι η πλευρική έκθεση του υποκείμενου στρώματος της ρητίνης με στόχο την επίτευξη undercut. Με αυτό τον τρόπο μπορούμε να δημιουργούμε πολύ λεπτές δομές μετάλλων. Είναι προφανές, βέβαια, ότι το μέγιστο δυνατό πάχος που μπορούμε να πετύχουμε σχετικά με το μέταλλο, εξαρτάται από το υποκείμενο πάχος της ρητίνης. Δεν μπορούμε να σχηματίσουμε παχιά φιλμ

μετάλλων με λεπτό στρώμα ρητίνης καθώς το μέταλλο θα τείνει να αποκλείσει τα κατακόρυφα τοιχώματα της ρητίνης, οπότε είτε δεν θα αποκολληθεί το τμήμα που επιθυμούμε είτε θα αποκολληθούν και οι περιοχές που δεν πρέπει να το κάνουν. Στο Σχήμα 9.2 παρουσιάζονται αναλυτικά τα βήματα για την κατασκευή των μεταλλικών νανοκαλωδίων. Αρχικά εναποθέτουμε με τη μέθοδο του spin coating 160 nm ρητίνης MAA (methacrylic acid). Αυτή τη ρητίνη την προμηθευόμαστε σε μορφή διαλύματος (εμπορική ονομασία AR-P 6200) και ύστερα της εναπόθεσης ακολουθεί ψήσιμο στους 120° C για τη σιλήρυνσή της (Βήμα 1). Στη συνέχεια ακολουθεί η εναπόθεση της δεύτερης ρητίνης. Η δεύτερη ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων ήταν PMMA μέσω μοριακού βάρους $M_w = 996 \times 10^3$ g/mol το οποίο αγοράστηκε με τη μορφή σκόνης (Βήμα 2). Το μεγάλο μοριακό βάρος, όπως αναφέραμε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, επιλέχθηκε λόγω της καλύτερης ευαισθησίας που παρέχει. Για την διάλυση του πολυμερούς επιλέχθηκε το propylene glycol monomethylether acetate (PGMEA ή PMA) που είναι ένας από τους πολλούς διαλύτες του PMMA και μας δίνει τη δυνατότητα να σχηματίζουμε πολύ λεπτά υμένια ακόμα και κάτω από 40 nm. Για την ομογενοποίηση του διαλύματος απαιτείται ανάδευση από 3 ως 5 μέρες ανάλογα με την περιεκτικότητά του σε στερεά PMMA.



1. Εναπόθεση και ψήσιμο της MAA



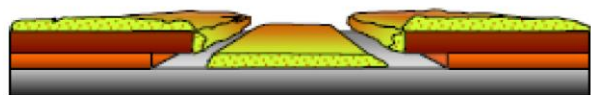
2. Εναπόθεση και ψήσιμο της PMMA



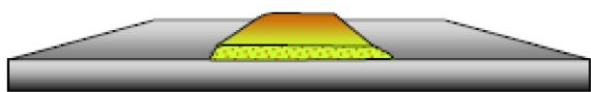
3. Έκθεση του στρώματος των ρητίνων



4. Εμφάνιση στο developer



5. Εναπόθεση λεπτού υμενίου



6. Lift-off του στρώματος των ρητίνων

9.2 Παρασιτικό ρεύμα και διατάξεις επιλογής

Σχήμα 9.2: Σχηματική απεικόνιση των διαφόρων επιμέρους βημάτων για την κατασκευή των μεταλλικών νανοκαλωδίων.

Μετά την ολοκλήρωση της ανάδευσης το διάλυμα φιλτράρεται (χρησιμοποιήθηκαν μικροφίλτρα υδρόφιλου polytetrafluoroethylene με άνοιγμα πόρου 400 nm) ούτως ώστε να απομακρυνθούν τα συσσωματώματα που δημιουργούνται, τα οποία σε διαφορετική περίπτωση μπορούν να αποβούν καταστροφικά για την ομοιογένεια του φιλμ και την ομοιομορφία του όσον αφορά το πάχος, ειδικά στην περίπτωση πολύ λεπτών υμενίων. Μετά το spin coating του πολυμερούς απαιτείται pre-bake για τουλάχιστον 90 λεπτά, ούτως ώστε αφενός να εξατμιστεί ο διαλύτης και αφετέρου να ξεπεραστεί η θερμοκρασία υάλωσης του πολυμερούς και να ανακατανεμηθούν οι αλυσίδες του. Για το PMMA η θερμοκρασία υάλωσης αυξάνεται με το μοριακό βάρος [10] ωστόσο μια επιλογή θερμοκρασίας της τάξης των 160° C κρίνεται αρκετή. Το πάχος που εναποθέσαμε ήταν 50 nm. Μετά την παρασκευή της ρητίνης επιβάλλεται η βαθμονόμησή της σχετικά με την δόση ακτινοβολίας που χρειάζεται ούτως ώστε να αποδομηθεί μετά την εμφάνιση (Βήμα 3). Για να γίνει αυτό πραγματοποιήσαμε δοκιμαστικές ακτινοβολήσεις με δόσεις από 375 ως 430 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ στο στρώμα των δύο ρητινών PMMA πάχους 220 nm επάνω σε υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου, ενώ για την κατασκευή των εξωτερικών μεγάλων επαφών (pads) χρησιμοποιήσαμε μικρότερη δόση (335 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$). Η τάση λειτουργίας του e-beam ήταν στα 100 kV (καθώς όπως είπαμε σε μεγάλες τάσεις έχουμε λιγότερες πλευρικές σιεδάσεις), και τα ρεύματα των δεσμών ηλεκτρονίων ήταν 100 nA και 100 pA αντίστοιχα. Στη συνέχεια, αναφέρουμε ότι προτιμήσαμε σαν developer το διάλυμα ισοπροπανόλης - νερού 7:3 λόγω τόσο της καλής του αντίθεσης όσο και της ευκολίας παραγωγής του (Βήμα 4). Τέλος πραγματοποιήσαμε την εναπόθεση του μετάλλου (Au) σε θάλαμο υψηλού κενού με τη μέθοδο του e-gun evaporation (Βήμα 5) και ξέβγαλμα της ρητίνης (Lift-off) σε ζεστή ακετόνη με τη χρήση υπερήχων (Βήμα 6).

9.2 Παρασιτικό Ρεύμα και Διατάξεις Επιλογής (Selection Devices)

Η αρχιτεκτονική αλληλοδιασταυρωμένων δομών (crossbar structures) που αποτελείται από ζεύγη μεταλλικών καλωδίων σε πυκνή διάταξη και τοποθετημένα παράλληλα σε δύο διαφορετικά επίπεδα και κάθετα μεταξύ τους, είναι γνωστή για περισσότερο από 60 χρόνια [11]. Παρόλο που η συγκεκριμένη προσέγγιση επιτρέπει την επίτευξη πολύ υψηλών πυκνοτήτων ολοκλήρωσης, της τάξης του $4F^2/L$ σε 3D αρχιτεκτονική (L είναι ο αριθμός των επιπέδων και F η απόσταση των νανοκαλωδίων), η εμπορική εκμετάλλευση παραμένει σε χαμηλά επίπεδα. Ο κύριος λόγος είναι ότι μια διάταξη μνήμης που θα υλοποιηθεί με αυτή την αρχιτεκτονική απαιτεί την εκπλήρωση ενός μεγάλου εύρους χαρακτηριστικών. Συγκεκριμένα, σε κάθε διασύνδεση πρέπει να λαμβάνει χώρα η αποθήκευση δεδομένων και επίσης να υπάρχει μια έντονη μη γραμμικότητα (nonlinearity) των αντίστοιχων ηλεκτρικών χαρακτηριστικών. Η μη γραμμικότητα απαιτείται ώστε για να εξασφαλίζουμε ότι η πρόσβαση σε ένα μικρό κομμάτι της συστοιχίας των μνημών δεν θα επηρεάζει ολόκληρο το σύνολο ή θα επάγει ένα παρασιτικό ρεύμα (sneak-path current) διαρροής. Επίσης η δομή αλληλοδιασταυρωμένων ακροδεκτών θα πρέπει να διατηρεί την απλή δομή των δύο ακροδεκτών και θα πρέπει να δουλεύει αξιόπιστα και επαναλήψιμα μεταξύ τουλάχιστον δύο σταθμών αντίστασης, με όσο το δυνατόν μεγαλύτερο παράθυρο μνήμης. Η ισχύς που απαιτείται δε θα πρέπει να είναι μεγάλη, καθώς διαφορετικά μόνο λίγα bit δεδομένων θα μπορούν να

εγγράφονται με παράλληλη σύζευξη με αποτέλεσμα να μικραίνει δραματικά το εύρος εγγραφής. Και είναι προφανές ότι οι διατάξεις θα πρέπει να εμφανίζουν ικανοποιητική συμπεριφορά κάτω από 10^9 - 10^{12} διαδοχικούς κύκλους εγγραφής/διαγραφής.

Ιδανικά θα θέλαμε μια πολύ πυκνή συστοιχία από διατάξεις μνήμης όπου θα μπορούσαμε να εγγράφουμε και να διαβάζουμε δεδομένα από ένα μικρό μέρος της, ενώ τα υπόλοιπα κύτταρα μνήμης θα παρέμειναν τελείως ανεπηρέαστα καταναλώνοντας μηδενική ισχύ, πέραν αυτής που απαιτείται να ανάγνωση της αποθηκευμένης πληροφορίας [12]. Ωστόσο, αυτή η ιδεατή κατάσταση δε μπορεί να επιτευχθεί στην πράξη με αποτέλεσμα να απαιτείται μια έντονη μη γραμμικότητα (ή μια διάταξη επιλογής - selection device) σε κάθε κύτταρο μνήμης σε κάθε διασύνδεση. Ένας τρόπος για να το επιτύχουμε αυτό είναι να ολοκληρώσουμε μια δεύτερη διάταξη δύο ακροδεκτών (όπως δίοδος, διακόπτης ή άλλη παρόμοια δομή) σε σειρά με το κάθε κύτταρο μνήμης. Αυτή η προσέγγιση έχει το πλεονέκτημα ότι κάθε διάταξη μνήμης μπορεί να χειρίζεται ανεξάρτητα, ωστόσο αυξάνει σημαντικά το κόστος κατασκευής (κυρίως στα βήματα λιθογραφίας) και συνήθως απαιτεί την ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών. Υπό μία άλλη οπτική γωνία, θα μπορούσαμε να προσθέσουμε την ιδιότητα της μη γραμμικότητας στην απαιτητική λίστα των κριτηρίων που κάθε μη-πτητική μνήμη πρέπει να ακολουθεί. Επίσης, μια ιδεατή διάταξη επιλογής θα πρέπει να ικανοποιεί τα εξής:

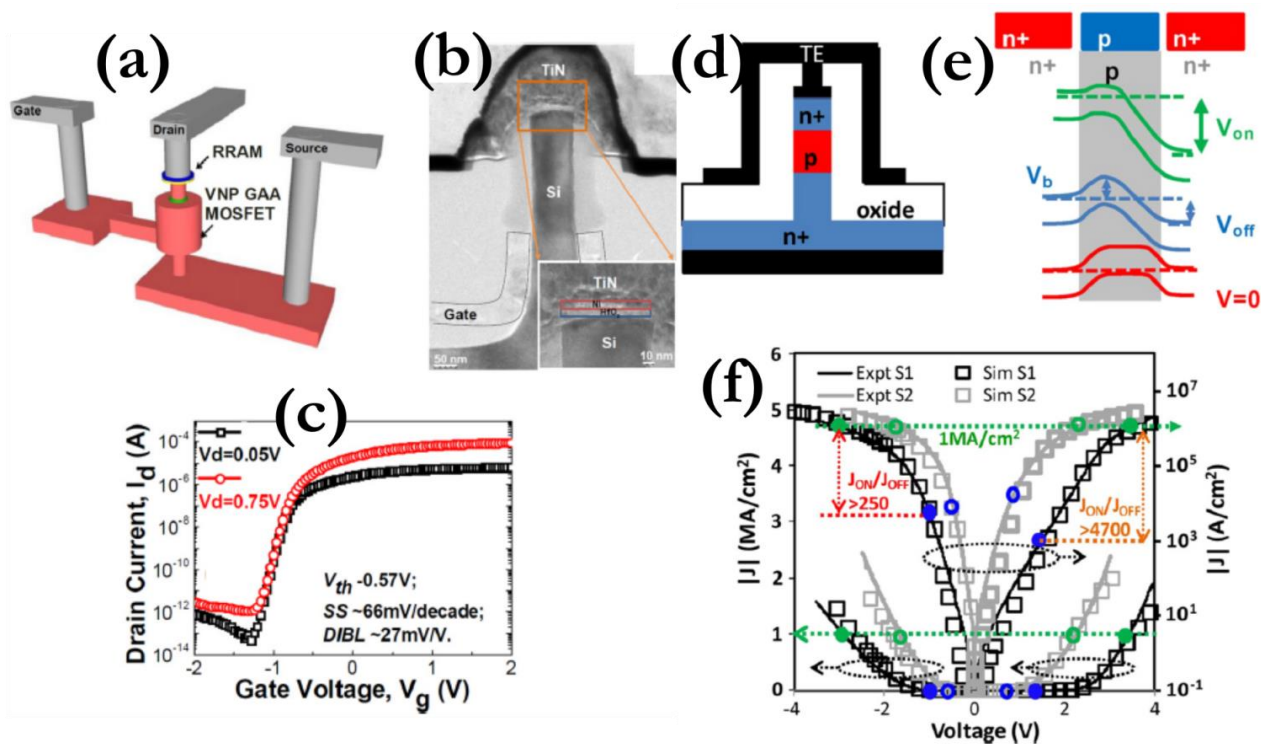
- Θα πρέπει να είναι ικανή να παρέχει μεγάλες πυκνότητες ρεύματος για την κατάσταση ON (της τάξης των μερικών δεκάδων MA/cm²), ικανές να προγραμματίσουν το κύτταρο μνήμης που θα βρίσκεται σε σειρά με τη διάταξη επιλογής.
- Καθώς τα κύτταρα μνήμης που δεν θα έχουν επιλεγεί σε μία τυπική συστοιχία crossbar είναι πολύ περισσότερα από αυτά που έχουν επιλεγεί, το ρεύμα της OFF κατάστασης πρέπει να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερο με στόχο να μειωθεί στο ελάχιστο δυνατό το παρασιτικό ρεύμα διαρροής από τα μη επιλεγμένα κύτταρα μνήμης.
- Η διάταξη επιλογής πρέπει να λειτουργεί και για τις δυο πολικότητες τάσεων (bidirectional operation) σε συνδυασμό με τις διατάξεις μνήμης.
- Θα πρέπει να έχουν τη δυνατότητα να κατασκευάζονται σε 3D γεωμετρία, αφήνοντας ελεύθερο χώρο στην επιφάνεια του δισκιδίου για την ολοκλήρωση διάφορων περιφερειακών κυκλωμάτων.
- Είναι επίσης σημαντικό η διάταξη επιλογής να δουλεύει στο ίδιο εύρος τάσεων με το κύτταρο μνήμης, ούτως ώστε τα μη επιλεγμένα κύτταρα μνήμης να έχουν χαμηλά ρεύματα διαρροής.
- Όλες οι υπόλοιπες ιδιότητες της διάταξης επιλογής (ταχύτητα λειτουργίας, αντοχή σε διαδοχικούς προγραμματισμούς, στατιστική ανομοιομορφία) πρέπει να είναι καλύτερες από τις αντίστοιχες του κυττάρου μνήμης.

Η λίστα με τις επιθυμητές ιδιότητες είναι αρκετά απαιτητική προκειμένου να βρεθούν διατάξεις επιλογής κατάλληλες για 3D υψηλής πυκνότητας ολοκλήρωσης μνήμης αλληλοδιασταυρωμένων ηλεκτροδίων. Παρακάτω, θα παρουσιάσουμε μια σύντομη ανασκόπηση των διατάξεων επιλογής που έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία, συνοψίζοντας τα κυριότερα πλεονεκτήματα και τις αδυναμίες τους.

9.2 Παρασιτικό ρεύμα και διατάξεις επιλογής

α. Διατάξεις επιλογής από Si

Αρκετές διατάξεις με βασικό υλικό το Si έχουν προταθεί για διατάξεις επιλογής, αξιοποιώντας κυρίως τα πλεονεκτήματα της πολύχρονης εμπειρίας της βιομηχανίας σε αυτού του τύπου τις δομές. Δομές με τρεις ακροδέκτες, όπως τα τρανζίστορ, ικανοποιούν αρκετές ιδιότητες των διατάξεων επιλογής, όπως η δυνατότητα παροχής υψηλών ρευμάτων για την κατάσταση ON (διατηρώντας παράλληλα μεγάλο ON/OFF λόγο), λειτουργούν και στις δύο πολικότητες τάσεων και υπάρχει η δυνατότητα ρύθμισης της τάσης κατωφλίου (με κατάλληλο ντοπάρισμα του υποστρώματος παραδείγματος χάρη). Επίσης ο κορεσμός του ρεύματος στον απαγωγό προσφέρει μια εξαιρετική δυνατότητα για την επιβολή ελέγχου στο μέγιστο ρεύμα που θα διέλθει από τη μνήμη RRAM. Τα μεγαλύτερα μειονεκτήματα αυτής της προσέγγισης είναι το σχετικά μεγάλο μέγεθος του τρανζίστορ και οι υψηλές θερμοκρασίες που χρειάζονται για την κατασκευή του. Τόσο GAA (gate-all-around) FETs [13] όσο και BJTs [14] έχουν επιτυχώς ενσωματωθεί με μνήμες RRAM με ενεργό υλικό HfO₂. Στο Σχήμα 9.3 (a)-(c) απεικονίζονται ορισμένα χαρακτηριστικά της πρώτης περίπτωσης. Δομές με δύο ακροδέκτες έχουν αναφερθεί επίσης [15,16], που μπορούν μάλιστα να δουλεύουν και στις δύο πολικότητες τάσεων (Σχήμα 9.3 (d)-(f)), ωστόσο οι σχετικά υψηλές θερμοκρασίες (~700 °C) για την παραγωγή τους τις καθιστούν ακατάλληλες για την ενσωμάτωσή τους στη BEOL.

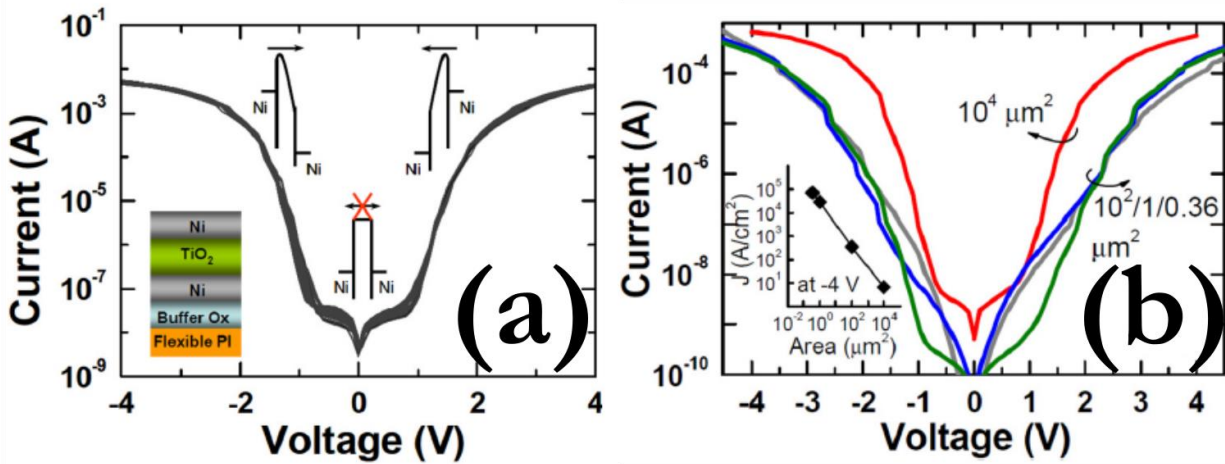


Σχήμα 9.3: (a) Σχηματική αναπαράσταση της δομής 1T-1R χρησιμοποιώντας κατακόρυφους νανοδοκίους Si σε δομή GAA FETs, (b) απεικόνιση TEM της δομής, (c) χαρακτηριστικές I-V για δύο διαφορετικές τάσεις στον απαγωγό, (d) Σχηματική αναπαράσταση δομής διόδου δύο τερματικών με n-pi από Si, (e) αναπαράσταση των ενεργειακών ζωνών κάτω από εξωτερική πόλωση, (f) χαρακτηριστικές καμπύλες I-V για δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις προσιμίων.

β. Διατάξεις επιλογής από οξειδία μετάλλων

Η αδυναμία ενσωμάτωσης των διατάξεων Si σε 3D αρχιτεκτονικές, ώθησε την επιστημονική κοινότητα στην ανάπτυξη διόδων από οξειδία μετάλλων είτε σε διαμόρφωση ετεροεπαφών [17] είτε

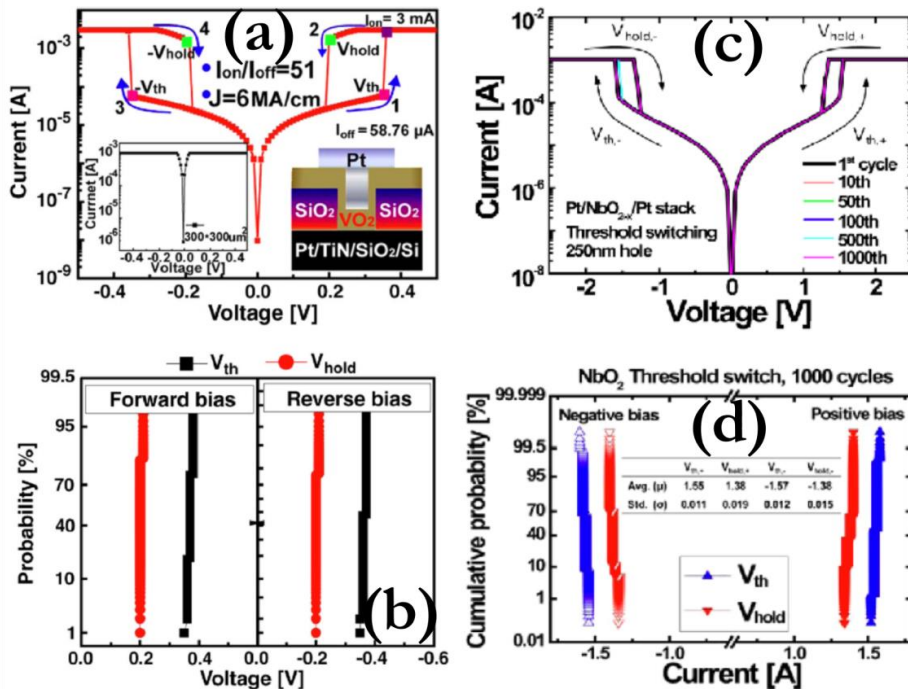
στη δημιουργία διόδων Schottky [18]. Τα κύρια πλεονεκτήματα έγκειται στη χρησιμοποίηση παρόμοιων υλικών που χρησιμοποιούνται στις μνήμες RRAM (Σχήμα 9.4) και η εναπόθεση σε θερμοκρασία δωματίου ή το πολύ μέχρι 300 °C.



Σχήμα 9.4: (a) Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V σε δομές Ni/TiO₂/Ni, (b) Παρόμοιες καμπύλες ως συνάρτηση του εμβαδού επαφής.

γ. Διατάξεις επιλογής με απότομη μετάβαση (threshold switch)

Αυτές οι διατάξεις είναι ιδανικές για επιλογή συγκεκριμένων κυττάρων μνήμης, καθώς οι μεταβάσεις πραγματοποιούνται απότομα, μόλις εφαρμοστεί τάση ίση με την τάση κατωφλιού. Διάφορα υλικά έχουν αυτή την ιδιότητα (ονοmic threshold switch, threshold vacuum switches), ωστόσο στο Σχήμα 9.5 παρουσιάζουμε δύο υλικά που εμφανίζουν MIT (metal-insulation transition) σε χαμηλές τάσεις λειτουργίας και με πολύ γρήγορη απόκριση (<20 ns) [19,20].

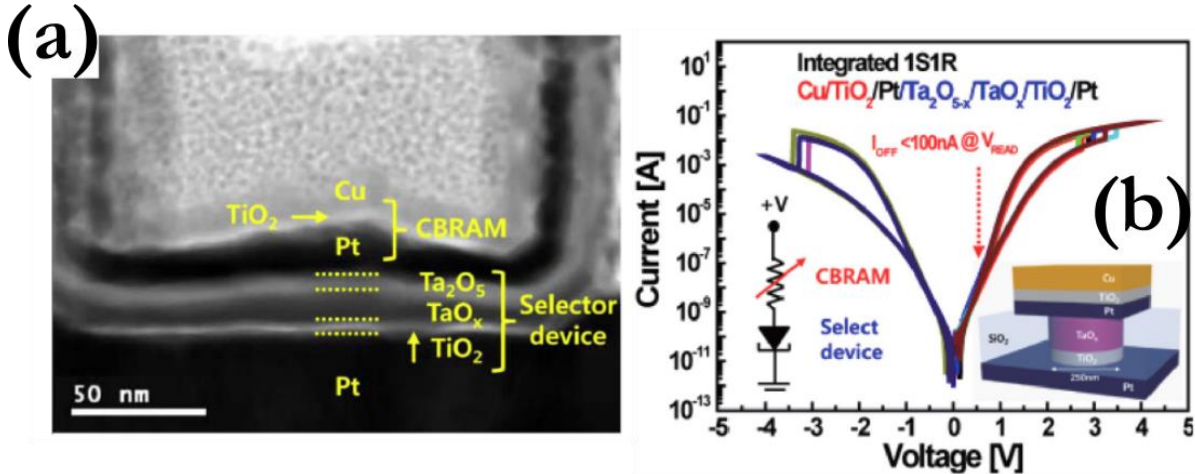


Σχήμα 9.5: (a) Χαρακτηριστική καμπύλη δομής με VO₂, (b) κατανομή των τάσεων λειτουργίας σε 100 διαδοχικούς κύκλους, (c) χαρακτηριστικές καμπύλες MIT δομής με NbO₂ και (d) κατανομή των ρευμάτων λειτουργίας για διαφορετικές διατάξεις.

9.2 Παρασιτικό ρεύμα και διατάξεις επιλογής

δ. Διατάξεις επιλογής με oxide tunnel barrier

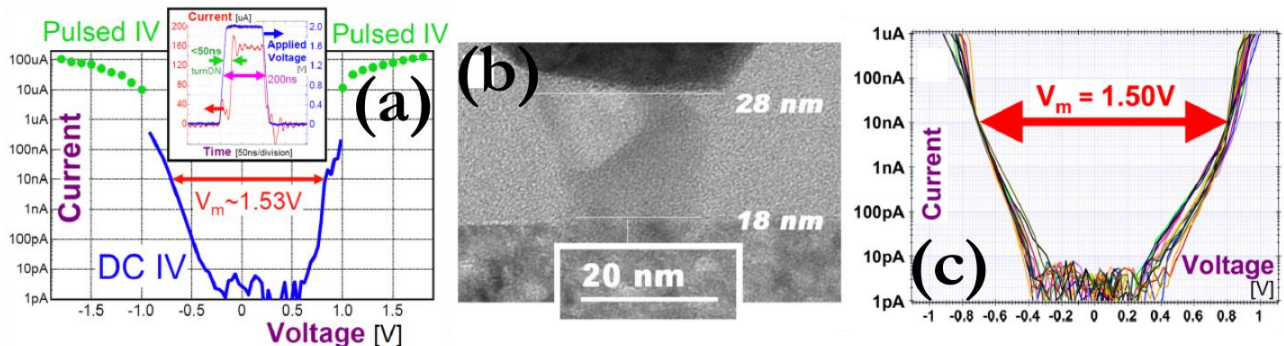
Μια άλλη προσέγγιση για να επιτύχουμε την επιθυμητή μη γραμμικότητα των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών είναι να τοποθετήσουμε στον πυρήνα της διάταξης μνήμης ένα λεπτό στρώμα από οξείδιο μετάλλου ή νιτρίδιο ως στρώμα φραγμού για διέλευση σήραγγας, με στόχο να περιοριστεί η ροή ηλεκτρονίων [21]. Επίσης έχει προταθεί στη βιβλιογραφία και η χρήση περισσότερων του ενός στρωμάτων οξειδίου του μετάλλου [22], με σκοπό τη διαμόρφωση του ύψους του φράγματος δυναμικού κατά μήκος του ενεργού ηλεκτροδίου (Σχήμα 9.6).



Σχήμα 9.6: (a) Απεικόνιση TEM σε επίπεδη τομή μνήμης CBRAM με ενσωματωμένο selector, (b) αντίστοιχες χαρακτηριστικές I-V.

ε. Διατάξεις επιλογής με mixed ionic-electronic conduction (MIEC)

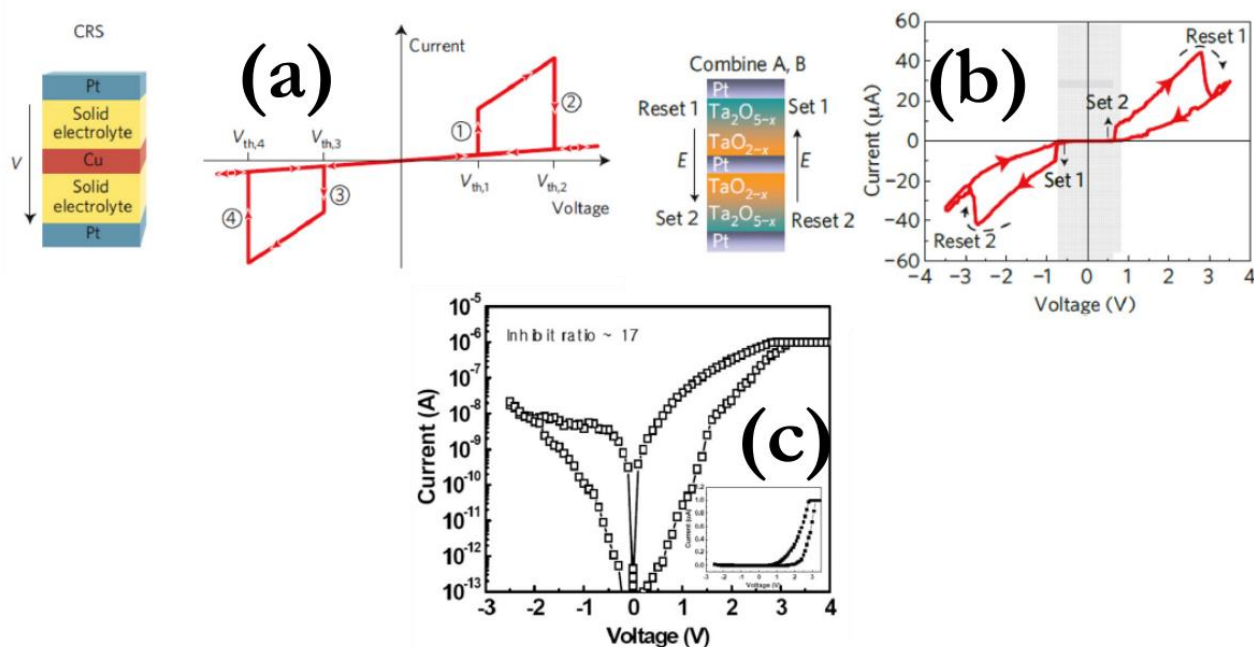
Υλικά που εμφανίζουν MIEC έχουν αναδειχθεί ως μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική προσέγγιση για 3D διατάξεις επιλογής, καθώς δεν απαιτούνται ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες για την παραγωγή τους (<400 °C), εμφανίζουν μεγάλους λόγους ON/OFF (>10⁷), μεγάλα περιθώρια τάσεων (για ρεύματα <10 nA) και πολύ μικρά ρεύματα διαρροής (<10 pA) (Σχήμα 9.7). Επίσης σε παλμική λειτουργία μπορούν να άγουν μεγάλες πυκνότητες ρεύματος κατάλληλες είτε για μνήμες PCM είτε για διπολικές RRAM. Αυτά τα υλικά περιέχουν μια μεγάλη ποσότητα ευκίνητων ιόντων χαλκού, των οποίων η κίνηση επηρεάζει το φράγμα δυναμικού Schottky, ανάλογα με την πολικότητα του εξωτερικού σήματος, επιτυγχάνοντας την διέλευση τεράστιων πυκνοτήτων ρεύματος (μέχρι τα 50 MA/cm²) [23,24].



Σχήμα 9.7: (a) Χαρακτηριστικές I-V σε παλμική λειτουργία, (b) απεικόνιση TEM των δομών, (c) επίδειξη μεγάλων παράθυρων τάσης σε χαμηλά ρεύματα λειτουργίας.

στ. Διατάξεις με ενδογενή διοδική συμπεριφορά (self-selected or self-rectified)

Κάθε διάταξη μνήμης της οποίας οι ηλεκτρικές χαρακτηριστικές I-V είναι μη γραμμικές, μπορεί να παίζει το ρόλο της διάταξης επιλογής, χωρίς επιπρόσθετη ανάγκη για ολοκλήρωση και άλλης διάταξης. Μια τέτοια ενδογενής διοδική συμπεριφορά ίσως να είναι αρκετή ούτως ώστε να μειωθεί το επίπεδο των παρασιτικών ρευμάτων διαρροής σε μια συστοιχία μνημών. Μια σειρά από ενδιαφέρουσες αρχιτεκτονικές έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία, με τις δύο πιο σημαντικές να είναι οι εξής: συμπληρωματικό φαινόμενο εναλλαγής της αντίστασης (complementary resistive switching - CRS) [25-28] και ενδογενής διοδική συμπεριφορά με την προσθήκη ενός ενδιάμεσου στρώματος [29-31]. Στην πρώτη περίπτωση δύο διπολικά κύτταρα μνήμης (με συμμετρικές τιμές τάσεων για τις καταστάσεις SET/RESET) συνδέονται μεταξύ τους (back to back) με ένα κοινό ηλεκτρόδιο (Σχήμα 9.8 (a)-(b)). Στην δεύτερη περίπτωση εισάγεται ένα στρώμα οξειδίου του μετάλλου στον πυρήνα του κυττάρου μνήμης, προκειμένου να ελεγχθεί τοπικά η συγκέντρωση των κενών θέσεων οξυγόνου και επομένως η διάμετρος των CFs (Σχήμα 9.8 (c)).

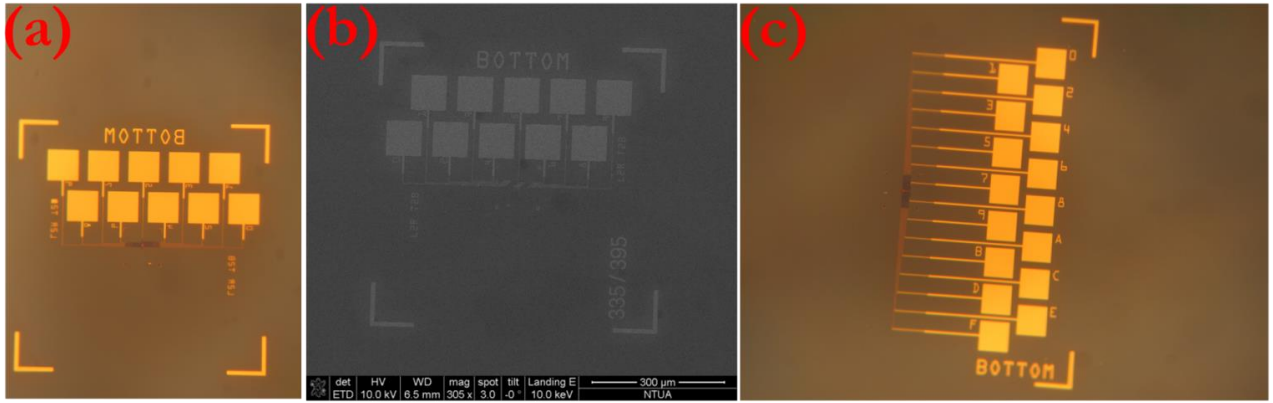


Σχήμα 9.8: (a) CRS σε δομή με ενδιάμεσο ηλεκτρόδιο Cu και αντίστοιχη I-V, (b) CRS σε δομή με ενδιάμεσο ηλεκτρόδιο Pt και ενεργό υλικό μνήμης σε διαμόρφωση bilayer, (c) μνήμη RRAM με ενδογενή διοδική συμπεριφορά.

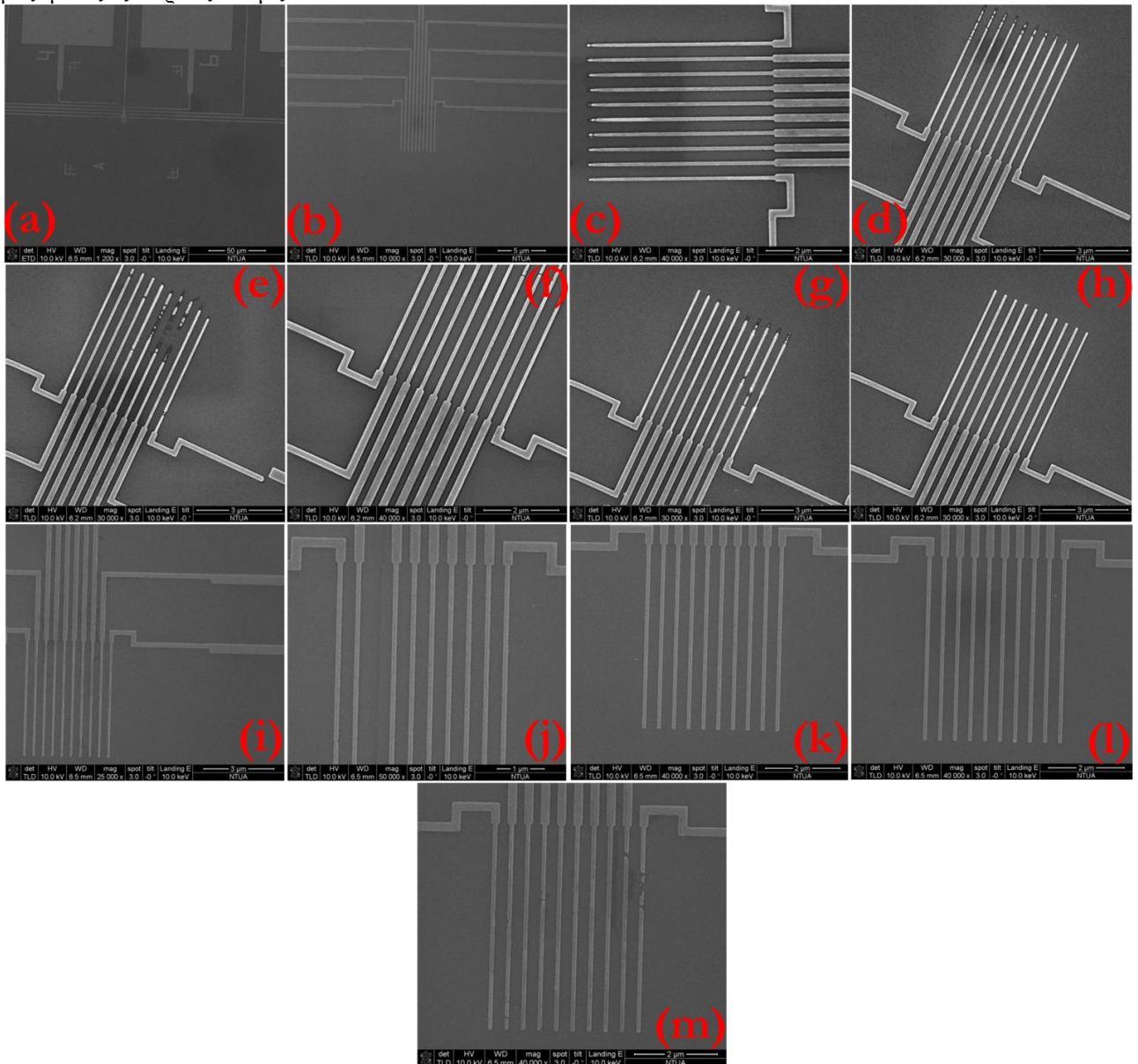
9.3 Κατασκευή Μεταλλικών Νανοκαλωδίων Πλάτους 100, 50 και 30 nm

Με βάση τη μεθοδολογία που παρουσιάστηκε παραπάνω [32] κατασκευάστηκαν τρεις ξεχωριστές δομές, μία συστοιχία 10 νανοκαλωδίων πλάτους 100 nm, μια μία συστοιχία 16 νανοκαλωδίων πλάτους 50 nm και μια συστοιχία 16 νανοκαλωδίων πλάτους 30 nm. Όπως φαίνεται στα Σχήματα 9.9-9.11, παρατηρούμε ότι όσο αναφορά τις δομές 100 nm ότι για το εύρος δόσεων από 375 ως 395 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ υπάρχουν κάποια προβλήματα στις δομές που οφείλονται στο ότι οι δομές εγγράφηκαν με μικρότερη από την ελάχιστη απαιτούμενη δόση με αποτέλεσμα το μη πλήρες άνοιγμα των γραμμών.

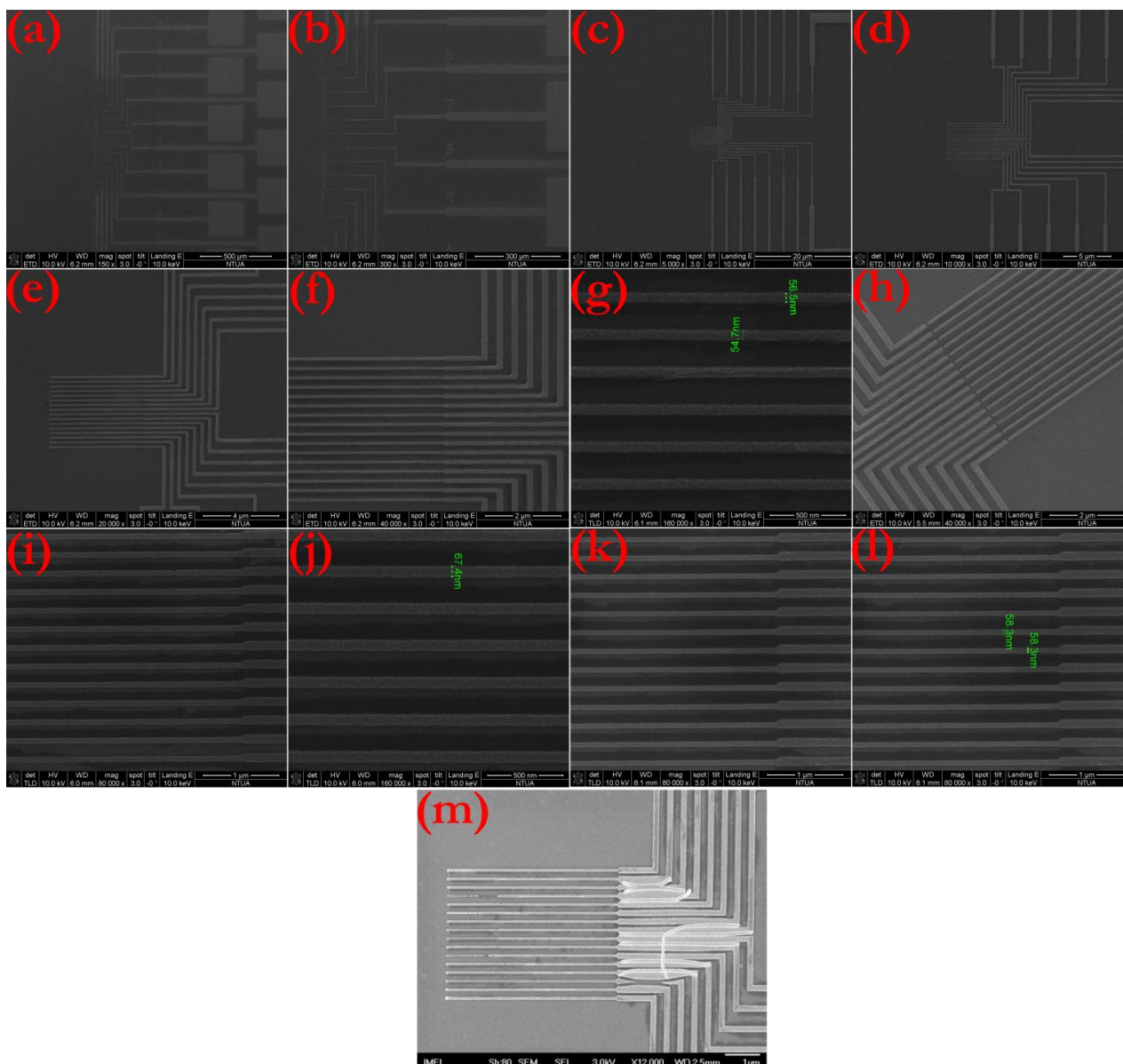
9.3 Κατασκευή μεταλλικών νανοκαλωδιών πλάτους 100, 50 και 30 nm



Σχήμα 9.9: (a) Απεικόνιση σε οπτικό μικροσκόπιο (b) και σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο -SEM συστοιχίας 10 νανοκαλωδιών μαζί με τις εξωτερικές επαφές, (c) Απεικόνιση σε οπτικό μικροσκόπιο συστοιχίας 16 νανοκαλωδιών μαζί με τις εξωτερικές επαφές.



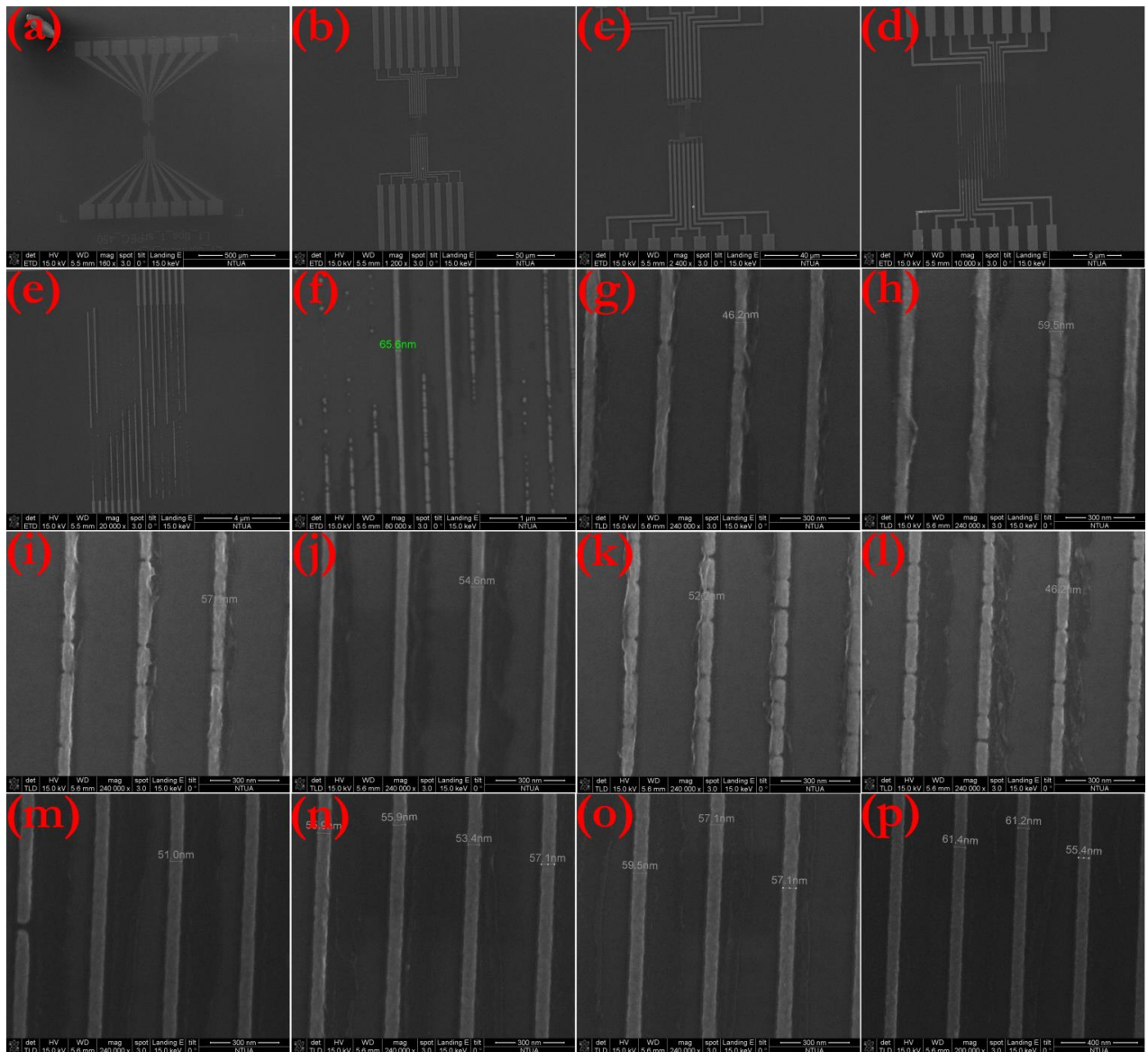
Σχήμα 9.10: Απεικόνιση της συστοιχίας των 10 νανοκαλωδιών σε μικροσκόπιο SEM σε μεγέθυνση (a) 1200 φορές, (b) 10000 φορές, Δόσεις (c) $375 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (d) $380 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (e) $385 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (f) $390 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (g) $395 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (h) $400 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (i) $402 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (j) $409 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (k) $416 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (l) $423 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (m) $430 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.



Σχήμα 9.11: Απεικόνιση της συστοιχίας των 16 νανοκαλωδιών σε μικροσκόπιο SEM σε μεγέθυνση **(a)** 150 φορές, **(b)** 300 φορές, **(c)** 5k φορές **(d)** 10k **(e)** 20k **(f)** 40k **(g)** 160k **(h)** 40k, Δόσεις **(i)** $500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(j)** $430 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(k)** $420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(l)** $410 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(m)** $390 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

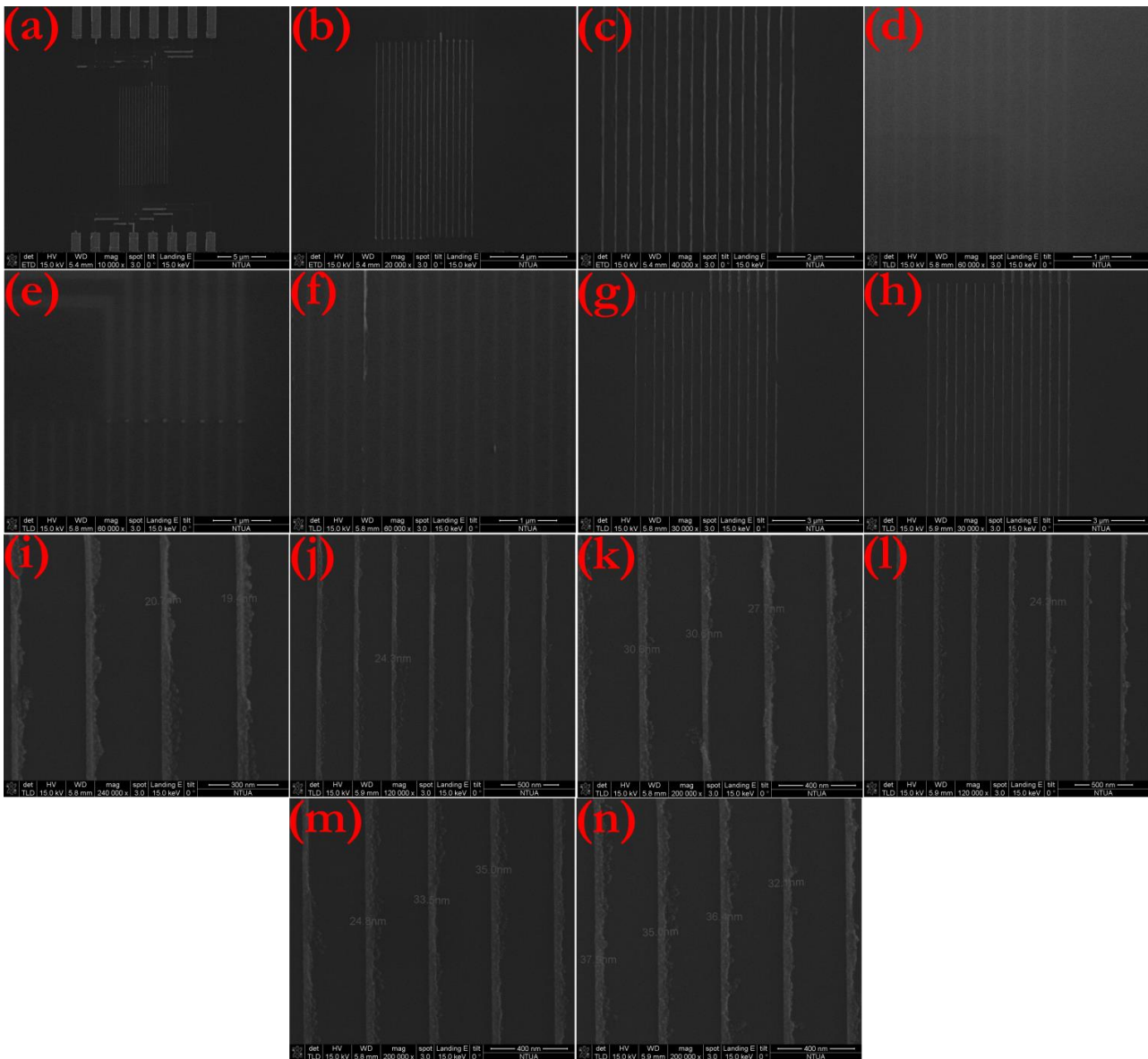
Για εύρος δόσεων μεταξύ 400 ως $423 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ πλησιάζουμε το επιθυμητό σχήμα των δομών ενώ για τη μεγαλύτερη δόση που χρησιμοποιήθηκε έχουμε πλέον περάσει σε υπερέκθεση καθώς έχει μεγαλώσει το πλάτος των γραμμών και η ομοιομορφία τους. Όσον αφορά τη συστοιχία των 16 νανοκαλωδιών πλάτους 50 nm οι δόσεις από 410 ως $500 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ φαίνονται ικανοποιητικές, ενώ η δόση $390 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ που χρησιμοποιήσαμε δεν ήταν αρκετή με αποτέλεσμα να υπάρχουν προβλήματα όχι μόνο στο πλάτος των νανοκαλωδιών αλλά και στις εξωτερικές διασυνδέσεις. Για τη συστοιχία των 8 νανοκαλωδιών πλάτους 30 nm χρησιμοποιήσαμε τέσσερις διαφορετικές διαμορφώσεις ρητινών. Όσο αφορά τη διαμόρφωση ρητινών που χρησιμοποιήσαμε και για τις παραπάνω συστοιχίες νανοκαλωδιών (MAA/PMMA), όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.12, το όριο της συγκεκριμένης μάσκας είναι τα 50 nm για όλα τα εύρη των δόσεων που χρησιμοποιήσαμε.

9.3 Κατασκευή μεταλλικών νανοκαλωδίων πλάτους 100, 50 και 30 nm



Σχήμα 9.12: Απεικόνιση της συστοιχίας των 16 νανοκαλωδίων σε μικροσκόπιο SEM σε μεγέθυνση **(a)** 160 φορές, **(b)** 1200 φορές, **(c)** 2400 φορές **(d)** 10k **(e)** 20k, Δόσεις **(f)** 450 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(g)** 395 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(h)** 425 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(i)** 430 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(j)** 455 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(k)** 460 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(l)** 490 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(m)** 520 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, **(n)** 545 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(o)** 575 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(p)** 605 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

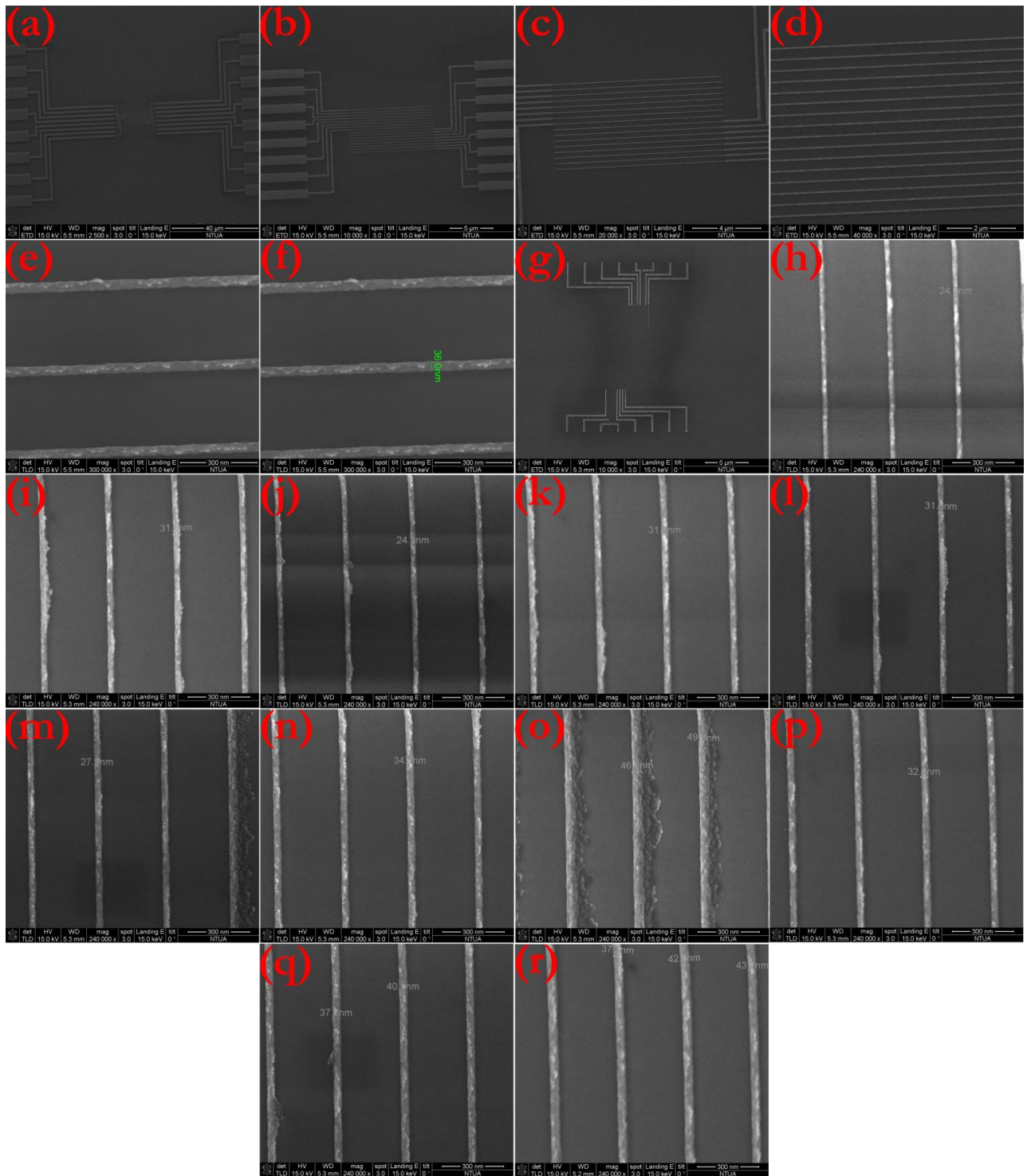
Για τη δομή ρητινών MAA/ARP μπορέσαμε να επιτύχουμε νανοκαλώδια με το επιθυμητό πλάτος, ωστόσο φαίνεται να υπάρχουν προβλήματα με τη διαδικασία του lift-off, με αποτέλεσμα να παραμένουν υπολείμματα ρητίνης. Στο Σχήμα 9.13 απεικονίζονται τα αποτελέσματα για εύρος δόσεων από 200-655 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, ενώ ίσως περαιτέρω διεργασία σε πλάσμα οξυγόνου έλυσε αυτό το πρόβλημα. Η δομή PMMA/ARP φαίνεται να είναι με διαφορά η καλύτερη, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 9.14, καθώς έχει επιτευχθεί η κατασκευή γραμμών πλάτους 30 nm ή και ακόμα μικρότερου, ενώ το πρόβλημα με τη συγκέντρωση υπολειμμάτων ρητίνης εμφανίζεται σε πολύ λίγες δόσεις.



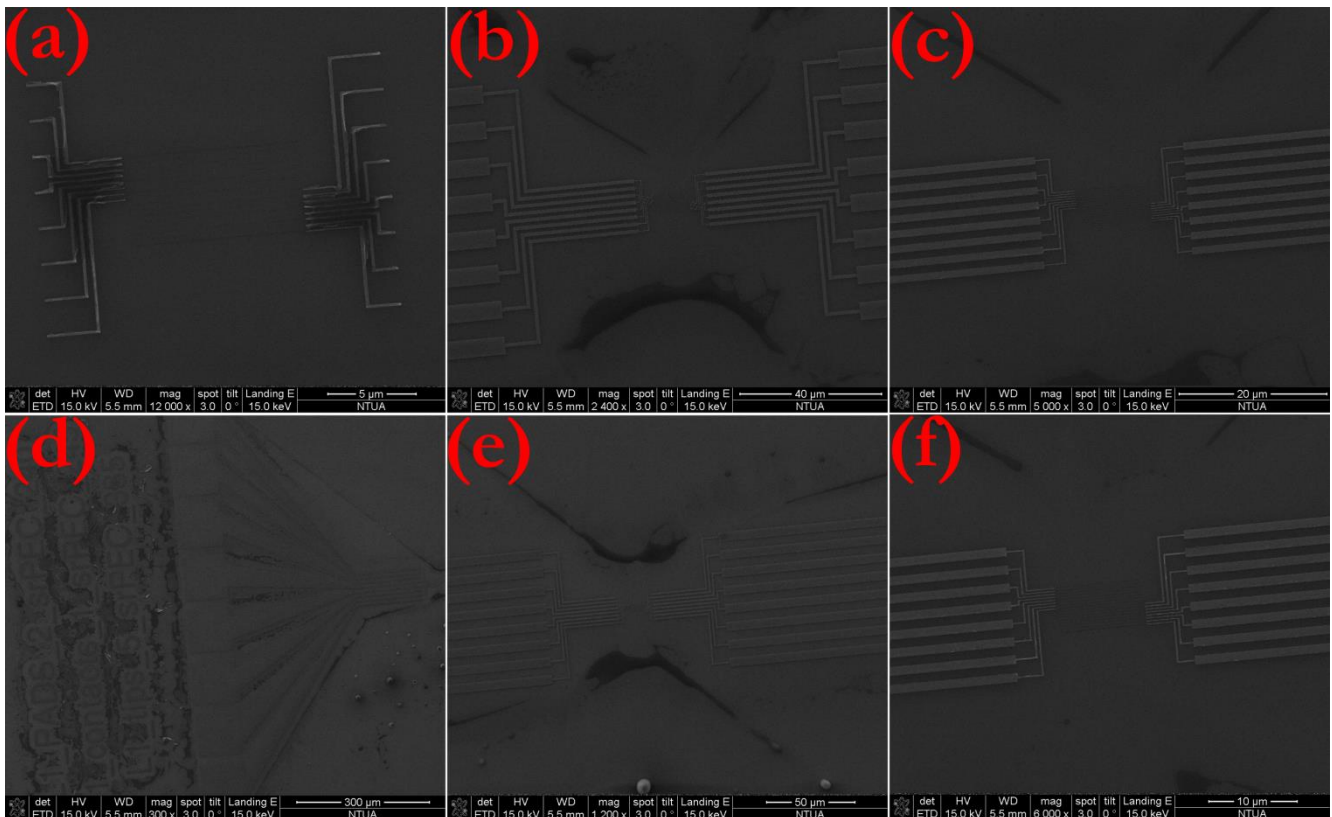
Σχήμα 9.13: Απεικόνιση της συστοιχίας των 16 νανοκαλωδίων σε μικροσκόπιο SEM σε μεγέθυνση **(a)** 10k φορές, **(b)** 20k φορές, Δόσεις **(c)** 500 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(d)** 250 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(e)** 330 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(f)** 410 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(g)** 490 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(h)** 530 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(i)** 535 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(j)** 570 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(k)** 575 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(l)** 610 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(m)** 615 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, **(n)** 655 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Δοιμάστηκε επίσης και η ρητίνη ARP μόνη της, ωστόσο τα αποτελέσματα δεν ήταν καθόλου καλά. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.15, δεν κατέστη δυνατή η κατασκευή νανοκαλωδίων σε κανένα εύρος δόσεων, καθώς στη διαδικασία του lift-off δεν παρέμενε σχεδόν τίποτα στη θέση του.

9.3 Κατασκευή μεταλλικών νανοκαλωδίων πλάτους 100, 50 και 30 nm



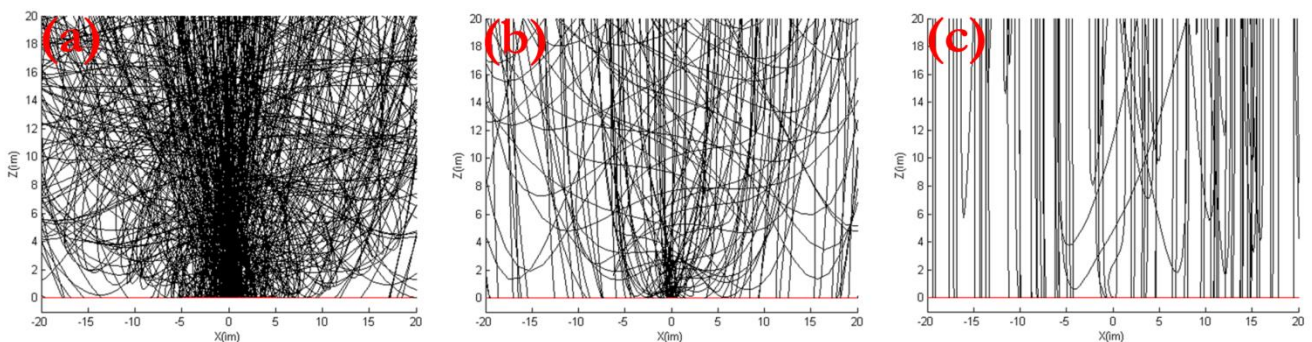
Σχήμα 9.14: Απεικόνιση της συστοιχίας των 16 νανοκαλωδίων σε μικροσκόπιο SEM σε μεγέθυνση **(a)** 2.5k φορές, **(b)** 10k φορές, **(c)** 20k φορές **(d)** 40k **(e)** 300k, Δόσεις **(f)** 480 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(g)** 280 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(h)** 340 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(i)** 365 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(j)** 370 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(k)** 395 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(l)** 400 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(m)** 425 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, **(n)** 460 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(o)** 485 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(p)** 520 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(q)** 545 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ **(r)** 605 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.



Σχήμα 9.15: Απεικόνιση της συστοιχίας των 16 νανοκαλωδίων σε μικροσκόπιο SEM σε μεγέθυνση (a) 12k φορές, (b) 2.4k φορές, (c) 5k φορές (d) 300 φορές (e) 1.2k (f) 6k.

9.4 Κατασκευή και Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Δομών Πλάτους 100 nm

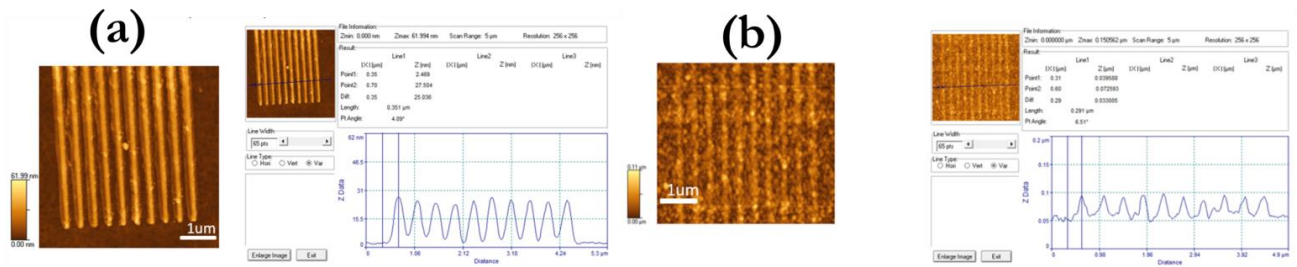
Αρχικά πραγματοποιήσαμε εναπόθεση νανοσωματιδίων HfO_x ως ενεργό υλικό στις διατάξεις μνήμης RRAM. Εκμεταλλευόμενοι το ηλεκτρικό φορτίο των νανοσωματιδίων [33,34], μπορούμε να τα εστιάσουμε και σε άλλες γεωμετρίες, όπως τα μεταλλικά νανο-καλώδια που χρησιμοποιούμε ως ηλεκτροδία στις μνήμες εναλλαγής αντίστασης. Οι τροχιές των νανοσωματιδίων προσομοιώθηκαν με βάση ένα κώδικα που αναπτύχθηκε στο λογισμικό MATLAB [36], και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 9.16 για διάφορα πλάτη νανοκαλωδίων. Παρατηρούμε ότι όσο μειώνεται το εύρος της λωρίδας ελαττώνεται το φαινόμενο της ηλεκτροστατικής εστίασης, ωστόσο φαίνεται ακόμα να υφίσταται μια μικρή εστίαση.



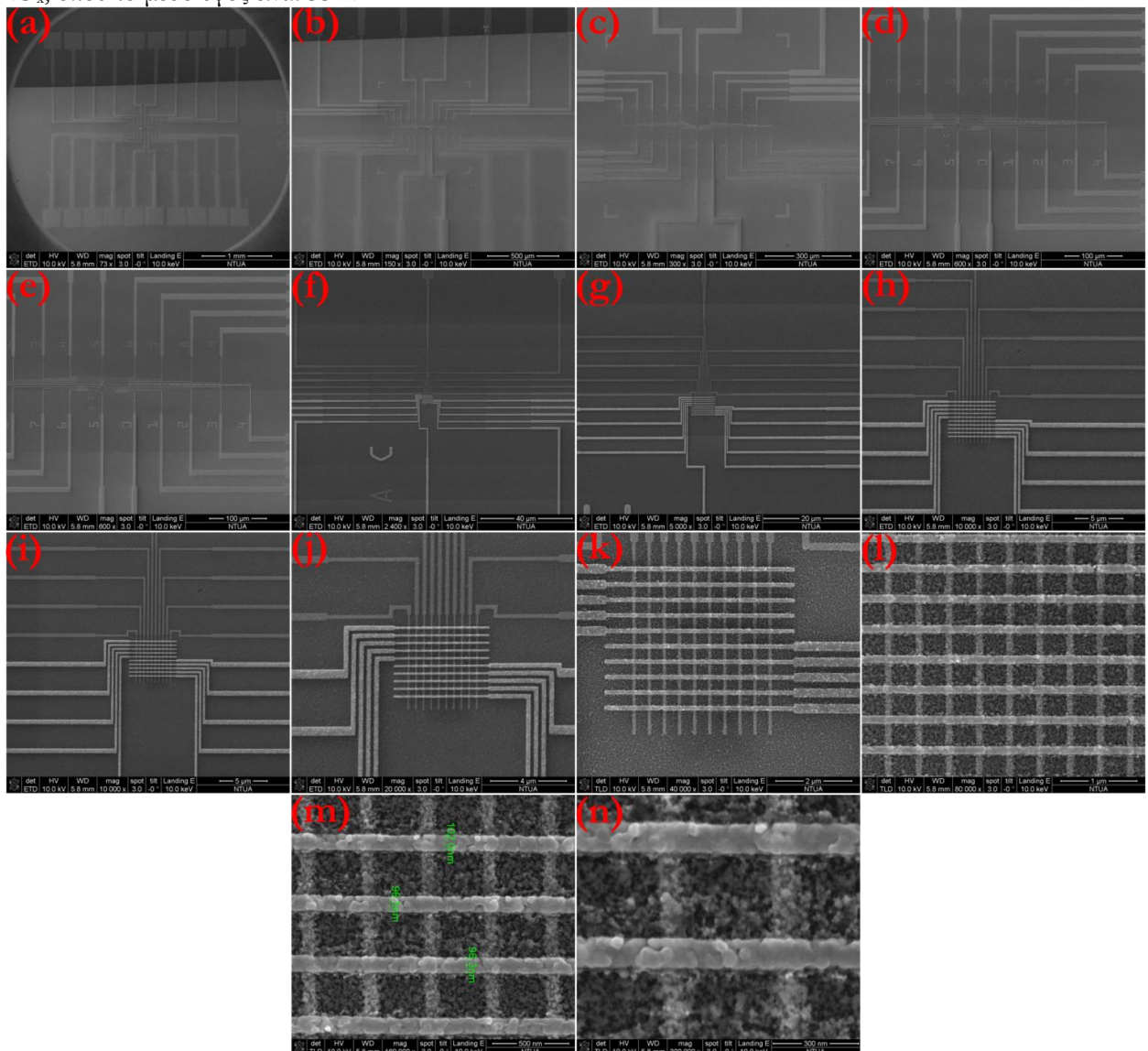
Σχήμα 9.16: Τροχιές νανοσωματιδίων κατά τη μεταβατική φάση (επιφανειακή πυκνότητα $10^9/\text{cm}^2$) σε λωρίδα (a) 10 μm , (b) 1 μm και (c) 100 nm.

9.4 Κατασκευή και ηλεκτρικός χαρακτηρισμός δομών πλάτους 100 nm

Επίσης το φαινόμενο της ηλεκτροστατικής εστίασης μπορεί να παρατηρηθεί μετρώντας το μέσο ύψος των μεταλλικών ηλεκτροδίων πριν και μετά την εναπόθεση των νανοσωματιδίων.



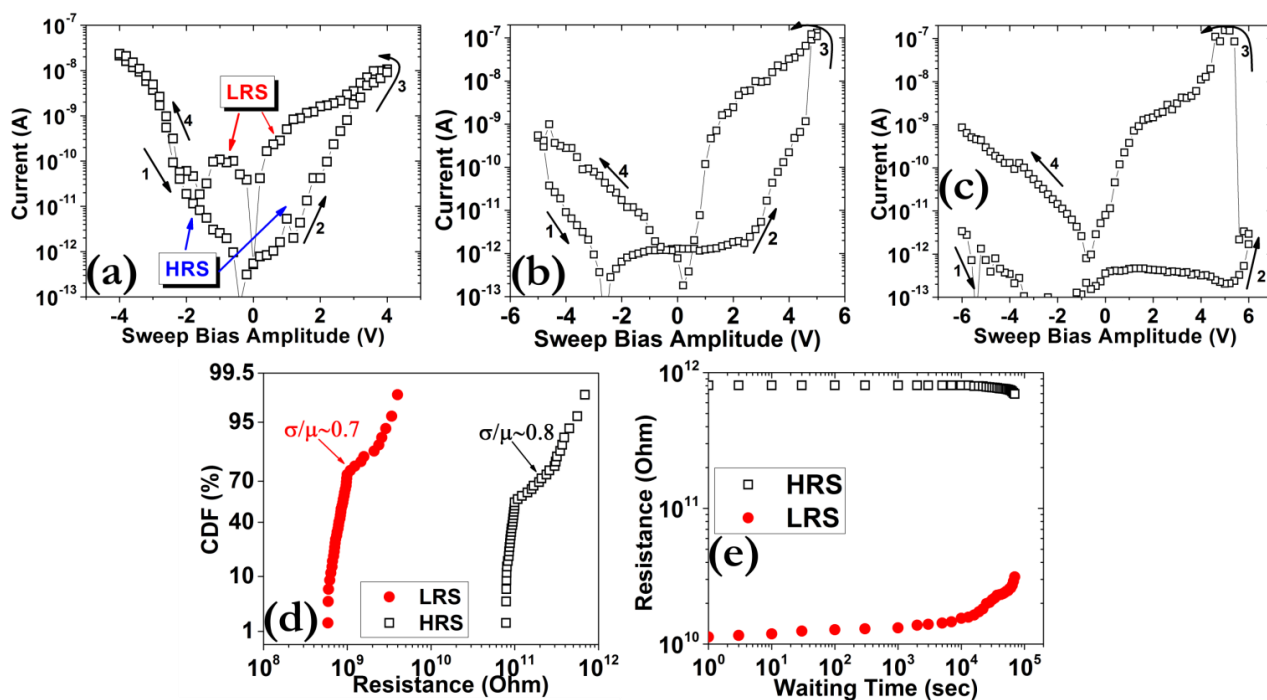
Σχήμα 9.17: (a) Εικόνα AFM της δομής των ηλεκτροδίων πριν την εναπόθεση των νανοσωματιδίων HfO_x , όπου το μέσο ύψος είναι 25 nm, (b) Εικόνα AFM της δομής των ηλεκτροδίων μετά την εναπόθεση των νανοσωματιδίων HfO_x , όπου το μέσο ύψος είναι 33 nm.



Σχήμα 9.18: Απεικόνιση της συστοιχίας των 10 νανοκαλωδιών σε μικροσκόπιο SEM σε μεγέθυνση (a) 73 φορές, (b) 150 φορές, (c) 300 φορές (d) 600 φορές (e) 600 φορές (f) 2.4k (g) 5k (h) 10k (i) 10k (j) 20k (k) 40k (l) 80k (m) 160k (n) 300k.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.17 (a) τα ηλεκτρόδια έχουν μέσο ύψος 25 nm και μεταξύ τους το ύψος είναι μηδενικό. Μετά την εναπόθεση των νανοσωματιδίων HfO_x το μέσο ύψος των

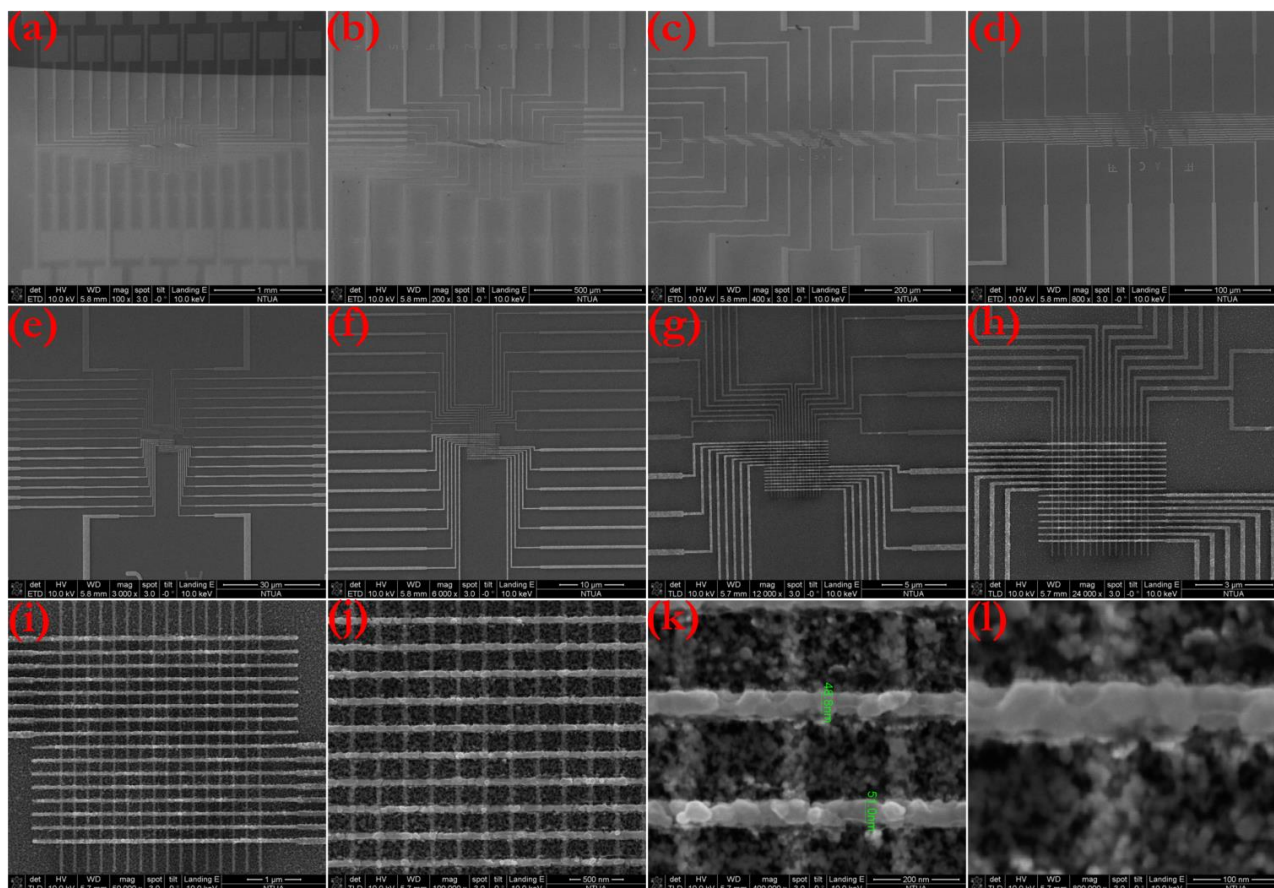
ηλεκτροδίων μεγαλώνει (Σχήμα 9.17 (b)), όμως πάλι μεταξύ των ηλεκτροδίων το υλικό που έχει εναποτεθεί είναι σαφώς λιγότερο, παρέχοντας έτσι μια ένδειξη της ύπαρξης του φαινομένου. Στο Σχήμα 9.18 παρουσιάζονται οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) των δομών αλληλοδιασταυρωμένων ηλεκτροδίων που κατασκευάστηκαν. Για κάτω ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήσαμε χρυσό (Au), για ενεργό υλικό νανοσωματίδια οξειδίου του χαρνίου (HfO_x) και για επάνω ηλεκτρόδιο ένα στρώμα τιτανίου προστατευμένο από χρυσό (Ti + Au). Τα πάχη των διαφόρων υλικών ήταν αντίστοιχα 40 nm/30 nm/ 4 nm/ 40 nm. Στο Σχήμα 9.19 (a)-(c) παρουσιάζονται οι καμπύλες υστέρησης ύστερα από την εφαρμογή εξωτερικής τάσης της τάξης των 4 V, 5 V και 6 V αντίστοιχως. Όλα τα κύτταρα μνήμης λειτουργούν χωρίς την εφαρμογή της διαδικασίας του ηλεκτροσχηματισμού (electroforming). Από τα γραφήματα είναι εμφανής η παρουσία δύο διακριτών καταστάσεων αντίστασης, μίας υψηλής στάθμης (HRS) και μίας χαμηλής στάθμης (LRS), οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διακριτή αποθήκευση δεδομένων. Επίσης στο Σχήμα 9.19 (d) παρουσιάζονται τα γραφήματα αθροιστικής κατανομής των διακριτών σταθμών αντίστασης σε επαναλαμβανόμενη κυκλική λειτουργία για τάση πόλωσης 5 V (30 κύκλοι). Επίσης, στο Σχήμα 9.19 (e) παρουσιάζεται η ικανότητα διατήρησης της διακριτής στάθμης αντίστασης χωρίς επιρόσθετο προγραμματισμό, ύστερα από την περίοδο μιας ημέρας περίπου. Τα κύτταρα μνήμης είχαν προγραμματιστεί αρχικά με τετραγωνικούς παλμούς ύψους ± 5 V και πλάτους 1 μs . Ένα παράθυρο μνήμης της τάξης του 100 διατηρείται, ικανοποιώντας τη μη-πτητικότητα των διατάξεων μνήμης.



Σχήμα 9.19: Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V για εύρος τάσεων (a) 4 V, (b) 5 V και (c) 6 V, αποκαλύπτοντας τη μετάβαση από τη στάθμη HRS στη LRS, με τη φορά που υποδεικνύουν τα βέλη και οι αριθμοί, (d) Γραφήματα CDF της temporal κατανομής, (e) Μετρήσεις διατήρησης της στάθμης προγραμματισμού σε θερμοκρασία δωματίου. Οι συνθήκες προγραμματισμού ήταν ± 5 V/1 μs (read voltage 1 V). Τα filled σύμβολα αντιστοιχούν στη LRS και τα open στη HRS.

9.5 Κατασκευή και Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Δομών Πλάτους 50 nm

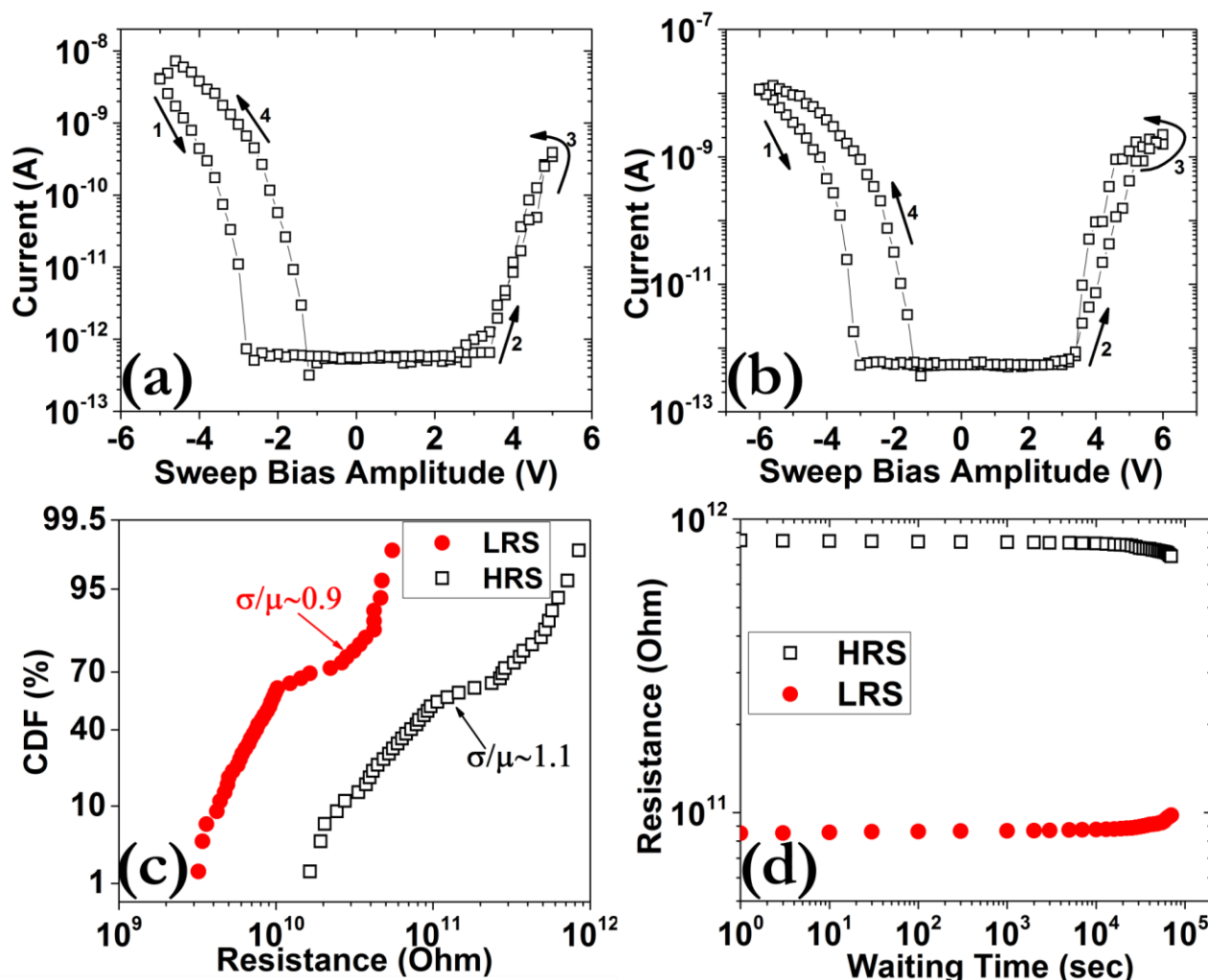
Στα Σχήμα 9.20 παρουσιάζονται οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) δομών αλληλοδιασταυρωμένων ηλεκτροδίων σε συστοίχια 16×16 γραμμές και πλάτος 50 nm. Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε για τα ηλεκτροδία ήταν Au για το κάτω ηλεκτρόδιο και Ti/Au για το πάνω ηλεκτρόδιο. Ως ενεργό υλικό για μνήμη εναλλαγής αντίστασης χρησιμοποιήθηκε ένα στρώμα (~30 nm πάχος) νανοσωματιδίων HfO_x .



Σχήμα 9.20: Απεικόνιση της συστοίχιας των 16 νανοκαλωδίων σε μικροσκόπιο SEM σε μεγέθυνση (a) 100 φορές, (b) 200 φορές, (c) 400 φορές (d) 800 φορές (e) 3k (f) 6k (g) 12k (h) 24k (i) 50k (j) 100k (k) 400k (l) 800k.

Στο Σχήμα 9.21 (a) παρουσιάζεται η καμπύλη υστέρησης που προέκυψε ύστερα από τη σάρωση της τάσης στο επάνω ηλεκτρόδιο από -5 V σε 5 V και στη συνέχεια επιστροφή στα -5 V. Τα κύτταρα μνήμης λειτουργούν χωρίς να είναι απαραίτητη η εφαρμογή της διαδικασίας του ηλεκτροσχηματισμού (electroforming) ενός αρχικά αγωγίμου μονοπατιού, λόγω κυρίως της φύσης του ενεργού υλικού και των πολυπληθών ορίων κόικων που διαθέτει. Παρόμοιες καμπύλες υστέρησης ελήφθησαν για κύκλους υστέρησης 6 V (Σχήμα 9.21 (b)), ενώ στο Σχήμα 9.21 (c) παρουσιάζονται οι καμπύλες στατιστικής κατανομής των δύο κλάδων αντίστασης για αδιάλειπτη κυκλική λειτουργία (30 κύκλοι). Επίσης πραγματοποιήθηκε έλεγχος της ταχύτητας λειτουργίας των κυττάρων μνήμης, ύστερα από την επιβολή τετραγωνικών παλμών με διάρκεια 1 μs και ύψος ± 6 V, καθώς και της ιδιότητας retention. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 9.21 (d), όπου διακρίνονται δύο σημαντικές ιδιότητες: πρώτον η ύπαρξη παράθυρου μνήμης με λόγο ~ 10 , ύστερα από την επιβολή των παλμών και ανάγνωση της στάθμης προγραμματισμού με χαμηλή

τάση (1 V) και δεύτερον τη διατήρηση της στάθμης που έχει επιβληθεί μετά την επιβολή των εξωτερικών σημάτων για μεγάλη χρονική περίοδο (~1 day), γεγονός που υποδεικνύει τη μη-πτητικότητα των διατάξεων μνήμης.

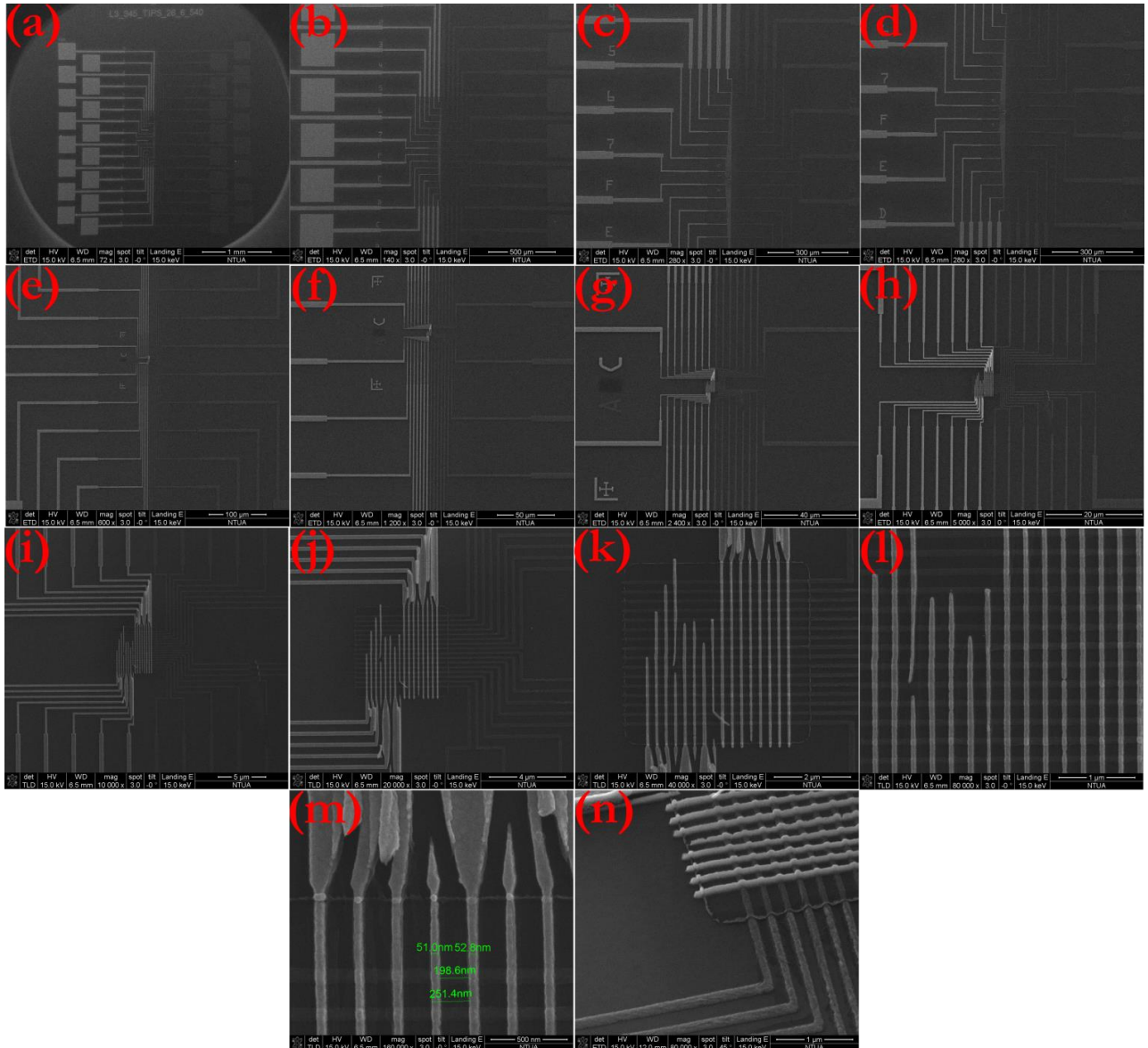


Σχήμα 9.21: Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V για εύρος τάσεων (a) 5 V και (b) 6 V, αποκαλύπτοντας τη μετάβαση από τη στάθμη HRS στη LRS, με τη φορά που υποδεικνύουν τα βέλη και οι αριθμοί, (c) Γραφήματα CDF της temporal κατανομής, (d) Μετρήσεις διατήρησης της στάθμης προγραμματισμού σε θερμοκρασία δωματίου. Οι συνθήκες προγραμματισμού ήταν ± 6 V/1 μ s (read voltage -2 V). Τα filled σύμβολα αντιστοιχούν στη LRS και τα open στη HRS.

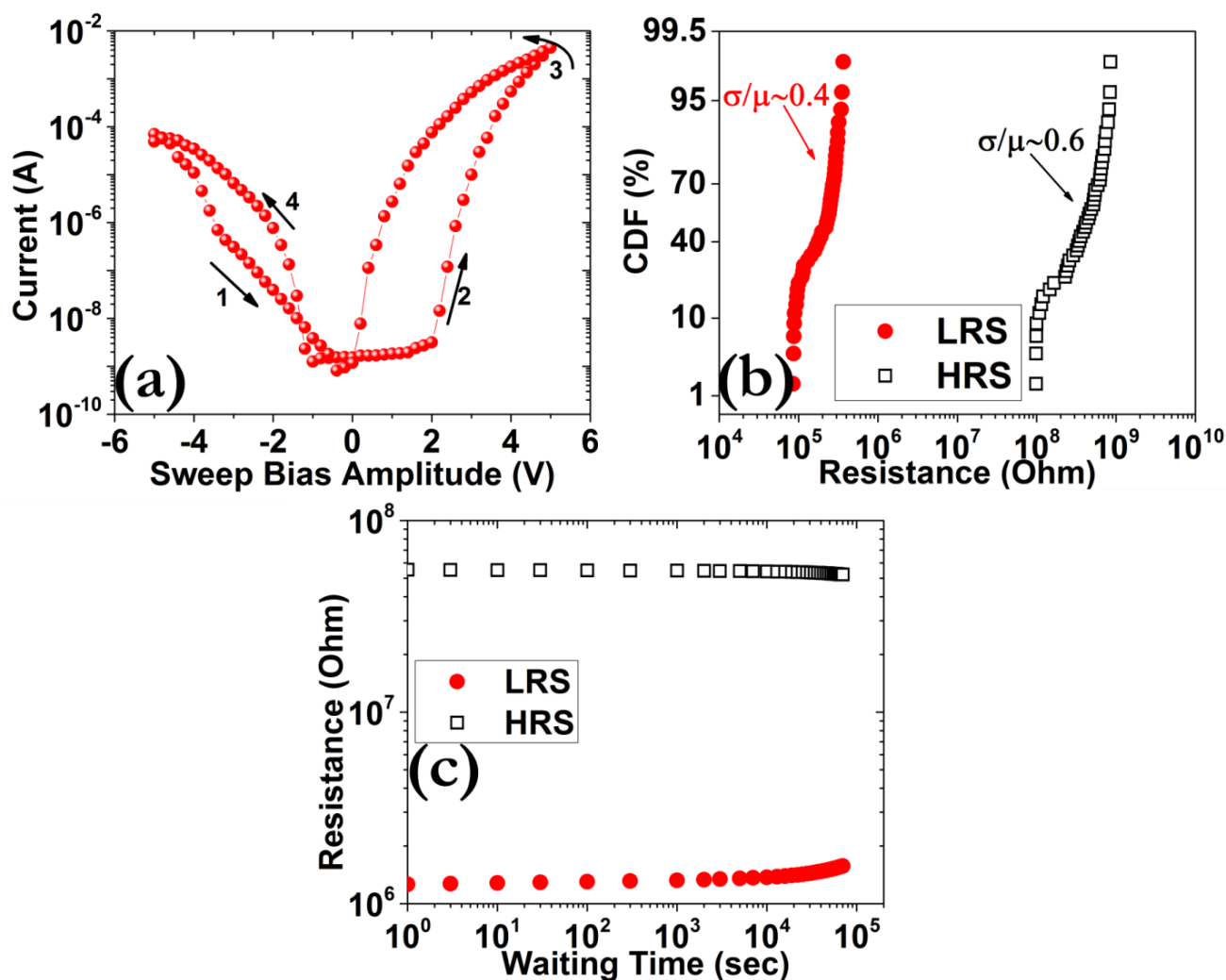
Παράλληλα, κατασκευάστηκαν παρόμοιες δομές με ενεργό υλικό ένα λεπτό υμένιο (~35 nm) TiO_x . Στο Σχήμα 9.22 παρουσιάζονται οι εικόνες SEM, όπου φαίνεται ότι σε μερικά νανοκαλώδια υπάρχουν προβλήματα ηλεκτρικής συνέχειας. Ωστόσο σε ορισμένα από αυτά κατέστη δυνατή η λήψη μετρήσεων, με τα αποτελέσματα να παρουσιάζονται στο Σχήμα 9.23, αποδεικνύοντας την ανεξαρτησία της στάθμης LRS από το εμβαδόν επαφής και παρέχοντας σαφείς ενδείξεις για την ύπαρξη CFs. Συνοψίζοντας μπορούμε να σημειώσουμε ότι όπως κάθε καινούργια τεχνολογία, έτσι και η παραπάνω αρχιτεκτονική πρέπει να αντιμετωπίσει κάποια θεμελιώδη προβλήματα που έχουν εμφανιστεί αφενός στη διάρκεια κατασκευής των δομών των ηλεκτροδίων και του διηλεκτρικού και αφετέρου στον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό. Σε ότι αφορά το πρώτο θέμα, τα μεγαλύτερα προβλήματα φαίνονται να εγείρονται στο θέμα της ομοιομορφίας των νανο-ηλεκτροδίων, όσον

9.5 Κατασκευή και ηλεκτρικός χαρακτηρισμός δομών πλάτους 50 nm

αφορά το πλάτος και το μήκος τους, καθώς επίσης και το θέμα με την ομοιομορφία του πάχους του διηλεκτρικού. Και εάν η προηγούμενη σειρά προβλημάτων φαίνεται να αντιμετωπίζεται ύστερα από διεξοδική μελέτη των κατασκευαστικών παραμέτρων [36], τα προβλήματα που προκύπτουν από τα τεστ ηλεκτρικής συμπεριφοράς και αντοχής των διατάξεων μνήμης σε συστοιχίες, είναι σαφώς δυσκολότερα. Το πιο σημαντικό θέμα προς το παρόν φαίνεται να είναι το πρόβλημα της ηλεκτρικής απομόνωσης των κυττάρων μνήμης από τα γειτονικά τους κύτταρα, και το σοβαρότατο πρόβλημα ενδοεπικοινωνίας που έχει διαπιστωθεί στην πράξη σε παρόμοιες δομές [37-44]. Η επιτυχής αντιμετώπιση αυτών των δύο προβλημάτων αναμένεται να ανοίξει το δρόμο για την ευρεία εμπορική εκμετάλλευση των μνημών RRAM.



Σχήμα 9.22: Απεικόνιση της συστοιχίας των 16 νανοκαλωδίων σε μικροσκόπιο SEM σε μεγέθυνση (a) 72 φορές, (b) 140 φορές, (c) 280 φορές (d) 280 φορές (e) 600 φορές (f) 1.2k (g) 2.4k (h) 5k (i) 10k (j) 20k (k) 40k (l) 80k (m) 160k (n) 80k.



Σχήμα 9.23: Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V για εύρος τάσεων (a) 5 V, αποκαλύπτοντας τη μετάβαση από τη στάθμη HRS στη LRS, με τη φορά που υποδεικνύουν τα βέλη και οι αριθμοί., (d) Γραφήματα CDF της temporal κατανομής, (e) Μετρήσεις διατήρησης της στάθμης προγραμματισμού σε θερμοκρασία δωματίου. Οι συνθήκες προγραμματισμού ήταν ± 5 V/100 ns (read voltage 1 V). Τα filled σύμβολα αντιστοιχούν στη LRS και τα open στη HRS.

9.6 Αναφορές

- [1] Σ. Σταθόπουλος, “Χρήση της ηλεκτρονικής λιθογραφίας για επιλεκτική τοποθέτηση νανοσωματιδίων”, Διπλωματική Εργασία ΕΜΠ, Δ.Π.Μ.Σ. Μικροσυστήματα & Νανοδιατάξεις, 2011.
- [2] W. Henke, R. Schwalm, M. Weiss, J. Pelka, “Diffraction effects in submicron contact or proximity printing”, *Microelectronic Engineering* 10, 73–89, 1990.
- [3] M. A. McCord M.J. Rooks, *Electron Beam Lithography*, In P. R.-Choudhury, editor, “*Handbook of microlithography, micromachining, and microfabrication*”, SPIE optical engineering press, 1997.
- [4] M. Hatzakis, “*Electron resists for microcircuit and mask production*”, *Journal of The Electrochemical Society* 116, 1033-1037, 1969.

9.6 Αναφορές

- [5] G. R. Brewer, J. P. Ballantyne, *“Electron-beam technology in microelectronic fabrication”*, Academic press New York, 1980.
- [6] I. Zailer, J. E. Frost, V. C-Molynex, C. J. Ford, M. Pepper, *“Cross-linked PMMA as a high-resolution negative resist for electron beam lithography and applications for physics of low-dimensional structures”*, Semiconductor science and technology 11, 1235-1238, 1996.
- [7] J. Fujita, Y. Onishu, Y. Ochai, S. Matsui, *“Ultrahigh resolution of calixarene negative resist in electron beam lithography”*, Appl. Phys. Lett. 68, 1297–1299, 1996.
- [8] A. E. Grigorescu, M. C. Krogt, C. W. Hagen, P. Kruit, *“10 nm lines and spaces written in HSQ, using electron beam lithography”*, Microelectronic engineering 84, 822–824, 2007.
- [9] M. Hatzakis, *“Recent developments in electron-resist evaluation techniques”*, Journal of Vacuum Science and Technology 12, 1276–1279, 1975.
- [10] K. Pettrsen, D. Johansmann, *“Measurements on the surface glass transition of PMMA from the decay of imprinted surface corrugation gratings: the influence of molecular weight”*, Journal of Non-Crystalline Solids 307-310, 532–537, (2002).
- [11] E. P. G. Wright, *“Electric connecting device”*, U.S. patent 2.667.542. 26, January 1954.
- [12] G. W. Burr, R. S. Shenoy, K. Virwani, P. Narayanan, A. Padilla, B. Kurdi, H. Hwang, *“Access devices for 3D crosspoint memory”*, J. Vac. Sci. Technol. B 32, 040802-1 - 040802-23, 2014.
- [13] X. P. Wang, Z. Fang, X. Li, B. Chen, B. Gao, J. F. Kang, Z. X. Chen, A. Kamath, N. S. Shen, N. Singh, G. Q. Lo, and D. L. Kwong, *“Highly Compact 1T-1R Architecture (4F2 Footprint) Involving Fully CMOS Compatible Vertical GAA Nano-Pillar Transistors and Oxide-Based RRAM Cells Exhibiting Excellent NVM Properties and Ultra-Low Power Operation”*, IEEE EDM 12, 493-496, 2012.
- [14] C.-H. Wang, Y.-H. Tsai, K.-C. Lin, M.-F. Chang, Y.-C. King, and C.-J. Lin, S.-S. Sheu, Y.-S. Chen, H.-Y. Lee, F. T. Chen, and M.-J. Tsai, *“Three-Dimensional 4F2 ReRAM Cell with CMOS Logic Compatible Process”*, IEEE EDM 10, 664-667, 2010.
- [15] J. H. Oh, J. H. Park, Y. S. Lim, H. S. Lim, Y. T. Oh, J. S. Kim, J. M. Shin, J. H. Park, Y. J. Song, K.C. Ryoo, D.W. Lim, S. S. Park, J. I. Kim, J. H. Kim, J. Yu, F. Yeung, C. W. Jeong, J. H. Kong, D. H. Kang, G. H. Koh, G. T. Jeong, H. S. Jeong, and K. Kim, *“Full Integration of Highly Manufacturable 512Mb PRAM based on 90nm Technology”*, IEEE EDM 2.6-1 - 2.6-4, 2006.
- [16] V. S. S. Srinivasan, S. Chopra, P. Karkare, P. Bafna, S. Lashkare, P. Kumbhare, Y. Kim, S. Srinivasan, S. Kuppurao, S. Lodha, and U. Ganguly, *“Punchthrough-Diode-Based Bipolar RRAM Selector by Si Epitaxy”*, IEEE Electr. Dev. Lett. 33, 1396-1398, 2012.
- [17] M.-J. Lee, S. Seo, D.-C. Kim, S.-E. Ahn, D. H. Seo, I.-K. Yoo, I.-G. Baek, D.-S. Kim, I.-S. Byun, S.-H. Kim, I.-R. Hwang, J.-S. Kim, S.-H. Jeon, B. H. Park, *“A Low-Temperature-Grown Oxide Diode as a New Switch Element for High-Density, Nonvolatile Memories”*, Adv. Mater. 19, 73–7, 2007.

- [18] J.-J. Huang, Y.-M. Tseng, W.-C. Luo, C.-W. Hsu, and T.-H. Hou, “One selector-one resistor (1S1R) crossbar array for high-density flexible memory applications”, IEEE IEDM Tech. Dig. 31.7-1 - 31.7-4, 2011.
- [19] X. Liu, S. M. Sadaf, M. Son, J. Shin, J. Park, J. Lee, S. Park and H. Hwang, “Diode-less bilayer oxide (WO_x - NbO_x) device for cross-point resistive memory applications”, Nanotechnology 22, 475702-1 - 475702-7, 2011.
- [20] M. Son, J. Lee, J. Park, J. Shin, G. Choi, S. Jung, W. Lee, S. Kim, S. Park, and H. Hwang, “Excellent Selector Characteristics of Nanoscale VO_2 for High-Density Bipolar ReRAM Applications”, IEEE Electr. Dev. Lett. 32, 1579-1581, 2011.
- [21] E. Cimpoiasu, S. K. Tolpygo, X. Liu, N. Simonian, J. E. Lukens, K. K. Likharev, R. F. Klie and Y. Zhu, “Aluminum oxide layers as possible components for layered tunnel barriers”, J. of Appl. Phys. 96, 1088-1093, 2004.
- [22] J. Woo, W. Lee, S. Park, S. Kim, D. Lee, G. Choi, E. Cha, J. Lee, W. Jung, C. Park, H. Hwang, “Multi-layer tunnel barrier ($Ta_2O_5/TaO_x/TiO_2$) engineering for bipolar RRAM selector applications”, VLSI Symposium T168-T169, 2013.
- [23] K. Gopalakrishnan, R. S. Shenoy, C. T. Rettner, K. Virwani, D. S. Bethune, R. M. Shelby, G. W. Burr, A. Kellock, R. S. King, K. Nguyen, A. N. Bowers, M. Jurich, B. Jackson, A. M. Friz, T. Topuria, P. M. Rice, and B. N. Kurd, “Highly-Scalable Novel Access Device based on Mixed Ionic Electronic Conduction (MIEC) Materials for High Density Phase Change Memory (PCM) Arrays”, VLSI Symposium T205-T206, 2010.
- [24] K. Virwani, G. W. Burr, R. S. Shenoy, C. T. Rettner, A. Padilla, T. Topuria, P. M. Rice, G. Ho, R. S. King, K. Nguyen, A. N. Bowers, M. Jurich, M. BrightSky, E. A. Joseph, A. J. Kellock, N. Arellano, B. N. Kurdi and K. Gopalakrishnan, “Sub-30 nm scaling and high-speed operation of fully-confined Access-Devices for 3D crosspoint memory based on Mixed-Ionic-Electronic-Conduction (MIEC) Materials”, IEEE EDM 12-36 - 12-39, 2012.
- [25] E. Linn, R. Rosezin, C. Kügeler, R. Waser, “Complementary resistive switches for passive nanocrossbar memories”, Nature Materials 9, 403-406, 2010.
- [26] Y. Yang, P. Sheridan and W. Lu, “Complementary resistive switching in tantalum oxide-based resistive memory devices”, Appl. Phys. Lett. 100, 203112-1 - 203112-4, 2012.
- [27] F. Nardi, S. Balatti, S. Larentis and D. Ielmini, “Complementary switching in metal oxides: toward diode-less crossbar RRAMs”, IEEE EDM 11-709 - 11-712, 2011.
- [28] G. Tang, F. Zeng, C. Chen, H. Liu, S. Gao, C. Song, Y. Lin, G. Chen and F. Pan, “Programmable complementary resistive switching behaviours of a plasma-oxidised titanium oxide nanolayer”, RSC Nanoscale 5, 422-428, 2013.
- [29] H. D. Lee, S. G. Kim, K. Cho, H. Hwang, H. Choi, J. Lee, S. H. Lee, H. J. Lee, J. Suh, S.-O. Chung, Y. S. Kim, K. S. Kim, W. S. Nam, J. T. Cheong, J. T. Kim, S. Chae, E.-R. Hwang, S. N. Park, Y. S. Sohn, C. G. Lee, H. S. Shin, K. J. Lee, K. Hong, H. G. Jeong, K. M. Rho, Y. K. Kim, S. Chung, J. Nickel, J. J. Yang, H. S. Cho, F. Perner, R. S. Williams, J. H. Lee, S. K. Park, S.-J. Hong, “Integration of 4F2 Selector-less Crossbar Array 2Mb ReRAM Based on Transition Metal Oxides for High Density Memory Applications”, VLSI Symposium 151-152, 2012.

9.6 Αναφορές

- [30] F. Lentz, B. Roesgen, V. Rana, D. J. Wouters, and R. Waser, “*Current Compliance-Dependent Nonlinearity in TiO₂ ReRAM*”, IEEE Electr. Dev. Lett. 34, 996-998, 2013.
- [31] J. J. Yang, M.-X. Zhang, M. D. Pickett, F. Miao, J. P. Strachan, W.-D. Li, W. Yi, D. A. A. Ohlberg, B. J. Choi, W. Wu, J. H. Nickel, G. M.-Ribeiro, and R. S. Williams, “*Engineering nonlinearity into memristors for passive crossbar applications*”, Appl. Phys. Lett. 100, 113501-1 - 113501-4, 2012.
- [32] A. Khiat, P. Ayliffe & T. Prodromakis, “*High Density Crossbar Arrays with Sub- 15 nm Single Cells via Liftoff Process Only*”, Sci. Rep. 6, 32614-1 - 32614-8, 2016.
- [33] J. Tang, E. Verrelli, D. Tsoukalas, “*Assembly of charged nanoparticles using self-electrodynamic focusing*”, Nanotechnology 20, 365605-1 - 365605-9, 2009.
- [34] H. Kim, J. Kim, H. Yang, J. Suh, T. Kim, B. Han, S. Kim, D. S. Kim, P. V. Pikhitsa, M. Chol, “*Parallel patterning of nanoparticles via electrodynamic focusing of charged aerosols*”, Nature Nanotechnology 1, 117-121, 2006.
- [35] Ε. Βάθη, “*Φαινόμενα Εστίασης Συνόλων Ναυοσωματιδίων*”, Διπλωματική Εργασία ΕΜΠ, Δ.Π.Μ.Σ. Μικροσυστήματα & Ναυοδιατάξεις, 2014.
- [36] J. Y. Seok, S. J. Song, J. H. Yoon, K. J. Yoon, T. H. Park, D. E. Kwon, H. Lim, G. H. Kim, D. S. Jeong, and C. S. Hwang, “*A Review of Three-Dimensional Resistive Switching Cross-Bar Array Memories from the Integration and Materials Property Points of View*”, Adv. Funct. Mater. 24, 5316–5339, 2014.
- [37] A. Chen, “*A Comprehensive Crossbar Array Model With Solutions for Line Resistance and Nonlinear Device Characteristics*”, IEEE Trans. on Elect. Dev., 60, 1318-1326, 2013.
- [38] J. Zhou, K.-H. Kim, and W. Lu, “*Crossbar RRAM Arrays: Selector Device Requirements During Read Operation*”, IEEE Trans. on Elect. Dev., 61, 1369-1376, 2014.
- [39] J. Zhou, K.-H. Kim, and W. Lu, “*Crossbar RRAM Arrays: Selector Device Requirements During Write Operation*”, IEEE Trans. on Elect. Dev., 61, 2820-2826, 2014.
- [40] L. Zhang, S. Cosemans, D. J. Wouters, G. Groeseneken, M. Jurczak, and B. Govoreanu, “*One-Selector One-Resistor Cross-Point Array With Threshold Switching Selector*”, IEEE Trans. on Elect. Dev., 62, 3250-3257, 2015.
- [41] L. Zhang, S. Cosemans, D. J. Wouters, G. Groeseneken, M. Jurczak, and B. Govoreanu, “*On the Optimal On/Off Resistance Ratio for Resistive Switching Element in one-selector one-resistor (1S1R) Crosspoint Arrays*”, IEEE Electr. Dev. Lett. 36, 570-572, 2015.
- [42] S. Pi, P. Lin and Q. Xia, “*Fabrication of sub-10nm metal nanowire arrays with sub-1nm critical dimension control*”, IOP Nanotechnology 27, 464004-1 - 464004-6, 2016.
- [43] K.-H. Kim, “*High density crossbar structure for memory application*”, PhD Dissertation, University of Michigan, 2011.

[44] C. Nauenheim, “*Integration of resistive switching devices in crossbar structures*”, PhD Dissertation, Jülich, 2009.

10.1 Εισαγωγή

Ο κλάδος της ηλεκτρονικής που βασίζεται στα νευρωνικά δίκτυα (synaptic networks) είναι μια ξανά-ανερχόμενη ερευνητική πρωτοβουλία προκειμένου να υλοποιηθούν τεχνητές νευρωνικές διατάξεις κατάλληλες να αναπαράγουν την υπολογιστική ικανότητα των βιολογικών συνάψεων. Η ιδέα για χρησιμοποίηση bio-inspired δομών στερεάς κατάστασης είναι γνωστή για αρκετές δεκαετίες [1,2]. Η πρόσφατη ανανέωση του ενδιαφέροντος σε αυτό το θέμα οφείλεται στην ανεπάρκεια των συμβατικών υπολογιστικών συστημάτων να επιλύσουν σύνθετα προβλήματα με σχετικά χαμηλή κατανάλωση ισχύος (energy efficient) και με καλή ακρίβεια (fault tolerant). Οι συμβατικές μηχανές χρησιμοποιούν τη CMOS λογική και τη von Neumann αρχιτεκτονική προκειμένου να επιλύσουν καλώς δομημένα μαθηματικά προβλήματα ή σαφώς ορισμένα σύνολα δεδομένων. Ωστόσο, δεν μπορεί να συναγωνιστεί με την υπολογιστική ικανότητα ενός βιολογικού εγκεφάλου όπου έχει την ικανότητα να επεξεργάζεται δεδομένα του πραγματικού κόσμου, όπου οι είσοδοι και οι έξοδοι δεν είναι συχνά σαφώς ορισμένοι. Μπορούν επίσης να πραγματοποιηθούν υπολογισμοί στατιστικής φύσεως με τη συμβατική Si CMOS τεχνολογία, ωστόσο αναμένεται ότι η ανάπτυξη brain-inspired υπολογιστικών συστημάτων θα παρέχει δυνατότητες ασύγκριτα καλύτερες (αναγνώριση προτύπων, λήψη και επεξεργασία μη οργανωμένων δεδομένων σε πραγματικό χρόνο) με πολύ χαμηλή ενέργεια και διαθέσιμο χώρο. Έτσι, καθίσταται προφανές ότι οι υπολογιστικές διεργασίες με βάση τη λογική ενός βιολογικού εγκεφάλου αποτελούν αυτή τη στιγμή τη μεγαλύτερη πρόκληση της τεχνολογίας των επικοινωνιών και της πληροφορίας.

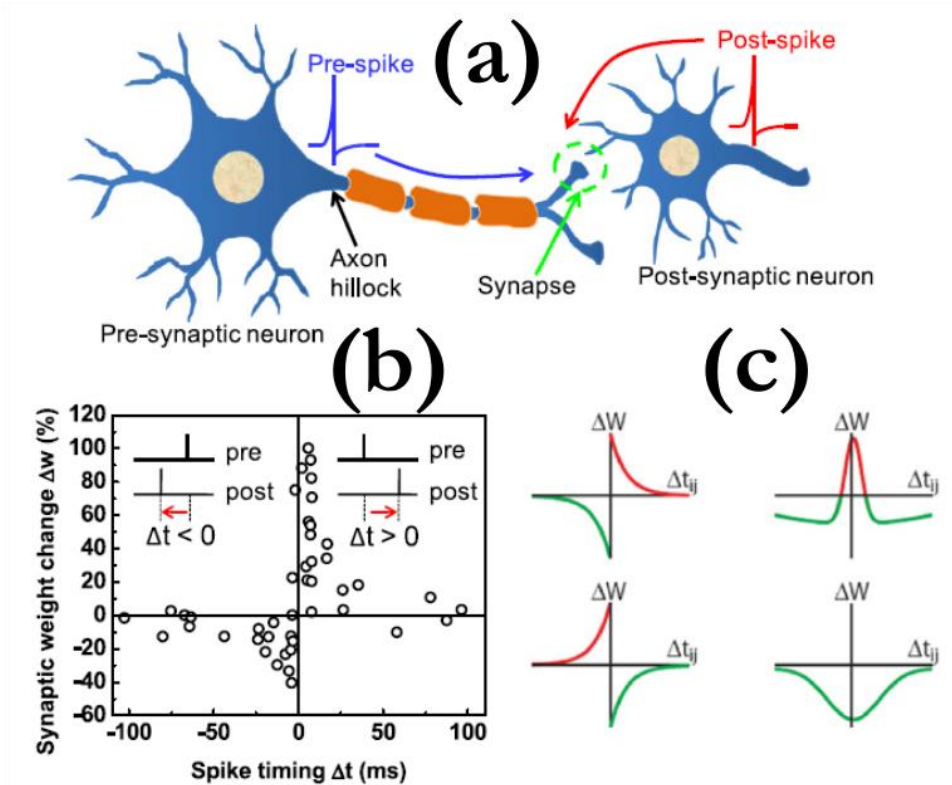
Λαμβάνοντας υπόψη τις τρομακτικές δυνατότητες του εγκεφάλου, ένα νευρομορφικό σύστημα (neuromorphic system) πρέπει να περιλαμβάνει ένα αριθμό συνάψεων και νευρώνων παρόμοιων με του ανθρώπινου εγκεφάλου, δηλαδή 10^{12} νευρώνες και 10^{15} συνάψεις [3]. Ένα τόσο σύνθετο σύστημα μπορεί να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας προηγμένες κατασκευαστικές τεχνικές (π.χ. 3D ολοκλήρωση) και πολύ μικρές δομικές μονάδες για τους νευρώνες και συνάψεις. Το τελευταίο θέμα είναι ιδιαίτερης σημασίας για τα τεχνητά νευρομορφικά δίκτυα, καθώς μόνο η δραστική μείωση των διαστάσεων μπορεί να επιτρέψει την κατασκευή τόσο πυκνών δικτύων. Για αυτό το σκοπό οι διατάξεις μνήμης RRAM έχουν προταθεί ως μια πιθανή λύση για την υλοποίηση τεχνητών συνάψεων σε ένα νευρομορφικό δίκτυο [4,5]. Οι συγκεκριμένου τύπου διατάξεις έχουν την ικανότητα επίτευξης αναλογικών χαρακτηριστικών, η οποία σε συνδυασμό με απλή δομή δύο ηλεκτροδίων και τη χαμηλή κατανάλωση ισχύος, αποτελούν συγκριτικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις υπάρχουσες δομές πυριτίου, όπως οι μνήμες επιπλέουσας πύλης [6] και στατικές RAM [7]. Διάφορες μνήμες που στηρίζονται στο φαινόμενο εναλλαγής αντίστασης έχουν προταθεί ως τεχνητές συνάψεις, όπως οι μνήμες αλλαγής φάσης [8], οργανικές μνήμες [9], μνήμες με βάση chalcogenide υλικά [10] και μνήμες με βάση οξείδια μετάλλων [11-15]. Η τελευταία προσέγγιση παρέχει τις δυνατότητες της αναλογικής μετάβασης, της μη-πτητικότητας, της χρήσης υλικών συμβατά με τη CMOS γραμμή παραγωγής, την BEOL ολοκλήρωση και πολύ μικρή κατανάλωση

ισχύος λόγω της φύσης των CFs. Επίσης έχει τη δυνατότητα να ικανοποιεί την ιδιότητα της μεταβολής της αγωγιμότητας ελεγχόμενη από παλμούς, αποτελώντας έτσι τον συνδυαστικό κρίκο ανάμεσα σε δύο νευρώνες που αποστέλλουν νευρικές ώσεις.

Η επίτευξη βαθμιαίων (ή αναλογικών) μεταβάσεων σε μία διάταξη μνήμης RRAM δεν είναι πάντα μια εύκολη υπόθεση, ιδιαιτέρως όταν μελετάμε δομές με πολύ μικρό εμβαδόν και τα ρεύματα λειτουργίας είναι εξίσου μικρά. Ο κύριος λόγος είναι ότι αυξάνονται οι στατιστικές ανομοιομορφίες των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών με αποτέλεσμα να καθίσταται αναγκαία η ανάπτυξη κατάλληλων αλγορίθμων και εξωτερικών κυκλωμάτων για την επίβλεψη των διεργασιών. Ενώ το φαινόμενο της διασποράς είναι συνήθως καταστροφικό για ψηφιακές εφαρμογές με χρήση μνημών, μπορούν μέχρι ενός σημείου να γίνουν ανεχτές για άλλες χρήσεις, όπως η γέννηση τυχαίων αριθμών [16-19] και τα νευρομορφικά δίκτυα [20-22]. Μάλιστα οι υπολογισμοί με νευρομορφικά δίκτυα μπορούν να εκμεταλλευτούν αυτές τις στοχαστικές διακυμάνσεις, καθώς αντίστοιχες απαντώνται στη λειτουργία νευρωνικών δικτύων, τόσο σε ανθρώπους όσο και σε ζώα [23]. Έτσι, ο σχεδιασμός προηγμένων νευρομορφικών δικτύων απαιτεί την ανάπτυξη υψηλής πυκνότητας συνάψεων με διατάξεις μνήμης RRAM οι οποίες θα λειτουργούν στη στοχαστική (αναλογική) περιοχή μνήμης.

10.2 Ιδιότητες Νευρώνων (STP, LTP) και Εκμάθηση (Learning)

Όπως αναφέραμε παραπάνω οι συνάψεις στον ανθρώπινο εγκέφαλο λειτουργούν ως ένα τεράστιο και απίστευτα πολύπλοκο δίκτυο διασύνδεσης μεταξύ των νευρώνων [24]. Οι νευρώνες αποτελούνται από το σώμα (soma), τους δενδρίτες (dendrites) και τον άξονα (axon).



Σχήμα 10.1: (a) Σχηματική απεικόνιση της διέλευσης νευρωνικών σημάτων από ένα pre-synaptic νευρώνα σε ένα post-synaptic νευρώνα καθορίζοντας το ποσοστό μεταβολής του σήματος ολόκληρης της σύναψης, (b) Ποσοστιαία αλλαγή του της επίδρασης της σύναψης (synaptic weight) ως συνάρτηση του χρόνου αφίξεως και αναχωρήσεως

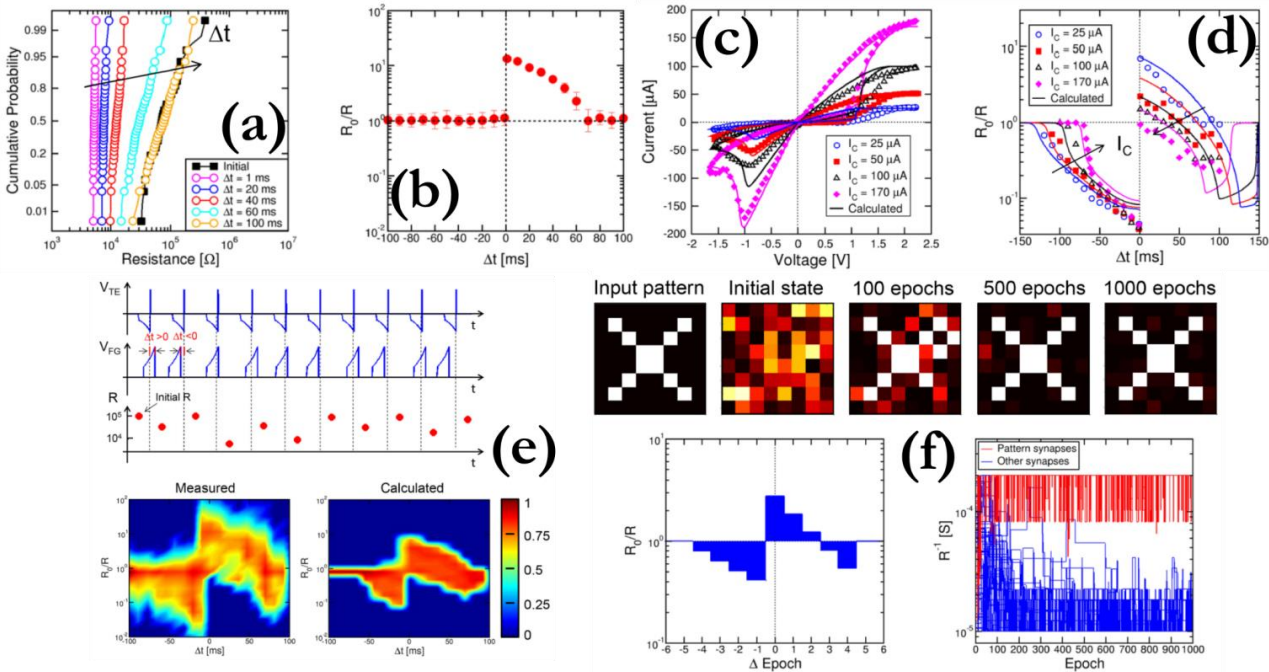
10.2 Ιδιότητες νευρώνων (STP, LTP) και εκμάθηση (learning)

νευρικών παλμών. Τα δεδομένα έχουν ληφθεί από πραγματικές συνάψεις (hippocampal glutamatergic), (c) Διάφορες εναλλακτικές μορφές STDP.

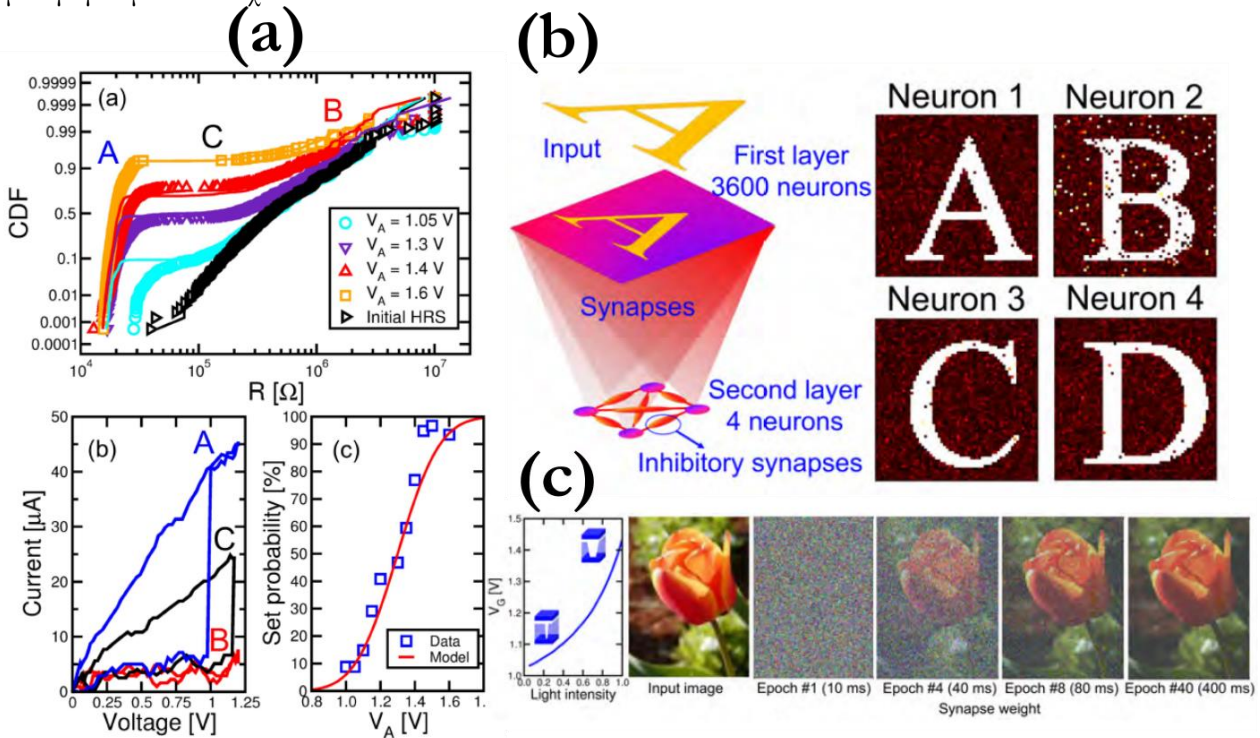
Οι νευρώνες παράγουν δυναμικά (spikes) της τάξης των 100 mV και διάρκειας μεταξύ 0.1-1 ms, στην περιοχή του σώματος. Τα δυναμικά μετακινούνται μέσω του άξονα και διαδίδονται στον επόμενο νευρώνα μέσω των συνάψεων. Οι συνάψεις, που έχουν διάκενα μεταξύ 20 και 40 nm ανάμεσα στον άξονα και τους δενδρίτες, μεταδίδουν τον ηλεκτρικό παλμό είτε με χημικό τρόπο απελευθερώνοντας νευροδιαβιβαστές είτε με ηλεκτρικό, ανάλογα με τον τύπο της σύναψης. Κάθε νευρώνας ενώνεται με άλλους νευρώνες μέσω περίπου 10^3 - 10^4 συνάψεις. Η μετάδοση νευρομορφικών σημάτων είναι μια πολύπλοκη διεργασία η οποία αρχίζει με τη δημιουργία (λόγω τάσης) ενός καναλιού από ιόντα Ca^{+2} . Τα ιόντα διαχέονται μέσα στο νευρώνα και αναγκάζουν τα κυστίδια να απελευθερώσουν νευροδιαβιβαστές στο διάκενο. Οι τελευταίοι διαχέονται μέσα στο διάκενο και προσδένονται στους σταθμούς υποδοχής από Na^+ στον νευρώνα μετά τη σύναψη (post-synaptic neuron). Το δυναμικό της μεμβράνης του σώματος του δεύτερου νευρώνα γίνεται ποιο θετικό και όταν φτάσει ένα κατώφλι, ο νευρώνας πυροδοτεί ένα δεύτερο δυναμικό. Η παραγωγή νευρικών παλμών από τους νευρώνες και η διάδοσή τους μέσω των συνάψεων είναι υπεύθυνη για την επεξεργασία και τη μετάδοση πληροφορίας στον ανθρώπινο εγκέφαλο. Άρα, καθίσταται προφανές ότι οι νευρώνες και οι συνάψεις αποτελούν τις δύο βασικές υπολογιστικές μονάδες του εγκεφάλου. Οι υπολογιστικές διεργασίες υλοποιούνται με την ολοκλήρωση σημάτων που έρχονται από διάφορους νευρώνες και την παραγωγή νέων παλμών. Οι συνάψεις συμβάλλουν σε αυτή τη διεργασία μεταβάλλοντας την ισχύ της σύζευξης ανάμεσα στους νευρώνες, φαινόμενο που ορίζεται ως πλαστικότητα των συνάψεων (synaptic plasticity). Αυτό το φαινόμενο θεωρείται ως ο βασικός μηχανισμός εκμάθησης και αποθήκευσης πληροφορίας σε έναν βιολογικό εγκέφαλο [25].

Η βασική ιδέα για το φαινόμενο της πλαστικότητας των συνάψεων απεικονίζεται στο Σχήμα 10.1 (a) [26], ενώ στα τέλη της δεκαετίας του 1990 διαπιστώθηκε πειραματικά η χρονική εξάρτηση της άφιξης των παλμών σε ένα νευρώνα (spike timing dependent plasticity - STDP), η οποία αναδείχθηκε ως μια καινοτόμα προοπτική για τεχνητή εκμάθηση [27,28]. Σύμφωνα με την ασυμμετρική μορφή της STDP, το βάρος της σύζευξης εξαρτάται από τη σχετική άφιξη του συρμού των παλμών στη σύναψη από τους νευρώνες πριν και μετά. Η σύναψη ενισχύει την ισχύ της σύζευξης (potentiates ή αυξάνει την αγωγιμότητα) εάν το σήμα του νευρώνα πριν τη σύναψη (pre-synaptic neuron) προηγείται του σήματος του νευρώνα μετά τη σύναψη. Αντιθέτως η σύναψη αποδυναμώνει την ισχύ της σύζευξης (depresses ή ελαττώνει την αγωγιμότητα) εάν το σήμα του μετά τη σύζευξη νευρώνα προηγείται του αντίστοιχου πριν τη σύζευξη (Σχήμα 10.1 (b)). Το χρονικό παράθυρο μεταξύ των σημάτων των δύο νευρώνων, το οποίο καθορίζει το μέγεθος της σύζευξης, είναι περίπου 100 ms για τις βιολογικές συνάψεις. Έχουν επίσης διαπιστωθεί πειραματικά και άλλα είδη STDP, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 10.1 (c), τα οποία εξαρτώνται από το είδος της σύνδεσης των νευρώνων στη σύναψη και τις ιδιότητες των ίδιων των νευρώνων [29]. Η παραπάνω μορφή πλαστικότητας δεν είναι η μόνη μορφή υπολογιστικής ικανότητας του ανθρώπινου εγκεφάλου, καθώς ο ρυθμός αποστολής των παλμών, η σχετική ομοιομορφία τους και η χωρική διάταξη των δενδριτών μπορούν να δημιουργήσουν μεταβολές στο μοντέλο της STDP [30]. STDP έχει μετρηθεί πειραματικά σε μια μεγάλη κατηγορία ζώων (όπως έντομα, βατράχια,

φάρια, ποντίκια, γάτες) όπως επίσης και σε ανθρώπινο εγκέφαλο. Η σχετικά απλή μορφή της σε συνδυασμό με τη χαμηλή υπολογιστική ισχύ, παρέχει συγκριτικά πλεονεκτήματα για τεχνητή εκμάθηση (artificial learning), αναγνώριση προτύπων (pattern recognition), αναγνώριση ευαισθησίας (direction sensitivity) κ.α., ανοίγοντας ένα συναρπαστικό δρόμο στον τομέα της νευροεπιστήμης [31-38].



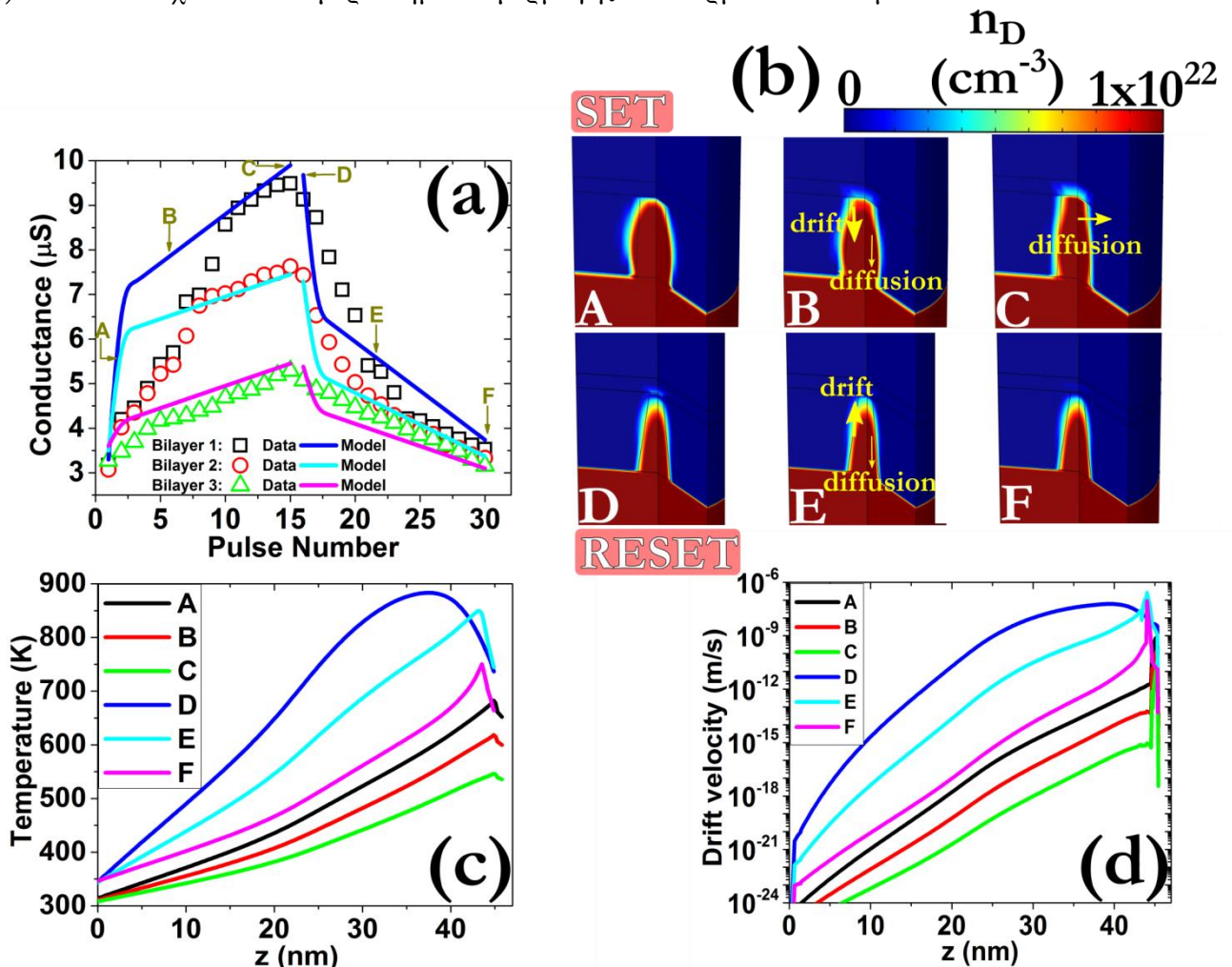
Σχήμα 10.2: (a) CDF της αντίστασης για διάφορες χρονικές διάρκειες Δt επιδεικνύοντας (b) STDP, επίδειξη STDP για διάφορα I_{cc} (c) (d) και (e) κάτω από μια τυχαία ακολουθία παλμών, (f) αναγνώριση προτύπων και εκμάθηση σε μια συστοιχία 2T1R.



Σχήμα 10.3: (a) CDF της τιμής της αντίστασης κάτω από την εφαρμογή διαφόρων τάσεων, (b) εκμάθηση πολλαπλών προτύπων και (c) επίδειξη αναγνώρισης προτύπων με χρωματική απεικόνιση.

10.3 Neuromorphic Properties και Προσομοίωση σε Μνήμες RRAM με δύο Στρώματα Οξειδίων των Μετάλλων

Η βαθμιαία μετάβαση που παρατηρείται κατά τη διάρκεια των SET/RESET μεταβάσεων προσφέρει πολλές δυνατότητες για παρατήρηση νευρομορφικών ιδιοτήτων στα δείγματα μας. Στο Σχήμα 10.4 (a) φαίνεται το αποτέλεσμα της εφαρμογής 15 διαδοχικών παλμών για την κατάσταση SET και 15 αντίστοιχους παλμούς για την κατάσταση RESET, οι οποίοι εφαρμόστηκαν σε homo-bilayer $\text{TiO}_{2-x}/\text{TiO}_{2-y}$, που παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 7, δείχνοντας ότι η αγωγιμότητα αυξάνει μετά την εφαρμογή πανομοιότυπων SET παλμών ενώ μικραίνει με την εφαρμογή πανομοιότυπων RESET παλμών. Τα πειραματικά αποτελέσματα έχουν επίσης προσομοιωθεί και στα Σχήματα 10.4 (b), (c), (d) παρουσιάζονται οι 3D χάρτες της συγκέντρωσης οπών οξυγόνου, και τα γραμμικά προφίλ της θερμοκρασίας και της ταχύτητας ολίσθησης, αντιστοίχως. Τα δεδομένα προέρχονται από το Bilayer 1 ενώ οι καταστάσεις A-F απεικονίζονται στο Σχήμα 10.4 (a) και αντιστοιχούν σε διάφορα σημεία εφαρμογής του συρμού των παλμών.

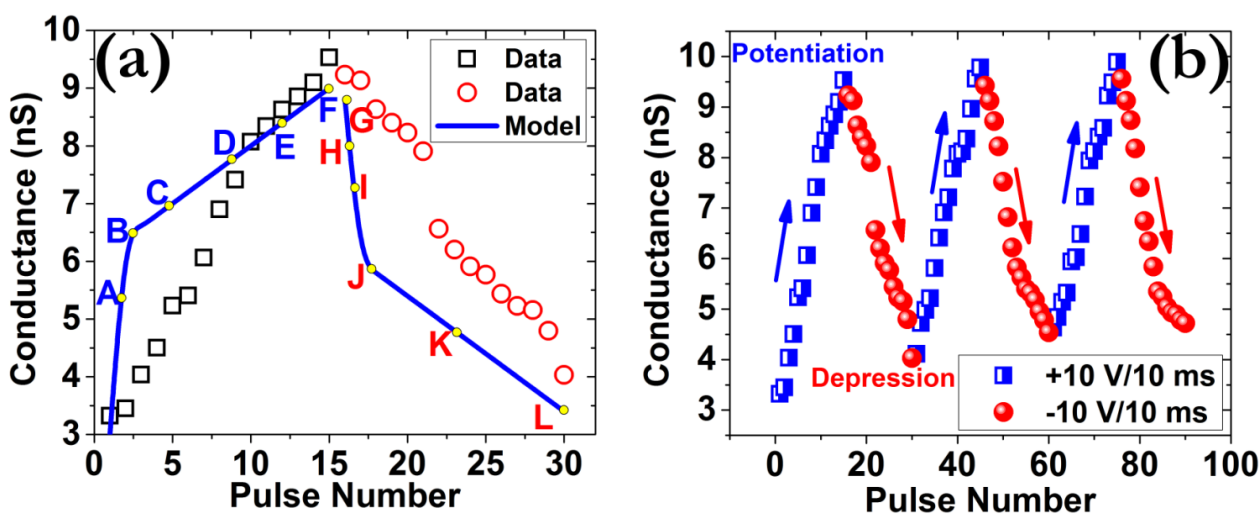


Σχήμα 10.4: (a) Πειραματικές και θεωρητικές μετρήσεις μεταβολής της αγωγιμότητας ύστερα από την εφαρμογή διαδοχικών τετραγωνικών παλμών ύψους ± 8 V και πλάτους 10 ms, (b) 3D χάρτες της συγκέντρωσης οπών οξυγόνου κατά τη διάρκεια εκπαίδευσης της διάταξης μνήμης με παλμούς (οι καταστάσεις A-C αντιστοιχούν στη μετάβαση SET ενώ οι καταστάσεις D-F στη διεργασία RESET), κατανομή του προφίλ της (c) θερμοκρασίας και της (d) ταχύτητας ολίσθησης για τις καταστάσεις A-F.

Αρχικά, κατά τη διάρκεια των καταστάσεων A και B, η συνεργιστική δράση της ταχύτητας ολίσθησης και της διαχυτότητας επάγει μια ισχυρή κατακόρυφη ροή από οπές οξυγόνου, η οποία κλείνει το χάσμα που υπάρχει στο CF. Η υψηλή θερμοκρασία και το ηλεκτρικό πεδίο αποτελούν τις κινητήριες δυνάμεις για αυτό το φαινόμενο, με την ταχύτητα ολίσθησης να υπερσχύει της διαχυτότητας λόγω της έντονης εξάρτησης που παρουσιάζει από τις μεταβολές του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου. Όταν το διάκενο γεμίσει με οπές οξυγόνου, η ταχύτητα ολίσθησης εξασθενεί σημαντικά και μόνο η διαχυτότητα συμβάλλει στην πλευρική διεύρυνση του CF (κατάσταση C). Όσον αφορά τη μετάβαση RESET, μια ακόμα πιο βαθμιαία μετάβαση λαμβάνει χώρα, καθώς οι δύο ροές που προέρχονται από την ταχύτητα ολίσθησης και τη διαχυτότητα έχουν τώρα αντίθετη κατεύθυνση και ως ένα βαθμό ακυρώνουν η μία την άλλη (καταστάσεις D-F). Έτσι, παρόλο που η ταχύτητα ολίσθησης είναι δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη σε σχέση με τη μετάβαση SET, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας και ηλεκτρικού πεδίου, ο βαθμιαίος χαρακτήρας του φαινομένου RS διατηρείται. Επομένως, καθίσταται προφανές ότι η ρύθμιση αυτών των δύο σημαντικών ροών είναι ιδιαίτερα κρίσιμη προκειμένου να επιτύχουμε βελτιωμένες ιδιότητες μνήμης RRAM, όσον αφορά το λόγο υστέρησης και τις αναλογικές ιδιότητες [39-44].

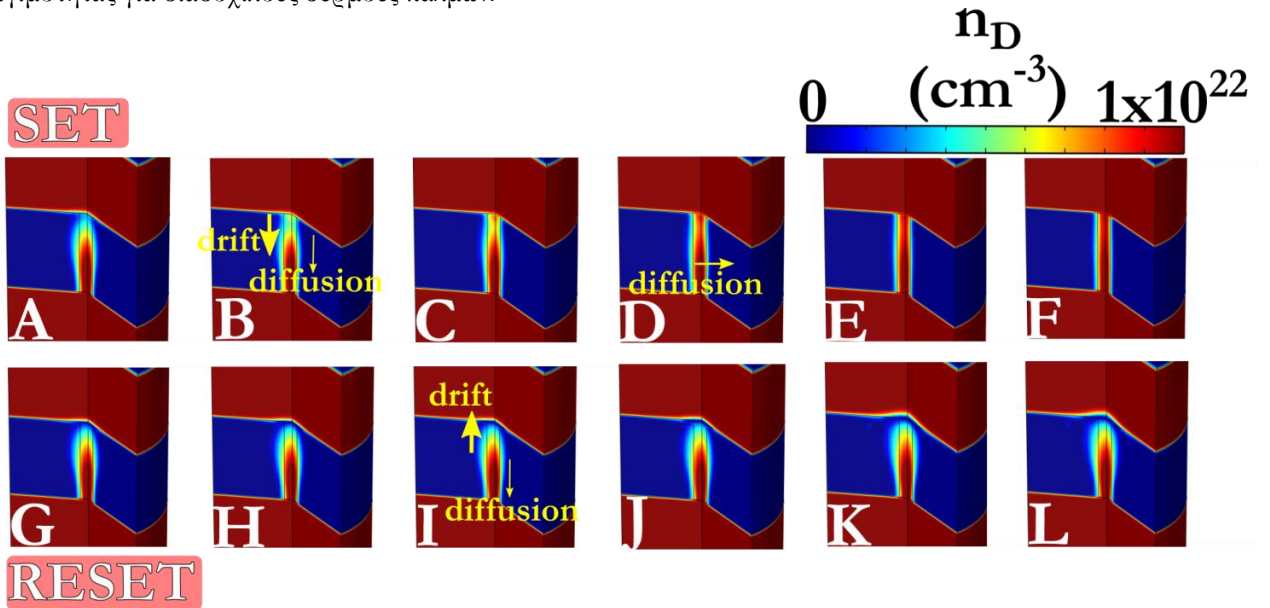
10.4 Neuromorphic Properties και Προσομοίωση σε Μνήμες RRAM με τρία Στρώματα Οξειδίων των Μετάλλων

Παράλληλα πραγματοποιήσαμε μετρήσεις STDP σε trilayers, με τα αποτελέσματα να παρουσιάζονται στο Σχήμα 10.5 (a) [45], ενώ στο Σχήμα 10.5 (b) απεικονίζονται μετρήσεις μεταβολής της αγωγιμότητας για διαδοχικούς συρμούς θετικών/αρνητικών παλμών. Στο Σχήμα 10.6 παρουσιάζονται οι 3D χάρτες της συγκέντρωσης οπών οξυγόνου για τις διάφορες καταστάσεις που απεικονίζονται στο Σχήμα 10.5 (a), ενώ στα Σχήματα 10.7 & 10.8 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες κατανομές της θερμοκρασίας, ταχύτητας ολίσθησης και διαχυτότητας. Μεταβάλλοντας επίσης τη συχνότητα των παλμών, μπορούμε να επιτύχουμε και LTP [46,47], η οποία αποδίδεται στη μη γρήγορη απομάκρυνση της θερμότητας με αποτέλεσμα να παρατηρούνται απότομες μεταβάσεις.

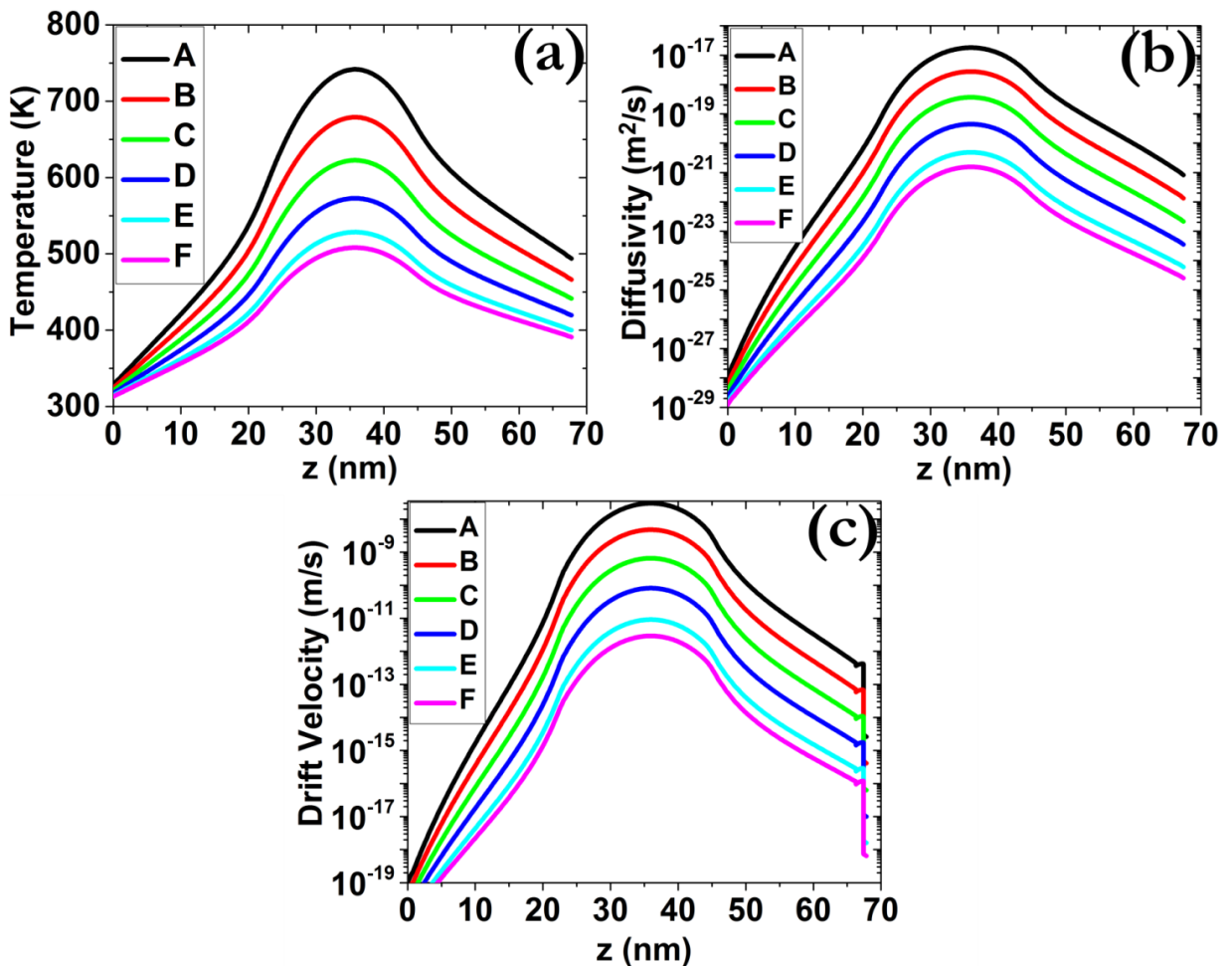


10.4 Neuromorphic properties και προσομοίωση σε μνήμες RRAM με τρία στρώματα οξειδίων των μετάλλων

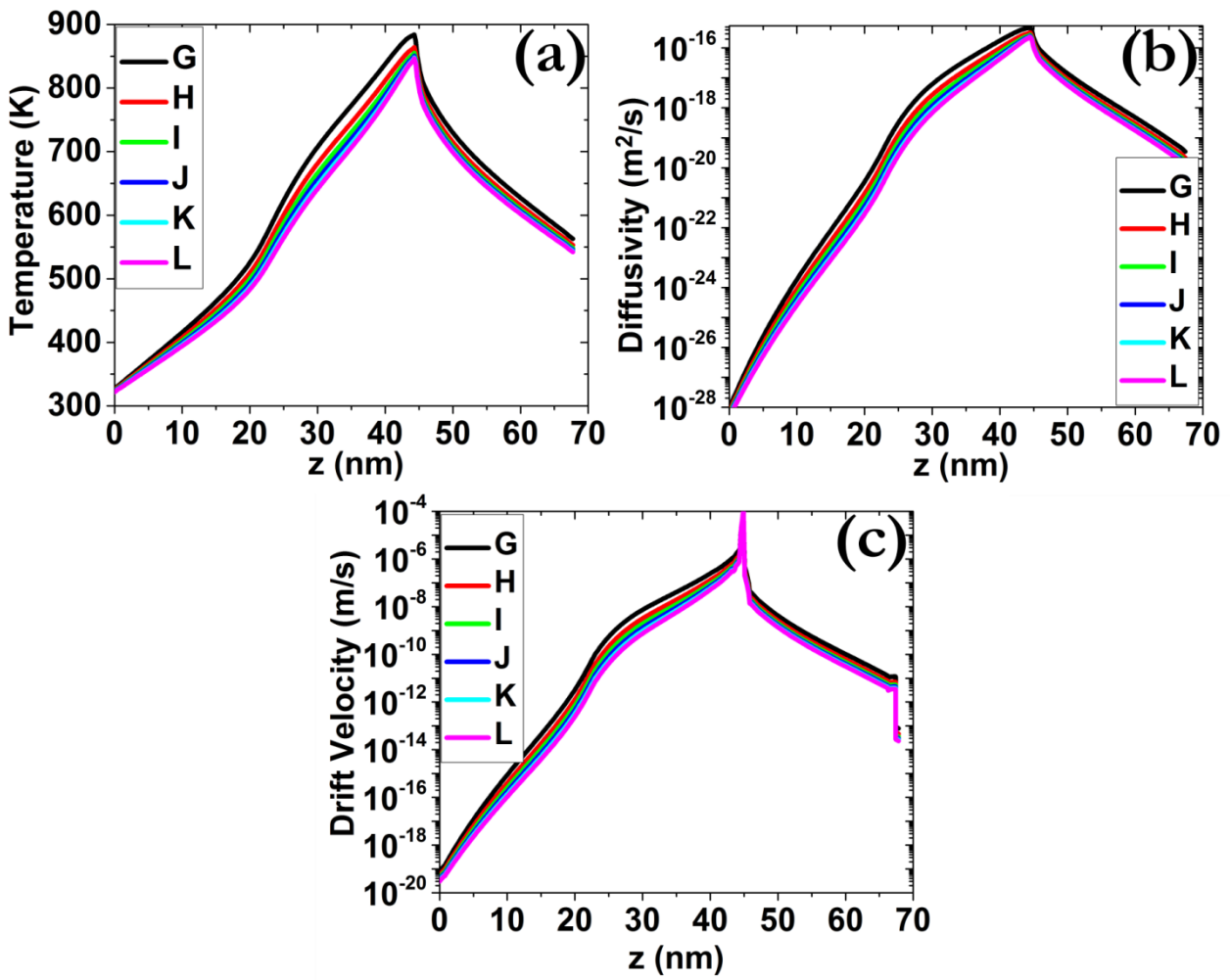
Σχήμα 10.5: (a) Πειραματικές και θεωρητικές μετρήσεις μεταβολής της αγωγιμότητας ύστερα από την εφαρμογή διαδοχικών τετραγωνικών παλμών ύψους ± 10 V και πλάτους 10 ms, (b) πειραματικές τιμές της μεταβολής της αγωγιμότητας για διαδοχικούς συρμούς παλμών.



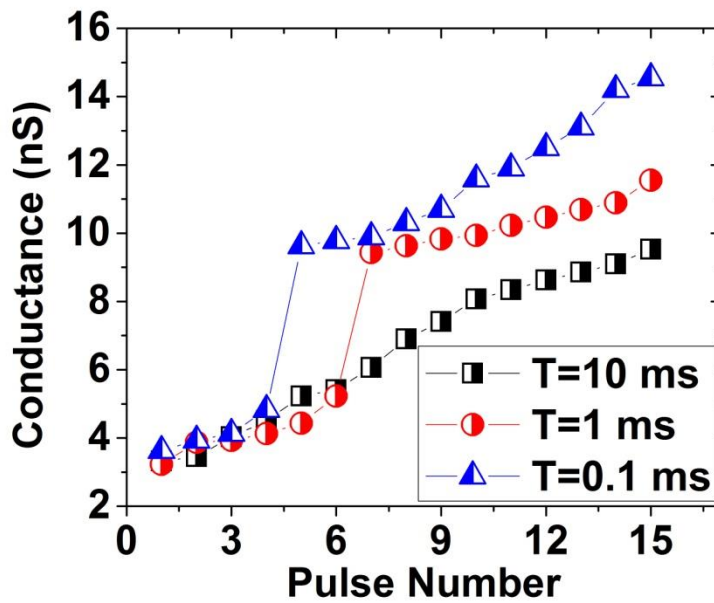
Σχήμα 10.6: 3D χάρτες της συγκέντρωσης οπών οξυγόνου κατά τη διάρκεια εκπαίδευσης της διάταξης μνήμης με παλμούς (οι καταστάσεις A-F αντιστοιχούν στη μετάβαση SET ενώ οι καταστάσεις G-L στη διεργασία RESET).



Σχήμα 10.7: Γραμμικά προφίλ των κατανομών της (a) θερμοκρασίας, (b) διαχυτότητας και (c) ταχύτητας ολίσησης οπών οξυγόνου, για τις καταστάσεις A-F.



Σχήμα 10.8: Γραμμικά προφίλ των κατανομών της (a) θερμοκρασίας, (b) διαχυτότητας και (c) ταχύτητας ολίσθησης σπών οξυγόνου, για τις καταστάσεις G-L.



Σχήμα 10.9: Επίδειξη LTP (long term potentiation) ύστερα από την εφαρμογή παλμών 10 V/10 ms, με διαφορετική περίοδο.

10.5 Αναφορές

- [1] B. Widrow and M. E. Hoff, “*Adaptive Switching Circuits*”, IRE WESCON Convention Record, 1960.
- [2] S. R. Ovshinsky and I. M. Ovshinsky, “*Analog models for information storage and transmission in physiological systems*”, Mater. Res. Bull. 5, 681–90, 1970.
- [3] B. Rajendran, Y. Liu, J.-S. Seo, K. Gopalakrishnan, L. Chang, D. J. Friedman, and M. B. Ritter, “*Specifications of nanoscale devices and circuits for neuromorphic computational systems*,” IEEE Transactions on Electron Devices 60, 246–253, 2013.
- [4] G. Snider, “*Spike-timing-dependent learning in memristive nanodevices*,” IEEE International Symposium on Nanoscale Architectures 85–92, 2008.
- [5] S. H. Jo, T. Chang, I. Ebong, B. B. Bhadviya, P. Mazumder, and W. Lu, “*Nanoscale memristor device as synapse in neuromorphic systems*,” Nano Letters 10, 1297–1301, 2010.
- [6] C. Diorio, P. Hasler, C. Mead, and B. Minch, “*A single-transistor silicon synapse*,” IEEE Trans. Electron Devices 43, 1972-1980, 1996.
- [7] G. Indiveri, E. Chicca, and R. Douglas, “*A VLSI array of low-power spiking neurons and bistable synapses with Spike-Timing Dependent Plasticity*,” IEEE Trans. Neural Networks 17, 211-221, 2006.
- [8] D. Kuzum, R. Jeyasingh, B. Lee, and H.-S. Wong, “*Nanoelectronic programmable synapses based on phase change materials for brain-inspired computing*,” Nano Lett. 12, 2179-2186, 2012.
- [9] O. Bichler, W. Zhao, F. Alibart, S. Pleutin, D. Vuillaume, and C. Gamrat, “*Functional model of a nanoparticle organic memory transistor for use as a spiking synapse*,” IEEE Trans. Electron Devices 57, 3115-3122, 2010.
- [10] M. Suri, D. Querlioz, O. Bichler, G. Palma, E. Vianello, D. Vuillaume, C. Gamrat, and B. De Salvo, “*Bio-inspired stochastic computing using binary CBRAM synapses*,” IEEE Trans. Electron Devices 60, 2402- 2409, 2013.
- [11] S. Yu, Y. Wu, R. Jeyasingh, D. Kuzum, and H.-S. Wong, “*An electronic synapse device based on metal oxide resistive switching memory for neuromorphic computation*,” IEEE Trans. Electron Devices 58, 2729-2737, 2011.
- [12] K. Seo, I. Kim, S. Jung, M. Jo, S. Park, J. Park, J. Shin, K. Biju, J. Kong, K. Lee, B. Lee, and H. Hwang, “*Analog memory and spike-timing-dependent plasticity characteristics of a nanoscale titanium oxide bilayer resistive switching device*,” Nanotechnology 22, 254023-1 - 254023-5, 2011.
- [13] S. Park, H. Kim, M. Choo, J. Noh, A. Sheri, S. Jung, K. Seo, J. Park, S. Kim, W. Lee, J. Shin, D. Lee, G. Choi, J. Woo, E. Cha, J. Jang, C. Park, M. Jeon, B. Lee, and H. Hwang, “*RRAM-based synapse for neuromorphic system with pattern recognition function*,” IEEE IEDM Tech. Dig. 231-234, 2012.
- [14] S. Ambrogio, S. Balatti, F. Nardi, S. Facchinetti, and D. Ielmini, “*Spike-timing dependent plasticity in a transistor-selected resistive switching memory*,” Nanotechnology 24, 384012-1 - 384012-9, 2013.

- [15] S. Yu, B. Gao, Z. Fang, H. Yu, J. Kang, and H.-S. Wong, “*A low energy oxide-based electronic synaptic device for neuromorphic visual systems with tolerance to device variation*,” *Adv. Mater.* 25, 1774-1779, 2013.
- [16] S. Gaba, P. Sheridan, J. Zhou, S. Choi, and W. Lu, “*Stochastic memristive devices for computing and neuromorphic applications*,” *Nanoscale* 5, 5872–5878, 2013.
- [17] C.-Y. Huang, W. C. Shen, Y.-H. Tseng, Y.-C. King, and C.-J. Lin, “*A Contact-Resistive Random-Access-Memory-Based true random number generator*,” *IEEE Electr. Dev. Lett.* 33, 1108-1110, 2012.
- [18] W. Choi, L. Yang, J. Kim, A. Deshpande, G. Kang, J.-P. Wang, and C. Kim, “*A magnetic tunnel junction based true random number generator with conditional perturb and real-time output probability tracking*,” *IEEE IEDM* 12.5.1-12.5.4, 2014.
- [19] S. Balatti, S. Ambrogio, Z. Wang, and D. Ielmini, “*True random number generation by variability of resistive switching in oxide-based devices*,” *IEEE Emerging and Selected Topics in Circuits and Systems* 5, 214-221, 2015.
- [20] G. Indiveri and S. Liu, “*Memory and information processing in neuromorphic systems*,” *Proc. IEEE* 103, 1379-1397, 2015.
- [21] M. Suri, O. Bichler, D. Querlioz, and G. Palma, “*CBRAM devices as binary synapses for low-power stochastic neuromorphic systems: Auditory (cochlea) and visual (retina) cognitive processing applications*,” *IEEE IEDM* 10.3.1-10.3.4, 2012.
- [22] Z.-Q. Wang, S. Ambrogio, S. Balatti, and D. Ielmini, “*A2-transistor/1-resistor artificial synapse capable of communication and stochastic learning for neuromorphic systems*,” *Frontiers in Neuroscience* 8, 438-1 - 438-11, 2015.
- [23] C. Stevens, “*Quantal release of neurotransmitter and long-term potentiation*,” *Cell Suppl.* 72, 55-63, 1993.
- [24] D. Kuzum, S. Yu and H.-S. P. Wong, “*Synaptic electronics: materials, devices and applications*,” *Nanotechnology* 24, 382001-1 - 382001-22, 2013.
- [25] E. R. Kandel, J. Schwartz and T. Jessell, “*Principles of Neural Science*” 4th edit., New York, 2000.
- [26] H. Markram, W. Gerstner and P. J. Sjöström, “*A history of spike-timing-dependent plasticity*,” *Front. Synaptic Neurosci.* 3, 4-1 - 4-24, 2011.
- [27] L. I. Zhang, H. W. Tao, C. E. Holt, W. A. Harris and M. Poo, “*A critical window for cooperation and competition among developing retinotectal synapses*,” *Nature* 395, 37-44, 1998.
- [28] H. Markram, J. Lübke, M. Frotscher and B. Sakmann, “*Regulation of synaptic efficacy by coincidence of postsynaptic APs and EPSPs*,” *Science* 275, 213–5, 1997.
- [29] G. M. Wittenberg and S. S. H. Wang, “*Malleability of spike-timing-dependent plasticity at the CA3–CA1 synapse*,” *J. Neurosci.* 26 6610-6617, 2006.

10.5 Αναφορές

- [30] Y. Dan and M. M. Poo, “*Spike timing-dependent plasticity: from synapse to perception*”, *Physiol. Rev.* 86, 1033-1048, 2006.
- [31] A. Subramaniam, K. Cantley, G. Bersuker, D. Gilmer, and E. Vogel, “*Spike-timing-dependent plasticity using biologically realistic action potentials and low-temperature materials*,” *IEEE Trans. on Nanotechnology* 12, 450- 454, 2013.
- [32] G. Indiveri, B. Linares-Barranco, R. Legenstein, G. Deligeorgis, and T. Prodromakis, “*Integration of nanoscale memristor synapses in neuromorphic computing architectures*,” *Nanotechnology* 24, 384010-1 - 384010-13, 2013.
- [33] L. F. Abbott and S. B. Nelson, “*Synaptic plasticity: Taming the beast*,” *Nature Neuroscience* 3, 1178-1183, 2000.
- [34] N. Caporale and Y. Dan, “*Spike timing-dependent plasticity: A Hebbian learning rule*,” *Annu. Rev. Neurosci.* 31, 25-46, 2008.
- [35] S. Ambrogio, S. Balatti, V. Milo, R. Carboni, Z.-Q. Wang, A. Calderoni, N. Ramaswamy, and D. Ielmini, “*Neuromorphic Learning and Recognition With One-Transistor-One-Resistor Synapses and Bistable Metal Oxide RRAM*”, *IEEE Trans. Electron Devices* 63, 1508-1515, 2016.
- [36] S. Park, M. Chu, J. Kim, J. Noh, M. Jeon, B. H. Lee, H. Hwang, B. Lee & B.- Lee, “*Electronic system with memristive synapses for pattern recognition*”, *Sci. Rep.* 5, 10123-1 - 10123-9, 2015.
- [37] Z. Wang, M. Yin, T. Zhang, Y. Cai, Y. Wang, Y. Yang and R. Huang, “*Engineering Incremental Resistive Switching in TaO_x Based Memristors for Brain-inspired Computing*”, *RSC Nanoscale* 8, 14015-14022, 2016.
- [38] I. Gupta, A. Serb, A. Khiat, R. Zeitler, S. Vassanelli & T. Prodromakis, “*Real-time encoding and compression of neuronal spikes by metal-oxide memristors*”, *Nat. Commun.* 7, 12805-1 - 12805-9, 2016.
- [39] S. Kim, S.-H. Choi, W. Lu, “*Comprehensive Physical Model of Dynamic Resistive Switching in an Oxide Memristor*”, *ACS Nano* 8, 2369-2376, 2014.
- [40] S. Kim, C. Du, P. Sheridan, W. Ma, S. Choi, and W. D. Lu, “*Experimental Demonstration of a Second-Order Memristor and Its Ability to Biorealistically Implement Synaptic Plasticity*”, *ACS Nano Lett.* 15, 2203-2211, 2015.
- [41] T. Hasegawa, T. Ohno, K. Terabe, T. Tsuruoka, T. Nakayama, J. K. Gimzewski, and M. Aono, “*Learning Abilities Achieved by a Single Solid-State Atomic Switch*”, *Adv. Mater.* 22, 1831–1834, 2010.
- [42] D. Garbin, E. Vianello, O. Bichler, Q. Rafhay, C. Gamrat, G. Ghibaudo, B. DeSalvo, and L. Perniola, “*HfO₂-Based OxRAM Devices as Synapses for Convolutional Neural Networks*”, *IEEE Trans. Electron Devices* 62, 2494-2501, 2015.
- [43] I-T. Wang, C.-C. Chang, L.-W. Chiu, T. Chou and T.-H. Hou, “*3D Ta/TaO_x/TiO₂/Ti synaptic array and linearity tuning of weight update for hardware neural network applications*”, *Nanotechnology* 27, 365204-1 - 365204-8, 2016.

[44] Y.-F. Chang, B. Fowler, Y.-C. Chen, F. Zhou, C.-H. Pan, T.-C. Chang & J. C. Lee, “*Demonstration of Synaptic Behaviors and Resistive Switching Characterizations by Proton Exchange Reactions in Silicon Oxide*”, Sci. Rep. 6, 21268-1 - 21268-10, 2016.

[45] P. Bousoulas, P. Asenov, D. Tsoukalas, “*Physical Modelling of the SET/RESET characteristics and analog properties of $TiO_x/HfO_{2-x}/TiO_x$ -based RRAM devices*”, SISPAD 2016.

[46] T. Chang, S. H. Jo, W. Lu, “*Short -Term Memory to Long-Term Memory Transition in a Nanoscale Memristor*”, ACS Nano 5, 7669-7676, 2011.

[47] S. H. Jo, “*Nanoscale Memristive devices for memory and logic applications*”, PhD Dissertation, University of Michigan, 2010.

ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Στα κεφάλαια που προηγήθηκαν προσεγγίστηκε το φαινόμενο εναλλαγής της αντίστασης από πολλές διαφορετικές πλευρές. Οι μνήμες RRAM από οξειδία μετάλλων φαίνονται ως μια πολλά υποσχόμενη λύση για μελλοντικές storage class εφαρμογές, λόγω της εξαιρετικής τους απόδοσης στον τομέα της ταχύτητας, κατανάλωσης ισχύος, αντοχή σε αδιάλειπτη λειτουργία και ευκολία κατασκευής. Ωστόσο, η εγγενής στατιστική διασπορά των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών φαίνεται να εγείρει σοβαρά ζητήματα όσον αφορά την απόδοση αυτών των διατάξεων, τόσο σε μεμονωμένες διατάξεις όσο και σε ένα σύνολο μνημών RRAM. Αυτή η διατριβή αντιμετωπίζει πολλά από τα παραπάνω θέματα, μέσω της κατασκευής μιας πληθώρας διατάξεων μνήμης από διάφορα ενεργά υλικά και του συστηματικού ηλεκτρικού χαρακτηρισμού τους. Παράλληλα αναπτύχθηκαν διάφορα φυσικά μοντέλα με στόχο την ερμηνεία της συμπεριφοράς μνήμης και παρουσιάστηκε μια πολύ ενδιαφέρουσα ιδιότητα των συγκεκριμένων διατάξεων, που άπτεται με νευρομορφικές εφαρμογές, οι οποίες εκμεταλλεύονται την παραπάνω στατιστική διασπορά.

Το ενεργό υλικό που χρησιμοποιήθηκε κατά κόρον στις διατάξεις ήταν το TiO_x , το οποίο για σχετικά χαμηλές τάσεις λειτουργίας (~ 4 V) έδωσε μεγάλα παράθυρα μνήμης ($\sim 10^5$), πολύ γρήγορες ταχύτητες λειτουργίας (100 ns) και ικανοποιητικό retention. Η λήψη φασμάτων τοπογραφίας ρευμάτων C-AFM ανέδειξε το σημαντικό ρόλο των ορίων κόκκων στο φαινόμενο RS και έδωσε κάποιες πρώτες ενδείξεις για την ύπαρξη αγώγιμων μονοπατιών ενώ οι υπολογισμοί DFT έριξαν φως στην επίδραση των σημειακών ατελειών στην εξέλιξη του φαινομένου. Η εισαγωγή νανοσωματιδίων Pt και Ta εντός διηλεκτρικής μήτρας TiO_x αναδείχθηκε ως μια απλή και ιδιαιτέρως προσοδοφόρα τεχνική για τη βελτίωση της στατιστικής ανομοιομορφίας ($\sigma/\mu < 0.1$), την εντυπωσιακή αύξηση του παράθυρου μνήμης ($\sim 10^8$) και τη μείωση των εξωτερικών σημάτων λειτουργίας (< 2 V). Ο μεγάλος λόγος υστέρησης μας επέτρεψε επίσης να επιτύχουμε 3-bit multilevel ικανότητες ακόμα και σε χαμηλά ρεύματα ($\sim \mu\text{A}$), ενώ υπήρξαν ενθαρρυντικά αποτελέσματα ακόμα και στην περιοχή ρευμάτων της τάξης των $\sim \text{nA}$. Παράλληλα, ερμηνεύοντας τα φάσματα χωρητικότητας-τάσης και εμπέδησης, πήραμε σαφείς ενδείξεις για την ημιαγώγιμη φύση των CF, που θεωρούνται ότι αποτελούνται κυρίως από κενές θέσεις οξυγόνου.

Η ανάπτυξη ενός αναλυτικού μοντέλου αποτέλεσε μια σημαντική συνεισφορά της διατριβής στην κατανόηση του βασικού μηχανισμού εξέλιξης του φαινομένου RS, όπου διαπιστώθηκε ότι η κινητήριος δύναμη για τη μετακίνηση των οπών οξυγόνου είναι η θερμοκρασία. Με βάση αυτό το μοντέλο επιτεύχθηκε ικανοποιητική συμφωνία ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα και τη θεωρία, τόσο σε παλμική όσο και σε συνεχή απόκριση. Με στόχο να μελετήσουμε τα αίτια της στατιστικής διασποράς, αναπτύχθηκε ένα μοντέλο με βάση την προσέγγιση Monte-Carlo, το οποίο λαμβάνει υπόψη του τόσο το ρυθμό μετακίνησης ιόντων όσο και των ηλεκτρονίων (με βάση το μηχανισμό TAT), ερμηνεύοντας έτσι την εγγενή στατιστική διασπορά των μνημών RRAM, η οποία μπορεί να αποδοθεί στην κατανομή που παρουσιάζουν οι ενέργειες ενεργοποίησης (φράγμα διάχυσης, επανασύνδεσης, γέννησης).

Στη συνέχεια εξερευνήθηκαν διάφορες αρχιτεκτονικές ενεργών υλικών σε διαμόρφωση bilayer, trilayer και multilayer με στόχο την επίλυση διάφορων τεχνικών θεμάτων των μνημών RRAM,

όπως η μείωση των ρευμάτων λειτουργίας, η εξάλειψη της ανάγκης για επιβολή εξωτερικού ελέγχου στο μέγιστο SET ρεύμα, η βελτίωση της επαναλαμβανόμενης λειτουργίας και της ικανότητας διατήρησης της κατάστασης προγραμματισμού. Παράλληλα, η κατασκευή αλληλοδιασταυρωμένων δομών με πλάτος ηλεκτροδίων 100 και 50 nm, παρείχε σαφείς ενδείξεις για την ύπαρξη CFs, καθώς διαπιστώθηκε σε εύρος οκτώ τάξεων μεγέθους της επιφάνειας των ηλεκτροδίων, η ανεξαρτησία της LRS. Επίσης, έγινε μια πρώτη προσέγγιση στη χρησιμοποίηση των μνημών RRAM ως τεχνητών νευρωνικών δικτύων, και πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για την επίδειξη STDP. Οι βαθμιαίες μεταβάσεις που παρατηρούνται κατά τη διάρκεια των μεταβάσεων SET/RESET στα δείγματά μας, αποτελούν ένα συγκριτικό πλεονέκτημα για αυτές τις εφαρμογές.

Διαβάζοντας κάποιος αυτή τη διατριβή θα έχει σχηματίσει την εντύπωση ότι το θέμα των παραπάνω μνημών έχει εξαντληθεί. Ωστόσο, αυτό απέχει αρκετά από την πραγματικότητα, καθώς η παρούσα μελέτη θα μπορούσε να αποτελέσει ένα ασφαλές σημείο εκκίνησης για την περαιτέρω έρευνα σε μια σειρά σημαντικών θεμάτων. Ένα πρώτο θέμα έρευνας θα μπορούσε να είναι η λήψη φασμάτων C-AFM σε υπέρλεπτα υμένα (<3 nm) με στόχο τη διερεύνηση της ύπαρξης CFs², μελέτης της μορφολογίας τους και στη συνέχεια στοιχειομετρική ανάλυση τους. Η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων σε δομές bilayer και trilayer θα μπορούσε να δοκιμαστεί ως μια λύση για τη μείωση των τάσεων λειτουργίας σε αυτές τις δομές³. Επίσης, θα μπορούσαν να συνδυαστούν τα μηχανήματα της ιοντοβολής και ALD με σκοπό την παραγωγή πολυστρωματικών ενεργών υλικών με καινοτόμες ιδιότητες. Μια σπουδαία πρόκληση αναδύεται από την προσπάθεια ενσωμάτωσης τρίτου ηλεκτροδίου σε μνήμες RRAM, ειδικά σε αλληλοδιασταυρωμένες δομές, με στόχο την επίτευξη και ιδιοτήτων τρανζίστορ παράλληλα με τις μη-πτητικές ιδιότητες^{4,5,6,7}. Μια άλλη αρκετά ενδιαφέρουσα προσέγγιση θα ήταν η χρησιμοποίηση ενός στοιχείου μνήμης και ενός αισθητήρα για την ταυτόχρονη καταγραφή και αποθήκευση εξωτερικών διεγέρσεων και τη μελλοντική χρήση τους για αναγνώριση προτύπων⁸. Τέλος οι νευρομορφικές ιδιότητες αποτελούν ένα συναρπαστικό τομέα έρευνας, η οποία σε συνδυασμό με την ευκολία κατασκευής των διατάξεων RRAM και τις ενθαρρυντικές μετρήσεις που υπάρχουν στη βιβλιογραφία⁹, αναμένεται να αποτελέσουν τη ναυαρχίδα αυτής της τεχνολογίας.

² M. Lanza et al., “Resistive switching in hafnium dioxide layers: Local phenomenon at grain boundaries”, *Appl. Phys. Lett.* 101, 193502, 2012.

³ D.-T. Wang et al., “Resistive switching and synaptic behaviors of TaN/Al₂O₃/ZnO/ITO flexible devices with embedded Ag nanoparticles”, *IEEE Electr. Dev. Lett.* 37, 878-881, 2016.

⁴ Q. Wang et al., “Nonvolatile three-terminal operation based on oxygen vacancy drift in a Pt/Ta₂O_{5x}/Pt, Pt structure”, *Appl. Phys. Lett.* 102, 233508, 2013.

⁵ V. K. Sangwan et al., “Gate-tunable memristive phenomena mediated by grain boundaries in single-layer MoS₂”, *Nature Nanotechnology* 10, 403-406, 2015.

⁶ H. Tian et al., “In Situ Tuning of Switching Window in a Gate-Controlled Bilayer Graphene-Electrode Resistive Memory Device”, *Adv. Mater.* 27, 7767-7774, 2015.

⁷ J.-B. Yang, “Dual operation characteristics of resistance random access memory in indium-gallium-zinc-oxide thin film transistors”, *Appl. Phys. Lett.* 104, 153501, 2014.

⁸ B. Zhu et al., “Skin-Inspired Haptic Memory Arrays with an Electrically Reconfigurable Architecture”, *Adv. Mater.* 28, 1559-1566, 2016.

⁹ A. Pantazi et al., “All-memristive neuromorphic computing with level-tuned neurons”, *Nanotechnology* 27, 355205, 2016.

