



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ
ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Παρασκευή και χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων ZnO και
η εφαρμογή τους σε διατάξεις ReRAM»**

Νεκταρία – Αντωνία Πιέρρου

Ερευνητικός επιβλέπων:

Δρ. Νικόλαος Μπούκος

Ερευνητής Α , Ε.Κ.Ε.Φ.Ε.

Δημόκριτος, INN

Ακαδημαϊκός επιβλέπων:

Δρ. Δημήτρης Τσουκαλάς

Καθηγητής , Ε.Μ.Π.

Τομέας Φυσικής

Αθήνα

2018

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία διεξήχθη στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN) του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», στο Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας. Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους βοήθησαν στην πραγματοποίηση της εργασίας αυτής.

Αρχικά, ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα Ερευνητή Δρ. Νικόλαο Μπούκο για την ευκαιρία που μου έδωσε, να ασχοληθώ με την επιστημονική έρευνα και με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα. Τον ευχαριστώ επίσης, για την καθοδήγηση, τη βοήθεια και τη συμβολή του, τόσο στις γνώσεις μου, όσο και στη θεωρητική προετοιμασία, τη συγγραφή και επεξεργασία της εργασίας αυτής. Ευχαριστώ ιδιαιτέρως τον Δρ. Ηλία Σακέλλη για τον χρόνο που διέθεσε για την υλοποίηση της εργασίας αυτής και για την σημαντική έμπρακτη βοήθειά του σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων. Τέλος, ευχαριστώ τον επιβλέποντα Καθηγητή του ΕΜΠ Δημήτρη Τσουκαλά, για τις πολύτιμες συμβουλές και παρατηρήσεις του.

Κλείνοντας, ευχαριστώ τους γονείς μου και την αδερφή μου, για την ανιδιοτελή υποστήριξη τους σε κάθε προσπάθειά μου.

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η παρασκευή και η μελέτη των ιδιοτήτων λεπτών υμενίων νανοσωματιδίων ZnO και η μελέτη διατάξεων μνήμης ReRAM με βάση τα νανοσωματίδια ZnO.

Συγκεκριμένα, έγινε παρασκευή νανοσωματιδίων ZnO με μία χημική μέθοδο, η οποία είναι δυνατό να εφαρμοσθεί σε μεγάλη κλίμακα παραγωγής και παράλληλα είναι οικονομική. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε δομικός, μορφολογικός και οπτικός χαρακτηρισμός των παρασκευασμένων νανοδομών χρησιμοποιώντας: Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM), Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), Περιθλασιμετρία Ακτίνων X (XRD) και Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας (PL). Παράλληλα παρασκευάστηκαν διατάξεις τύπου MIM (Au/ZnO/Au) με σκοπό τη μελέτη των νανοσωματιδίων ZnO που παρασκευάστηκαν σε διατάξεις μεταβαλλόμενης αντίστασης (ReRAM) και τέλος πραγματοποιήθηκε ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός τους.

Από την μελέτη, προέκυψαν συμπεράσματα για την μεταβολή των οπτικών ιδιοτήτων τους καθώς αλλάζει το μέγεθος, η μορφολογία και η κρυσταλλικότητά τους λόγω διαφορετικών συνθηκών σύνθεσης, και για την ικανότητα των νανοσωματιδίων να λειτουργήσουν ως μη-πτητικές μνήμες.

Abstract

The subject of this study is the preparation and the physical properties of ZnO nanoparticles thin films and the investigation of fabricated ReRAM memories based on ZnO nanoparticles.

Specifically, ZnO nanoparticles were synthesized by a chemical method, which can be applied on a large production scale and at the same time it is of low cost. Subsequently, structural, morphological and optical characterization of the nanoparticles was undertaken. Specifically, the following characterization methods were utilized: Transmission Electron Microscopy (TEM), Scanning Electron Microscope (SEM), X-ray Diffraction (XRD) and Photoluminescence Spectroscopy (PL). At the same time, MIMs (Au/ZnO/Au) devices were fabricated in order to study the ability of ZnO nanoparticles to work as a ReRAM device. Finally we performed electrical characterization on the devices.

As a result of this study, conclusions were drawn regarding the change in their optical properties attributed to a change in their size, morphology and crystallinity due to different chemical synthesis conditions, while we also defined the ability of the nanoparticles to function as non-volatile memories.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	3
Περίληψη	4
Abstract	5
Κεφάλαιο 1 - Εισαγωγή	8
Κεφάλαιο 2 - Το οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO)	9
2.1 Βασικές ιδιότητες – Κρυσταλλική δομή.....	9
2.2 Οπτικές ιδιότητες ZnO.....	12
Κεφάλαιο 3 - Οι μνήμες.....	15
3.1 Εισαγωγή.....	15
3.2 Μνήμες μεταβαλλόμενης αντίστασης (memristors).....	17
3.2.1 Αρχές λειτουργίας μεταβαλλόμενης αντίστασης.....	18
3.2.2 Κατηγοριοποίηση μνημών μεταβαλλόμενης αντίστασης.....	20
3.2.3 Μηχανισμοί εναλλαγής αντίστασης (Resistive switching).....	21
Κεφάλαιο 4 - Μηχανισμοί αγωγιμότητας στα διηλεκτρικά.....	25
4.1 Εισαγωγή.....	25
4.2 Εκπομπή Schottky.....	26
4.3 Μηχανισμός Fowler – Nordheim (F – N) και Άμεσης Σήραγγας	26
4.4 Εκπομπή Poole – Frenkel (P – F)	28
4.5 Αγωγιμότητα περιοριζόμενη από φορτία χώρου (Space Charge Limited Conduction – SCLC).....	29
4.6 Ιοντική αγωγιμότητα.....	29
4.7 Ωμική αγωγιμότητα	30
4.8 Φαινόμενο σήραγγας μέσω παγίδων (Trap Assisted Tunneling – TAT)...	30
4.9 Σύνοψη.....	31
Κεφάλαιο 5 - Πειραματικές διατάξεις	32
5.1 Μέθοδοι χαρακτηρισμού	32
5.1.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	32
5.1.2 Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας (PL).....	36
5.1.3 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)	38
5.1.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM).....	41
5.1.5 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός διατάξεων ReRAM	44

5.2 Εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (e-gun evaporation).....	45
Κεφάλαιο 6 - Παρασκευή και χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων	48
6.1 Παρασκευή αιωρήματος νανοσωματιδίων	48
6.1.1 Μικρά, μονοκρυσταλλικά νανοσωματίδια (N27), διαμέτρου 3,5-4,5 nm	48
6.1.2 Μεγάλα, πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια (N35), διαμέτρου 170-200 nm	49
6.1.3 Μεγάλα, μονοκρυσταλλικά νανοσωματίδια (N36), διαμέτρου 30-50 nm	49
6.2 Δομικός, μορφολογικός και οπτικός χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων	50
6.2.1 Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD)	50
6.2.2 Χαρακτηρισμός με TEM.....	54
6.2.3 Αποτελέσματα φωτοφωταύγειας (PL)	57
6.2.4 Χαρακτηρισμός με SEM.....	60
Κεφάλαιο 7 - Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός μνημών μεταβαλλόμενης αντίστασης (ReRAM)	63
7.1 Παρασκευή δειγμάτων	64
7.2 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των διατάξεων μνήμης	64
7.2.1 Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος – τάσης	64
7.2.2 Έλεγχος διατήρησης ανορθωτικής συμπεριφοράς για τις διατάξεις με τα μικρά και τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια.....	72
7.3 Μηχανισμοί αγωγιμότητας	77
7.3.1 Αποτελέσματα προσομοιώσεων	77
7.3.2 Προτεινόμενος μηχανισμός μεταβαλλόμενης αντίστασης για συμμετρικές δομές MIM.....	83
7.4 Παλμική λειτουργία	86
Κεφάλαιο 8	89
8.1 Συμπεράσματα	89
8.2 Μελλοντικές κατευθύνσεις	90
Κεφάλαιο 9 - Βιβλιογραφία	91

Κεφάλαιο 1 - Εισαγωγή

Το πρώτο μέρος της παρούσας εργασίας, μελετά τη σύνθεση και των χαρακτηρισμό τριών διαφορετικών νανοδομών ZnO που παρασκευάστηκαν. Το οξείδιο του ψευδαργύρου ZnO, είναι ένα από τα σπουδαιότερα υλικά της νανοτεχνολογίας σήμερα. Έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας, καθώς παρουσιάζει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε πεδία εφαρμογών όπως είναι η οπτοηλεκτρονική, οι αισθητήρες, η παραγωγή και μετατροπή ενέργειας, οι βιοϊατρικές επιστήμες, κ.α. ^[1]

Αμέσως μετά την μελέτη των νανοδομών αυτών, γίνεται διερεύνηση της ικανότητάς τους να λειτουργήσουν ως στοιχεία memristor. Το memristor θεωρείται το τέταρτο μη-γραμμικό, παθητικό ηλεκτρικό στοιχείο δύο ακροδεκτών (τα υπόλοιπα τρία είναι ο αντιστάτης, ο πυκνωτής και το πηνίο). Η ύπαρξη του στοιχείου αυτού, προβλέφθηκε το 1971 από τον L. O. Chua, καθηγητή του Πανεπιστημίου Berkeley της Καλιφόρνιας ^[2]. Ωστόσο, μέχρι το 2008 δεν ήταν δυνατόν να αποδειχθεί η ύπαρξη αυτού του ηλεκτρικού στοιχείου. Εκείνη τη περίοδο, ο Strukon και οι συνεργάτες του, παρατήρησαν για πρώτη φορά το φαινόμενο της μεταβαλλόμενης αντίστασης σε λεπτά υμένια οξειδίου τιτανίου ^[3]. Από τότε, πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν στραφεί στη μελέτη του φαινομένου αυτού σε διάφορα μεταλλικά οξείδια, έτσι ώστε να κατανοηθεί πλήρως η λειτουργία του, καθώς και το αίτιο που το προκαλεί. Πέραν του οξειδίου του τιτανίου, έχουν μελετηθεί ευρέως τα οξείδια του ψευδαργύρου και του τανταλίου, τα οποία εμφανίζουν σημαντικά αποτελέσματα κατά τη χρήση τους στη κατασκευή διατάξεων ReRAM. Το φαινόμενο της μεταβαλλόμενης αντίστασης που συμβαίνει σε λεπτά υμένια μεταλλικών οξειδίων, όπως είναι το ZnO, δεν έχει κατανοηθεί πλήρως και για αυτό γίνονται πολλές προσπάθειες για να αναπτυχθεί ένα γενικό μοντέλο το οποίο θα είναι ικανό να περιγράψει την εμφάνιση και την μετάβαση από την κατάσταση υψηλής αντίστασης (HRS – High Resistance State) στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης (LRS – Low Resistance State) . Για τον σκοπό αυτό, έχει προταθεί το μοντέλο των αγωγίμων δρόμων (FCM – Filamentary Conducting Model) το οποίο είναι ευρέως διαδεδομένο και χρησιμοποιείται από την περίοδο που ξεκίνησαν οι μελέτες των διατάξεων memristor βασιζόμενων σε λεπτά υμένια ZnO ^{[4], [5], [6]} .

Κεφάλαιο 2 - Το οξείδιο του Ψευδαργύρου (ZnO)

2.1 Βασικές ιδιότητες – Κρυσταλλική δομή

Το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO) είναι ένας ημιαγωγός τύπου II-VI (compound semiconductor), άμεσου ενεργειακού χάσματος, δηλαδή το μέγιστο της ζώνης σθένους και το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας εμφανίζονται για το ίδιο κυματόνισμα k . Το ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στο ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας και το μέγιστο της ζώνης σθένους είναι $E_g=3.37$ eV σε θερμοκρασία δωματίου (~ 300 K).

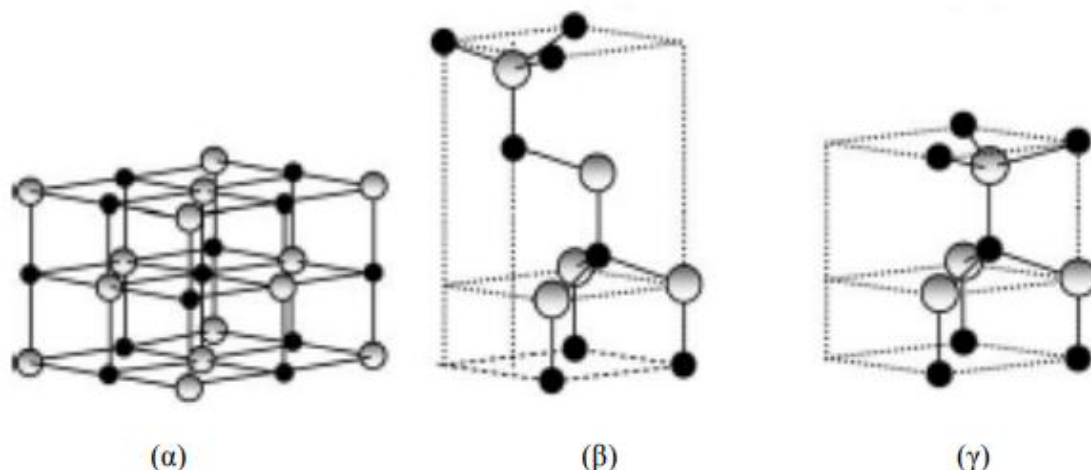
Σημαντικές ιδιότητες του ZnO είναι: η υψηλή αγωγιμότητα, η μεγάλη ευκινησία φορέων, ο υψηλός βαθμός διαφάνειας, η καλή ευστάθεια, η χαμηλή τοξικότητα, το χαμηλό κόστος και η ευκολία στην επεξεργασία του. Οι ιδιότητες αυτές καθιστούν το ZnO κατάλληλο για οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές όπως παρασκευή διαφανών αγωγίμων ηλεκτροδίων, φωτοβολταϊκών στοιχείων κ.α. Επίσης, υφίσταται ως λευκή σκόνη, κοινώς γνωστή ως το «λευκό του ψευδαργύρου» σε λευκούς εξαγωνικούς κρυστάλλους και παραμένει λευκή όταν εκτεθεί σε υδρόθειο ή σε υπεριώδη ακτινοβολία. Το κρυσταλλικό οξείδιο του ψευδαργύρου είναι ένα πιεζοηλεκτρικό και θερμοχρωμικό υλικό και αποσυντίθεται σε αμούς ψευδαργύρου και οξυγόνου στους 1.975 °C. Στον ακόλουθο πίνακα φαίνονται συγκεντρωτικά μερικές από τις βασικές φυσικές ιδιότητες του ZnO:

Πίνακας 2.1 Βασικές φυσικές ιδιότητες του ZnO

Μορφή	Κρυσταλλικό στερεό
Χρώμα	Λευκό
Πυκνότητα	$5,61$ g/cm ³
Μοριακή μάζα	$81,408$ g/mol
Σημείο βρασμού	2.360 °C
Σημείο τήξης	1.975 °C
Διαλυτότητα στο νερό	Αμελητέα (διαλυτό σε οξέα ή αλκάλια)

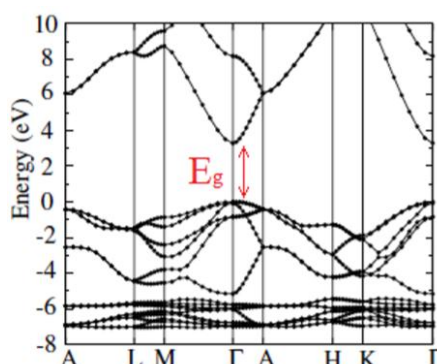
Τα κυριότερα χαρακτηριστικά του είναι, το γεγονός ότι είναι ένας ισχυρά n-τύπου ημιαγωγός (δηλαδή τα ηλεκτρόνια είναι οι φορείς πλειονότητας και οι οπές είναι οι φορείς μειονότητας) και ότι συναντάται συνολικά σε τρεις κρυσταλλικές δομές: την εξαγωνική κρυσταλλική δομή του βουρτσίτη (wurtzite), τη κυβική δομή του σφαλερίτη (zinc blende) και τη κυβική δομή ορυκτού άλατος (rock salt). Στη δομή του βουρτσίτη, η οποία είναι η φυσική κρυσταλλική δομή του ZnO και είναι θερμοδυναμικά σταθερή σε συνθήκες περιβάλλοντος, κάθε άτομο Zn βρίσκεται στο κέντρο μίας τετραεδρικής πυραμίδας στα άκρα της οποίας βρίσκονται 4 άτομα οξυγόνου, με σταθερές κυψελίδας $c=5,2069$ Å και $a=3,2495$ Å. Επίσης, η δομή αυτή αποτελείται ουσιαστικά από εναλλασσόμενα επίπεδα ατόμων Zn και O κάθετα κατά

μήκος του άξονα c , τα οποία αποτελούνται από τετραεδρικά διατεταγμένα ιόντα O^{2-} και Zn^{2+} .



Εικόνα 2.1 Σχηματική αναπαράσταση των κρυσταλλικών δομών του οξειδίου ψευδαργύρου (ZnO) σε α) κυβική δομή (rock salt), β) κυβική δομή σφαλερίτη (zinc blend) και γ) εξαγωνική δομή βουρτσίτη. Τα γκρι και μαύρα σφαιρίδια αναπαριστούν τα άτομα Zn και O αντίστοιχα.

Στο διάγραμμα των ενεργειακών ζωνών για έναν τέλειο κρύσταλλο ZnO, ο χώρος ανάμεσα στο μέγιστο της ζώνης σθένους και το ελάχιστο της ζώνης αγωγιμότητας είναι κενός, δηλαδή χωρίς ενδιάμεσες ενεργειακές καταστάσεις. Ωστόσο, τονίζεται ότι είναι πολύ δύσκολο το να παρασκευαστεί ένας τέλειος κρύσταλλος ZnO, λόγω της ύπαρξης κρυσταλλικών ατελειών οι οποίες εισάγουν ενεργειακές καταστάσεις μέσα στο ενεργειακό χάσμα. Οι ατέλειες και οι ενεργειακές τους καταστάσεις έχουν μελετηθεί εκτενώς, χωρίς όμως να υπάρχει πάντα γενική ομοφωνία για τα ενεργειακά τους επίπεδα.



Εικόνα 2.2 Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών του ZnO. Στο σημείο Γ , το κέντρο της ζώνης Brillouin, φαίνεται το άμεσο ενεργειακό χάσμα από το μέγιστο της ζώνης σθένους στο μέγιστο της ζώνης αγωγιμότητας.

Ενδεικτικά αναφέρονται οι σημαντικότερες κρυσταλλικές ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα του ZnO:

- Ενδόθετα άτομα

Ψευδαργύρου: Οι ατέλειες ατόμων ψευδαργύρου σε ενδόθετες στο κρυσταλλικό πλέγμα θέσεις, θεωρούνται γενικά ότι παίζουν τον ρόλο δοτών. Ωστόσο είναι

αντικείμενο μελέτης η θέση της ενεργειακής κατάστασης που δημιουργούν μέσα στο χάσμα.

Οξυγόνου: Οι ατέλειες ατόμων οξυγόνου σε ενδόθετες στο κρυσταλλικό πλέγμα θέσεις, θεωρείται ότι λειτουργούν ως βαθείς αποδέκτες (deep acceptors) σημαντικά πιο ψηλά (πάνω από 1eV) από το μέγιστο της ζώνης σθένους.

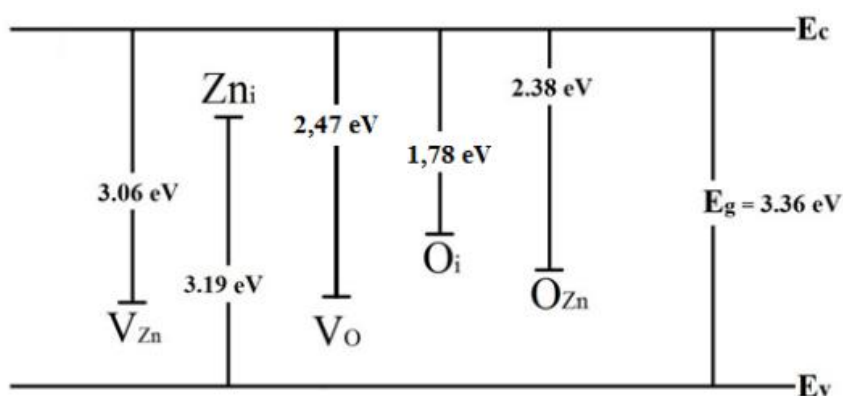
- Κενές πλεγματικές θέσεις

Ψευδαργύρου: Αντίθετα με τα ενδόθετα άτομα του ψευδαργύρου, θεωρείται ότι οι ατέλειες κενών πλεγματικών θέσεων ψευδαργύρου (V_{Zn}) λειτουργούν σαν αποδέκτες, πράγμα το οποίο είναι γενικά αποδεκτό.

Οξυγόνου: Οι ατέλειες κενών πλεγματικών θέσεων οξυγόνου (V_O) συμφωνείται γενικά ότι παίζουν ρόλο δοτών με αρκετές προσεγγίσεις ως προς το πιο είναι το ενεργειακό τους επίπεδο.

- Προσμίξεις

Στους ημιαγωγούς εισάγονται προσμίξεις προκειμένου να βελτιωθούν οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Έτσι και στο ZnO υπάρχει μια πληθώρα στοιχείων όπως το φθόριο, το βόριο, το αλουμίνιο, το γάλλιο, το ίνδιο και ο κασσίτερος που λειτουργούν ως δότες. Προσθέτοντας λοιπόν, άτομα των προαναφερθέντων προσμίξεων στο κρυσταλλικό πλέγμα του ZnO επιτυγχάνεται βελτίωση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Από τα μέταλλα της ομάδας III του περιοδικού πίνακα που αναφερθήκαν, το αλουμίνιο, ως φθινό, μη τοξικό και σε αφθονία μέταλλο, είναι ιδανικό για χρήση ως πρόσμιξη για το ZnO [7]. Πιο συγκεκριμένα, τα άτομα του αλουμινίου αντικαθιστούν άτομα ψευδάργυρου στο κρυσταλλικό πλέγμα δημιουργώντας έτσι μια ζώνη πολύ κοντά στην ζώνη αγωγιμότητας, προσφέροντας με αυτόν τον τρόπο ηλεκτρόνια αγωγιμότητας στο ZnO.



Εικόνα 2.3 Προσέγγιση διαγράμματος ενεργειακών καταστάσεων ατελειών ZnO. O_{Zn} : οξυγόνο στη θέση ψευδαργύρου (antisite oxygen), O_i : ενδόθετο οξυγόνο (interstitial oxygen), V_O : κενό οξυγόνου (oxygen vacancy), Zn_i : ενδόθετος ψευδάργυρος (interstitial zinc), V_{Zn} : κενό ψευδαργύρου (zinc vacancy).

2.2 Οπτικές ιδιότητες ZnO

Με τον όρο οπτική ιδιότητα, εννοείται η ανταπόκριση ενός υλικού σε έκθεση στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και συγκεκριμένα στον ορατό φως. Με την κλασική έννοια, η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία θεωρείται ότι είναι κυματικής υφής, αποτελούμενη από συνιστώσες ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου οι οποίες είναι κάθετες η μία προς την άλλη, καθώς και προς τη διεύθυνση της διάδοσης. Ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά των ημιαγωγών είναι οι οπτικές τους ιδιότητες, δηλαδή η οπτική απορρόφηση και η εκπομπή φωτός λόγω της επανασύνδεσης ηλεκτρονίων-οπών μία διαδικασία που αλλιώς ονομάζεται φωταύγεια.

Στην οπτική απορρόφηση, ένα φωτόνιο που έχει ενέργεια $h\nu$ μεγαλύτερη του ενεργειακού διακένου ενός ημιαγωγού, μπορεί να απορροφηθεί από τον ημιαγωγό, προκαλώντας έτσι τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου και τη μετάβασή του από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Η μέση ενέργεια των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας είναι κατά $(3/2)kT$ μεγαλύτερη από την E_c . Άρα τα ηλεκτρόνια βρίσκονται πολύ κοντά στην E_c . Αν η ενέργεια ενός φωτονίου είναι πολύ μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο, E_g , τότε το διεγερμένο ηλεκτρόνιο δεν βρίσκεται κοντά στην E_c και προκειμένου να ανακτήσει την θερμική του ισορροπία, πρέπει να χάσει την επιπλέον ενέργεια, $h\nu - E_g$. Η επιπλέον ενέργεια $h\nu - E_g$, μεταφέρεται στις πλεγματικές ταλαντώσεις υπό μορφή θερμότητας, καθώς το ηλεκτρόνιο σκεδάζεται από τα ταλαντούμενα άτομα. Η διαδικασία αυτή είναι μία μορφή μετατροπής σε θερμότητα (thermalization). Αν, αντίθετα, η ενέργεια του φωτονίου, $h\nu$, είναι μικρότερη από το ενεργειακό διάκενο, τότε το φωτόνιο δεν απορροφάται. Τότε λέγεται ότι εφόσον δεν υπάρχουν ενεργειακές καταστάσεις στο εσωτερικό του ενεργειακού διακένου, ο ημιαγωγός είναι διαφανής σε μήκη κύματος μεγαλύτερα του $h\nu/E_g$. Αυτό δε σημαίνει βέβαια ότι δεν θα υπάρχουν ανακλάσεις λόγω της αλλαγής του δείκτη διάθλασης στη διεπιφάνεια αέρα/ημιαγωγού. Στους ημιαγωγούς άμεσου ενεργειακού διακένου, η απορρόφηση ενός φωτονίου, εφόσον το φωτόνιο έχει ενέργεια μεγαλύτερη από E_g έχει ως άμεση συνέπεια τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Η διαδικασία είναι απολύτως ανάλογη με την άμεση επανασύνδεση ενός ηλεκτρονίου και μίας οπής, που έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή ενός φωτονίου. Στους ημιαγωγούς έμμεσου ενεργειακού χάσματος (όπως είναι το Si), δεν είναι δυνατή η άμεση επανασύνδεση μίας οπής και ενός ηλεκτρονίου και κατ' αντιστοιχία, η διέγερση ενός ηλεκτρονίου που βρίσκεται στις καταστάσεις κοντά στην E_v και η μετάβασή του σε μία κατάσταση κοντά στην E_c πρέπει να συνοδεύεται από την εκπομπή ή την απορρόφηση πλεγματικών ταλαντώσεων. Για τον λόγο αυτό η απορρόφηση είναι λιγότερο αποτελεσματική.

Στην φωταύγεια, όταν ένα διεγερμένο ηλεκτρόνιο της ζώνης αγωγιμότητας ενός ημιαγωγού με άμεσο ενεργειακό χάσμα επανασυνδέεται με μία οπή της ζώνης σθένους, τότε ενδεχομένως εκπέμπεται ένα φωτόνιο. Κατά τη διαδικασία της

φωταύγειας, για να εκπεμφθεί ακτινοβολία προαπαιτείται η αρχική διέγερση των ηλεκτρονίων^[8].

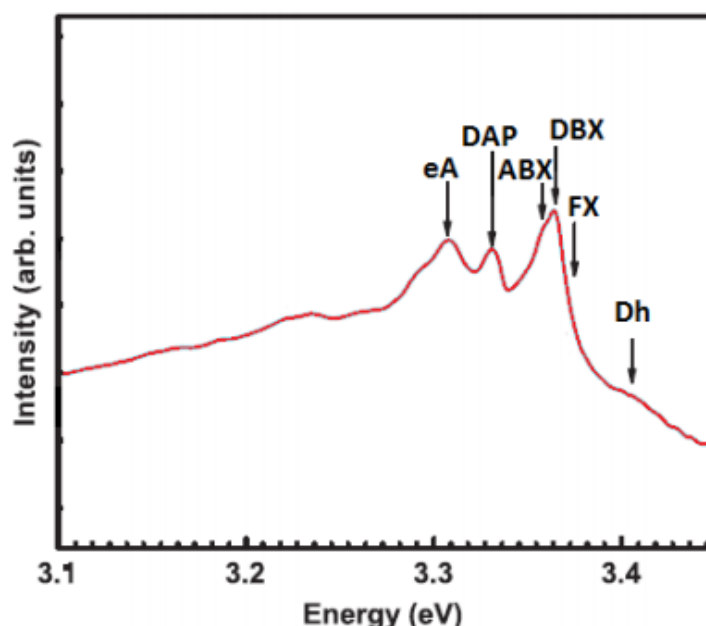
Το οξείδιο του ψευδαργύρου, λόγω της υψηλής ενέργειας σύνδεσης των εξιτονίων του (60 meV) η οποία είναι σημαντικά υψηλότερη από την θερμική ενέργεια σε θερμοκρασία δωματίου (25 meV) εμφανίζει αρκετά έντονη εκπομπή φωταύγειας σε σχέση με άλλα υλικά. Αυτό είναι το βασικότερο χαρακτηριστικό του που το κάνουν ιδανικό για Οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Το ενεργειακό του χάσμα, το οποίο αντιστοιχεί σε UV μήκος κύματος, αλλά και οι σημειακές κρυσταλλικές ατέλειες επιτρέπουν ηλεκτρονιακές μεταβάσεις από την ζώνη αγωγιμότητας προς την ζώνη σθένους ή ακόμα και διεσωτερικές στο χάσμα μεταβάσεις οι οποίες ακτινοβολούν σε μήκη κύματος που είναι διαφορετικά από εκείνο που αντιστοιχεί στο ενεργειακό χάσμα. Οι κρύσταλλοι με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ατελειών, έχουν πιο έντονη την λεγόμενη πράσινη ζώνη (green band) και την κίτρινη-πορτοκαλί ζώνη εκπομπής (yellow-orange band). Περαιτέρω εκπομπή με χαρακτηριστικά μήκη κύματος εμφανίζουν εξιτόνια τα οποία είναι ενεργειακά και χωρικά δεσμευμένα σε σημειακές ατέλειες. Το φάσμα εκπομπής είναι χωρισμένο σε δύο γενικές περιοχές:

- την UV περιοχή με κορυφές υψηλών ενεργειών η μία κοντά στην άλλη
- την περιοχή του ορατού με λιγότερο έντονα διαχωρίσιμα χαρακτηριστικά

Ακολουθεί ο πίνακας στον οποίο φαίνεται η φωταύγεια στο κομμάτι του UV με σημειωμένες τις κυρίαρχες κορυφές για θερμοκρασία $T=4,2$ °K.

Πίνακας 2.2 Οι κυρίαρχες κορυφές υψηλών ενεργειών στην περιοχή του UV, για θερμοκρασία $T=4,2$ °K.

Κορυφή	Dh	FX	DBX	ABX	DAP	EA
Ενέργεια (eV)	3,405	3,375	3,364	3,359	3,331	3,308



Εικόνα 2.4 Διάγραμμα φάσματος εκπομπής ZnO στο UV με σημειωμένες εξιτονικές κορυφές

Πίνακας 2.3 Ερμηνεία εξιτονικών κορυφών.

Dh	Μετάβαση ηλεκτρονίου από στάθμη δότη στη ζώνη σθένους και επανασύνδεση με οπή (Donor to hole)
FX	Ελεύθερο εξιτόνιο (Free exciton)
DBX	Δεσμευμένο σε δότη εξιτόνιο (Donor Bound exciton)
ABX	Δεσμευμένο σε αποδέκτη εξιτόνιο (Acceptor Bound exciton)
DAP	Διεσωτερική μετάβαση ηλεκτρονίου από στάθμη δότη σε στάθμη αποδέκτη (Donor to Acceptor Photon)
eA	Μετάβαση ηλεκτρονίου από τη ζώνη αγωγιμότητας σε στάθμη αποδέκτη (electron to Acceptor)

Κεφάλαιο 3 - Οι μνήμες

3.1 Εισαγωγή

Οι ηλεκτρονικές διατάξεις μνήμης, είναι ολοκληρωμένα κυκλώματα που αποθηκεύουν τα ψηφιακά δεδομένα ενός υπολογιστή ή και άλλων ηλεκτρονικών διατάξεων που χρησιμοποιούνται ευρέως στην σύγχρονη καθημερινότητά μας όπως είναι τα κινητά τηλέφωνα, τα ραδιόφωνα αυτοκινήτων, οι τηλεοράσεις κ.λπ. Αποτελούν βασικό πυλώνα για τη σωστή λειτουργία κάθε ηλεκτρονικού υπολογιστή, και ταξινομούνται σε δύο μεγάλες κατηγορίες με βάση τον τρόπο λειτουργίας τους, τις μνήμες τυχαίας προσπέλασης (Random Access Memory, RAM) και τις μνήμες μόνο για ανάγνωση (Read Only Memory, ROM).

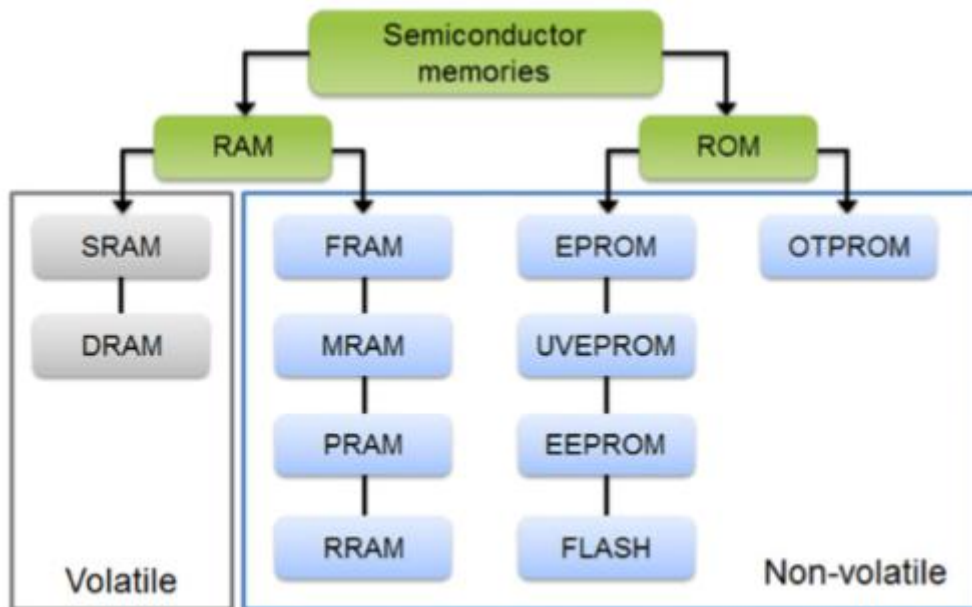
Οι μνήμες τυχαίας προσπέλασης (RAM), είναι εκείνες που επιτρέπουν την πρόσβαση στα αποθηκευμένα δεδομένα στον ίδιο χρόνο οπουδήποτε και αν βρίσκονται αυτά, δηλαδή με «τυχαία πρόσβαση». Υπάρχουν πτητικές (volatile) και μη πτητικές (non volatile) μνήμες RAM. Πτητικές μνήμες είναι εκείνες που διατηρούν τα δεδομένα τους μόνο όσο τροφοδοτούνται με ηλεκτρικό ρεύμα, ενώ μη πτητικές είναι εκείνες που δεν χάνουν τα δεδομένα τους ακόμα και μετά τη διακοπή της ηλεκτρικής τροφοδοσίας. Ο συνηθέστερος τύπος RAM είναι η δυναμική μνήμη τυχαίας προσπέλασης (Dynamic Random Access Memory, DRAM).

Οι μνήμες μόνο για ανάγνωση (ROM), είναι όλες μη πτητικές και επιτρέπουν επίσης την τυχαία προσπέλαση. Ωστόσο, δεν δίνουν τη δυνατότητα στον χρήστη για την περαιτέρω τροποποίηση του προεγγεγραμμένου περιεχομένου τους πέραν της επεξεργασίας που τους έχει ήδη γίνει από τον κατασκευαστή του συστήματος. Υπάρχουν ειδικές περιπτώσεις που μπορούμε να αλλάξουμε τα περιεχόμενα μίας μνήμης ROM, όμως αυτή η αλλαγή είτε γίνεται πολύ αργά είτε απαιτούνται ειδικά μηχανήματα και τεχνικές. Η πιο διαδεδομένη μνήμη ROM είναι η Flash ROM.

Ο υπολογιστής αποθηκεύει και επεξεργάζεται όλα τα δεδομένα με ακολουθίες δυαδικών ψηφίων (Bit, Binary Digit), δηλαδή από 0 ή 1. Αυτό συμβαίνει διότι λειτουργούν με βάση τον δυαδικό κώδικα. Κάθε δυαδικό ψηφίο μπορεί να αποθηκευτεί από μία δυαδική συσκευή, ή από άλλο φυσικό σύστημα που είναι σε θέση να βρεθεί σε μία από τις δύο διακριτές καταστάσεις που αντιπροσωπεύουν το 0 και το 1 αντίστοιχα. Οι δύο τιμές που μπορεί να πάρει ένα bit μπορούν να ερμηνευθούν ως λογικές μεταβλητές (αληθές/ψευδές, ναι/όχι), ως καταστάσεις διακόπτη (on/off) ή ως οποιαδήποτε άλλη ιδιότητα η οποία μπορεί να πάρει μόνο δύο τιμές. Η αντιστοιχία μεταξύ αυτών των δύο τιμών και της φυσικής κατάστασης της συσκευής, είναι απλά θέμα σύμβασης, και μπορεί να χρησιμοποιούνται με διαφορετικό τρόπο ακόμα και μέσα στην ίδια συσκευή ή πρόγραμμα. Από φυσικής σκοπιά, οι τιμές 0 και 1 υλοποιούνται στο υλικό ως καταστάσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας ενός τρανζίστορ. Τα τρανζίστορ λειτουργούν ως διακόπτες on-off όταν

διαρρέονται από ηλεκτρικό ρεύμα. Με άλλα λόγια όταν ο διακόπτης είναι ανοιχτός, δηλαδή δεν διαρρέεται από ρεύμα, τότε το τρανζίστορ αποθηκεύει το δυαδικό 0. Αντίθετα όταν ο διακόπτης είναι κλειστός, και άρα το τρανζίστορ διαρρέεται από ρεύμα, τότε αποθηκεύει το δυαδικό 1. Επομένως, ο υπολογιστής μπορεί να αποθηκεύσει δεκαδικά ψηφία στις μνήμες του, χρησιμοποιώντας σειρές από τρανζίστορ που τελικά δίνουν ακολουθίες από 0 ή 1 ^[9].

Σημειώνεται ότι, στην επιστήμη των υπολογιστών, ένας υπολογιστής με τρανζίστορ (transistorized computer), είναι ένας ηλεκτρονικός υπολογιστής ο οποίος χρησιμοποιεί τρανζίστορ. Η μετάβαση των ηλεκτρονικών υπολογιστών στην τεχνολογία τρανζίστορ (transistorization), επέτρεψε στους κατασκευαστές να δημιουργήσουν πολύ πιο ισχυρές υπολογιστικές μηχανές από την εποχή της λυχνίας (pretransistorization). Η μετάβαση στα τρανζίστορ, ήταν ένας βασικός παράγοντας για την επιτυχία του σύγχρονου ψηφιακού ηλεκτρονικού υπολογιστή. Η εποχή της επίτευξης του ολοκληρωμένου κυκλώματος ήταν μία περαιτέρω πρόοδος. Πιο συγκεκριμένα, οι πρώτοι ηλεκτρονικοί υπολογιστές χρησιμοποιούσαν σωλήνες κενού (λυχνίες) αντί τρανζίστορ. Από το 2014, όλοι οι ψηφιακοί ηλεκτρονικοί υπολογιστές είναι με τρανζίστορ με τη μορφή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων.



Εικόνα 3.1 Ταξινόμηση ηλεκτρονικών μνημών σε πτητικές (volatile) και σε μη πτητικές (non volatile) ^[10].

3.2 Μνήμες μεταβαλλόμενης αντίστασης (memristors)

Οι μνήμες ReRAM έχουν κεντρίσει το παγκόσμιο ερευνητικό ενδιαφέρον, λόγω της μη πτητικότητάς τους, δηλαδή της ικανότητάς τους να διατηρούν αποθηκευμένη τη πληροφορία ακόμα και όταν πάψουν να τροφοδοτούνται με ισχύ, καθώς επίσης λόγω των χαρακτηριστικών υστέρησης που εμφανίζουν. Όλα αυτά, σε συνδυασμό με την απλή αρχιτεκτονική τους, τις πολύ μικρές διαστάσεις τους, το χαμηλό κόστος παρασκευής τους, τις γρήγορες λειτουργίες ανάγνωσης/εγγραφής, την υψηλή αντοχή τους και την χαμηλή κατανάλωση ισχύος για να λειτουργήσουν, συνθέτουν ένα (μάλλον) «ιδανικό» πορτρέτο για να αντικαταστήσουν τις συμβατικές μνήμες flash και να μπουν στην γραμμή παραγωγής. Τέλος, όσον αφορά το χαρακτηριστικό τρόπο λειτουργίας τους ως διακόπτες, που μπορούν να δουλέψουν και σε παλμική λειτουργία, τις καθιστούν ικανές να προσομοιάσουν το απλούστερο μη γραμμικό στοιχείο μνήμης που υπάρχει στη φύση, δηλαδή τις νευρικές συνάψεις ^[11].

Τα τρία βασικότερα στοιχεία ενός ηλεκτρικού κυκλώματος είναι: η αντίσταση, η χωρητικότητα, και το πηνίο. Το 1971, ένας πρωτοπόρος μηχανικός, ο Leon Chua, από το Πανεπιστήμιο Μπέρκλεϋ στην Καλιφόρνια, προέβλεψε ότι θα έπρεπε να υπάρχει ένα τέταρτο στοιχείο: το memory resistor ή memristor. Το χαρακτηριστικό μέγεθος του στοιχείου αυτού είναι η memristance (M) η οποία έχει μονάδες αντίστασης Ohm (Ω). Εξετάζοντας την σχέση εξάρτησης του ρεύματος από την εφαρμοζόμενη τάση, διαπίστωσε ότι συνδέονται μη γραμμικά, και ότι η memristance συνδέει τη μαγνητική ροή (Φ) με το ηλεκτρικό φορτίο (q) σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$M = \frac{d\Phi}{dq}$$

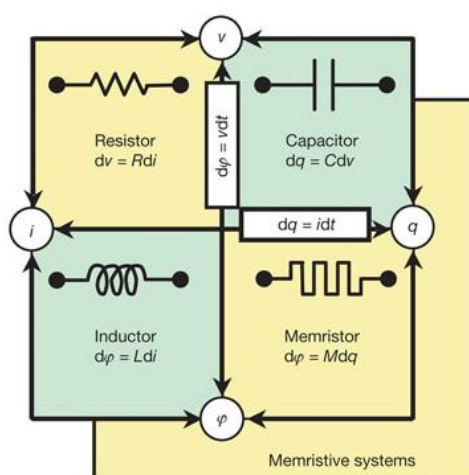
Παρατηρείται λοιπόν, ότι η memristance έχει όμοια συμπεριφορά με αυτή της αντίστασης, της οποίας η τιμή εξαρτάται από το εφαρμοζόμενο ρεύμα που την διαρρέει.

Αυτή η υποθετική διάταξη, υλοποιήθηκε έπειτα από τη 30 χρόνια, από το εργαστήριο της Hewlett-Packard (HP) και συγκεκριμένα από τον Stanley Williams και την ομάδα του. Ο λόγος για τον οποίο το memristor ξεχωρίζει από τα υπόλοιπα 3 βασικά στοιχεία των ηλεκτρικών κυκλωμάτων, είναι το γεγονός ότι όταν το κύκλωμα παύει να τροφοδοτείται από τάση, το memristor ξέρει πόσο ρεύμα είχε περάσει από αυτό και για πόσο χρόνο. Αυτή τη δυνατότητα δεν την έχουν κανένα από τα υπόλοιπα τρία κύρια στοιχεία των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων.

Προτού εφαρμοστούν οι διατάξεις memristors στους ηλεκτρονικούς υπολογιστές, οι υπολογιστές έπρεπε να επανεκινούνται (reboot) κάθε φορά όποτε ενεργοποιούνταν, και αυτό διότι τα τότε λογικά κυκλώματα που χρησιμοποιούνταν δεν ήταν ικανά να διατηρούν τα δεδομένα που αποθήκευε ο χρήστης σε μορφή bits, όποτε η τροφοδοσία απενεργοποιούνταν. Πλέον όμως, χάρη στα memristors (που χρησιμοποιούνται ευρέως

σε κάθε υπολογιστή), ο χρήστης μπορεί για παράδειγμα, να θέσει σε αναστολή λειτουργίας τον υπολογιστή του, ενώ τρέχει κάποιο πρόγραμμα, και ενεργοποιώντας τον ξανά μετά από 2 εβδομάδες να βρει όλα τα αρχεία του όπως τα άφησε χωρίς να έχει διαγραφεί καμία πληροφορία [12].

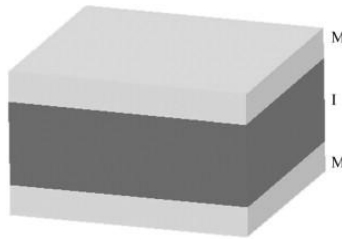
Ο Chua, εξήγαγε το συμπέρασμα για την ύπαρξη των memristors από την μαθηματική σχέση μεταξύ των ηλεκτρικών στοιχείων. Οι θεμελιώδεις ποσότητες του ηλεκτρομαγνητισμού: το ρεύμα, το φορτίο, η τάση, και η μαγνητική ροή, μπορούν να συσχετιστούν μεταξύ τους με έξι διαφορετικούς τρόπους όπως φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί:



Εικόνα 3.2 Παρουσίαση βασικών σχέσεων ανάμεσα στα θεμελιώδη μεγέθη του Ηλεκτρομαγνητισμού [13].

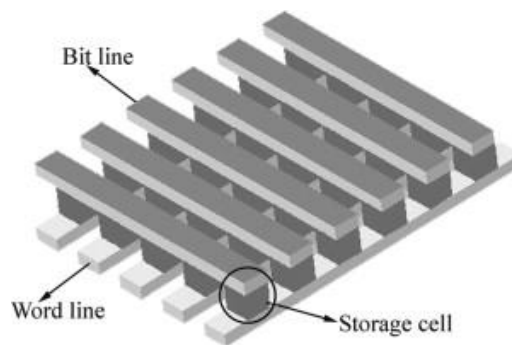
3.2.1 Αρχές λειτουργίας μεταβαλλόμενης αντίστασης

Το φαινόμενο μεταβαλλόμενης αντίστασης παρατηρήθηκε για πρώτη φορά το 1962, σε ενώσεις οξειδίων. Από τότε, το φαινόμενο υστέρησης (μία άλλη έκφραση του ίδιου φαινομένου) υπό την δράση ηλεκτρικού πεδίου έχει σημειωθεί σε πολλά υλικά. Μέχρι στιγμής έχουν ανακαλυφθεί μία μεγάλη γκάμα υλικών που παρουσιάζουν το φαινόμενο αυτό, όπως είναι τα οξείδια: NiO, TiO₂, ZnO, στερεοί ηλεκτρολύτες: Ag₂S, GeSe, περοβσκίτες, οργανικά υλικά, άμορφο πυρίτιο (α -Si), και νιτρίδια. Τα περισσότερα κύτταρα μίας μνήμης ReRAM, έχουν την δομή πυκνωτή MIM (Metal-Insulator-Metal) όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα:



Εικόνα 3.3 Δομή πυκνωτή MIM

Σε μία τέτοια δομή, το “M” είναι η περιοχή εξάχνωσης του μετάλλου, ενώ το “I” είναι η περιοχή που εναποτίθεται ο μονωτής ή το διηλεκτρικό. Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η παρουσίαση της μελέτη μίας δομής ReRAM όπου το μέταλλο είναι ο χρυσός (Au) και το διηλεκτρικό είναι νανοσωματίδια οξειδίου του ψευδαργύρου (ZnO) που παρασκευάστηκαν. Οι δύο περιοχές του μετάλλου λειτουργούν ως τα ηλεκτρόδια (άνοδος και κάθοδος) της δομής που μελετάται. Στο επόμενο σχήμα, φαίνεται μία πιο ξεκάθαρη εικόνα της αρχιτεκτονικής της δομής όπου απεικονίζονται τα κελιά μνήμης:



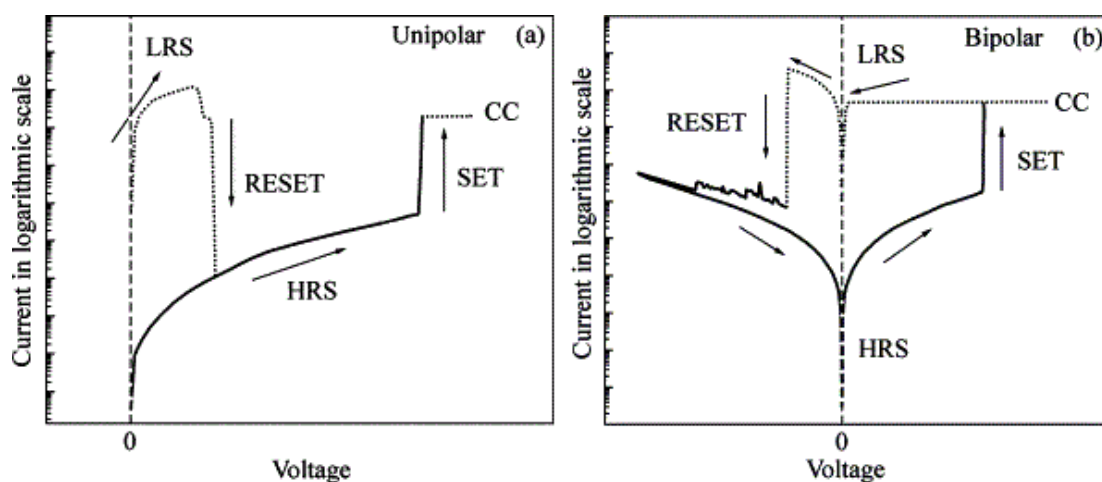
Εικόνα 3.4 Σχηματική αναπαράσταση της αρχιτεκτονικής (crossbar) των μνημών. Τα σημεία τομής της wordline με τη bitline ορίζουν ένα κύτταρο ή κελί μνήμης.

Κάθε σημείο τομής μεταξύ της Word line και της Bit line είναι ένα κύτταρο μνήμης. Έτσι, οι διαστάσεις του κάθε κυττάρου μνήμης είναι της τάξης μερικών νανομέτρων (nm). Αυτός ο σχεδιασμός, παρέχει επίσης τη δυνατότητα για τον σχηματισμό χώρου αποθήκευσης του φορτίου σε τρεις διαστάσεις, τοποθετώντας σε στοίβες τις γραμμές Word και Bit. Παρόλο που οι διατάξεις ReRAM έχουν κεντρίσει το επιστημονικό και ερευνητικό ενδιαφέρον, ο μηχανισμός που μεταβάλλει τη αντίστασής τους αποτελεί ένα κρίσιμο σημείο διχασμού για το εάν μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην γραμμή παραγωγής. Αυτό συμβαίνει διότι δεν έχουν κατανοηθεί πλήρως οι μηχανισμοί με τους οποίους γίνεται η μετάβαση από την κατάσταση χαμηλής αγωγιμότητας (κατάσταση λειτουργίας off) στην κατάσταση υψηλής αγωγιμότητας (κατάσταση λειτουργίας on).

3.2.2 Κατηγοριοποίηση μνημών μεταβαλλόμενης αντίστασης

Το βασικότερο χαρακτηριστικό των μνημών ReRAM είναι οι δύο διαφορετικές καταστάσεις αντίστασης που εντοπίζονται για μία συγκεκριμένη τιμή της εφαρμοζόμενης τάσης στα ηλεκτρόδια της. Πιο αναλυτικά, είναι η κατάσταση υψηλής αντίστασης (High Resistance State – HRS) και η κατάσταση χαμηλής αντίστασης (Low Resistance State – LRS). Αυτές οι δύο καταστάσεις μπορούν να εναλλάσσονται μεταξύ τους, εάν εφαρμόσουμε στη διάταξη ένα κατάλληλο ηλεκτρικό ερέθισμα. Γενικότερα, η διαδικασία που μεταβάλλει την αντίσταση της δομής από την κατάσταση HRS στην κατάσταση LRS ονομάζεται “SET”, ενώ η αντίστροφη διαδικασία καλείται “RESET”. Προκειμένου να εξακριβωθεί εάν για μία δεδομένη εφαρμοζόμενη τάση, η διάταξη είναι σε κατάσταση HRS ή LRS, πρέπει να ολοκληρωθεί ο κύκλος ενός ηλεκτρικού παλμού κάτι που είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα μίας μη πτητικής μνήμης (αφού όπως έχει ήδη αναφερθεί, αυτή η κατηγορία μνημών «θυμάται» την ποσότητα του ρεύματος που έχει περάσει σε αυτές και άρα και την αντίσταση από τον γνωστό νόμο του Ohm). Οι αντιστάσεις των HRS και LRS μπορούν να διαβαστούν σε μικρές τάσεις, γεγονός που δεν επηρεάζει την κατάσταση αντίστασης.

Οι δομές μεταβαλλόμενης αντίστασης χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, τις μονοπολικές (unipolar) και τις διπολικές (bipolar). Στη περίπτωση των unipolar διατάξεων, η εναλλαγή της αντίστασης εξαρτάται από την ένταση της εφαρμοζόμενης τάσης και όχι από τη πόλωσή της. Αυτό σημαίνει ότι η μετάβαση μεταξύ των δύο καταστάσεων αντίστασης γίνεται για την ίδια πόλωση. Στις bipolar διατάξεις, η μετάβαση μεταξύ των δύο καταστάσεων αντίστασης εξαρτάται από τη πόλωση της εφαρμοζόμενης τάσης, και οι διαδικασίες set και reset γίνονται για διαφορετικές πολώσεις ^[15].



Εικόνα 3.5 Χαρακτηριστικές I-V (σε ημιλογαριθμική κλίμακα) a) unipolar και b) bipolar συμπεριφορά μνημών ReRAM

Στην Εικόνα 3.5, το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο είναι της τάξης μερικών Volt, και το ρεύμα συμμόρφωσης (Current Compliance- CC) είναι προσαρμοσμένο έτσι ώστε να αποφευχθεί η καταστροφή του διηλεκτρικού της διάταξης (breakdown) .

Η Εικόνα 3.5(α) απεικονίζει η χαρακτηριστική κατανομή I-V της unipolar συμπεριφορά της μνήμης μεταβαλλόμενης αντίστασης. Όπως φαίνεται απ' τη γραφική, όταν στη δομή εφαρμοσθεί μία τάση V_{SET} , τότε το σύστημα μεταβαίνει από την κατάσταση HRS στην LRS. Ακολούθως, το σύστημα επιστρέφει στην κατάσταση HRS, όταν εφαρμοσθεί σε αυτό μία τάση V_{RESET} , χαμηλότερη από την V_{SET} . Κατά την διαδικασία SET, το ρεύμα συμμόρφωσης (I_{CC}) συχνά χρησιμοποιείται για να μην περάσει πολύ μεγάλο ρεύμα στην υπό μελέτη δομή , κάτι που θα οδηγούσε στη καταστροφή του διηλεκτρικού της. Αντίθετα, κατά την διαδικασία RESET κάτι τέτοιο δεν είναι αναγκαίο. Οι δομές που εμφανίζουν unipolar χαρακτηριστικές I-V, συνήθως έχουν συμμετρικές κατανομές, το οποίο εξηγείται από το γεγονός ότι τόσο το άνω ηλεκτρόδιο (Top Electrode – TE) όσο και το κάτω ηλεκτρόδιο (Bottom Electrode – BE) είναι κατασκευασμένα από το ίδιο υλικό. Αυτό το είδος συμπεριφοράς μεταβαλλόμενης αντίστασης, συχνά παρατηρείται σε διατάξεις τύπου MIM, στις οποίες το διηλεκτρικό είναι κάποιο οξειδίο , όπως για παράδειγμα είναι: Pt/TiO₂/Pt, Pt/ZnO/Pt, Pt/NiO/Pt και Al/ZrO₂/Al. Ο μηχανισμός μεταβαλλόμενης αντίστασης της μνήμης ReRAM οφείλεται στο γεγονός ότι οι αγωγάμοι δρόμοι σχηματίζονται λόγω της εφαρμογής κατάλληλης τάσης η οποία θέτει τη συσκευή στην κατάσταση LRS και στο φαινόμενο Joule που προκαλεί ρήξη των αγωγάμων δρόμων και τελικά επιστρέφει στην κατάσταση HRS. Αφού το φαινόμενο Joule δεν εξαρτάται από την πόλωση του ρεύματος, αυτού του είδους οι δομές εμφανίζουν μία unipolar συμπεριφορά ως προς την μεταβολή της αντίστασης.

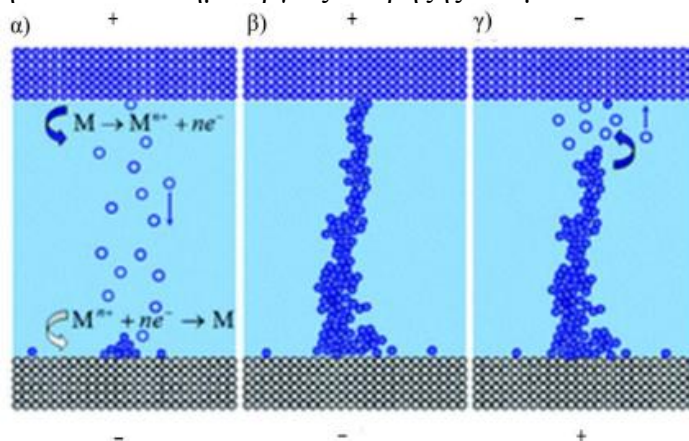
Στην Εικόνα 3.5(b) φαίνεται η συμπεριφορά μίας bipolar δομής. Η πόλωση της V_{RESET} είναι αντίθετη της V_{SET} . Στην περίπτωση των μνημών που παρουσιάζουν bipolar συμπεριφορά, το διάγραμμα των χαρακτηριστικών I-V είναι μη συμμετρικό, όταν διαφορετικά υλικά χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια. Ένα μεγάλο πρόβλημα των μνημών που εμφανίζουν unipolar μεταβολή της αντίστασης είναι ότι η V_{SET} μπορεί να συμπίπτει με την V_{RESET} λόγω της ίδια πόλωσης των V_{SET} και V_{RESET} . Ωστόσο, στην περίπτωση των bipolar μνημών, αυτό το πρόβλημα δεν υπάρχει εξαιτίας της ανάστροφης πόλωσης των καταστάσεων SET και RESET ^[15].

3.2.3 Μηχανισμοί εναλλαγής αντίστασης (Resistive switching)

Το φαινόμενο μεταβαλλόμενης αντίστασης αναφέρεται σε μία φυσική διαδικασία κατά την οποία το διηλεκτρικό μεταβάλλει την αντίστασή του υπό την επίδραση ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου, και στη συνέχεια μπορεί να επανέλθει στην αρχική του κατάσταση. Ο μηχανισμός με τον οποίο γίνεται αυτή η μετάβαση, από την HRS στην LRS και ξανά πίσω στην HRS αποτελεί κρίσιμο πεδίο μελέτης, αφού δεν έχει κατανοηθεί πλήρως. Οι επικρατέστεροι μηχανισμοί εναλλαγής αντίστασης είναι δύο.

Ο πρώτος μηχανισμός σχετίζεται με τη δημιουργία (HRS \rightarrow LRS) και την καταστροφή (LRS \rightarrow HRS) ενός αγωγίμου νήματος εντός του όγκου του μονωτή (filamentary type switching), το οποίο μπορεί να αποτελείται από μεταλλικά ιόντα, κενές θέσεις οξυγόνου ή μπορεί να συνυπάρχουν και τα δύο. Ο δεύτερος μηχανισμός σχετίζεται με την τροποποίηση της αντίστασης της διεπιφάνειας μεταξύ του μονωτή/διηλεκτρικού και του μετάλλου (interface type switching).

Πιο αναλυτικά, στην περίπτωση του μηχανισμού δημιουργίας αγωγίμου νήματος, όταν η διάταξη βρίσκεται στη κατάσταση υψηλής αγωγιμότητας (LRS), το ρεύμα περνάει από ένα καθορισμένο δρόμο που έχει σχηματιστεί στη περιοχή του διηλεκτρικού και ενώνει τα δύο ηλεκτρόδια, ενώ στην κατάσταση HRS το ρεύμα διαπερνά όλο το φιλμ του διηλεκτρικού ομογενώς. Το αγωγίμο νήμα μπορεί να αποτελείται είτε από άτομα μετάλλου (electrochemical memory), είτε να είναι μία έντονα υποστοιχειομετρική περιοχή οξειδίου του μετάλλου (valence change memory). Στην πρώτη περίπτωση, η διάταξη μνήμης αποτελείται από έναν στερεό ηλεκτρολύτη, μία ηλεκτρική επαφή από κάποιο ενεργό μέταλλο (active metal) και μία ηλεκτρική επαφή από κάποιο αδρανές μέταλλο (Pt, Au, W). Ως ενεργό μέταλλο εννοείται ένα υλικό τα ιόντα του οποίου συμμετέχουν σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Στην περίπτωση των μνημών εναλλαγής αντίστασης τέτοια μέταλλα είναι ο Cu, και ο Ag, ενώ σε πιο πρόσφατες δημοσιεύσεις έχει βρεθεί ότι είναι και το Ti, το Hf, και το Ta. Κατά την εφαρμογή θετικής τάσης στο ενεργό μεταλλικό ηλεκτρόδιο, το μέταλλο οξειδώνεται $M \rightarrow M^{Z+} + ze^-$ και τα μεταλλικά κατιόντα M^{Z+} κινούνται προς την κάθοδο όπου ανάγονται από ηλεκτρόνια $M^{Z+} + ze^- \rightarrow M$. Με αυτό τον τρόπο δημιουργείται μία μεταλλική προεξοχή, η οποία σταδιακά μεγαλώνει και μόλις καταλήξει στην άνοδο η διάταξη έχει μεταβεί στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης (LRS). Εφαρμόζοντας αντίθετη πόλωση συμβαίνει η αντίστροφη διαδικασία, δηλαδή το νήμα σπάει στο πιο λεπτό σημείο του, και το σύστημα επανέρχεται στη κατάσταση υψηλής αντίστασης (HRS). Στην παρακάτω εικόνα αναπαριστάται η διαδικασία δημιουργίας και ρήξης του μεταλλικού νήματος:



Εικόνα 3.6 Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού δημιουργίας μεταλλικού νήματος σε μνήμες ReRAM. α) Μεταλλικά κατιόντα κινούνται προς την κάθοδο όπου ανάγονται. β) Δημιουργία μεταλλικού νήματος αναπτυσσόμενο προς την άνοδο. γ) Ρήξη του νήματος λόγω αντίστροφης πόλωσης. Το άνω ηλεκτρόδιο είναι το ενεργό μέταλλο και το κάτω ηλεκτρόδιο το αδρανές μέταλλο^[15].

Στην περίπτωση δημιουργίας αγωγίμου δρόμου αποτελούμενο από έντονα υποστοιχειομετρικό οξείδιο του μετάλλου, απαιτείται η ύπαρξη κενών θέσεων οξυγόνου V_O^{2+} στον όγκο του οξειδίου. Οι κενές θέσεις οξυγόνου είναι σημειακές ατέλειες του διηλεκτρικού, και έχουν θετικό φορτίο. Όταν λοιπόν, εφαρμόζεται

ηλεκτρικό πεδίο κατά μήκος του διηλεκτρικού οι κενές θέσεις οξυγόνου κινούνται στο στερεό δημιουργώντας περιοχές (νήματα) υποστοιχειομετρικού οξειδίου του μετάλλου. Όταν αυτές οι περιοχές ενώσουν τις δύο επαφές, τότε η διάταξη βραχυκυκλώνει και μεταβαίνει στην κατάσταση LRS. Όπως περιγράφηκε και νωρίτερα, αναλόγως την πόλωση που εφαρμόζεται στο άνω ηλεκτρόδιο, το νήμα αυτό καταστρέφεται ή δημιουργείται.

Στην περίπτωση εναλλαγής αντίστασης λόγω διεπιφανειακών φαινομένων, η διάταξη αποτελείται από το οξείδιο/ημιαγωγό και δύο ηλεκτρικές επαφές. Η μία διεπιφάνεια οξειδίου/μετάλλου έχει μεταλλική συμπεριφορά ενώ η άλλη συμπεριφέρεται σαν επαφή Schottky. Εφαρμόζοντας μία διαφορά δυναμικού στα άκρα του οξειδίου, προωθείται η κίνηση των κενών θέσεων οξυγόνου, γεγονός που οδηγεί στη μεταβολή του φράγματος Schottky και άρα της αγωγιμότητας της διάταξης ^[16].

Η δημιουργία των αγώγιμων δρόμων στο λεπτό υμένιο ZnO επηρεάζεται από ποικίλους παράγοντες. Ένας από αυτούς είναι οι μικρο/νανοδομή του στρώματος ZnO. Η παρουσία δομικών ατελειών στο κρυσταλλικό πλέγμα των nanoparticles, όπως οι κενές κρυσταλλικές θέσεις (vacancy) όπου ένα άτομο δομής λείπει από μία θέση του κρυστάλλου, ή ενδόθετα άτομα (interstitial) όπου ένα άτομο δομής βρίσκεται σε θέση η οποία δεν προβλέπεται από τη δομή του κρυστάλλου, μπορεί τελικά να οδηγήσουν στην δημιουργία δρόμων διάχυσης των ιόντων οξυγόνου και του μετάλλου. Ως εκ τούτου, ατέλειες όπως οι κενές θέσεις οξυγόνου και τα μεταλλικά ιόντα μπορούν εύκολα να ενωθούν και να σχηματίσουν δρόμους κατά μήκος του film. Ο σχηματισμός των αγώγιμων δρόμων πραγματοποιείται με την παράλληλη μείωση του σχηματισμού του ηλεκτρικού πεδίου και την σταθερότητα της συμπεριφοράς της διάταξης ως bipolar ή ως unipolar ^[17].

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, το φαινόμενο μεταβαλλόμενης αντίστασης στα λεπτά υμένια ZnO συνδέονται κυρίως με τον σχηματισμό αγώγιμων δρόμων φτιαγμένων κυρίως από μεταλλικά ιόντα ή από κενές θέσεις οξυγόνου. Σε αυτή τη περίπτωση, η καταστροφή του αγώγιμου δρόμου οφείλεται είτε στην οξείδωση των μεταλλικών ιόντων μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής, είτε λόγω της επανασύνδεσης των κενών θέσεων οξυγόνου (οπών οξυγόνου) με τα ιόντα οξυγόνου τα οποία διαχέονται μέσα στο οξείδιο. Μόλις εφαρμοσθεί μία εξωτερική τάση στα άκρα της διάταξης, η παρουσία ατελειών στο film ZnO προάγει σημαντικά τον σχηματισμό των αγώγιμων δρόμων. Οι οπές οξυγόνου αντιπροσωπεύουν τις ηλεκτρικά ενεργές ατέλειες, οι οποίες μπορούν να ευθυγραμμιστούν και να σχηματίσουν αγώγιμα μονοπάτια. Έτσι το κελί μνήμης μεταβαίνει στη κατάσταση LRS. Ανάλογα με τη πόλωση της εφαρμοζόμενης τάσης, τα ιόντα οξυγόνου διαχέονται από τα ηλεκτρόδια στο οξείδιο, και επανασυνδέονται με τις οπές οξυγόνου. Αυτή η διαδικασία της επανασύνδεσης εξαφανίζει τις οπές οξυγόνου, και έτσι προκαλείται ρήξη του αγώγιμου μονοπατιού και συνεπώς το οξείδιο μεταβαίνει στην κατάσταση HRS. Το φαινόμενο που περιγράφηκε παραπάνω συμβαίνει όταν το μέταλλο του άνω ηλεκτροδίου και του κάτω είναι το ίδιο, όπως είναι στην περίπτωση της παρούσας εργασίας (συμμετρική δομή).

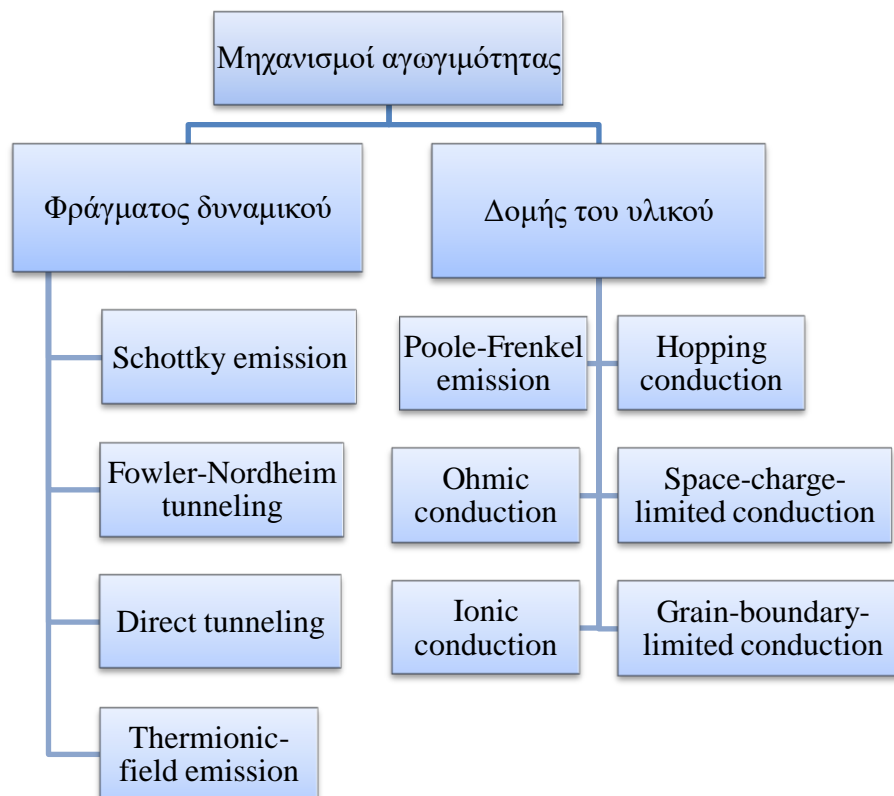
Η καταστροφή του μεταλλικού αγωγίμου δρόμου, λόγω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής, συνήθως συμβαίνει σε μη συμμετρικές διατάξεις ΜΙΜ, και αποτελείται από κάποιο ενεργό μέταλλο ^[18]. Ωστόσο, δε θα χρειαστεί να επεκταθούμε περαιτέρω σε αυτό το κομμάτι της θεωρίας, αφού οι διατάξεις που παρασκευάστηκαν στο δικό μας εργαστήριο ήταν συμμετρικές, και το μέταλλο που χρησιμοποιήθηκε είναι ευγενές μέταλλο.

Κεφάλαιο 4 - Μηχανισμοί αγωγιμότητας στα διηλεκτρικά

4.1 Εισαγωγή

Σε μία διάταξη MIM, στην οποία εφαρμόζεται μία διαφορά δυναμικού στα άκρα της, η κίνηση των ηλεκτρονίων διέπεται από μία σειρά μηχανισμών. Η εξακρίβωση του κυρίαρχου μηχανισμού αγωγιμότητας στα διηλεκτρικά υλικά είναι σημαντική για την κατανόηση των χαρακτηριστικών ρεύματος – τάσης της δομής που μελετάται. Υπάρχουν δύο τύποι μηχανισμών αγωγιμότητας: εκείνοι που περιορίζονται από φράγματα δυναμικού (electrode-limited ή barrier-limited) και εκείνοι που περιορίζονται από τη δομή του υλικού (bulk-limited). Οι μηχανισμοί αγωγιμότητας που περιορίζονται από φράγματα δυναμικού εξαρτώνται από τις ηλεκτρικές ιδιότητες της διεπιφάνειας ηλεκτρόδιο-διηλεκτρικό, δηλαδή το ύψος του φραγμού δυναμικού της διεπιφάνειας και το πλήθος των φορέων αγωγιμότητας στο φιλμ του διηλεκτρικού. Οι μηχανισμοί αγωγιμότητας που περιορίζονται από τη δομή του υλικού εξαρτώνται από τις ηλεκτρικές ιδιότητες του διηλεκτρικού, όπως είναι η πυκνότητα καταστάσεων στη ζώνη αγωγιμότητας, την ευκινησία των φορέων κτλ. Ακολουθεί το διάγραμμα στο οποίο φαίνονται ξεκάθαρα ποιοι μηχανισμοί αγωγιμότητας ανήκουν στην εκάστοτε κατηγορία.

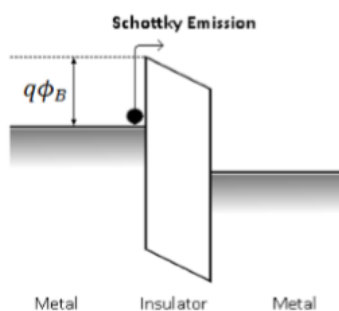
Πίνακας 4.1 Κατηγοριοποίηση μηχανισμών αγωγιμότητας.



4.2 Εκπομπή Schottky

Στην εκπομπή Schottky, ή αλλιώς θερμοϊονική εκπομπή, εκπέμπονται ηλεκτρόνια από το μέταλλο όταν αυτά θερμανθούν αρκετά. Τα ηλεκτρόνια αυτά υπάρχουν στο εσωτερικό του μετάλλου και κυκλοφορούν ανάμεσα στα θετικά ιόντα του κρυσταλλικού πλέγματος δίνοντας την εικόνα κλασσικών σωματιδίων αερίου περιορισμένων σε χώρο που ορίζεται από τις επιφάνειες του μετάλλου.

Η εκπομπή Schottky συμβαίνει όταν τα ηλεκτρόνια που έχουν θερμανθεί, έχουν ενέργεια μεγαλύτερη από τη τιμή του φράγματος δυναμικού και περνάνε στη ζώνη αγωγιμότητας του διηλεκτρικού, όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί. Αυτός ο τύπος θερμοϊονικής εκπομπής είναι ο συχνότερος που παρατηρείται στα οξειδία τα οποία βρίσκονται σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες ^[19].



Εικόνα 4.1 Σχηματική απεικόνιση του ενεργειακού διαγράμματος στην εκπομπή Schottky σε δομές MIM ^[20]

Η πυκνότητα ρεύματος J_{SE} εξαρτάται από το ηλεκτρικό πεδίο (E) και τη θερμοκρασία (T) και υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση Schottky ως εξής:

$$J_{SE} = \frac{4\pi q m^* (kT)^2}{h^3} e^{-\frac{q(\Phi_B - \sqrt{qE/4\pi\epsilon})}{kT}}$$

Όπου m^* η ενεργώς μάζα των ηλεκτρονίων μέσα στο οξείδιο, k η σταθερά του Boltzmann, T η απόλυτη θερμοκρασία, h η σταθερά του Planck, E το ηλεκτρικό πεδίο μέσα στο οξείδιο, Φ_B το ύψος του φραγμού δυναμικού, και ϵ η διηλεκτρική σταθερά του οξειδίου.

4.3 Μηχανισμός Fowler – Nordheim (F – N) και Άμεσης Σήραγγας

Παρουσία ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου, οι μηχανισμοί αγωγιμότητας που λαμβάνουν χώρα στο οξείδιο είναι: ο μηχανισμός σήραγγας τύπου Fowler – Nordheim και ο

άμεσης σήραγγας (Direct tunneling). Γενικά, ο μηχανισμός άμεσης σήραγγας κυριαρχεί σε οξειδία που έχουν πάχος μικρότερο των 3 nm ^[21], ενώ ο μηχανισμός σήραγγας Fowler-Nordheim συμβαίνει σε οξειδία με μεγαλύτερο πάχος ^{[19], [21], [22], [23], [24]}.

Ο μηχανισμός F-N συμβαίνει όταν το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο είναι τόσο ισχυρό ώστε τα ηλεκτρόνια μπορούν να διαφύγουν από το μέταλλο στη ζώνη αγωγιμότητας του διηλεκτρικού μέσα από ένα τριγωνικού φραγμού δυναμικού μέσω φαινομένου σήραγγας.

Είναι ένας μηχανισμός αγωγιμότητας ο οποίος εξαρτάται από το υλικό των ηλεκτροδίων και όχι από τα χαρακτηριστικά του οξειδίου. Αυτό σημαίνει ότι αναλόγως τα μέταλλα που θα χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια, ο φραγμός δυναμικού (Φ_B) θα είναι διαφορετικός.

Η πυκνότητα ρεύματος στην περίπτωση του μηχανισμού F-N υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$J_{FN} = \frac{q^2}{8\pi h \Phi_B} E^2 e^{-\frac{8\pi\sqrt{2qm^*}}{3hE}\Phi_B^{3/2}}$$

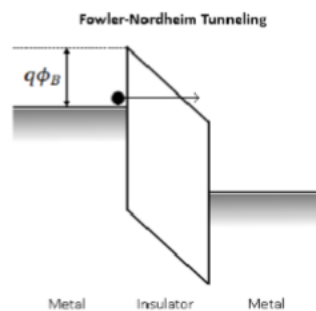
Όπου m^* η ενεργός μάζα των ηλεκτρονίων μέσα στο οξείδιο, h η σταθερά του Planck, E το ηλεκτρικό πεδίο μέσα στο οξείδιο, Φ_B το ύψος του φραγμού δυναμικού.

Στην περίπτωση του μηχανισμού άμεσης σήραγγας, τα ηλεκτρόνια βλέπουν έναν τραπεζοειδή φραγμό δυναμικού και περνάνε από το μέταλλο στη ζώνη αγωγιμότητας του διηλεκτρικού μέσω φαινομένου σήραγγας (tunneling). Η πυκνότητα ρεύματος υπολογίζεται από την εξίσωση:

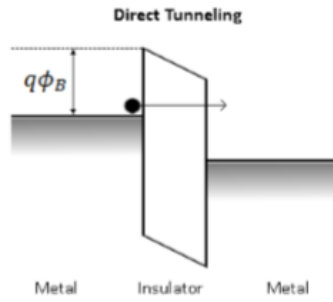
$$J_{DT} = e^{-\frac{8\pi\sqrt{2q}}{3h}(m^*\Phi_B)^{1/2}kt_{ox,eq}}$$

Όπου κ είναι η σχετική διηλεκτρική σταθερά του οξειδίου, και $t_{ox,eq}$ είναι πάχος του οξειδίου. Σημειώνεται ότι η πυκνότητα ρεύματος J_{DT} για δεδομένο πάχος οξειδίου, εξαρτάται από την τιμή κ του διηλεκτρικού και το ύψος του φραγμού δυναμικού Φ_B .

Στα επόμενα σχήματα απεικονίζονται οι μηχανισμοί F-N και άμεσης σήραγγας αντίστοιχα.



Εικόνα 4.2 Ενεργειακό διάγραμμα του μηχανισμού σήραγγας Fowler-Nordheim (F-N)



Εικόνα 4.3 Ενεργειακό διάγραμμα του μηχανισμού άμεσης σήραγγας

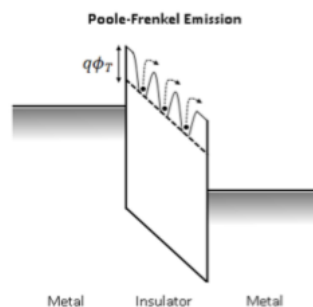
4.4 Εκπομπή Poole – Frenkel (P – F)

Η εκπομπή P-F συμβαίνει όταν παγιδευμένα ηλεκτρόνια διεγερθούν στη ζώνη αγωγιμότητας του οξειδίου. Το ηλεκτρικό πεδίο μειώνει το δυναμικό φράγμα Coulomb των ηλεκτρονίων και στη συνέχεια αυξάνεται η πιθανότητα θερμικά να αποδεσμευτεί από την παγίδα ^[25], και τελικά να φτάσει στη ζώνη αγωγιμότητας του οξειδίου. Ο εκθετικός όρος στην εξίσωση P-F είναι παρόμοιος με την εξίσωση της εκπομπής Schottky. Η διαφορά είναι στο ότι η ποσότητα του ύψους του φραγμού δυναμικού Φ_B έχει αντικατασταθεί από την ποσότητα Φ_T που αντιστοιχεί στο βάθος του πηγαδιού δυναμικού. Τέλος, το φαινόμενο της μείωσης του φραγμού δυναμικού στην περίπτωση της εκπομπής P-F είναι διπλάσιο της εκπομπής Schottky λόγω της ακινησίας των οπών ^[26], ^[27]. Προϋπόθεση για την δράση του μηχανισμού αυτού, είναι η ύπαρξη παγίδων και ατελειών στο διηλεκτρικό. Στην εικόνα 4.4 απεικονίζεται ο μηχανισμός εκπομπής P-F.

Η εξίσωση για τον υπολογισμό της πυκνότητας ρεύματος J_{PF} είναι η εξής:

$$J_{PF} = q\mu N_c E e^{-\frac{q(\Phi_T - \sqrt{qE/\pi\epsilon})}{kT}}$$

Όπου, μ η ευκινησία των ηλεκτρονίων, N_c η πυκνότητα των καταστάσεων στη ζώνη αγωγιμότητας, E το ηλεκτρικό πεδίο που εφαρμόζεται στο οξείδιο, Φ_T το βάθος του πηγαδιού δυναμικού, k η σταθερά Boltzmann και T η απόλυτη θερμοκρασία.



Εικόνα 4.4 Σχηματική αναπαράσταση της εκπομπής Poole Frenkel σε διατάξεις MIM.

4.5 Αγωγιμότητα περιοριζόμενη από φορτία χώρου (Space Charge Limited Conduction – SCLC)

Ο μηχανισμός SCLC, ή αλλιώς η αγωγιμότητα περιοριζόμενη από φορτία χώρου αποτελείται από τρεις περιοχές: την περιοχή στην οποία επαληθεύεται ο νόμος του Ohm (Ohmic region) και επομένως ισχύει η αναλογία $I \sim V$, την περιοχή στην οποία το ρεύμα είναι ανάλογο του τετραγώνου της τάσης, δηλαδή $I \sim V^2$ (Child's square law region), και την περιοχή στην οποία το πεδίο αυξάνεται ραγδαία, δηλαδή $I \sim V^n$ με $n > 2$. Το n εξαρτάται από την κατανομή των κέντρων παγίδευσης στο εσωτερικό του διηλεκτρικού. Αυτό το είδος μηχανισμού μπορεί εύκολα να εντοπισθεί όταν σε χαμηλά πεδία επαληθεύεται ο νόμος του Ohm και αμέσως μετά ισχύει η αναλογία $I \sim V^2$ σε υψηλότερες τιμές του ηλεκτρικού πεδίου. Στην περιοχή χαμηλής έντασης ηλεκτρικού πεδίου, ο τρόπος που άγει το ηλεκτρικό ρεύμα το φιλμ του οξειδίου είναι λόγω θερμικά διεγερμένων ελεύθερων ηλεκτρονίων. Καθώς αυξάνεται η τάση, οι φορείς παγιδεύονται σε παγίδες του υλικού και η ένταση του ρεύματος αποκτά μία πολυωνυμική εξάρτηση από την εφαρμοζόμενη τάση. Όταν στην αναλογία $I \sim V^n$ το $n > 2$, δηλαδή η τιμή του πεδίου ξεφύγει από την περιοχή του Child, τότε οξείδιο άγει το ρεύμα. Η περιοχή $I \sim V^2$ είναι γνωστή ως «trap-unfilled SCLC region», ενώ η περιοχή $I \sim V^n$, με $n > 2$, αναφέρεται συχνά ως «trap-filled SCLC region». Συνεπώς, η πιθανότητα η δομή να διέπεται από τον μηχανισμό SCLC είναι σαφώς μεγαλύτερη εάν το ηλεκτρόδιο έχει υψηλή πυκνότητα φορέων. Σύμφωνα με την θεωρία του μηχανισμού SCLC για την απλή περίπτωση ενός μόνο διακριτού επιπέδου παγίδευσης, η πυκνότητα ρεύματος σε ισχυρά εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$J_{sclc} = \frac{9}{8} \epsilon_i \mu \theta \frac{V^2}{d^3}$$

Όπου, ϵ_i η διηλεκτρική σταθερά του οξειδίου, μ η ευκινησία των ηλεκτρονίων, θ ο λόγος των ελεύθερων φορτίων/φορέων προς τους φορείς που είναι παγιδευμένοι σε ρηχές (ενεργειακά) καταστάσεις, και d το πάχος του οξειδίου.

4.6 Ιοντική αγωγιμότητα

Η κίνηση των ιόντων υπό την επίδραση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, οφείλεται στην ιοντική αγωγιμότητα, η οποία μοιάζει με τη διαδικασία της διάχυσης [26]. Η πυκνότητα ρεύματος της κίνησης των ιόντων είναι ανάλογη της ταχύτητας ολίσθησης των ιόντων και η γενική εξίσωση του μηχανισμού αυτού είναι η ακόλουθη:

$$J_{ionic} \sim v \cdot r \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}} \left\{ e^{\frac{1}{2} \frac{re}{kT} E} - e^{-\frac{1}{2} \frac{re}{kT} E} \right\}$$

Όπου, v η συχνότητα Debye, r το ύψος άλματος, ΔG^* η ενεργός ενθαλπία και E το ηλεκτρικό πεδίο. Στην περίπτωση χαμηλών ηλεκτρικών πεδίων ($E \ll kT/re$), η πυκνότητα ρεύματος εξαρτάται γραμμικά από το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο και η εξίσωση απλοποιείται στην μορφή:

$$J_{ionic(low E)} \sim \left(v \cdot r^2 \frac{e}{kT} \right) \cdot E \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}}$$

Όταν το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο είναι υψηλό ($E \gg kT/re$), τότε η πυκνότητα ρεύματος δίνεται από την εξίσωση:

$$J_{ionic(high E)} \sim v \cdot r \cdot e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}} \cdot e^{\frac{1}{2} \frac{re}{kT} E}$$

4.7 Ωμική αγωγιμότητα

Παρόλο που το ενεργειακό διάκενο ανάμεσα στη ζώνη αγωγιμότητας και στη ζώνη σθένους του οξειδίου είναι εξ' ορισμού αρκετά μεγάλο, υπάρχει ένας μικρός αριθμός κινούμενων ηλεκτρονίων, τα οποία παράγονται λόγω θερμικής διέγερσης. Αυτά τα ηλεκτρόνια οφείλονται στην ωμική αγωγιμότητα στην οποία η πυκνότητα ρεύματος είναι ανάλογη του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Αυτός ο μηχανισμός αγωγιμότητας, συνήθως εμφανίζεται στην κατάσταση HRS και η εξίσωση που τον περιγράφει είναι η ακόλουθη:

$$J_{ohmic} = \sigma E = q \cdot \mu \cdot N_c \cdot E \cdot e^{-\frac{(E_c - E_F)}{kT}}$$

Όπου σ είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα, μ η ευκινησία των ηλεκτρονίων μέσα στο οξείδιο, N_c η ενεργός πυκνότητα των καταστάσεων στη ζώνη αγωγιμότητας, E_c η ενέργεια στη ζώνη αγωγιμότητας και E_F η ενέργεια στο επίπεδο Fermi.

4.8 Φαινόμενο σήραγγας μέσω παγίδων (Trap Assisted Tunneling – TAT)

Ο μηχανισμός TAT οφείλεται στα ρεύματα σήραγγας που δημιουργούνται λόγω ατελειών στο διηλεκτρικό [28], [29]. Σε αντίθεση με τον μηχανισμό σήραγγας F-N ή τον μηχανισμό άμεσης σήραγγας (στον οποίο συμβαίνει το φαινόμενο σήραγγας σε ένα βήμα), οι παγίδες (π.χ. κενές θέσεις οξυγόνου) στο στρώμα του οξειδίου βοηθούν

τα ηλεκτρόνια να περάσουν από την κάθοδο προς την άνοδο με δύο βήματα. Τα ηλεκτρόνια πρώτα παγιδεύονται στην κάθοδο μέσα σε παγίδες και στη συνέχεια εκπέμπονται προς την άνοδο. Η γενική έκφραση της πυκνότητας ρεύματος που περιγράφεται από αυτό το μηχανισμό, μοιάζει αρκετά με εκείνη του μηχανισμού σήραγγας F-N, εκτός από τον παράγοντα E^2 , και υπολογίζεται ως εξής ^[30] :

$$J_{TAT} = A e^{-\frac{8\pi\sqrt{2qm^*}}{3hE}\Phi_T} \Phi_T^{3/2}$$

Όπου, A μία σταθερά, Φ_T η ενέργεια των παγιδευμένων ηλεκτρονίων σε σχέση με το άκρο της ζώνης αγωγιμότητας του οξειδίου.

4.9 Σύνοψη

Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται οι εκφράσεις των βασικών μηχανισμών αγωγιμότητας που λαμβάνουν χώρα στο στρώμα οξειδίου, καθώς και η εξάρτησή τους από το ηλεκτρικό πεδίο και την θερμοκρασία ^[31].

Conduction Mechanism	Current Density Expression	Electric Field and Temperature Dependency ^b
Schottky Emission	$J_{SE} = \frac{4\pi q m^* (kT)^2}{h^3} \exp\left[\frac{-q(\Phi_B - \sqrt{qE/4\pi\epsilon})}{kT}\right]$	$J_{SE} \propto T^2 \exp\left(A \frac{\sqrt{E}}{T} - B\right)$
Fowler-Nordheim (F-N) Tunneling	$J_{FN} = \frac{q^2}{8\pi h \phi_B} E^2 \exp\left(\frac{-8\pi\sqrt{2qm^*}}{3hE} \phi_B^{3/2}\right)$	$J_{FN} \propto E^2 \exp\left(\frac{-A}{E}\right)$
Direct Tunneling	$J_{DT} \approx \exp\left\{\frac{-8\pi\sqrt{2q}}{3h} (m^* \phi_B)^{1/2} \kappa \cdot t_{ox,eq}\right\}$	$J_{DT} \propto \exp(-A \cdot \kappa t_{ox,eq})$
Poole-Frenkel (P-F) Emission	$J_{PF} = q\mu N_C E \exp\left[\frac{-q(\Phi_T - \sqrt{qE/\pi\epsilon})}{kT}\right]$	$J_{PF} \propto E \cdot \exp\left(A \frac{\sqrt{E}}{T} - B\right)$
Space-charge-limited Conduction (SCLC) ^a	$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_i \mu \theta \frac{V^2}{d^3}$	$J_{SCLC} \propto E^2$
Ionic Conduction	$J_{ionic} \propto \frac{E}{T} \exp\left\{\frac{-\Delta G^\ddagger}{kT}\right\}$	$J_{ionic} \propto \frac{E}{T} \exp\left(\frac{-A}{T}\right)$
Ohmic Conduction	$J_{ohmic} = \sigma E = q\mu N_C E \exp\left[\frac{-(E_C - E_F)}{kT}\right]$	$J_{ohmic} \propto E \cdot \exp\left(\frac{-A}{T}\right)$
Nearest Neighbor Hopping (NNH)	$J_{NNH} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-T_0}{T}\right) \cdot E$	$J_{NNH} \propto E \cdot \exp\left(\frac{-A}{T}\right)$
Variable-range Hopping (VRH)	$J_{VRH} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \cdot E$	$J_{VRH} \propto E \cdot \exp\left(\frac{-A}{T}\right)^{\frac{1}{4}}$
Trap-assisted Tunneling (TAT)	$J_{TAT} = A \exp\left(\frac{-8\pi\sqrt{2qm^*}}{3hE} \Phi_T^{3/2}\right)$	$J_{TAT} \propto \exp\left(\frac{-A}{E}\right)$

^a High field only, low field follows Ohm's Law; ^b A & B are constants.

Εικόνα 4.5 Σύνοψη των μηχανισμών αγωγιμότητας που έχουν παρουσιαστεί για τα διηλεκτρικά υλικά. Παρουσιάζεται επίσης η εξάρτησή τους από το ηλεκτρικό πεδίο και την θερμοκρασία.

Κεφάλαιο 5 - Πειραματικές διατάξεις

5.1 Μέθοδοι χαρακτηρισμού

5.1.1 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Η αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι η παραγωγή μίας δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, με την οποία εξετάζουμε δοκίμια σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα, αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια. Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι, το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας, δίνοντας τη δυνατότητα στο χρήστη να λάβει φωτογραφίες με μεγάλη μεγέθυνση. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημι-ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων.

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων (electron beam). Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης (ηλεκτρομαγνητικοί φακοί), το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.

- Σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων:

Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα βολφραμίου (filament), το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Μέσα από το νήμα περνάει ρεύμα (filament current). Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται θερμιονικά ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται ένα δυναμικό 1-30 KV (accelerating voltage). Η άνοδος που είναι θετική δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι η άνοδος κατευθύνει και επιταχύνει τα ηλεκτρόνια. Ο αριθμός ηλεκτρονίων στην δέσμη ορίζεται σαν ρεύμα εκπομπής (emission current). Καθορίζεται από την απόσταση ανάμεσα στην άκρη του νήματος (filament tip) και της οπής που υπάρχει στο καπάκι (wehnelt cap). Όσο πιο κοντά είναι τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια έλκονται και τόσο μεγαλύτερο γίνεται το ρεύμα εκπομπής.

- Σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης (ηλεκτρομαγνητικοί φακοί):

Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα σύστημα ηλεκτρομαγνητικών φακών συμπύκνωσης (condenser lens) που τα μετατρέπουν σε δέσμη. Η ισχύς των φακών καθορίζει την διάμετρο της δέσμης (spot size). Αλλάζοντας την ένταση του ρεύματος που τους διαπερνάει, μπορούμε να μεταβάλλουμε την ένταση του μαγνητικού πεδίου τους (δηλαδή την εστιακή τους απόσταση) και επομένως να εστιάσουμε τη δέσμη των ηλεκτρονίων πάνω στο εξεταζόμενο δείγμα.

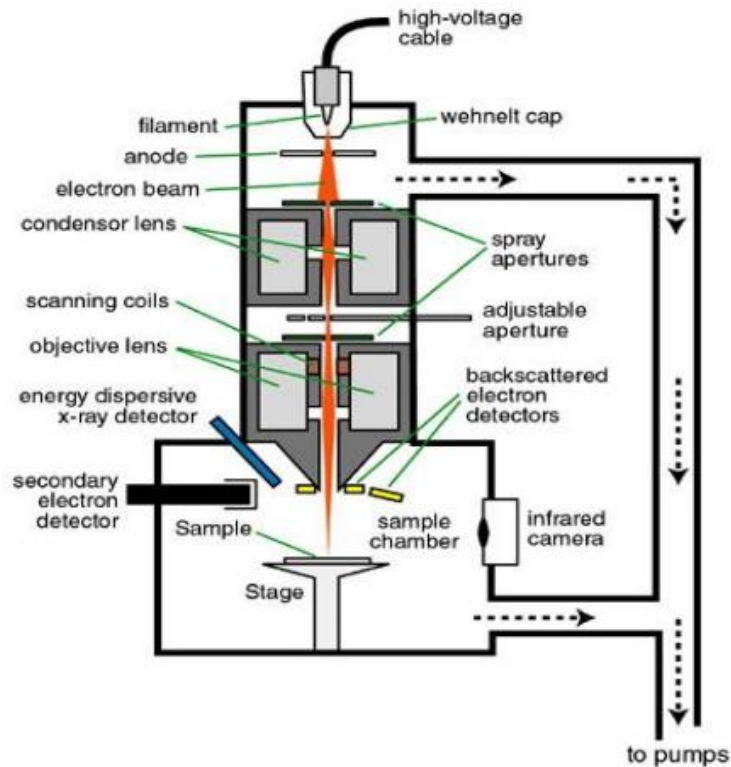
- Σύστημα λήψης πληροφοριών:

Περιλαμβάνει τους διάφορους ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σύστημα παρουσίασης.

- Σύστημα κενού:

Κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και να διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων. Διαφορετικά τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση αντλιών.

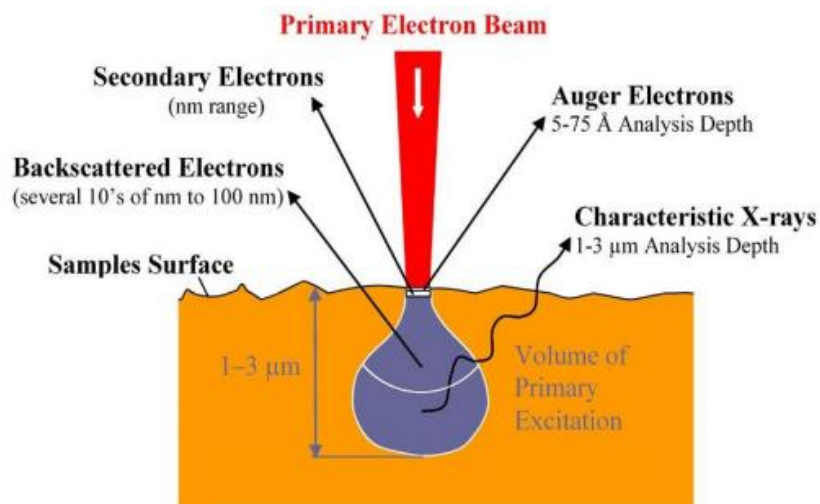
Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνονται ξεκάθαρα τα επί μέρους σημεία που περιγράφηκαν παραπάνω.



Εικόνα 5.1 Σχηματική απεικόνιση των διατάξεων στο εσωτερικό του SEM

Αλληλεπιδράσεις Δέσμης – Δείγματος

Με τον όρο «όγκος αλληλεπίδρασης» ορίζεται η περιοχή όπου ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το στερεό, εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας διάφορες μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μελετάμε.



Εικόνα 5.2 Όγκος αλληλεπίδρασης

- Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons):

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης με ενέργεια π.χ. 30 keV φθάσουν στην επιφάνεια του δείγματος, διεισδύουν σε βάθος που εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό. Έπειτα, συγκρούονται ελαστικά με τον πυρήνα του ατόμου (ειδικά σε μεγάλα άτομα) και σκεδάζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση χωρίς σημαντική απώλεια της ενέργειάς τους (κρατούν το 50 με 80% της αρχικής ενέργειας). Εκείνα τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται ελαστικά προς τα πίσω με γωνία 180° λέγονται οπισθοσκεδαζόμενα (BSE). Έχουν μεγαλύτερη ενέργεια και εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος από το δείγμα. Το ποσοστό των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται οπισθοσκεδαζόμενα, εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του ατόμου του δείγματος. Για τα ελαφρά στοιχεία είναι ~6% ενώ για τα βαρύτερα ~50%. Επομένως η αλλαγή του ποσοστού των BSE δίνει διαφοροποίηση στην εικόνα ανάλογα με τον ατομικό αριθμό. Οι βαρύτερες φάσεις φαίνονται λαμπρότερες από τις ελαφρύτερες. Έτσι έχουμε πληροφορίες για την σύσταση του δείγματος.

- Δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary Electrons):

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου μερικά από τα ασθενέστερα συγκρατούμενα ηλεκτρόνια μπορεί να φύγουν από το άτομο. Αυτά που διαφεύγουν ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια (SE). Κάθε προσπίπτον ηλεκτρόνιο μπορεί να παράγει αρκετά δευτερογενή. Κάθε ηλεκτρόνιο που εγκαταλείπει το άτομο μετά από σύγκρουση με άλλο υψηλής ενέργειας είναι θεωρητικά ένα δευτερογενές ηλεκτρόνιο. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χαμηλής ενέργειας (50 eV) και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος, αφού αυτά που εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος απορροφούνται εύκολα από την μάζα του δείγματος. Για τον λόγο αυτό τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χρήσιμα για την απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παράγονται με δύο κυρίως μηχανισμούς. Ο πρώτος είναι καθώς η δέσμη εισέρχεται στην επιφάνεια, και ο δεύτερος είναι καθώς η οπισθοσκεδαζόμενη δέσμη εξέρχεται από την επιφάνεια, κάτι που είναι δέκα φορές πιο πιθανό να συμβεί σε σχέση με τον πρώτο. Επομένως, είναι αναμενόμενο να υπάρχει μεγαλύτερη εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων εκεί που είναι μεγάλη και η εκπομπή οπισθοσκεδαζόμενων, με αποτέλεσμα οι εικόνες των δευτερογενών και των οπισθοσκεδαζόμενων να εμφανίζουν κάποιες ομοιότητες.

- Ακτίνες X – Χαρακτηριστικό Φάσμα:

Οι χαρακτηριστικές ακτίνες X δημιουργούνται με τον εξής μηχανισμό: Όταν ιονίζεται ένα ηλεκτρόνιο από εσωτερική στοιβάδα, τότε ένα ηλεκτρόνιο από υψηλότερη ενεργειακή στοιβάδα καλύπτει το κενό πέφτοντας στην χαμηλότερη στοιβάδα και εκπέμποντας την διαφορά ενέργειας σαν ακτίνες X. Η ενέργεια αυτών των ακτινών είναι χαρακτηριστική της μετάπτωσης, και κατά συνέπεια του ατόμου.

- Auger ηλεκτρόνια:

Τα ηλεκτρόνια Auger παράγονται όταν ένα φωτόνιο το οποίο εκπέμπεται από την αποδιέγερση ηλεκτρονίου σε κενή θέση, απορροφάται από άλλο εσωτερικό ηλεκτρόνιο το οποίο εκπέμπεται.

- Όργανο πειραμάτων – Εικόνες:

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων στην παρούσα μελέτη είναι το μοντέλο “Inspect” της εταιρείας FEI με διακριτική ικανότητα 3.5 nm και εύρος τάσης επιτάχυνσης 2-30 kV. Για όλα τα δείγματα των νανοσωματιδίων ZnO που παρασκευάστηκαν, λήφθηκαν εικόνες επίπεδης όψης (plan view) με μεγέθυνση x10000, x20000, x50000 και εικόνες εγκάρσιας διατομής (cross section), αφού προηγήθηκε επιχρύσωση των δειγμάτων, με μεγέθυνση x50000, x100000.

Όσον αφορά την επιχρύσωση των δειγμάτων, σημειώνεται ότι, εάν κατά τη διάρκεια της μέτρησης έχουμε φόρτιση της επιφάνειας, παρατηρείται ανάκλαση της εκπεμπόμενης ακτίνας, πράγμα που φαίνεται στην εικόνα και έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή της εκπομπής δευτερευόντων ηλεκτρονίων. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί ή με τη χρήση ανιχνευτού για μη αγώγιμα υλικά σε περιβάλλον χαμηλού κενού, ή με την χρήση αγώγιμων επικαλυπτικών στρωμάτων. Το στρώμα πρέπει να είναι αρκετά παχύ ούτως ώστε να δημιουργεί ένα αγώγιμο μονοπάτι, αλλά και όσο γίνεται πιο λεπτό, για να αποφευχθεί η κάλυψη των λεπτομερειών. Συνήθως χρησιμοποιείται στρώμα από χρυσό, γραφίτη ή λευκόχρυσο.

5.1.2 Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας (PL)

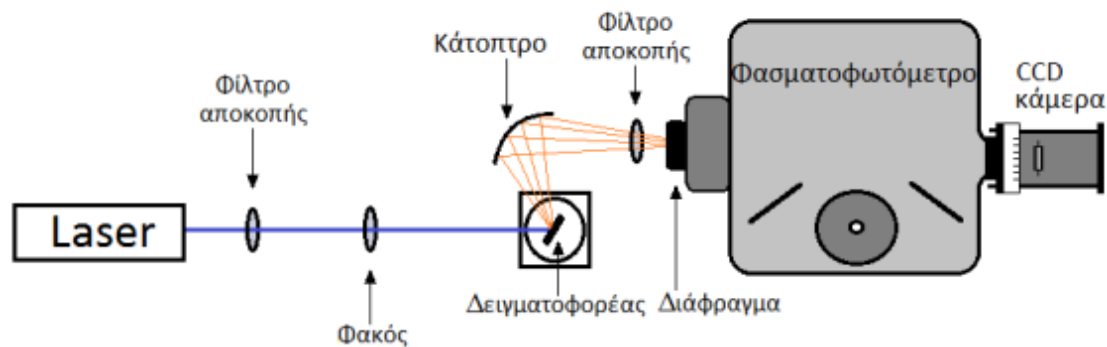
Η φωτοφωταύγεια (Photoluminescence – PL), είναι μια διαδικασία κατά την οποία ένα υλικό απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και έπειτα επανακτινοβολεί φωτόνια. Υπό το πρίσμα της κβαντομηχανικής, αυτό μπορεί να περιγραφεί ως μία διέγερση σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη και στη συνέχεια μία επιστροφή σε μία χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη, συνοδευόμενη από την εκπομπή φωτονίου.

Με την φωτοφωταύγεια μπορούμε να μετρήσουμε τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των υλικών χρησιμοποιώντας φωτόνια για να εισάγουμε διεγερμένες ηλεκτρονιακές καταστάσεις στο υλικό και να αναλύσουμε την οπτική εκπομπή καθώς αυτές οι καταστάσεις αποδιηγείρονται. Στην φωτοφωταύγεια, η προσφερόμενη ενέργεια είναι σε μορφή φωτός, συνήθως laser κατάλληλου μήκους κύματος, έτσι ώστε να προκληθούν ηλεκτρονιακές μεταβάσεις από την θεμελιώδη στάθμη σε μια διεγερμένη

ενός ατόμου ή μορίου, ή από την ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας ενός ημιαγώγιμου κρυστάλλου (δημιουργία ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής). Το σύστημα υφίσταται μια μη ακτινοβολούσα εσωτερική χαλάρωση και μετά από έναν χαρακτηριστικό χρόνο ζωής στη διεγερμένη κατάσταση, το ηλεκτρόνιο θα επιστρέψει στη θεμελιώδη. Κατά την διάρκεια της μετάπτωσης απελευθερώνεται ενέργεια με την μορφή φωτός. Αυτό το φως μπορεί να συλλεχθεί και να αναλυθεί ώστε να αποδώσει ένα πλήθος πληροφοριών σχετικά με το προς μελέτη φωτοδιεγερόμενο υλικό. Το φάσμα φωτοφωταύγειας παρέχει τις ενέργειες μετάβασης, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον καθορισμό των ηλεκτρονιακών ενεργειακών επιπέδων.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το φάσμα εκπομπής ενός ημιαγωγού καθορίζεται και επηρεάζεται όχι μόνο από το ενεργειακό του χάσμα, αλλά συχνά και σε μεγάλο βαθμό, από τις προσμίξεις, τις συγκεντρώσεις και τις ατέλειες μέσα στον κρύσταλλο. Ένα σύστημα ηλεκτρονίου-οπής, δηλαδή ένα εξιτόνιο, μπορεί να αλληλεπιδράσει με κάποια παρούσα στον κρύσταλλο πρόσμιξη, δότη ή αποδέκτη, και να δημιουργηθεί σύμπλεγμα δεσμευμένου εξιτονίου (BEC – Bound Exciton Complex). Οι προσμίξεις έχουν τοπικά διαφορετικό δυναμικό από το περιοδικό δυναμικό του κρυστάλλου, με αποτέλεσμα η ενέργεια των δεσμευμένων εξιτονίων να είναι διαφορετική από τα «ενδογενή» εξιτόνια του ημιαγωγού. Έτσι, καθώς είναι προσδεδεμένα σε προσμίξεις αυτά τα εξιτόνια του ημιαγωγού ακτινοβολούν φωτόνια άλλων ενεργειών. Επίσης, είναι εφικτό ηλεκτρόνια (εξιτονικά ή μη) να μεταβούν από και σε στάθμες προσμίξεων μέσα στο ενεργειακό χάσμα αποδίδοντας φωτόνια πολύ διαφορετικών ενεργειών από αυτή του Eg. Αν η μετάβαση συμβεί από στάθμη δότη σε στάθμη αποδέκτη τότε μιλάμε για διεσωτερικές μεταβάσεις. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το ZnO που μελετάμε, το οποίο έχοντας $E_g=3.37$ eV σε θερμοκρασία δωματίου, το φάσμα εκπομπής του θα έπρεπε να βρίσκεται μόνο στο υπεριώδες. Στην πραγματικότητα όμως πολύ συχνά ένα ευρύ φάσμα εκπομπής εμφανίζεται στο ορατό φάσμα το οποίο οφείλεται εξ' ολοκλήρου σε ατέλειες κρυστάλλου, όπως είναι οι κενές θέσεις οξυγόνου, τα ενδόθετα άτομα οξυγόνο (oxygen vacancies, oxygen interstitials) κτλ.

Η φωτοφωταύγεια είναι μια απλή, ευέλικτη και μη καταστροφική μέθοδος χαρακτηρισμού. Η προετοιμασία του δείγματος μπορεί να είναι ελάχιστη, κάτι που καθιστά την PL ιδιαιτέρως ελκυστική για τον προσδιορισμό των υλικών. Η διάταξη PL που χρησιμοποιήθηκε, φαίνεται στην επόμενη εικόνα.



Εικόνα 5.3 Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης του PL

Σε συνθήκες σκότους μια δέσμη laser προσπίπτει πάνω στο δείγμα. Ανάμεσα στο δείγμα και την έξοδο του laser υπάρχει φίλτρο αποκοπής για να περνάει μόνο η βασική ακτινοβολία του laser και φακός εστίασης της δέσμης. Το εκπεμπόμενο από το δείγμα φως συλλέγεται από παραβολικό κάτοπτρο και κατευθύνεται προς ένα διάφραγμα που είναι η είσοδος του μετρητικού οργάνου. Το διάφραγμα είναι ρυθμιζόμενο ώστε να ελέγχεται η ποσότητα φως που συλλέγεται. Σε όλες τις μετρήσεις που έγιναν στην παρούσα μελέτη η ρύθμισή του ήταν στα 500 μm . Ενδιάμεσα στο κάτοπτρο και το διάφραγμα του μετρητικού οργάνου υπάρχει φίλτρο αποκοπής το οποίο εμποδίζει το φως του laser που έχει ανακλαστεί να περάσει καθώς αυτό θα προσέθετε πολύ θόρυβο στο μετρούμενο φάσμα. Μέσα στο όργανο το φως αναλύεται από φράγμα περίθλασης και το αναλυμένο φως προσπίπτει σε CCD κάμερα.

Το laser που χρησιμοποιήθηκε είναι laser He-Cd (Ηλίου – Καδμίου) από το οποίο με το φίλτρο αποκοπής επιλεγόταν το μήκος κύματος $\lambda=325$ nm που αντιστοιχεί σε φωτόνια ~ 3.82 eV. Καθώς το ZnO που μελετήθηκε έχει E_g μικρότερο από αυτή την ενέργεια και έτσι είναι δυνατή διέγερση των ηλεκτρονίων από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας. Το φασματοφωτόμετρο είναι το μοντέλο “iHR320” της εταιρείας HORIBA-JOBIN 32 YVON. Το όργανο έχει τρία φράγματα περίθλασης, με 1200 γραμμές/mm, 1800 γραμμές/mm και 2400 γραμμές/mm. Τα δύο πρώτα έχουν περιοχή κάλυψης από 300 – 1000 nm και το τρίτο 300 – 750 nm το οποίο είναι βελτιστοποιημένο για μετρήσεις στο υπεριώδες.

5.1.3 Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction – XRD) είναι μια μη καταστροφική μέθοδος για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση κρυσταλλικών υλικών. Με τη χρήση της περίθλασης ακτίνων X μπορούν επίσης να προσδιοριστούν πολλές φυσικές και χημικές ιδιότητες των υλικών όπως: η κρυσταλλογραφική δομή του υλικού, ο προσανατολισμός των κρυστάλλων, παραμένουσες τάσεις, μέγεθος κρυστάλλων και μικροτάσεις.

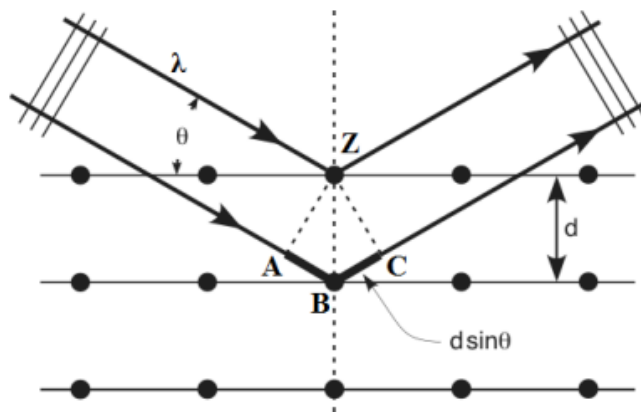
Τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα περιθλώνται όταν διέρχονται μέσα από ένα άνοιγμα ή γύρω από μια ακίδα. Τα κύματα που διαδίδονται ταυτόχρονα στην ίδια περιοχή του μέσου μπορούν να συμβάλουν είτε καταστρεπτικά, είτε ενισχυτικά. Αν στην ίδια περιοχή του χώρου συναντηθούν κύματα που βρίσκονται στην ίδια φάση ($\Delta\phi=0$) το αποτέλεσμα είναι ενισχυτική συμβολή, ενώ αν έχουν διαφορά φάσης ($\Delta\phi=\pi$) το αποτέλεσμα είναι καταστρεπτική συμβολή.

Ένα φράγμα περίθλασης αποτελείται από ένα μεγάλο αριθμό πολύ λεπτών παράλληλων σχισμών διατεταγμένων ανά διάστημα d (d η απόσταση δύο γειτονικών σχισμών) με d της ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας. Οι ακτίνες X αποτελούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκη κύματος που κυμαίνονται συνήθως μεταξύ $0,1 - 10\text{\AA}$ ($1 \text{ Angstrom} = 0.1 \text{ nm}$). Οι δομικές μονάδες σε ένα κρυσταλλικό στερεό είναι διατεταγμένες σαν μια σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα (αλλιώς πλεγματικά επίπεδα), τα οποία απέχουν μεταξύ τους αποστάσεις της τάξης του 1\AA και ισαπέχουν.

Οι ακτίνες X , όντας κύματα ηλεκτρομαγνητικής φύσεως, προσκρούουν σε άτομα του πλέγματος του κρυστάλλου (και κυρίως στα ηλεκτρόνια τους). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να δημιουργούνται δευτερογενή σφαιρικά κύματα προερχόμενα από τα άτομα ίδιου μήκους κύματος και φάσεως με την προσπίπτουσα δέσμη (ελαστική σκέδαση). Έτσι, από ένα διατεταγμένο κανονικό πλέγμα ατόμων παράγεται μια συστοιχία σφαιρικών κυμάτων ακτίνων X . Αν και τα κύματα αυτά αλληλοαναιρούνται στις περισσότερες κατευθύνσεις, συμβάλλουν εποικοδομητικά σε συγκεκριμένες κατευθύνσεις που καθορίζονται από τα μήκη κύματος της ακτινοβολίας και τις διευθύνσεις πρόσπτωσης σύμφωνα με το νόμο του Bragg και δίνουν μέγιστες εντάσεις σκεδαζόμενης ακτινοβολίας (κορυφές Bragg).

Η αναγκαία συνθήκη για να συμβαίνει η προαναφερόμενη συμβολή μέγιστης έντασης, ή αλλιώς συνθήκη εποικοδομητικής συμβολής είναι: $n\lambda=2d\sin\theta$ (νόμος του Bragg), όπου d είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων περίθλασης, λ το μήκος κύματος των ακτίνων X , θ η γωνία πρόσπτωσης τους στον κρύσταλλο και n ακέραιος αριθμός που παίρνει τιμές $0,1,2,3\dots$ και αναφέρεται στα διαδοχικά νοητά κρυσταλλικά επίπεδα. Εύκολα μπορούμε να εξάγουμε τη σχέση Bragg, παρατηρώντας την επόμενη εικόνα και θεωρώντας το ορθογώνιο τρίγωνο ZAB ανάμεσα στο πρώτο και δεύτερο πλεγματικό επίπεδο.

Δύο κύματα συμβάλουν ενισχυτικά όταν η διαφορά διαδρομής τους είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος. Άρα, για να υπάρχει συμβολή μέγιστης έντασης μετά την περίθλαση και επειδή η δεύτερη ακτίνα θα διανύσει επιπλέον απόσταση ίση με $AB + AC$ θα πρέπει $n\lambda = AB + BC$. Αλλά, $AB = d\sin\theta$ και $AB = BC$ οπότε τελικά: $n\lambda = 2d\sin\theta$.

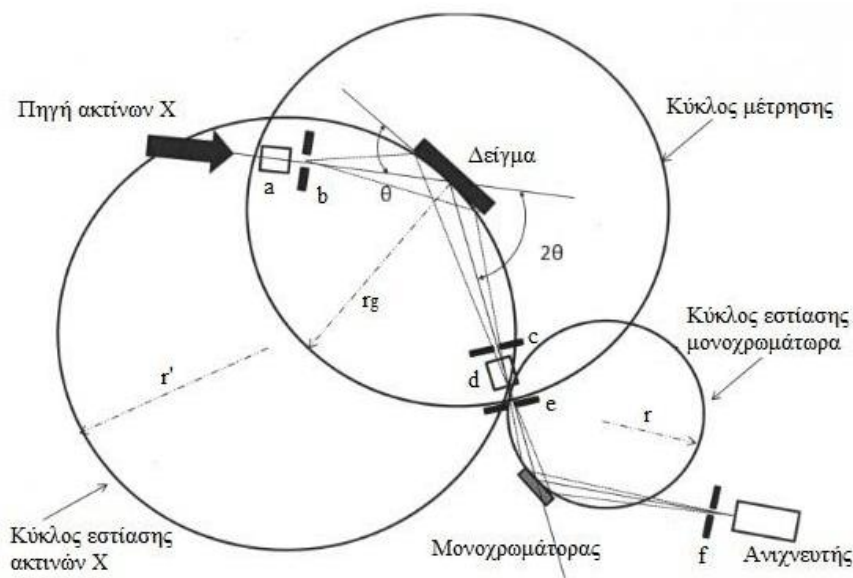


Εικόνα 5.4 Ανάκλαση Bragg από κρυσταλλικά επίπεδα.

Στην πράξη με τη βοήθεια της σχέσης Bragg έχοντας μετρήσει την γωνία θ για την οποία το αποτέλεσμα της περίθλασης εμφανίζεται ως μέγιστο και για γνωστό μήκος κύματος λ , υπολογίζουμε την απόσταση d , μπορούμε να υπολογίσουμε ποιο επίπεδο έδωσε την συγκεκριμένη περίθλαση. Με τον τρόπο αυτό προχωρούμε στην ταυτοποίηση φάσεων, διαδικασία η οποία είναι από τις σπουδαιότερες στην χρήση της τεχνικής της περίθλασης των ακτίνων X. Το αποτέλεσμα της περίθλασης των ακτίνων X μέσα από το πολυκρυσταλλικό δείγμα είναι η λήψη του περιθλασιγράμματος (φάσμα περίθλασης). Το φάσμα που λαμβάνουμε τελικά συγκρίνεται με τη βάση δεδομένων φασμάτων (JCPDS cards) ενός μεγάλου αριθμού υλικών και έτσι ταυτοποιείται ποιοτικά η δομή του υλικού αλλά και ποσοτικά η περιεκτικότητα κάθε φάσης στο υλικό.

Στην εικόνα που ακολουθεί διακρίνουμε την σχηματική αναπαράσταση μίας τυπικής διάταξης περιθλασιμετρίας ακτίνων X, γεωμετρίας πηγή/ θ -ανιχνευτής/ 2θ (a,b,c,d,e,f : θέσεις σχισμών). Πηγή των ακτίνων είναι ένας σωλήνας καθοδικών ακτίνων στον οποίο θερμαίνεται ένα λεπτό νήμα και παράγονται ηλεκτρόνια. Μέσω μίας διαφοράς δυναμικού τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται και προσπίπτουν στο δείγμα, εκτοπίζοντας ηλεκτρόνια του εσωτερικού φλοιού του υλικού και παράγοντας, χαρακτηριστικά για κάθε υλικό, φάσματα ακτίνων X. Οι ακτίνες X φιλτράρονται μέσω μονοχρωμάτωρα και επιλέγεται το επιθυμητό μήκος κύματος και στη συνέχεια προσπίπτουν στο δείγμα. Ο ανιχνευτής καταγράφει και επεξεργάζεται το σήμα των ακτίνων X. Το δείγμα μπορεί να περιστρέφεται μέχρι να ευθυγραμμιστεί με την ακτίνα X σε μία γωνία θ , ενώ ο πακτωμένος σε βραχίονα ανιχνευτής περιστρέφεται κατά γωνία 2θ , ώστε να συλλέγει τις περιθλώμενες ακτίνες.

Στην παρούσα εργασία η περιθλασιμετρία ακτίνων X πραγματοποιήθηκε με το όργανο “D500” της εταιρείας Siemens, ίδιας γεωμετρίας με την προαναφερόμενη διάταξη.



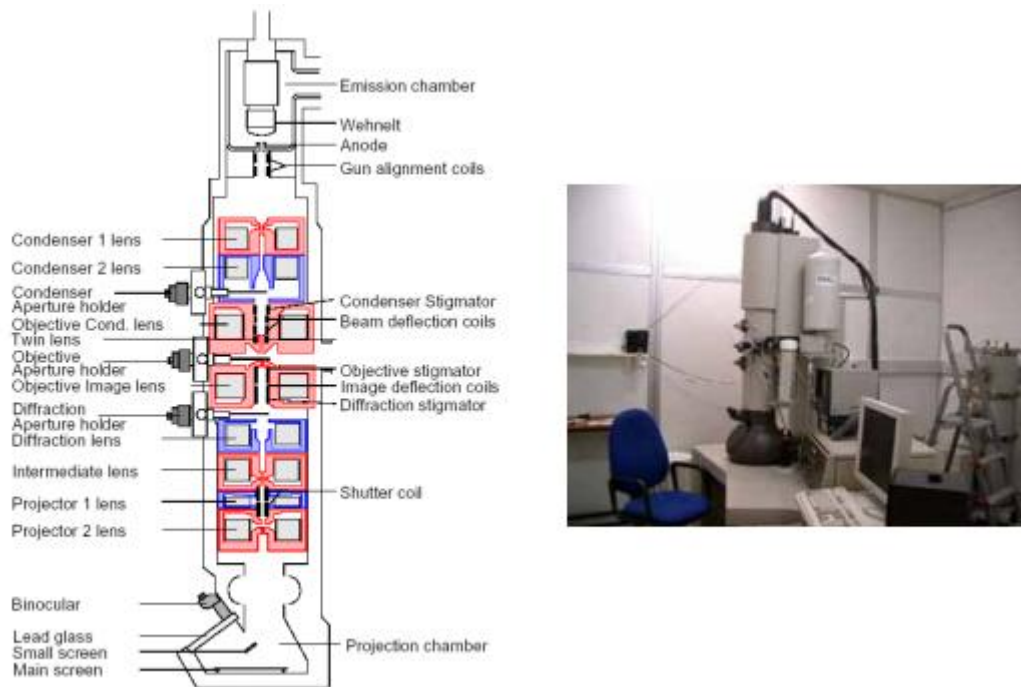
Εικόνα 5.5 Σχηματική απεικόνιση μίας τυπικής διάταξης XRD.

5.1.4 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

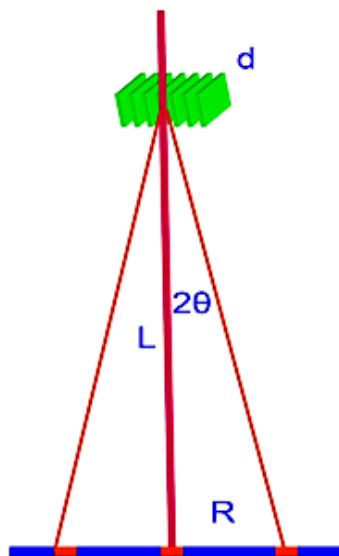
Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (Transmission electron microscopy – TEM), αποτελείται από ένα ηλεκτρονικό κανόνι για την παραγωγή των ηλεκτρονίων της δέσμης τα οποία επιταχύνονται με μία τάση 100-200kV. Κατόπιν η δέσμη εστιάζεται από δύο συμπυκνωτές φακούς σε μία συνήθως παράλληλη δέσμη η οποία διέρχεται μέσα από ένα λεπτό δείγμα πάχους ~100nm. Τέλος το σχηματιζόμενο είδωλο εστιάζεται και μεγεθύνεται από ένα αντικειμενικό και δύο προβολικούς φακούς και προβάλλεται είτε σε μια φθορίζουσα οθόνη είτε σε ένα CCD. Θα πρέπει να τονιστεί ότι το δείγμα πρέπει να είναι πολύ λεπτό, έτσι ώστε τα ηλεκτρόνια να διέλθουν από μέσα του. Συνεπώς τα περισσότερα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ελαστικά ή δεν σκεδάζονται καθόλου σε αντίθεση με το SEM όπου τα ηλεκτρόνια σταματούν μέσα στο δείγμα.

Στην εικόνα 5.6, παρουσιάζονται το διάγραμμα ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης και δίπλα η φωτογραφία ενός Philips CM20 TEM.

Για να γίνει κατανοητή η αρχή λειτουργίας ενός TEM θα πρέπει να ανατρέξουμε στους μηχανισμούς ελαστικής σκέδασης και συγκεκριμένα για κρυσταλλικά δείγματα στο νόμο του Bragg. Στην εικόνα 5.7, παρουσιάζεται σχηματικά η περίθλαση των ηλεκτρονίων της δέσμης από μία ομάδα κρυσταλλικών επιπέδων του δείγματος.



Εικόνα 5.6 Διάγραμμα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης και φωτογραφία ενός Philips CM20 TEM

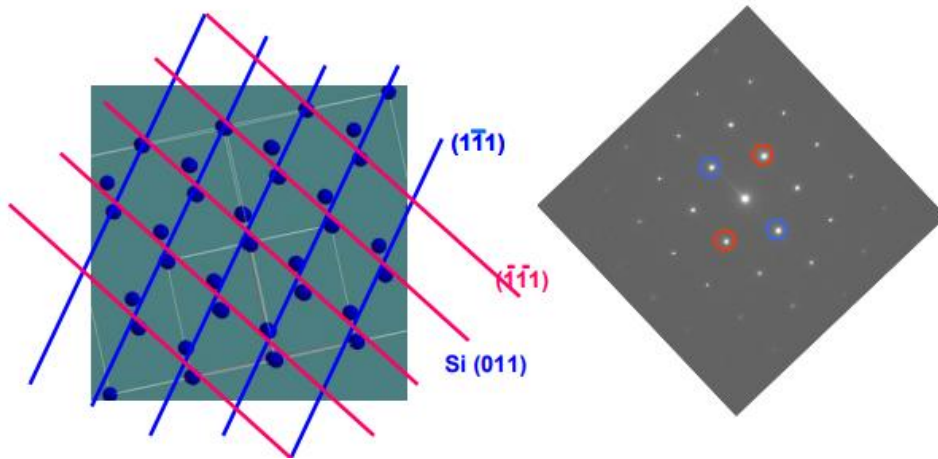


Εικόνα 5.7 Σχηματική περίθλαση Bragg στο TEM

Τα ηλεκτρόνια που ικανοποιούν την συνθήκη Bragg σκεδάζονται κατά γωνία 2θ και το ίχνος τους είναι μία κηλίδα στην φθορίζουσα οθόνη που απέχει απόσταση R από τα μη σκεδασμένα ηλεκτρόνια. Η γωνία σκέδασης είναι πολύ μικρή ($\sim mrad$) και κατά συνέπεια $\sin\theta \approx \tan\theta \approx \theta$, οπότε η σχέση $n\lambda = 2d\sin\theta$ γίνεται: $L\lambda = Rd$.

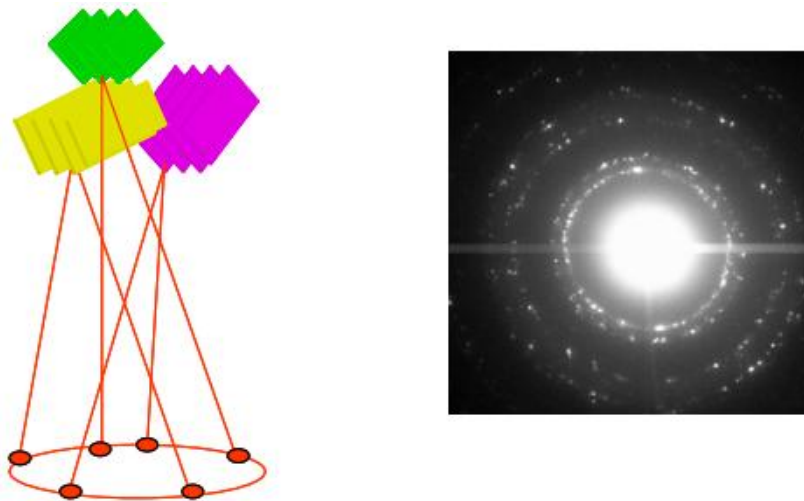
Γνωρίζοντας το μήκος L , το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων λ και μετρώντας την απόσταση R , από την παραπάνω σχέση είναι δυνατό να υπολογίσουμε την πλεγματική απόσταση d των επιπέδων του υλικού. Στην επόμενη εικόνα παρουσιάζεται μια σχηματική παράσταση ενός μονοκρυστάλλου Si, όπως φαίνεται

παράλληλα με την διεύθυνση $[011]$ και η αντίστοιχη εικόνα περίθλασης ηλεκτρονίων λόγω των επιπέδων $\{1-11\}$ και $(-1-11)$ του Si.



Εικόνα 5.8 Σχηματική αναπαράσταση μονοκρυστάλλου Si και αντίστοιχη εικόνα περίθλασης ηλεκτρονίων.

Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατό να προσδιορίσουμε την κρυσταλλική δομή μιας περιοχής με διαστάσεις μερικά nm ενός υλικού ή την σχετική διάταξη διαφορετικών δομών μέσα σε ένα υλικό. Εάν το υλικό είναι πολυκρυσταλλικό αντί για κηλίδες περίθλασης έχουμε δακτυλίους εφόσον ομοειδή επίπεδα του υλικού έχουν τυχαίο προσανατολισμό όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα:

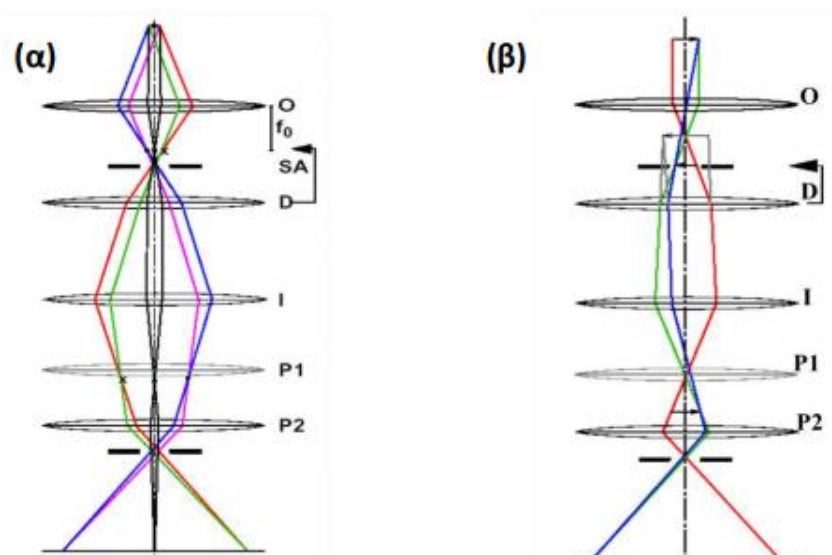


Εικόνα 5.9 Σχηματισμός εικόνας περίθλασης ηλεκτρονίων από πολυκρυσταλλικό υλικό.

Για το σχηματισμό εικόνας περίθλασης εστιάζουμε τον ενδιάμεσο φακό στο πίσω εστιακό επίπεδο του αντικειμενικού φακού και επιλέγουμε την περιοχή του δείγματος που θέλουμε να αναλύσουμε με το διάφραγμα επιλογής περιοχής όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.10 (α).

Εάν ο ενδιάμεσος φακός εστιαστεί στο επίπεδο ειδώλου του αντικειμενικού φακού τότε παίρνουμε εικόνα του ειδώλου του δείγματος, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.10 (β).

Σημειώνεται ότι, με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού επιλέγουμε αν και ποιά από τα ηλεκτρόνια που έχουν υποστεί σκέδαση συμμετέχουν στην δημιουργία της εικόνας.



Εικόνα 5.10 Σχηματικό διάγραμμα των ηλεκτρονίων της δέσμης κατά τη λήψη α) εικόνας περίθλασης και β) εικόνας φωτεινού πεδίου στο TEM.

Όσον αφορά το κοντράστ σε μία εικόνα φωτεινού πεδίου, οφείλεται στην σκέδαση των ηλεκτρονίων στα διάφορα σημεία του δείγματος. Σκουρόχρωμες παρουσιάζονται οι περιοχές όπου τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ισχυρότερα. Σε ένα δείγμα που αποτελείται από διάφορα στοιχεία οι περιοχές που περιέχουν τα βαρύτερα στοιχεία, εκεί σκεδάζουν εντονότερα τα ηλεκτρόνια και φαίνονται πιο σκούρες. Ακριβώς το ίδιο συμβαίνει και όταν το δείγμα έχει διαφορετικά πάχη. Σε ένα κρυσταλλικό δείγμα η σκέδαση Bragg είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας για την εμφάνιση κοντράστ γιατί είναι δυνατό με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού να αποκλείσουμε ηλεκτρόνια που έχουν σκεδαστεί κατά Bragg να συνεισφέρουν στην εικόνα.

Τέλος, η διακριτική ικανότητα του TEM δίνεται από την σχέση:

$$r = 1.21\lambda^{3/4}Cs^{1/4}$$

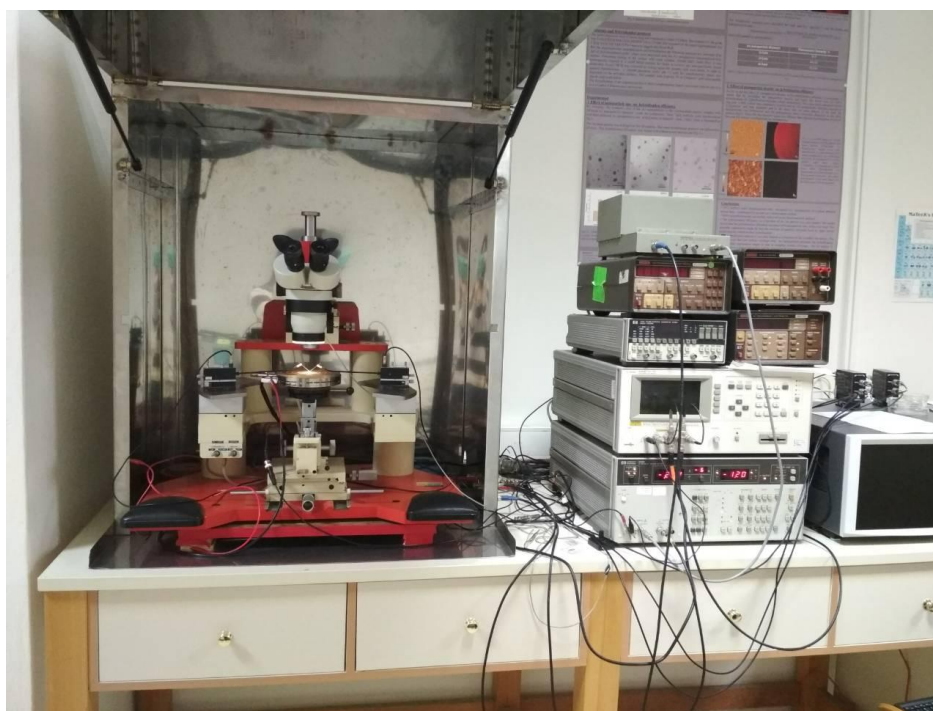
όπου λ το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων της δέσμης και Cs η σφαιρική εκτροπή του αντικειμενικού φακού. Τα σύγχρονα TEM έχουν διακριτική ικανότητα 0.15-0.35nm^[32].

5.1.5 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός διατάξεων ReRAM

Οι ηλεκτρικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο ηλεκτρικού χαρακτηρισμού του Τομέα Φυσικής στο Ε.Μ.Π. Η πειραματική διάταξη είναι τοποθετημένη μέσα σε έναν κλωβό Faraday, έτσι ώστε να προστατεύεται από τα

παρασιτικά ρεύματα ηλεκτροστατικής φύσεως. Αποτελείται από μία μεταλλική βάση πάνω στην οποία τοποθετείται το δείγμα, και συγκρατείται σταθερό με τη βοήθεια ενός συστήματος άντλησης κενού που είναι συνδεδεμένο με τη βάση. Η διάταξη συμπληρώνεται από δύο λεπτές ακίδες βολφραμίου καθώς και από το ενσωματωμένο οπτικό μικροσκόπιο. Οι ακίδες βολφραμίου (W – probes) έχουν ακτίνα καμπυλότητας 20 μm , και τρεις βαθμούς ελευθερίας. Είναι προσαρτημένες σε βάσεις που με τη βοήθεια του οπτικού μικροσκοπίου, επιτρέπουν στον χρήστη να τις μετακινεί με μεγάλη ακρίβεια μέσω βερνιέρων πάνω στα ηλεκτρόδια της διάταξης. Η κάθε ακίδα λειτουργεί σαν ακροδέκτης και συνδέεται με ομοαξονικά καλώδια με τα όργανα μέτρησης. Ο θάλαμος είναι μονίμως γειωμένος.

Το μετρητικό όργανο είναι το 4140B pA meter/DC Voltage Source της Hewlett – Packard. Συνδέεται με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή και ελέγχεται μέσω του προγράμματος LabView™ 7.0 της National Instruments. Από εκεί, ρυθμίζονται οι παράμετροι της κάθε μέτρησης, συλλέγονται και αποθηκεύονται τα αποτελέσματα.



Εικόνα 5.11 Πειραματική διάταξη για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό.

5.2 Εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (e-gun evaporation)

Η εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (e-gun evaporation) είναι μία μέθοδος για τη παρασκευή λεπτών υμενίων. Η εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται οδηγώντας μια δέσμη ηλεκτρονίων που παράγεται από διάπυρο νήμα βολφραμίου, στο στόχο. Ο στόχος βρίσκεται τοποθετημένος στην επιφάνεια μιας υδρόψυκτης θήκης από επινικελωμένο χαλκό. Η δέσμη ηλεκτρονίων διαγράφει καμπύλη τροχιά, λόγω της ύπαρξης μαγνητικού πεδίου, και προσπίπτει στην επιφάνεια του στόχου.

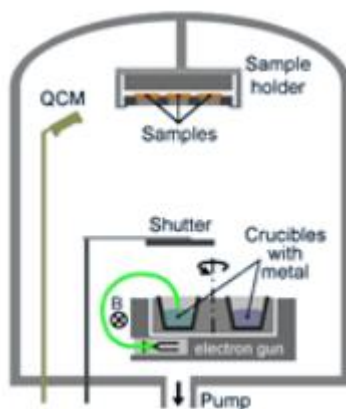
Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε θερμική μετά την πρόσκρουση στην επιφάνεια του στόχου. Με αυτόν τον τρόπο, σε μία επιφάνεια διαμέτρου 1-2 mm, δημιουργείται τοπικά μία μικρή λίμνη αναβράζοντος υλικού-στόχου που εξατμίζεται. Οι ατμοί ταξιδεύουν στο θάλαμο μέσα σε μία στερεά γωνία, συμπυκνώνονται στην επιφάνεια του υποστρώματος και έτσι σχηματίζεται το λεπτό υμένιο. Επειδή η θέρμανση του υλικού είναι αρκετά εντοπισμένη (δηλαδή στην επιφάνεια του στόχου) και η θήκη ψύχεται συνεχώς, αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην εξαχνώνονται άλλα υλικά που βρίσκονται στο εσωτερικό της διάταξης, και έτσι τα υμένια είναι σχετικά «καθαρά»^[36].

Με αυτή τη μέθοδο μπορούν να εξατμιστούν τα περισσότερα μέταλλα. Αξίζει να σημειωθεί ότι, η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοσθεί ακόμα και στη περίπτωση πολύ δύστηκτων μετάλλων, όπως είναι το βολφράμιο.

Στα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου, κατατάσσονται η μεγάλη εξάρτηση του ρυθμού εναπόθεσης από το ρεύμα της δέσμης και η σχετικά μικρή στερεά γωνία στην οποία το φιλμ εναποτίθεται με τον ίδιο ρυθμό. Το τελευταίο μπορεί να δημιουργήσει σημαντικά προβλήματα όταν επιμεταλλώνεται μία επαναλαμβανόμενη δομή, π.χ. η κατασκευή πανομοιότυπων επαφών. Συγκεκριμένα, μπορεί το πάχος του μετάλλου που εξαχνώνεται για την κάθε επαφή να μην είναι σταθερό.



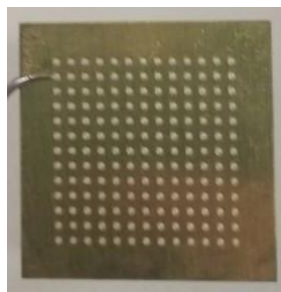
Εικόνα 5.8 Η διάταξη του συστήματος εξάχνωσης με δέσμη ηλεκτρονίων του εργαστηρίου «Εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας» του ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος".



Εικόνα 5.9 Σχεδιάγραμμα ενός συστήματος εξάχνωσης με δέσμη ηλεκτρονίων.

Για τη κατασκευή των τετράγωνων ηλεκτρικών επαφών, χρησιμοποιήθηκε η μάσκα σκίασης που φαίνεται στην επόμενη εικόνα.

Οι διαστάσεις της κάθε επαφής μετρήθηκαν: $0,429 \text{ mm} \pm 0,001 \text{ mm}$. Η ακριβής μέτρηση των διαστάσεων των επαφών έγινε στο οπτικό μικροσκόπιο και με τη βοήθεια πρότυπης κλίμακας.



Εικόνα 5.10 Η μάσκα σκίασης που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των ηλεκτρικών επαφών.

Κεφάλαιο 6 - Παρασκευή και χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων

Στο παρόν κεφάλαιο, αρχικά θα αναφερθεί η χημική μέθοδος με την οποία παρασκευάστηκε το αιώρημα των τριών διαφορετικών ειδών νανοσωματιδίων: μικρά μονοκρυσταλλικά με διάμετρο 3,5-4,5 nm , μεγάλα πολυκρυσταλλικά με διάμετρο 170-200 nm, και μεγάλα μονοκρυσταλλικά με διάμετρο 30-50 nm. Σημειώνεται ότι, τα μικρά νανοσωματίδια μελετήθηκαν εκτενώς στα πλαίσια προηγούμενης διπλωματικής εργασίας στο εργαστήριο Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας στον Ε.Κ.Ε.Φ.Ε Δημόκριτος ^[33], ενώ για τον προσδιορισμό των παραμέτρων σύνθεσης των πολυκρυσταλλικών και των μεγάλων μονοκρυσταλλικών νανοσωματιδίων πραγματοποιήθηκε πληθώρα συνθέσεων οι οποίες δεν αναφέρονται στην παρούσα εργασία.

Στο τέλος, θα παρατεθούν τα αποτελέσματα του δομικού, μορφολογικού και οπτικού χαρακτηρισμού των νανοδομών που παρασκευάστηκαν.

6.1 Παρασκευή αιωρήματος νανοσωματιδίων

6.1.1 Μικρά, μονοκρυσταλλικά νανοσωματίδια (N27), διαμέτρου 3,5-4,5 nm

Σε πρώτη φάση παρασκευάστηκαν δύο ξεχωριστά διαλύματα:

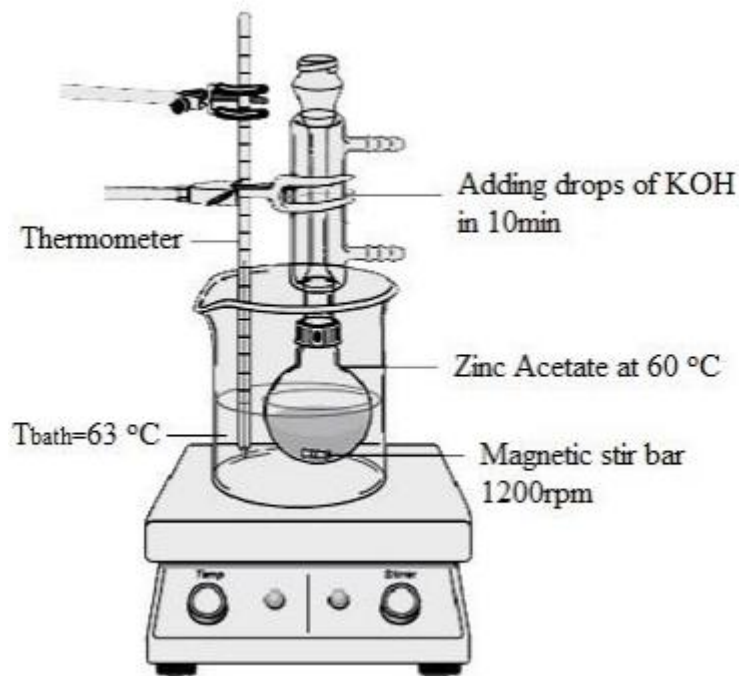
- Διάλυμα 1: ανάδευση 2,95 gr διενυδατωμένου οξικού ψευδαργύρου ($Zn(O_2CCH_3)_2(H_2O)_2$ – zinc acetate dehydrate) σε 125 ml καθαρής μεθανόλης, σε θερμοκρασία δωματίου, μέχρι την πλήρη διάλυσή του.
- Διάλυμα 2: ανάδευση 1,48 gr καυστικού καλίου (KOH) σε 65 ml καθαρής μεθανόλης, σε θερμοκρασία δωματίου, μέχρι την πλήρη διάλυσή του.

Μετά την ολοκλήρωση της παρασκευής του διαλύματος 1, τοποθετείται σε τρίστομη φιάλη και αναδεύεται πάνω σε μαγνητική θερμαινόμενη πλάκα. Ακολουθεί άδειασμα του διαλύματος 2 στη τρίστομη φιάλη.

Μετά από 2h συνολικού χρόνου γρήγορης ανάδευσης των δύο διαλυμάτων στη τρίστομη, σταματάμε την ανάδευση. Ακολουθεί επιπλέον αναμονή 2h, έτσι ώστε να καθιζάνει αρκετός αριθμός νανοσωματιδίων στον πυθμένα της φιάλης.

Έπειτα, ακολουθείται μία διαδικασία πλύσεων και φυγοκέντρισης με σκοπό τον διαχωρισμό των παρασκευασθέντων νανοσωματιδίων από τα κατάλοιπα της αντίδρασης.

Παρακάτω απεικονίζεται το σύστημα ανάδευσης των δύο διαλυμάτων.



Εικόνα 6.1 Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης για την παρασκευή διαλύματος νανοσωματιδίων ZnO.

6.1.2 Μεγάλα, πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια (N35), διαμέτρου 170-200 nm

Όμοια με την διαδικασία παρασκευής των μικρών νανοσωματιδίων, αρχικά παρασκευάστηκαν δύο διαλύματα:

- Διάλυμα 1: ανάδευση 2,95 gr διενυδατωμένου οξικού ψευδαργύρου ($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ – zinc acetate dehydrate) σε 125 ml καθαρής μεθανόλης, σε θερμοκρασία δωματίου, μέχρι την πλήρη διάλυσή του.
- Διάλυμα 2: ανάδευση 1,48 gr καυστικού καλίου (KOH) σε 65 ml καθαρής μεθανόλης, σε θερμοκρασία δωματίου, μέχρι την πλήρη διάλυσή του.

Μετά την ολοκλήρωση της παρασκευής του διαλύματος 1, τοποθετείται σε τρίστομη φιάλη και εντός θερμού λουτρού.

Και σε αυτή τη περίπτωση, όλα τα επόμενα στάδια, καθώς και η διαδικασία των πλύσεων είναι ακριβώς τα ίδια με εκείνα που ακολουθήθηκαν κατά τη παρασκευή των νανοσωματιδίων μικρής διαμέτρου.

6.1.3 Μεγάλα, μονοκρυσταλλικά νανοσωματίδια (N36), διαμέτρου 30-50 nm

Όμοια με την διαδικασία παρασκευής των μικρών νανοσωματιδίων, αρχικά παρασκευάστηκαν δύο διαλύματα:

- Διάλυμα 1: ανάδευση 2,95 gr διενυδατωμένου οξικού ψευδαργύρου ($Zn(O_2CCH_3)_2(H_2O)_2$ – zinc acetate dehydrate) σε 125 ml καθαρής **αιθανόλης**, σε θερμοκρασία δωματίου, μέχρι την πλήρη διάλυσή του.
- Διάλυμα 2: ανάδευση 1,48 gr καυστικού καλίου (KOH) σε 65 ml καθαρής **αιθανόλης**, σε θερμοκρασία δωματίου, μέχρι την πλήρη διάλυσή του.

Μετά την ολοκλήρωση της παρασκευής του διαλύματος 1, τοποθετείται σε τρίστομη φιάλη. Παράλληλα, το σύστημα αναδεύεται πάνω σε μαγνητική θερμαινόμενη πλάκα.

Όλα τα επόμενα στάδια, καθώς και η διαδικασία των πλύσεων είναι ακριβώς τα ίδια με εκείνα που ακολουθήθηκαν στην παρασκευή των νανοσωματιδίων μικρής διαμέτρου.

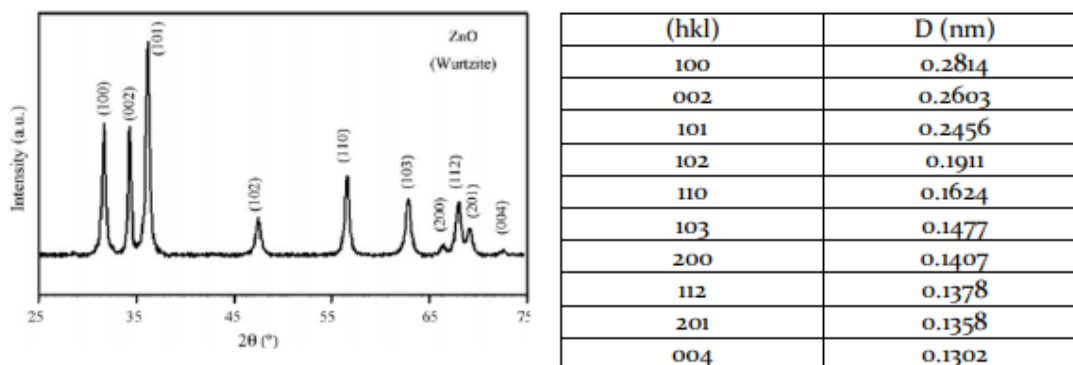
6.2 Δομικός, μορφολογικός και οπτικός χαρακτηρισμός των νανοσωματιδίων

Σε αυτή την ενότητα, θα παρουσιασθούν αναλυτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα νανοσωματιδίων ZnO. Συγκεκριμένα, θα παρατεθούν οι μετρήσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων X (**XRD**), φωτοφωταύγειας (**PL**), εικόνες κάθετης τομής των δειγμάτων (x-section) από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (**SEM**) και εικόνες των νανοσωματιδίων από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (**TEM**).

Νανοσωματίδια	N27 (μικρά νανοσωματίδια)	N35 (πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια)	N36 (μεγάλα νανοσωματίδια)
---------------	---------------------------	-------------------------------------	----------------------------

6.2.1 Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων X (XRD)

Με αυτή τη μέθοδο χαρακτηρισμού, έγινε η μελέτη της κρυσταλλικής δομής των νανοδομών του ZnO που παρασκευάστηκαν. Στην εικόνα περίθλασης ηλεκτρονίων, φαίνονται οι δακτύλιοι περίθλασης και οι αποστάσεις των κρυσταλλικών επιπέδων στα οποία αντιστοιχούν. Συγκρίνοντάς τα με την πρότυπη καρτέλα XRD (36-1451 Zincite, πίνακας & εικόνα) συμπεραίνεται πως οι μετρούμενες πλεγματικές αποστάσεις αντιστοιχούν στο ZnO σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων x.



Εικόνα 6.2 Πρότυπη καρτέλα XRD (36-1451) του ZnO στην οποία φαίνονται οι δείκτες Miller, και δίπλα ο πίνακας στον οποίο φαίνονται οι πλεγματικές αποστάσεις του ZnO όπως προκύπτουν από την πρότυπη καρτέλα 36-1451.

Τα εμφανιζόμενα μέγιστα από την ακτινοβολήση του υλικού διακρίνονται από: την μορφή τους, τη θέση τους, το εύρος τους και την έντασή τους. Καθένα από τα χαρακτηριστικά αυτά προσφέρει μία ή περισσότερες πληροφορίες βάσει των οποίων προχωρά η ανάλυση και ο χαρακτηρισμός των διαγραμμάτων.

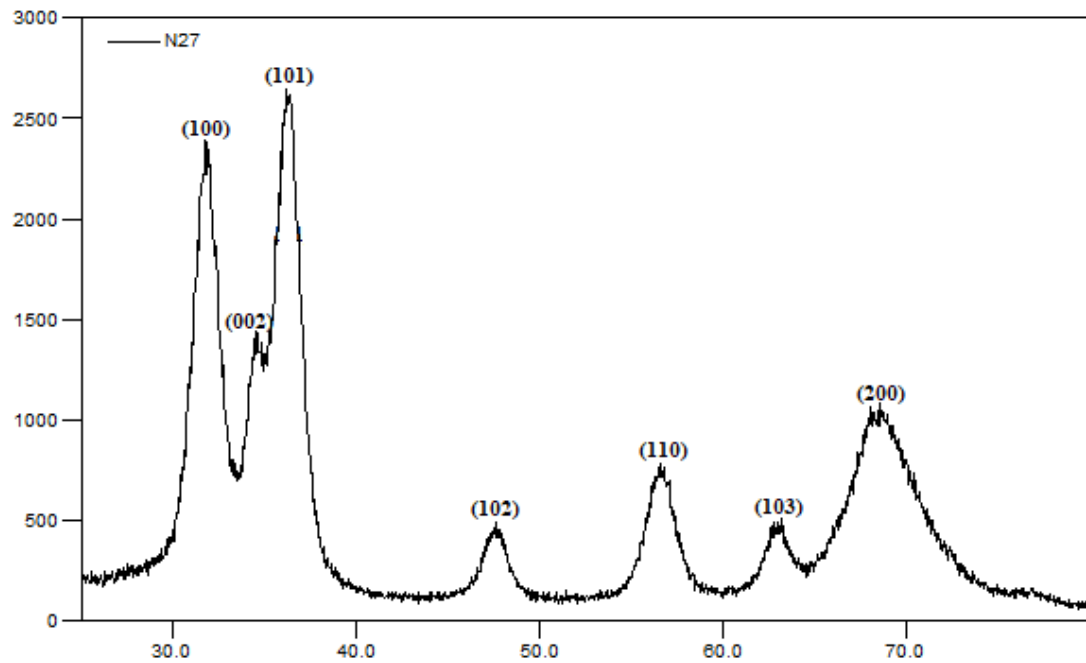
Η διαδικασία ταυτοποίησης των φάσεων του υλικού διακρίνεται από τα εξής στάδια:

1. Παίρνουμε το διάγραμμα ακτίνων – X της δομής που μελετάται ύστερα από μέτρηση με ακτίνες – X.
2. Μετρούνται οι γωνίες όπου εμφανίστηκαν μέγιστα και με την βοήθεια της εξίσωσης Bragg υπολογίζονται οι τιμές d των επιπέδων από τα οποία προήλθαν τα αντίστοιχα μέγιστα. Οι γωνίες δίνονται σε 2θ, ενώ η σχέση Bragg απαιτεί γωνία θ.
3. Συγκρίνονται οι τιμές d που βρέθηκαν από τους υπολογισμούς με γνωστά δεδομένα, τα οποία είναι αποθηκευμένα σε τράπεζες δεδομένων (JCPDS file) και γίνεται ταυτοποίηση του υλικού.

Θυμίζεται ότι η πλεγματική απόσταση είναι η απόσταση d μεταξύ δύο παράλληλων διαδοχικών πλεγματικών επιπέδων που έχουν τους ίδιους δείκτες Miller. Η απόσταση d εξαρτάται από τους δείκτες Miller, αφού καθώς αυξάνονται οι δείκτες Miller, η πλεγματική απόσταση d μειώνεται. Επίσης, με την αύξηση των δεικτών Miller, η πυκνότητα των κόμβων στα επίπεδα ελαττώνεται.

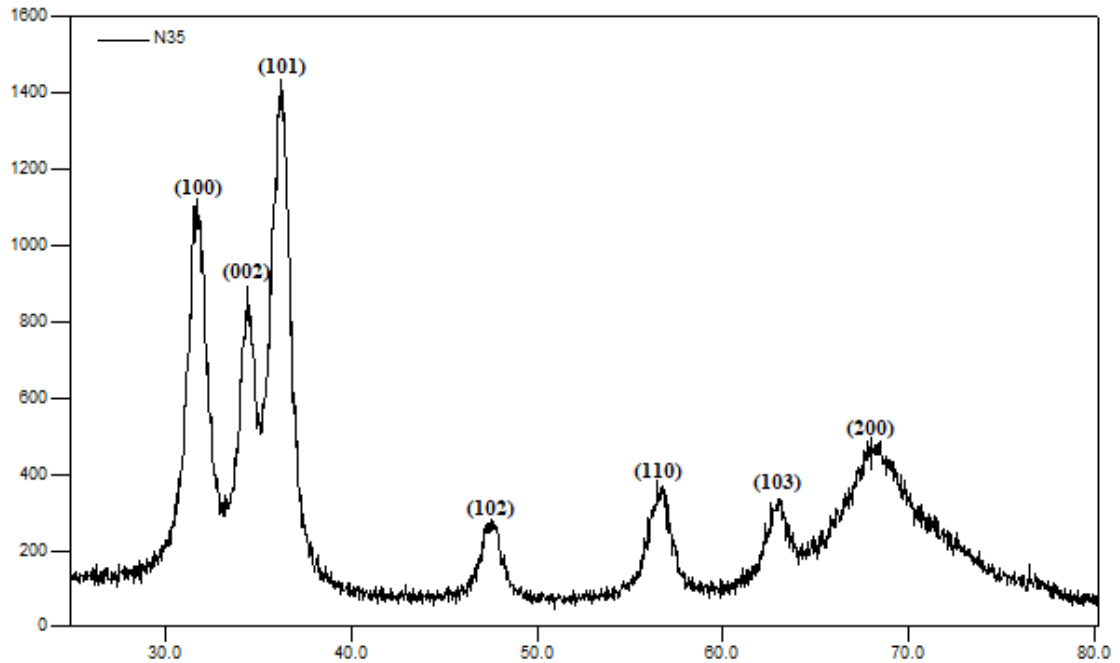
Χαρακτηριστικά φάσματος XRD	Πληροφορίες
Θέση κορυφών	Δείκτες Miller (h k l)
Ένταση κορυφών	Κρυσταλλογραφική δομή
Διεύρυνση κορυφών	Ατέλειες
Αριθμός κορυφών	Κρυσταλλική συμμετρία

1. Μικρά νανοσωματίδια (διαμέτρου 3,5-4,5 nm)



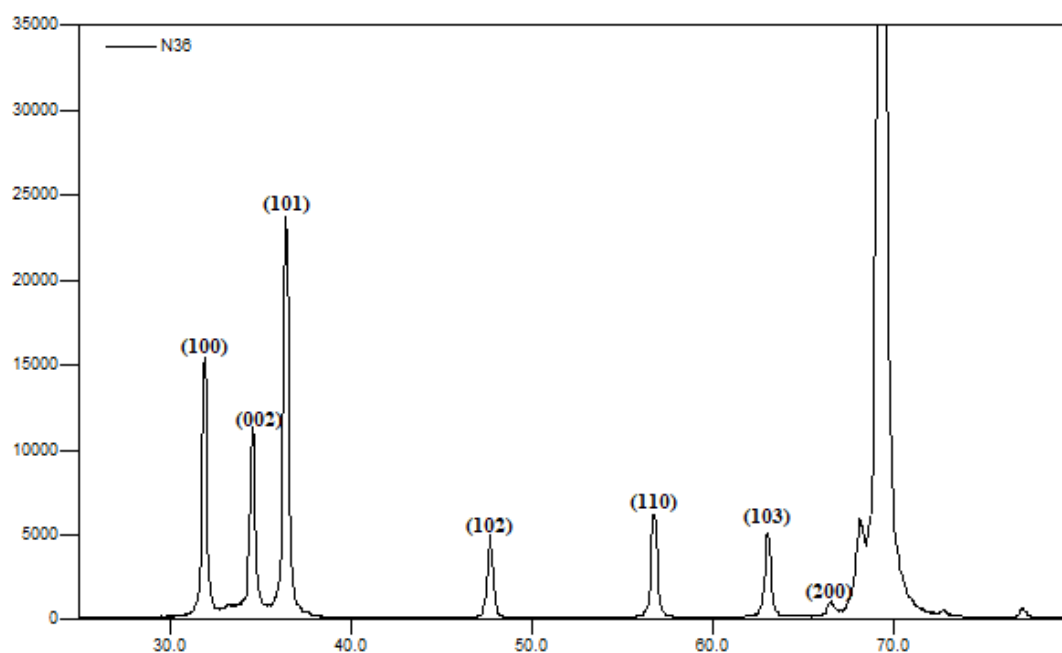
Εικόνα 6.3 Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X των μικρών νανοσωματιδίων .

2. Πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια (διαμέτρου 170-200 nm)



Εικόνα 6.4 Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X των πολυκρυσταλλικών νανοσωματιδίων .

3. Μεγάλα νανοσωματίδια (διαμέτρου 30-50 nm)



Εικόνα 6.5 Διάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων X των μεγάλων νανοσωματιδίων. Η κορυφή που εμφανίζεται για $2\theta=69,2^\circ$ αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο (400) του πυριτίου (Si).

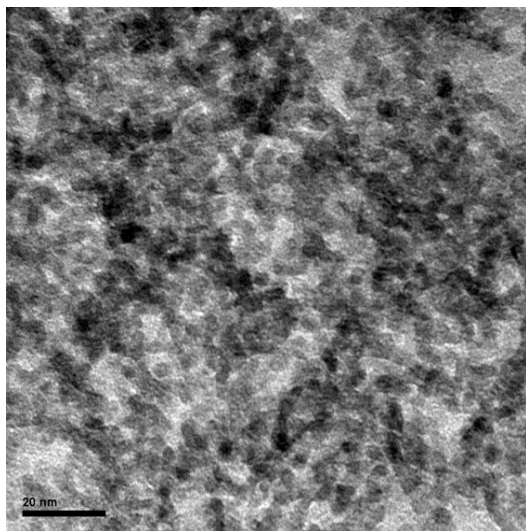
Στα παραπάνω διαγράμματα, παρουσιάζονται οι μετρήσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD) που πραγματοποιήθηκαν στα μικρά, στα πολυκρυσταλλικά και στα μεγάλα νανοσωματίδια. Όπως φαίνεται από τις μετρήσεις, οι δομές που παρασκευάστηκαν ταυτοποιούνται ως πολυκρυσταλλικό ZnO, καθώς οι κορυφές της περιθλασιμετρίας όλων των δειγμάτων αντιστοιχούν στις κορυφές της πρότυπης καρτέλας (36-1451 Zincite, syn).

Από την θέση των κορυφών λαμβάνουμε πληροφορίες σχετικά με τους δείκτες Miller που αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα που περιθλώνται, τα οποία έχουν σημειωθεί πάνω από την κάθε κορυφή. Φαίνεται ότι οι κορυφές των μεγάλων νανοσωματιδίων, είναι πιο στενές και έχουν μεγαλύτερη ένταση σε σχέση με τα μικρά και τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια, απόδειξη ότι είναι μεγάλοι μονοκρύσταλλοι. Επίσης στα μικρά και στα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια, παρατηρείται διαπλάτυνση των κορυφών, γεγονός που δείχνει ότι η διάμετρος του κάθε κρυσταλλικού κόκκου είναι μικρότερη σε σχέση με τη διάμετρο των μεγάλων νανοσωματιδίων. Επίσης, λαμβάνουμε τη πληροφορία ότι τα μικρά και τα πολυκρυσταλλικά έχουν περισσότερες πλεγματικές ατέλειες σε σχέση με τα μεγάλα. Αυτό οφείλεται λόγω του πεπερασμένου μεγέθους του κάθε κρυσταλλικού κόκκου, και στην ανάπτυξη παραμορφώσεων εντός των κρυσταλλικών κόκκων.

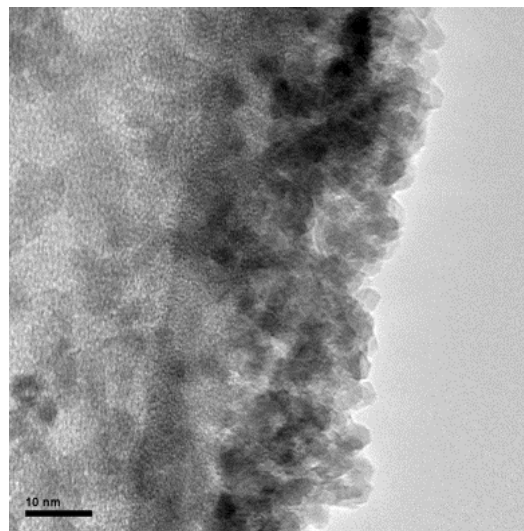
6.2.2 Χαρακτηρισμός με TEM

Τα νανοςωματίδια που παρασκευάστηκαν, εξετάστηκαν με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης, έτσι ώστε να γίνει μελέτη της μορφολογίας και του μεγέθους τους. Παρακάτω, παρατίθενται εικόνες TEM (HRTEM) για τα μικρά, τα πολυκρυσταλλικά και τα μεγάλα νανοςωματίδια (N27, N35 και N36 αντίστοιχα).

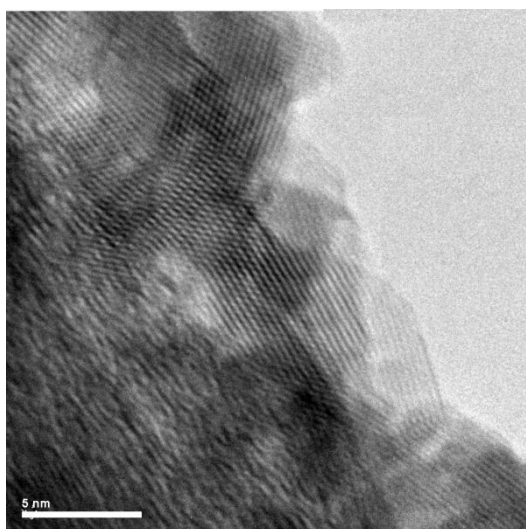
1. Μικρά νανοςωματίδια (διαμέτρου 3,5-4,5 nm)



Εικόνα 6.6 Εικόνα TEM φωτεινού πεδίου, στην οποία φαίνονται τα μικρά νανοςωματίδια, σε μικρότερη μεγέθυνση (x210k).



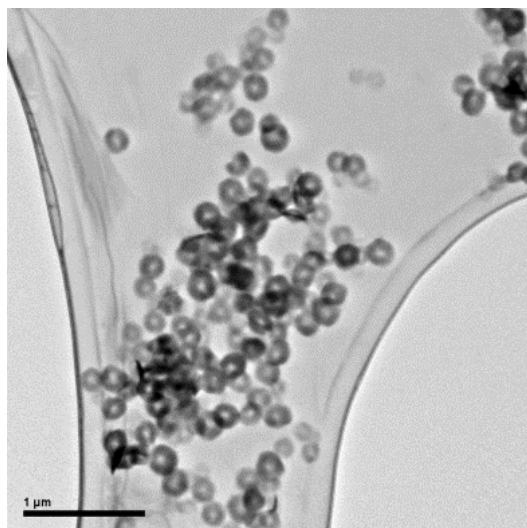
Εικόνα 6.7 Εικόνα TEM φωτεινού πεδίου, στην οποία φαίνονται τα μικρά νανοςωματίδια, σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (x320k).



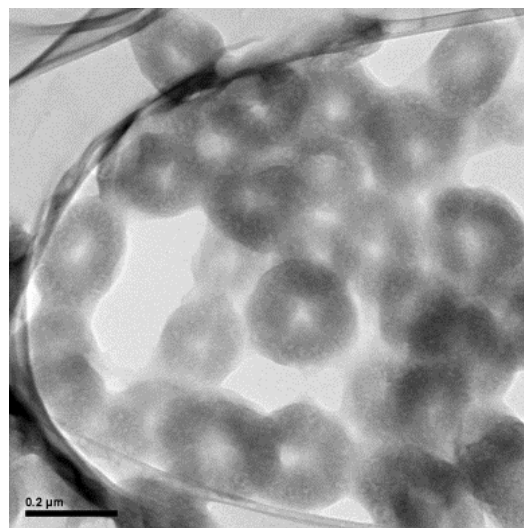
Εικόνα 6.8 Εικόνα TEM υψηλής διακριτικής ικανότητας των μικρών νανοςωματιδίων (σε μεγέθυνση x1200k), στην οποία παρατηρούνται οι κροσσοί συμβολής των (100) κρυσταλλικών επιπέδων των νανοςωματιδίων.

Από τις παραπάνω εικόνες, φαίνεται ότι, το σχήμα των μικρών νανοσωματιδίων είναι κυρίως σφαιρικό ή ελλειψοειδές, και από μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με το λογισμικό του μικροσκοπίου εκτιμήθηκε ότι η διάμετρός τους είναι 3,5-4,5 nm. Επίσης, απεικονίζονται τα κρυσταλλικά επίπεδα (100). Εκεί που φαίνεται να αλλάζει ο προσανατολισμός τους, απεικονίζεται άλλο νανοσωματίδιο της ίδια δομής.

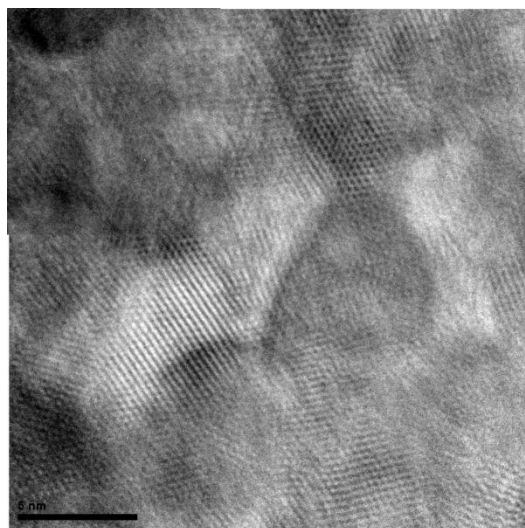
2. Μεγάλα, πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια (διαμέτρου 170-200 nm)



Εικόνα 6.9 Εικόνα TEM φωτεινού πεδίου, στην οποία φαίνονται τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια, σε μικρότερη μεγέθυνση (x5,9k).



Εικόνα 6.10 Εικόνα TEM φωτεινού πεδίου, στην οποία φαίνονται τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια, σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (x22,5k).

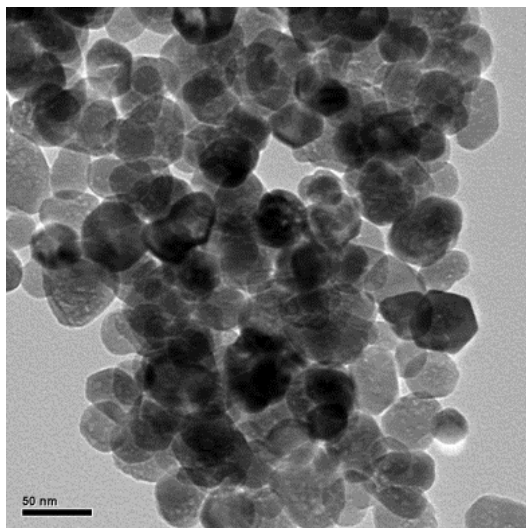


Εικόνα 6.11 Εικόνα TEM υψηλής διακριτικής ικανότητας των πολυκρυσταλλικών νανοσωματιδίων (σε μεγέθυνση x1200k), στην οποία παρατηρούνται οι κροσσοί συμβολής των (002) κρυσταλλικών επιπέδων των νανοσωματιδίων.

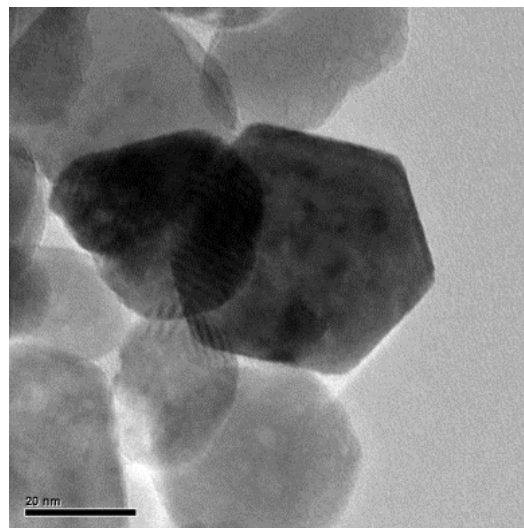
Στα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια, διαπιστώνεται η πολυκρυσταλλική τους δομή από το γεγονός ότι φαίνονται πολλοί διαφορετικοί προσανατολισμοί των κρυσταλλικών επιπέδων στο ίδιο σωματίδιο. Κάθε πολυκρυσταλλικό νανοσωματίδιο

έχει σχήμα δαχτυλιδιού, η διάμετρός του είναι περίπου 170-200 nm και αποτελείται από πολλά μικρά νανοσωματίδια διαμέτρου περίπου 3,5-4,5 nm.

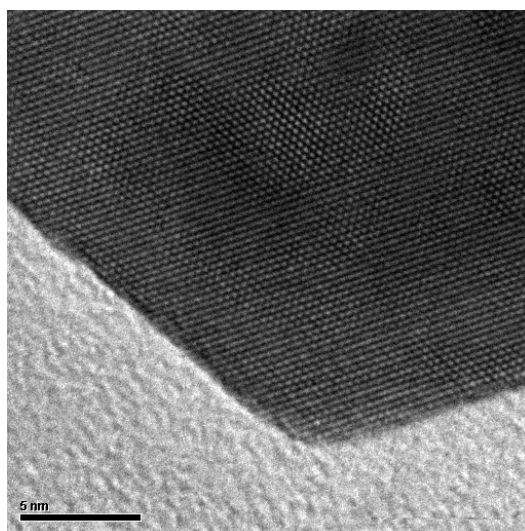
3. Μεγάλα, μονοκρυσταλλικά νανοσωματίδια (διαμέτρου 30-50 nm)



Εικόνα 6.12 Εικόνα TEM φωτεινού πεδίου, στην οποία φαίνονται τα μεγάλα νανοσωματίδια, σε μικρότερη μεγέθυνση (x64k).

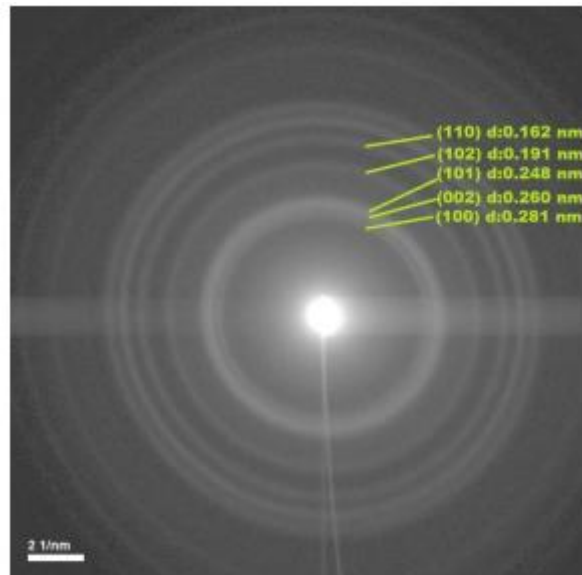


Εικόνα 6.13 Εικόνα TEM φωτεινού πεδίου, στην οποία φαίνονται τα μεγάλα νανοσωματίδια, σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (x265k).



Εικόνα 6.14 Εικόνα TEM υψηλής διακριτικής ικανότητας των μεγάλων νανοσωματιδίων (σε μεγέθυνση x1200k), στην οποία παρατηρούνται οι κροσσοί συμβολής των (101) κρυσταλλικών επιπέδων του νανοσωματιδίου.

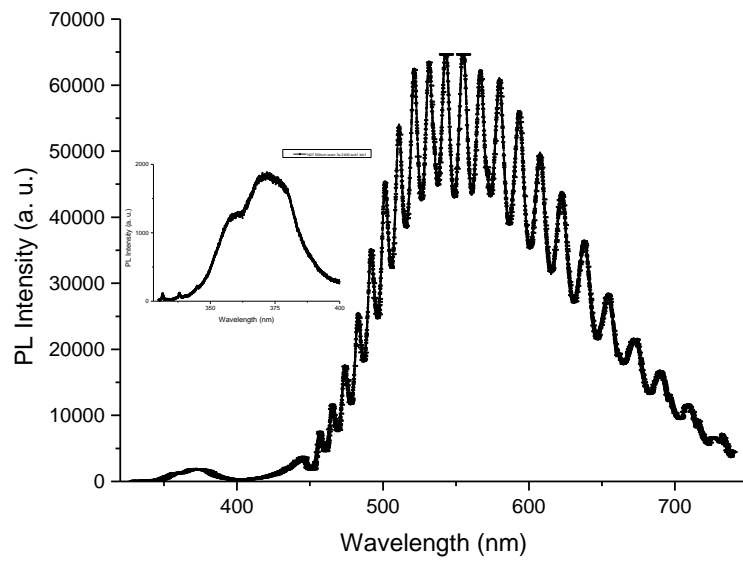
Όσον αφορά το σχήμα των μεγάλων νανοσωματιδίων είναι εξαγωνικό, και η διάμετρός τους εκτιμήθηκε περίπου 30-50 nm. Ο λόγος για τον οποίο δεν βλέπουμε παντού εξάγωνα νανοσωματίδια, οφείλεται στον τρόπο με τον οποίο έχουν καθίσει το ένα νανοσωματίδιο πάνω στο άλλο, και άρα την γωνία πρόσπτωσης της δέσμης ηλεκτρονίων σε αυτά. Τα κρυσταλλικά επίπεδα που απεικονίζονται είναι τα (101).



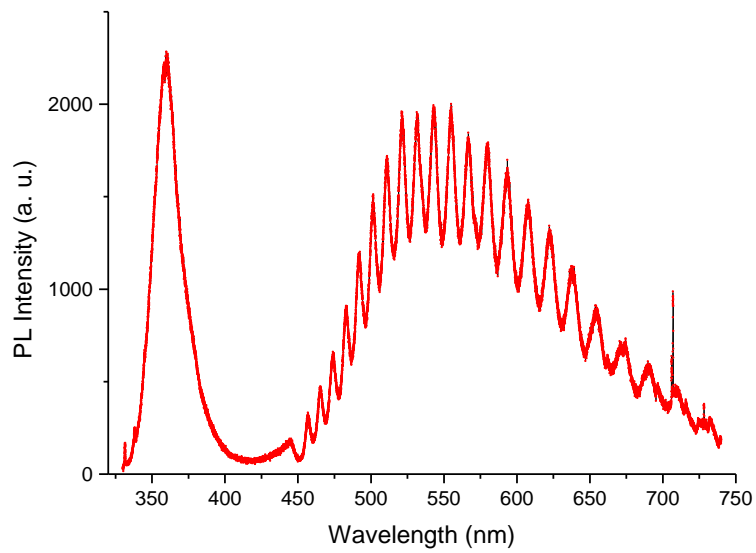
Εικόνα 6.15 Ενδεικτική εικόνα περίθλασης ηλεκτρονίων από το TEM στο οποίο σημειώνονται οι δακτύλιοι που αντιστοιχούν στα πλεγματικά επίπεδα του ZnO.

6.2.3 Αποτελέσματα φωτοφωταύγειας (PL)

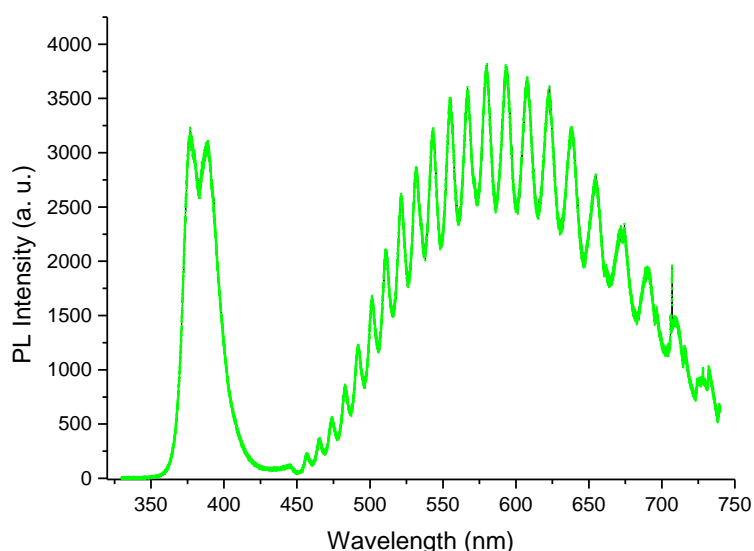
Η φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας είναι μία τεχνική χαρακτηρισμού των νανοδομών, η οποία παρέχει πληροφορίες σχετικά με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού και τις ατέλειες του πλέγματός του, που είναι υπεύθυνες για την εμφάνιση νέων ενεργειακών επιπέδων μέσα στο χάσμα του ημιαγωγού και εμπλέκονται στο μηχανισμό εκπομπής φωτός. Στα διαγράμματα που ακολουθούν, παρουσιάζονται οι μετρήσεις φωτοφωταύγειας των δειγμάτων που επιστρώθηκαν με τα μικρά, τα πολυκρυσταλλικά και τα μεγάλα νανοσωματίδια. Σχετικά με την παρασκευή των δειγμάτων, έγινε εναπόθεση ποσότητας εναιωρήματος ZnO, πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου Si.



Εικόνα 6.16 Φάσμα PL των μικρών νανοσωματιδίων. Επίσης, στο ίδιο γράφημα φαίνεται σε μεγέθυνση η περιοχή που αντιστοιχεί στο υπεριώδες, έτσι ώστε να είναι ευδιάκριτες οι δύο κορυφές (αριστερά η εξιτονική και δεξιά η κορυφή που αντιστοιχεί στα ενδόθετα άτομα ψευδαργύρου).



Εικόνα 6.17 Φάσμα PL των πολυκρυσταλλικών νανοσωματιδίων.



Εικόνα 6.18 Φάσμα PL των μεγάλων νανοσωματιδίων.

Διακρίνονται δύο περιοχές εκπομπής ακτινοβολίας, μία στο υπεριώδες και μία στο ορατό.

Στο υπεριώδες διακρίνονται δύο κορυφές: η πρώτη κορυφή που παρατηρείται στα φάσματα, κοντά στα 374 nm αντιστοιχεί στην εξιτονική επανασύνδεση οπών-ηλεκτρονίων ενώ η δεύτερη οφείλεται σε ενδόθετα άτομα ψευδαργύρου. Στην περιοχή του ορατού φάσματος, στα 500-550 nm, παρατηρείται μία ευρεία κορυφή εκπομπής η οποία αποδίδεται σε διάφορες ατέλειες του πλέγματος, όπως οι κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνου (oxygen vacancies), άτομα οξυγόνου σε θέσεις ψευδαργύρου (oxygen antisites)^[17] και ενδόθετα άτομα οξυγόνου.

Πιο αναλυτικά, ξεκινώντας τη μελέτη από την περιοχή του υπεριώδους, από το διάγραμμα βλέπουμε ότι τα μικρά (N27) και τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια (N35) παρουσιάζουν μία μετατόπιση των κορυφών τους προς τα αριστερά, δηλαδή προς μεγαλύτερες ενέργειες, σε σχέση με τη τιμή της εξιτονικής κορυφής που αντιστοιχεί σε έναν τέλειο κρύσταλλο ZnO. Αυτή η μετατόπιση οφείλεται στο φαινόμενο του κβαντικού περιορισμού (quantum confinement). Σύμφωνα με το φαινόμενο αυτό, οι φυσικές ιδιότητες ενός συστήματος επηρεάζονται από το μέγεθός του. Στην περίπτωση των ημιαγωγών, περιορίζοντας το μέγεθος του κρυσταλλίτη αυξάνεται το χάσμα του ημιαγωγού^[35]. Μία άλλη σημαντική παρατήρηση είναι ότι η κορυφή για τα μικρά νανοσωματίδια είναι λιγότερο πλατιά σε σχέση με τις αντίστοιχες κορυφές των δύο άλλων νανοδομών. Αυτό συμβαίνει διότι, στα πολυκρυσταλλικά και τα μεγάλα νανοσωματίδια η συνεισφορά των πλεγματικών ατελειών είναι εντονότερη σε σχέση με τις ίδιες ατέλειες που εμφανίζονται στην αντίστοιχη περιοχή του φάσματος για τα μικρά νανοσωματίδια.

Αναφορικά με τα μεγάλα νανοσωματίδια (N36), παρατηρούμε ότι η εξιτονική κορυφή είναι περίπου στα 377 nm και αντιστοιχεί σε ενέργεια 3,29 eV. Άρα σε αυτή τη περίπτωση δεν υφίσταται το φαινόμενο του κβαντικού περιορισμού. Δίπλα από την κορυφή αυτή, βλέπουμε άλλη μία κορυφή που αντιστοιχεί σε μήκος κύματος 389 nm (και σε ενέργεια 3,19 eV). Όσον αφορά τη τελευταία, αυτή πιθανόν να αντιστοιχεί σε πλεγματικές ατέλειες λόγω ύπαρξης ενδόθετων ατόμων ψευδαργύρου.

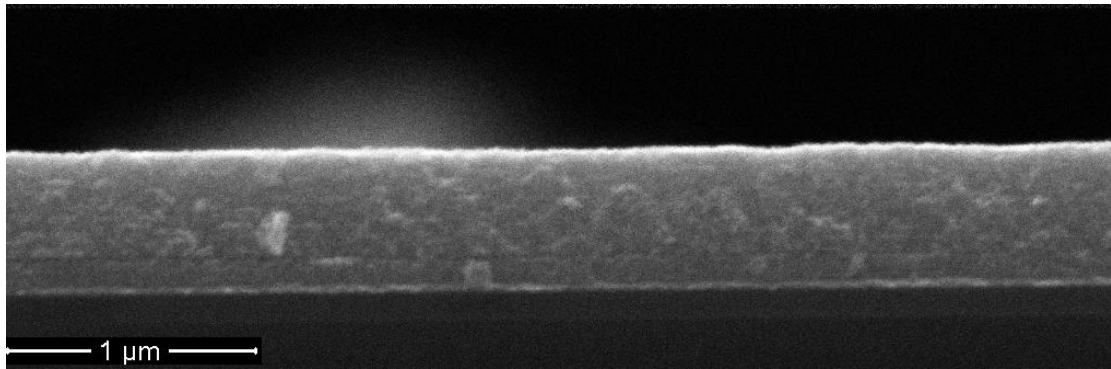
Εξετάζοντας την περιοχή του ορατού φάσματος αλλά και τη σχέση της έντασης της κορυφής αυτής σε σχέση με την ένταση της κορυφής στο υπεριώδες, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα πολυκρυσταλλικά και τα μεγάλα νανοσωματίδια είναι φτωχότερα σε κενές πλεγματικές θέσεις οξυγόνου (oxygen vacancies) ή/και άτομα οξυγόνου σε θέσεις ψευδαργύρου (oxygen antisites) σε σχέση με τα μικρά νανοσωματίδια.

Πίνακας 6.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων φωτοφωταύγειας

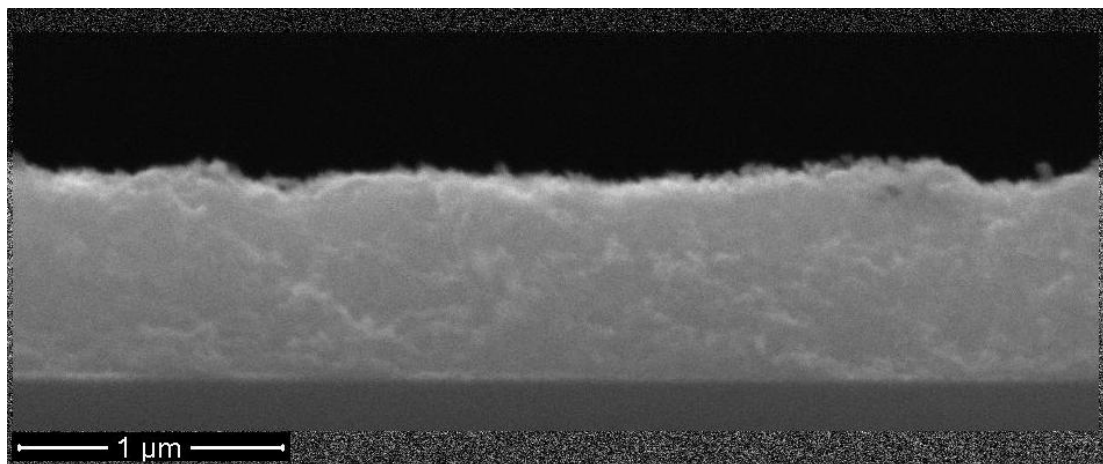
Περιοχή φάσματος	Μικρά νανοσωματίδια (N27)	Πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια (N35)	Μεγάλα νανοσωματίδια (N36)
Υπεριώδες (218 nm-400 nm)	$E_{ex}= 3,45 \text{ eV}$ $\lambda=360 \text{ nm}$ $E_{Zni}= 3,34 \text{ eV}$ $\lambda=371 \text{ nm}$	$E_{ex}=3,47 \text{ eV}$ $\lambda=358 \text{ nm}$	$E_{ex}=3,29 \text{ eV}$ $\lambda=377 \text{ nm}$ $E_{Zni}=3,19 \text{ eV}$ $\lambda=389 \text{ nm}$
Ορατό (400 nm-700 nm)	$E=2,26 \text{ eV}$ $\lambda=550 \text{ nm}$	$E=2,28 \text{ eV}$ $\lambda=542 \text{ nm}$	$E=2,10 \text{ eV}$ $\lambda=589 \text{ nm}$

6.2.4 Χαρακτηρισμός με SEM

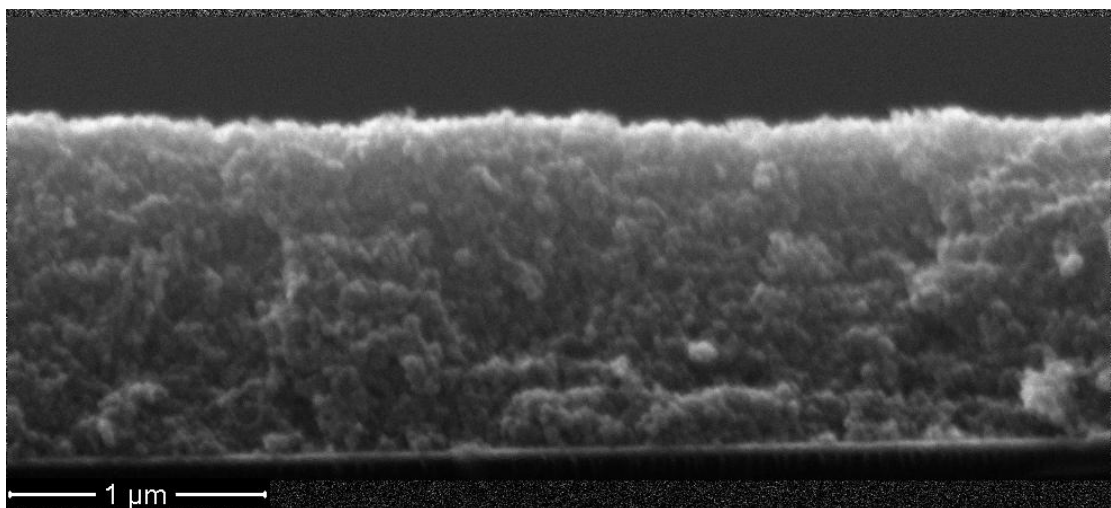
Χρησιμοποιώντας το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), πραγματοποιήθηκε έλεγχος των υμενίων που παρασκευάστηκαν με την μέθοδο της περιστροφικής επίστρωσης (spin coating). Ακολουθούν εικόνες κάθετης τομής (cross section), μεγέθυνσης 60k, όπου φαίνεται το πάχος και η μορφολογία των υμενίων. Διαπιστώθηκε το γεγονός ότι τα μικρά νανοσωματίδια δημιουργούν παχιά υμένια πολύ καλής ομοιομορφίας, πάχους 600nm και με μικρή τραχύτητα. Όσον αφορά τα πολυκρυσταλλικά και τα μεγάλα νανοσωματίδια, φαίνεται ότι παρουσιάζουν μεγαλύτερη ανομοιομορφία και μεγαλύτερη τραχύτητα. Επισυνάπτεται ενδεικτικά μία εικόνα πλάγιας όψης της επιφάνειας του φιλμ των μικρών νανοσωματίδια, στην οποία φαίνεται το ανάγλυφο της επιφάνειας του φιλμ.



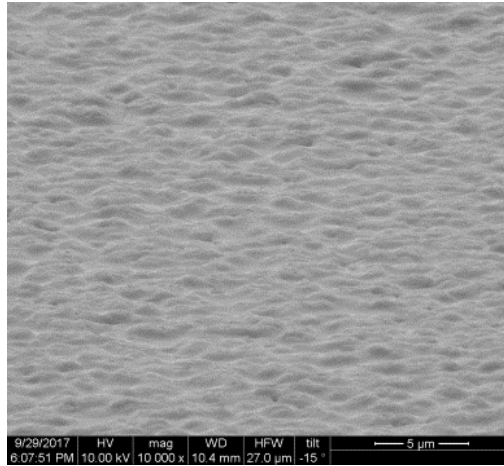
Εικόνα 6.19 Εικόνες SEM φιλμ νανοσωματιδίων ZnO , μικρά νανοσωματίδια.



Εικόνα 6.20 Εικόνες SEM φιλμ νανοσωματιδίων ZnO , πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια.



Εικόνα 6.21 Εικόνες SEM φιλμ νανοσωματιδίων ZnO , μεγάλα νανοσωματίδια.



Εικόνα 6.22 Εικόνα SEM πλάγιας όψης του φιλμ των μικρών νανοσωματιδίων, όπου φαίνεται το ανάγλυφο της επιφάνειας του φιλμ.

Κεφάλαιο 7 - Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός μνημών μεταβαλλόμενης αντίστασης (ReRAM)

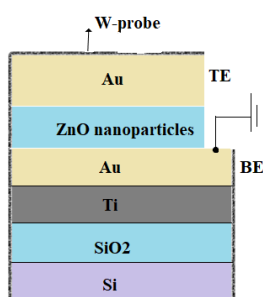
Σε αυτή την ενότητα, γίνεται περιγραφή των διαδικασιών που ακολουθήθηκαν για την ανάπτυξη διατάξεων μνημών μεταβαλλόμενης αντίστασης, οι οποίες έχουν δομή MIM (Metal – Insulator – Metal) και στη θέση του διηλεκτρικού/μονωτή είναι τα νανοσωματίδια ZnO που παρασκευάστηκαν.

Η βάση των διατάξεων είναι ένα δισκίδιο πυριτίου ντοπαρισμένο με αποδέκτες (p-type Si wafer), στο οποίο έχει αναπτυχθεί ένα παχύ στρώμα διοξειδίου του πυριτίου (SiO₂). Η ύπαρξη του στρώματος SiO₂ έχει ως στόχο η διάταξη να είναι ηλεκτρικά μονωμένη από το ημιαγώγιμο υπόστρωμα του πυριτίου, ενώ παράλληλα παρέχει την απαιτούμενη μηχανική σταθερότητα στην διάταξη.

Μέσω της διαδικασίας της θερμικής εξάχνωσης με δέσμη ηλεκτρονίων (Electron beam evaporation), ένα πολύ λεπτό στρώμα τιτανίου (Ti) πάχους 5 nm, εναποτίθεται στην επιφάνεια του οξειδίου και ακριβώς πάνω από το Ti εξαχνώνεται το στρώμα χρυσού (Au), πάχους 50 nm. Σκοπός της ύπαρξης του στρώματος Ti είναι η αποφυγή εμφάνισης επιφανειακών τάσεων στη διεπιφάνεια του SiO₂/Au που θα είχαν ως αποτέλεσμα τη πιθανή δημιουργία κυματισμών και ρωγμών (ξεφλούδισμα) στο στρώμα του Au. Ο Au αποτελεί το κάτω ηλεκτρόδιο (BE) της διάταξης. Έπειτα, με τη μέθοδο της περιστροφικής επίστρωσης (spin coating), αναπτύχθηκαν τα λεπτά υμένια ZnO.

Η δομή της διάταξης ολοκληρώνεται με την εξάχνωση επαφών χρυσού Au, πάχους 50 nm, πάνω από το στρώμα των νανοσωματιδίων ZnO. Οι επαφές χρυσού αποτελούν το άνω ηλεκτρόδιο της διάταξης (TE).

Το κάθε δείγμα έχει διαστάσεις 1,5 cm x 1,5 cm περίπου. Προτού γίνει η εξάχνωση Ti/Au στο υπόστρωμα οξειδωμένου πυριτίου, αξίζει να σημειωθεί ότι δεν χρειάστηκε κάποιος καθαρισμός διότι η επιφάνεια είναι καθαρισμένη από το εργοστάσιο παρασκευής.



Εικόνα 7.1 Τομή της διάταξης MIM.

7.1 Παρασκευή δειγμάτων

Σε αυτό το κομμάτι της προετοιμασίας του δείγματος ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

- Χρησιμοποιώντας ένα κομμάτι σελοτέιπ, καλυπτόταν ένα μικρό τμήμα της επιφάνειας του χρυσού. Αυτό το τμήμα αποτελεί το κάτω ηλεκτρόδιο των δομών που φτιάχνουμε.
- Στη συνέχεια, με χρήση σταγονόμετρου, εναποτέθηκε ποσότητα αιωρήματος νανοσωματιδίων σε όλη την επιφάνεια του υπόλοιπου τμήματος Au.
- Ρυθμίζοντας καταλλήλως τη διάταξη (spin coater), το δείγμα περιστρεφόταν με 1000 rpm, για 2 min.
- Έπειτα, γινόταν αφαίρεση του σιλοτέιπ και τοπικός καθαρισμός με IPA προπανόλη, έτσι ώστε να αφαιρεθούν τυχόν υπολείμματα κόλλας.
- Αμέσως μετά, γινόταν άμεση ανόπτηση στους 93°C για 10 min προκειμένου να στεγνώσει τελείως ο διαλύτης.
- Μετά την πάροδο των 10 min, το δείγμα αφαιρούνταν από το hotplate και τοποθετούνταν σε μία άλλη επιφάνεια για να κρυώσει.
- Η διαδικασία αυτή, πραγματοποιήθηκε 15 φορές (δηλαδή για 15 στρώσεις) για το κάθε δείγμα ξεχωριστά.

7.2 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των διατάξεων μνήμης

7.2.1 Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος – τάσης

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται και συγκρίνονται τα αποτελέσματα που αφορούν τις ηλεκτρικές μετρήσεις των φιλμ ZnO που αποτελούνται από μικρά νανοσωματίδια και το πάχος του φιλμ είναι 600 nm, πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια και το πάχος του φιλμ υπολογίστηκε ότι είναι 713 nm και από μεγάλα νανοσωματίδια με το πάχος του φιλμ να είναι 1,25 μm.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί νωρίτερα, οι διατάξεις που αναπτύχθηκαν είναι της μορφής MIM, που πρακτικά είναι ένας πυκνωτής, στον οποίο εφαρμόστηκε μία διαφορά δυναμικού στα άκρα του για την μελέτη της πόλωσης του διηλεκτρικού.

Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, η μία ακίδα ήταν τοποθετημένη στο κάτω ηλεκτρόδιο (BE) και ήταν μονίμως γειωμένη, ενώ η άλλη ακίδα ήταν τοποθετημένη σε κάποιο από τα άνω ηλεκτρόδια/επαφές (TE) και σε αυτήν εφαρμόζοταν θετική ή αρνητική τάση.

Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός ξεκίνησε με DC ηλεκτρικές μετρήσεις προκειμένου να γίνει κατανοητό το φαινόμενο της μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας.

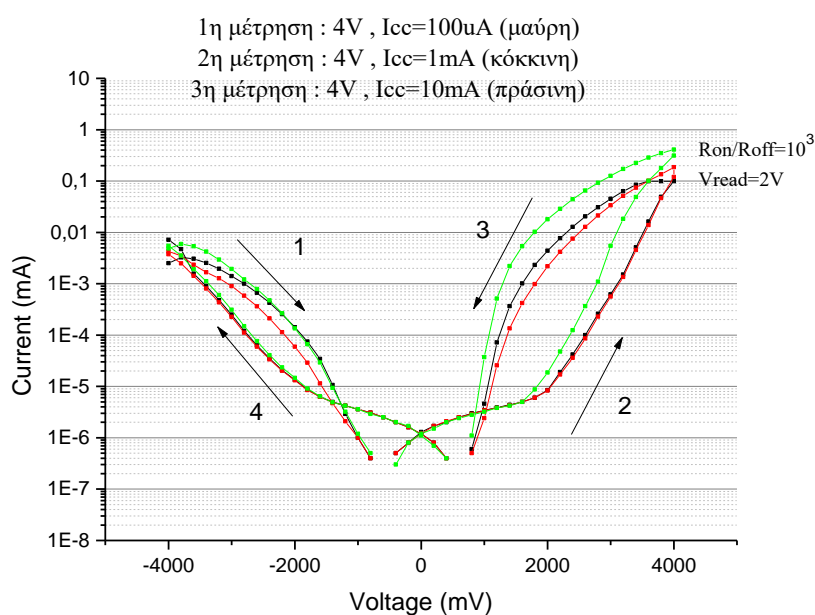
Τονίζεται ότι μετρήθηκαν αρκετές επαφές από την κάθε δομή που παρασκευάστηκε, έτσι ώστε οι εικόνες που παρουσιάζονται παρακάτω να είναι ενδεικτικές των μετρήσεων. Η μορφή των χαρακτηριστικών I-V σε όλες τις επαφές του κάθε δείγματος είναι ίδια.

Σημειώνεται επίσης ότι στο εξής όταν θα γίνεται αναφορά στον όρο «παράθυρο μνήμης», εννοούμε τον λόγο των αντιστάσεων LRS προς HRS, για μία δεδομένη τιμή τάσης που την ονομάζουμε «τάση ανάγνωσης». Η τάση ανάγνωσης είναι εκείνη που δίνει το μεγαλύτερο δυνατό «παράθυρο μνήμης». Επίσης, ορίζεται ως «κύκλος λειτουργίας» η μετάβαση από την HRS στην LRS (διαδικασία SET) και ακολούθως η μετάβαση πίσω στην HRS (διαδικασία RESET).

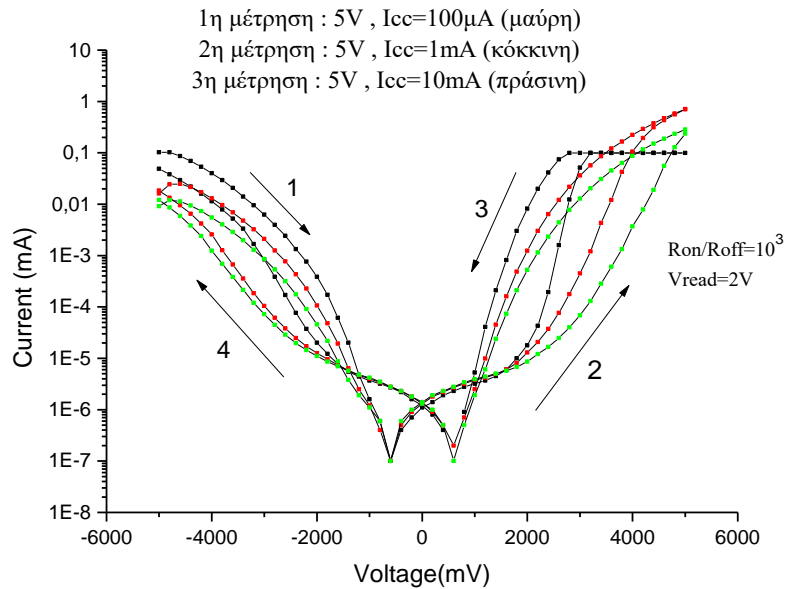
Όλες οι διατάξεις που παρασκευάστηκαν συμπεριφέρονται ως unipolar (αφού οι διαδικασίες SET/RESET συμβαίνουν για την ίδια πόλωση).

Ο λόγος για τον οποίο στις ηλεκτρικές μετρήσεις έγινε δοκιμή διαφορετικών ρευμάτων συμμόρφωσης (I_{cc}) είναι για να διερευνηθεί η διαδικασία της ηλεκτροδιαμόρφωσης (forming) του υλικού, οι μηχανισμοί αγωγιμότητας, και να ελεγχθεί εάν αλλάζει η συμπεριφορά της διάταξης.

1. Ηλεκτρικές μετρήσεις διατάξεων Au/ 600 nm ZnO (N27) / Au



Εικόνα 7.2 Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος – τάσης των δειγμάτων με τα μικρά νανοσωματίδια, ξεκινώντας τη σάρωση από -4V έως 4V και αντίστροφα.

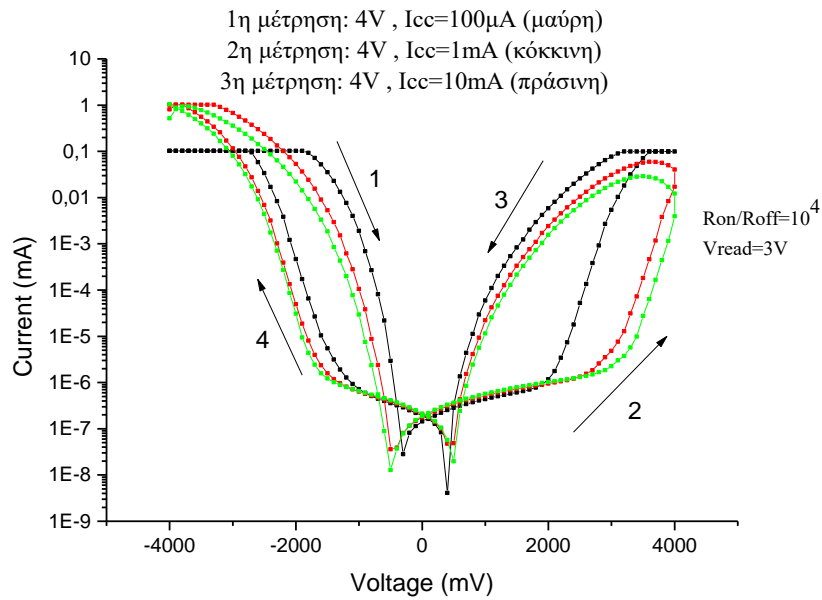


Εικόνα 7.3 Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος – τάσης των δειγμάτων με τα μικρά νανοδομάτια, ξεκινώντας τη σάρωση από -5V έως 5V και αντίστροφα.

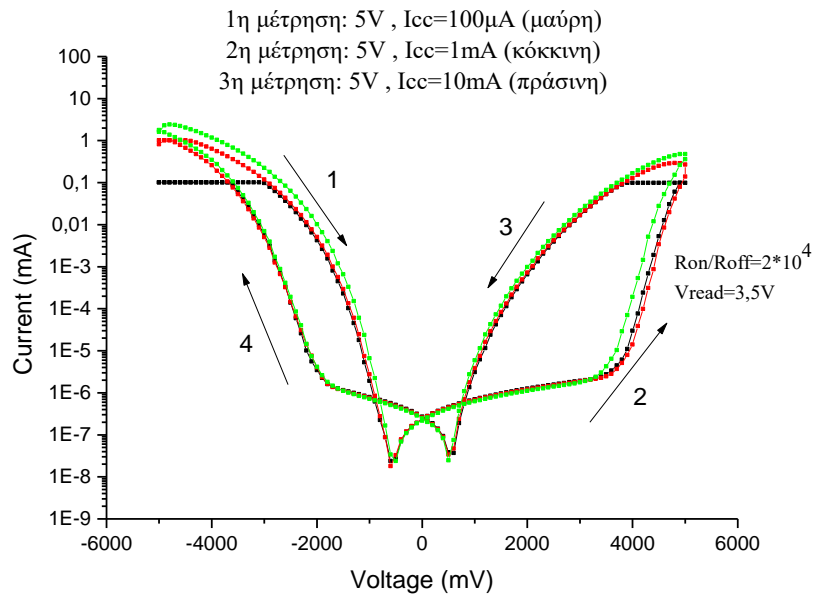
Παρατηρήσεις :

- Οι διατάξεις των οποίων το φιλμ αποτελείται από μικρά νανοδομάτια, παρουσιάζουν το φαινόμενο της ηλεκτρικής υστέρησης χωρίς να έχει προηγηθεί κάποια διαδικασία (forming) διηλεκτρικής κατάρρευσης του υλικού.
- Καθώς εφαρμόζονται διαφορετικά ρεύματα συμμόρφωσης, παρατηρούμε ότι και στις δύο περιπτώσεις, οι τιμές του ρεύματος δεν φτάνουν ποτέ τα όρια 1mA και 10mA, ενώ όταν εφαρμόζεται ρεύμα συμμόρφωσης 100µA φαίνεται ότι για θετική πόλωση τείνει να ξεπεράσει αυτό το όριο. Επίσης, φαίνεται ότι για τάση 2V το ρεύμα παρουσιάζει απότομη αύξηση, και τότε η συσκευή μεταβαίνει στην κατάσταση LRS. Ομοίως, όταν η τάση ισούται με -1,8V τότε εκεί παρατηρείται πάλι ραγδαία αύξηση του ρεύματος και το υλικό υφίσταται τη μετάβαση από την HRS στην LRS (διαδικασία SET).
- Ο λόγος της υψηλής προς τη χαμηλή αντίσταση είναι ίσος με $R_{on}/R_{off}=10^3$ για τάση ανάγνωσης $V=2V$.
- Οι διατάξεις παρουσιάζουν ανορθωτική συμπεριφορά τόσο στη κατάσταση υψηλής όσο και στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης, όταν η τάση σάρωσης είναι από -4 σε 4V. Ο λόγος ανόρθωσης είναι ίδιος τόσο για την κατάσταση HRS όσο και για την LRS και είναι ίσος με $R_R^{HRS} = R_R^{LRS}=10^2$ για τάση ανάγνωσης $V=+-3,4 V$.
- Οι διατάξεις παρουσιάζουν μη μηδενικό ρεύμα για μηδενική τάση $V=0V$, πιθανόν λόγω φορτίων που έχουν εγκλωβιστεί στο οξείδιο κατά τη διαδικασία παρασκευής του. Κανονικά, από τον ορισμό των memristors, θα έπρεπε για μηδενική τάση το ρεύμα να είναι μηδενικό, απόδειξη ότι το memristor είναι παθητικό στοιχείο και δεν αποθηκεύει ενέργεια.

2. Ηλεκτρικές μετρήσεις διατάξεων Au/ 713 nm ZnO (N35) / Au



Εικόνα 7.4 Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος – τάσης των δειγμάτων με τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια, ξεκινώντας τη σάρωση από -4V έως 4V και αντίστροφα.

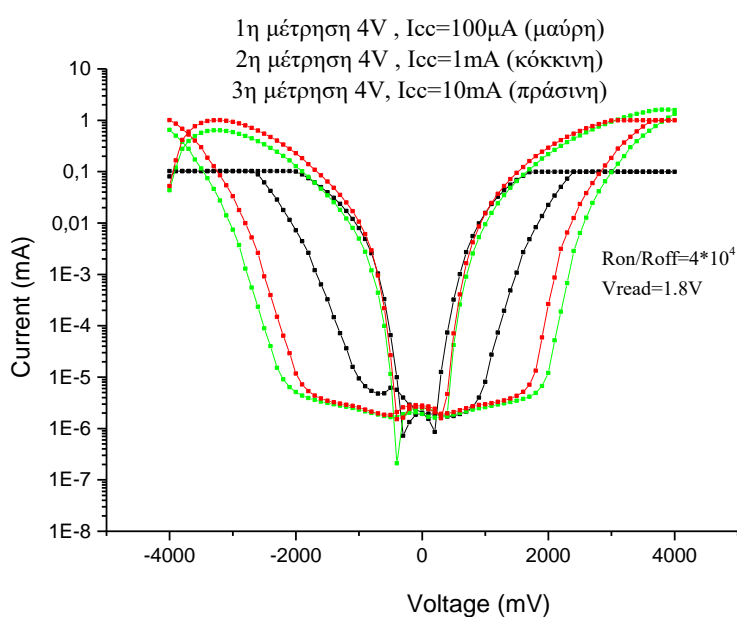


Εικόνα 7.5 Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος – τάσης των δειγμάτων με τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια, ξεκινώντας τη σάρωση από -5V έως 5V και αντίστροφα.

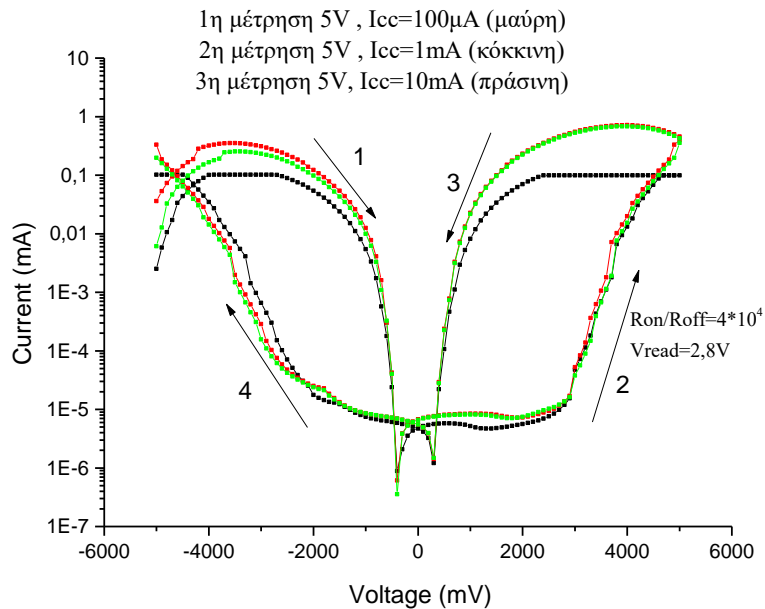
Παρατηρήσεις:

- Οι διατάξεις των οποίων το φιλμ εμπεριέχει τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια, παρουσιάζουν το φαινόμενο της ηλεκτρικής υστέρησης χωρίς να έχει προηγηθεί κάποια διαδικασία (forming) διηλεκτρικής κατάρρευσης του υλικού.
- Εφαρμόζοντας διαφορετικά ρεύματα συμμόρφωσης, παρατηρείται ότι και στις δύο περιπτώσεις, οι τιμές του ρεύματος δεν φτάνουν ποτέ τα όρια 1mA και 10mA, ενώ όταν εφαρμόζεται ρεύμα συμμόρφωσης 100μΑ φαίνεται ότι τείνει να ξεπεράσει αυτό το όριο. Επίσης, φαίνεται ότι για τάση 3,5V το ρεύμα παρουσιάζει απότομη αύξηση, και τότε η συσκευή μεταβαίνει στην κατάσταση LRS. Ομοίως, όταν η τάση ισούται με -1,8V τότε εκεί παρατηρείται πάλι ραγδαία αύξηση του ρεύματος και το υλικό υφίσταται τη μετάβαση από την HRS στην LRS.
- Ο λόγος της υψηλής προς τη χαμηλή αντίσταση είναι ίσος με $R_{on}/R_{off}=2*10^4$ για τάση ανάγνωσης $V=3.5V$, στην Εικόνα 7.5.
- Οι διατάξεις, κατά την εφαρμογή τάσης 4V και 5V, δεν θεωρείται ότι εμφανίζουν αξιοσημείωτη ανορθωτική συμπεριφορά.
- Οι διατάξεις παρουσιάζουν μη μηδενικό ρεύμα για μηδενική τάση $V=0V$, πιθανόν λόγω φορτίων που έχουν εγκλωβιστεί στο οξειδίο κατά τη διαδικασία παρασκευής του.

3. Ηλεκτρικές μετρήσεις διατάξεων Au/ 1,25 μm ZnO (N36) / Au



Εικόνα 7.6 Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος – τάσης των δειγμάτων με τα μεγάλα νανοσωματίδια, ξεκινώντας τη σάρωση από -4V έως 4V και αντίστροφα.



Εικόνα 7.7 Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος – τάσης των δειγμάτων με τα μεγάλα νανοσωματίδια, ξεκινώντας τη σάρωση από -5V έως 5V και αντίστροφα.

Παρατηρήσεις:

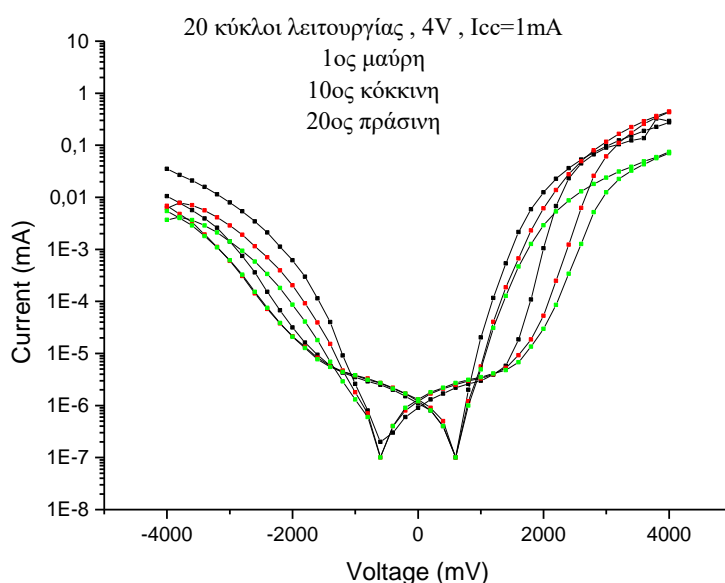
- Οι διατάξεις αυτές, παρουσιάζουν το φαινόμενο της ηλεκτρικής υστέρησης χωρίς να έχει προηγηθεί κάποια διαδικασία (forming) διηλεκτρικής κατάρρευσης του υλικού.
- Εφαρμόζοντας διαφορετικά ρεύματα συμμόρφωσης, παρατηρείται ότι και στις δύο περιπτώσεις, οι τιμές του ρεύματος δεν φτάνουν ποτέ τα όρια 1mA και 10mA, ενώ όμοια με τις διατάξεις που εμπεριέχουν τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια, όταν εφαρμόζεται ρεύμα συμμόρφωσης 100µA, χτυπάει σε αυτό το όριο. Επίσης, φαίνεται ότι για τάση 2,8V το ρεύμα παρουσιάζει απότομη αύξηση, και τότε η συσκευή μεταβαίνει στην κατάσταση LRS. Ομοίως, όταν η τάση ισούται με -2V τότε εκεί παρατηρείται πάλι ραγδαία αύξηση του ρεύματος και το υλικό υφίσταται τη μετάβαση από την HRS στην LRS.
- Ο λόγος της υψηλής προς τη χαμηλή αντίσταση είναι ίσως με $R_{on}/R_{off}=4*10^4$ για τάση ανάγνωσης $V=2,8V$, στην Εικόνα 7.7 .
- Κατά την εφαρμογή τάσης 4V και 5V, οι διατάξεις δεν εμφανίζουν ανορθωτική συμπεριφορά, και οι δύο βρόγχοι υστέρησης τείνουν να έχουν μία σχεδόν συμμετρική κατανομή.
- Οι διατάξεις παρουσιάζουν μη μηδενικό ρεύμα για μηδενική τάση $V=0V$, πιθανόν λόγω φορτίων που έχουν εγκλωβιστεί στο οξειδίο κατά τη διαδικασία παρασκευής του.

Αποτελέσματα σύγκρισης:

- Όλες οι διατάξεις που παρασκευάστηκαν εμφανίζουν βρόγχους υστέρησης, χωρίς να έχει προηγηθεί η διαδικασία της ηλεκτροδιαμόρφωσης (forming).
- Οι διατάξεις των οποίων το φιλμ αποτελείται από τα μικρά και τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδιων καταναλώνουν λιγότερο ρεύμα και άρα λιγότερη ισχύ σε σχέση με τις διατάξεις με τα μεγάλα νανοσωματίδια.
- Οι διατάξεις με τα μεγάλα νανοσωματίδια, φαίνεται να παρουσιάζουν το καλύτερο «παράθυρο μνήμης», για θετική και αρνητική πόλωση.
- Στα δείγματα με τα μικρά και τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια, εμφανίζεται μεγάλο «παράθυρο μνήμης» για θετική πόλωση.
- Οι διατάξεις με τα μικρά και τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια τείνουν να εμφανίζουν ανορθωτική συμπεριφορά όταν η εφαρμοζόμενη τάση σαρώνει από -4V έως 4V, και αντίστροφα. Οι διατάξεις με τα μεγάλα νανοσωματίδια παρουσιάζει σχεδόν συμμετρική κατανομή του ρεύματος, για αρνητική και θετική πόλωση.
- Όλες οι διατάξεις δεν φτάνουν ποτέ το όριο του ρεύματος συμμόρφωσης (compliance current) όταν αυτό ισούται με $I_{cc} = 1\text{mA}$ ή 10mA .
- Όλες οι διατάξεις παρουσιάζουν μη μηδενικό ρεύμα για μηδενική τάση.

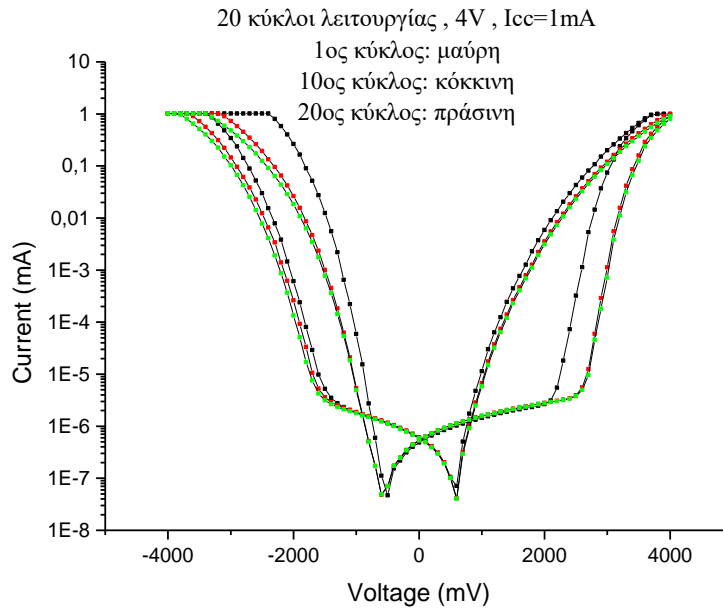
Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε έλεγχος της αντοχής των διατάξεων σε 20 διαδοχικούς κύκλους λειτουργίας, για τάση 4V, με βήμα 200mV και με ρεύμα συμμόρφωσης 1mA. Σκοπός αυτού του πειράματος ήταν ο έλεγχος εάν μετά από αρκετούς κύκλους λειτουργίας η συμπεριφορά της διάταξης παραμένει σχετικά ίδια.

1. Ηλεκτρικές μετρήσεις διατάξεων Au/ 600 nm ZnO (N27) / Au



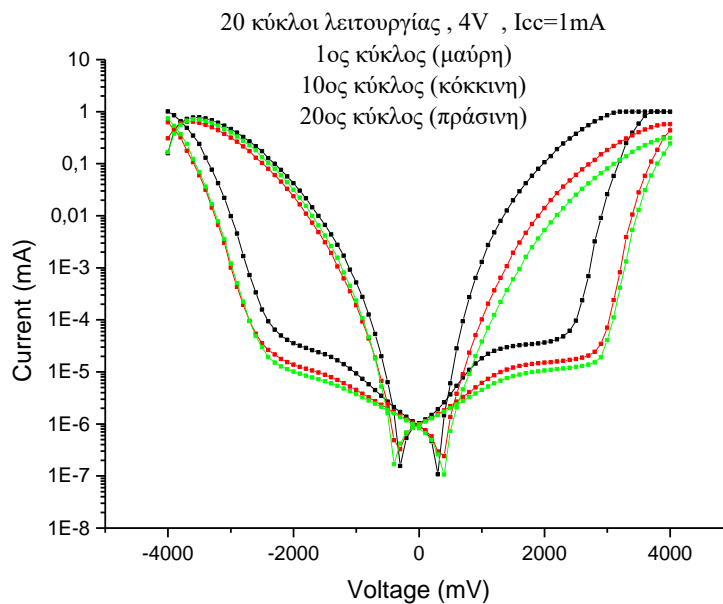
Εικόνα 7.8 Έλεγχος αντοχής σε 20 κύκλους λειτουργίας των διατάξεων με τα μικρά νανοσωματίδια, με τάση σάρωσης από -4V έως 4V, και αντίστροφα, με βήμα 200mV. Το ρεύμα συμμόρφωσης είναι 1mA.

2. Ηλεκτρικές μετρήσεις διατάξεων Au/ 713 nm ZnO (N35) / Au



Εικόνα 7.9 Έλεγχος αντοχής σε 20 κύκλους λειτουργίας των διατάξεων με τα πολυκρυσταλλικά νανοδομάτια, με τάση σάρωσης από -4V έως 4V, και αντίστροφα, με βήμα 200mV. Το ρεύμα συμμόρφωσης είναι 1mA.

3. Ηλεκτρικές μετρήσεις διατάξεων Au/ 1,25 μm ZnO (N36) / Au



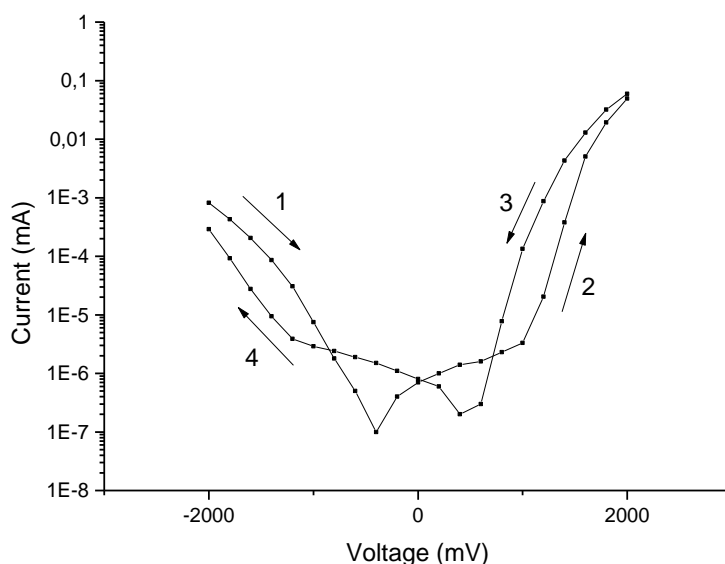
Εικόνα 7.10 Έλεγχος αντοχής σε 20 κύκλους λειτουργίας των διατάξεων με τα μεγάλα νανοδομάτια, με τάση σάρωσης από -4V έως 4V, και αντίστροφα, με βήμα 200mV. Το ρεύμα συμμόρφωσης είναι 1mA

Παρατηρήσεις:

- Τα αποτελέσματα είναι αρκετά ικανοποιητικά, καθώς το «παράθυρο μνήμης» διατηρείται σταθερό μετά την πάροδο 20 κύκλων λειτουργίας.
- Για τις διατάξεις με τα μικρά νανοσωματίδια, από την περιοχή των αρνητικών τάσεων, είναι πιο ευδιάκριτη η μειούμενη τιμή των ρευμάτων που διαρρέουν τη διάταξη, ενώ για τις διατάξεις με τα μεγάλα νανοσωματίδια φαίνεται μία ξεκάθαρη μετατόπιση του «παράθυρου μνήμης» στη περιοχή θετικής πόλωσης σε τιμές χαμηλότερου ρεύματος.
- Είναι εμφανές ότι σε όλες τις διατάξεις, οι τιμές των ρευμάτων μειώνονται αισθητά καθώς ολοκληρώνεται ο κάθε κύκλος λειτουργίας, και άρα μειώνεται και η κατανάλωση ενέργειας κατά τη λειτουργία τους.
- Ο λόγος των δύο καταστάσεων HRS/LRS φαίνεται να διατηρείται σταθερός, της τάξης $R_{on}/R_{off}=10^3$ για τις διατάξεις με τα μικρά νανοσωματίδια σε τάση ανάγνωσης 1,8V , και της τάξης $R_{on}/R_{off}=10^4$ για τις διατάξεις με τα πολυκρυσταλλικά και τα μεγάλα νανοσωματίδια σε τάσεις ανάγνωσης 2,6V και 3V, αντίστοιχα. Οι τιμές αυτές του λόγου των δύο καταστάσεων διατηρούνται σταθερές μέχρι και τον 20 κύκλο λειτουργίας της κάθε διάταξης.

7.2.2 Έλεγχος διατήρησης ανορθωτικής συμπεριφοράς για τις διατάξεις με τα μικρά και τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια

Παρατηρήθηκε ότι κατά την εφαρμογή τάσης 2V, οι διατάξεις με τα μικρά και τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια, αν και δεν εμφανίζουν σημαντικό «παράθυρο μνήμης», παρουσιάζουν εικόνα ανορθωτικής συμπεριφοράς, όπως φαίνεται από το γράφημα που ακολουθεί και αφορά τις διατάξεις με τα μικρά νανοσωματίδια.

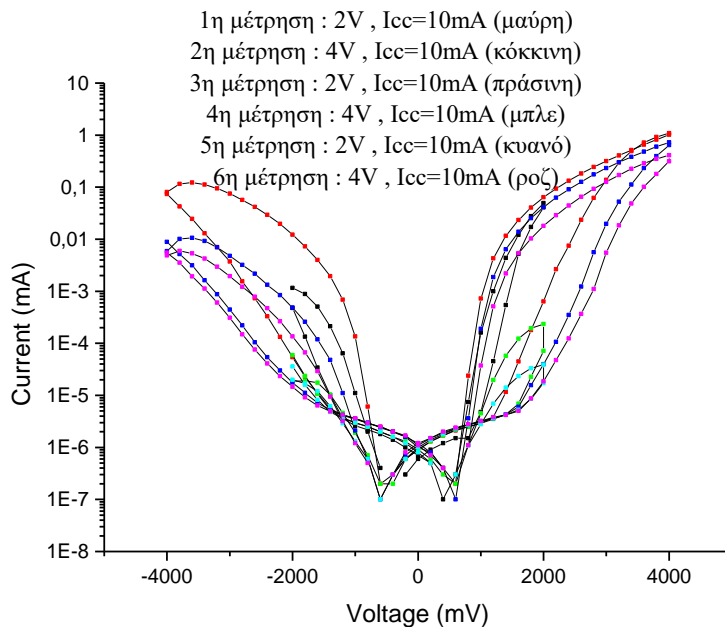


Εικόνα 7.11 Χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος – τάσης των διατάξεων με τα μικρά νανοδομημένα, ξεκινώντας τη σάρωση από -2V έως 2V και αντίστροφα, και ρεύμα συμμόρφωσης 10mA.

Ο λόγος ανόρθωσης στη κατάσταση υψηλής και στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης είναι ίσος με : $R_R^{HRS}=10^3$ και $R_R^{LRS}=10^2$, για τάση ανάγνωσης $\pm 2V$.

Σκοπός αυτού του πειράματος είναι να ελεγχθεί εάν διατηρείται η ανορθωτική συμπεριφορά όταν στην ίδια επαφή αμέσως μετά την εφαρμογή τάσης 2V εφαρμοσθεί τάση 4V κατά την οποία στην χαρακτηριστική I-V οι δύο βρόγχοι υστέρησης είναι σχεδόν συμμετρικοί.

Ξεκινώντας με τις διατάξεις των οποίων το φιλμ εμπεριείχε τα μικρά νανοδομημένα, αρχικά εφαρμόστηκε τάση 2V στην οποία διαπιστώθηκαν οι μη συμμετρικοί βρόγχοι υστέρησης. Έπειτα κατά την εφαρμογή τάσης 4V, η ανορθωτική συμπεριφορά που προηγουμένως είχε παρατηρηθεί πλέον έχει χαθεί. Στη συνέχεια, εφαρμόστηκε 2 φορές ακόμα η εναλλαγή αυτή, πρώτα με τάση 2V και μετά με τάση 4V και τα αποτελέσματα φαίνονται στο γράφημα που ακολουθεί.

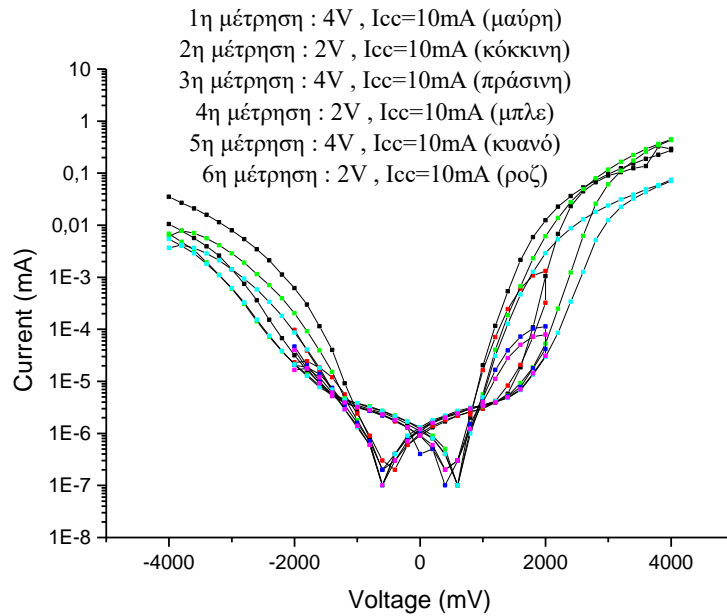


Εικόνα 7.12 Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος – τάσης των διατάξεων με τα μικρά νανοσωματίδια. Η ίδια επαφή μετρήθηκε εφαρμόζοντας εναλλάξ τις τάσεις 2V και 4V με ξεκινώντας με τάση 2V και ρεύμα συμμόρφωσης 10mA.

Παρατηρήσεις:

- Από το παραπάνω γράφημα βλέπουμε ότι όταν εφαρμόστηκε στη διάταξη τάση 2V ξεκίνησε από μία κατάσταση ανορθωτικής συμπεριφορά. Όταν αμέσως μετά εφαρμόστηκε στην ίδια επαφή τάση 4V, τότε η χαρακτηριστική καμπύλη I-V πήρε μία σχεδόν συμμετρική μορφή. Στη συνέχεια εφαρμόζοντας 2 φορές ακόμα την εναλλαγή αυτή, στην περίπτωση που εφαρμοζόταν τάση 2V η ανορθωτική συμπεριφορά επανερχόταν ενώ κατά την εφαρμογή τάσης 4V η χαρακτηριστική IV επέστρεφε στην «σχεδόν» συμμετρική της μορφή.
- Αξίζει να σημειωθεί ότι, σε μία επαφή στην οποία δεν έχει ξαναγίνει μέτρηση, όταν εφαρμοσθεί για πρώτη φορά τάση 2V, και ολοκληρωθεί αυτός ο κύκλος λειτουργίας, όταν αμέσως μετά εφαρμοσθεί τάση 4V, το «παράθυρο μνήμης» φαίνεται να είναι πιο μεγάλο συγκριτικά με τις υπόλοιπες μεμονωμένες μετρήσεις IV που έχουν ληφθεί. Αυτό δείχνει ότι, ο πρώτος κύκλος λειτουργίας με τάση 2V, λειτουργεί σαν κάποιο είδος forming.
- Τονίζεται, επίσης, ότι κατά τη διεξαγωγή αυτού του πειράματος (242424) , το παράθυρο μνήμης για τάση 4V δεν χάνεται, εξακολουθεί να είναι της τάξης του $R_{on}/R_{off}=10^3$ για τάση ανάγνωσης $V_{read}=1,8V$. Όταν όμως, μετά την εφαρμογή τάσης 4V εφαρμοσθεί η μικρότερη τάση των 2V, ενώ την πρώτη φορά εφαρμογής τάσης 2V υπήρχε ένα μικρό «παράθυρο μνήμης», μετά χάνεται και παραμένει μόνο η εικόνα της ανορθωτικής συμπεριφοράς.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε το ίδιο πείραμα ξεκινώντας την πρώτη μέτρηση εφαρμόζοντας τάση 4V.



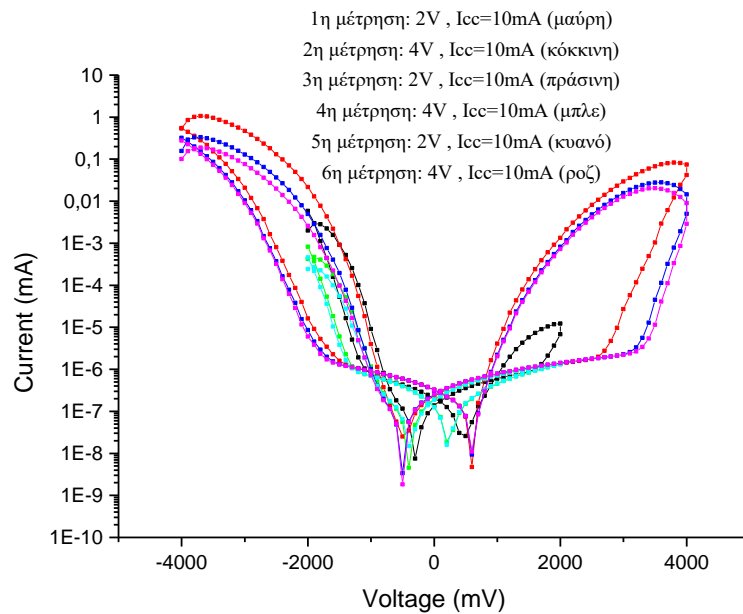
Εικόνα 7.13 Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος – τάσης των διατάξεων με τα μικρά νανοσωματίδια. Η ίδια επαφή μετρήθηκε εφαρμόζοντας εναλλάξ τάσεις 4V και 2V ξεκινώντας με τάση 4V και ρεύμα συμμόρφωσης 10mA.

Η εναλλαγή εφαρμόστηκε 3 φορές, ξεκινώντας με τάση 4V.

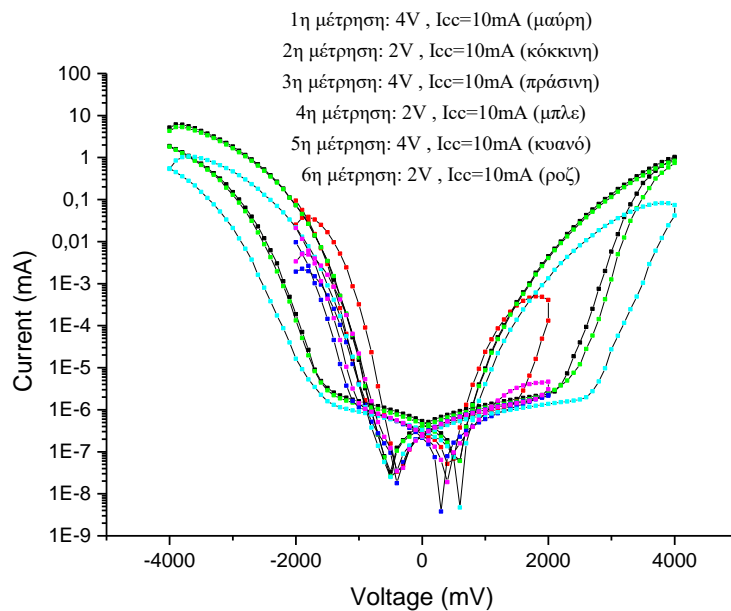
Παρατηρήσεις:

- Το παράθυρο μνήμης διατηρείται κατά την εφαρμογή τάσης 4V, ανεξαρτήτως της μικρότερης τάσης που εφαρμόζεται εναλλάξ.
- Κατά την εφαρμογή τάσης 2V, το «παράθυρο μνήμης» είναι πολύ μικρό σχεδόν μίας τάξης μεγέθους για τάση ανάγνωσης 1,8V, και έχει τη τάση να μικραίνει καθώς συνεχίζεται η εναλλαγή αυτή των τάσεων. Οι βρόχοι υστέρησης όμως, εξακολουθούν να είναι μη συμμετρικοί.

Η ίδια μελέτη έγινε και για τις διατάξεις με τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια, όπου και εκεί διαπιστώθηκε ανορθωτική συμπεριφορά κατά την εφαρμογή τάσης 2V. Ακολουθούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων.



Εικόνα 7.14 Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος – τάσης των διατάξεων με τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια. Μέτρηση της ίδιας επαφής εφαρμόζοντας τάσεις 2V και 4V εναλλάξ ξεκινώντας με τάση 2V και ρεύμα συμμόρφωσης 10mA.



Εικόνα 7.15 Χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος – τάσης των διατάξεων με τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια. Μέτρηση της ίδιας επαφής εφαρμόζοντας τις τάσεις 2V και 4V εναλλάξ ξεκινώντας με τάση 4V και ρεύμα συμμόρφωσης 10mA

Παρατηρήσεις:

- Από το γράφημα της εικόνας 7.15, φαίνεται ότι ενώ ξεκίνησε και πάλι από μία κατάσταση όπου οι δύο βρόχοι υστέρησης, μοιάζουν να είναι σχεδόν συμμετρικοί για τάση 4V, τελικά όταν εφαρμόζεται τάση 2V η χαρακτηριστική αλλάζει μορφή και εμφανίζει εικόνα ανορθωτικής συμπεριφοράς. Εάν εφαρμοσθεί και πάλι τάση 4V, η διάταξη φαίνεται ότι επανέρχεται στην συμμετρική μορφή που είχε προηγουμένως, ενώ όταν εφαρμοσθεί στον 4^ο κύκλο λειτουργίας της διάταξης, τάση 2V, βλέπουμε ότι επανέρχεται η εικόνα ανορθωτικής συμπεριφοράς. Ωστόσο αξίζει να σημειωθεί ότι μετά τον 4^ο κύκλο λειτουργίας με τάση 2V, το μικρό «παράθυρο μνήμης» που υπήρχε στον 2^ο κύκλο λειτουργίας με τάση 2V, πλέον έχει χαθεί. Την τρίτη συνεχόμενη φορά που εφαρμόστηκε αυτή η εναλλαγή, παρατηρείται ότι στον κύκλο λειτουργίας τάσης 4V το «παράθυρο μνήμης» έχει μετατοπισθεί προς χαμηλότερα ρεύματα.
- Όμοια είναι η συμπεριφορά της διάταξης όταν εφαρμοσθεί το ίδιο πείραμα με την σειρά 242424, όπως φαίνεται στο γράφημα της εικόνας 7.14.
- Στον κύκλο λειτουργίας όπου η σάρωση ξεκινάει από -2V φτάνει έως 2V, και αντίστροφα, ο λόγος ανόρθωσης στη κατάσταση υψηλής και στη κατάσταση χαμηλής αντίστασης είναι ίσος με : $R_R^{HRS}=2*10^3$ και $R_R^{LRS}=10^2$, για τάση ανάγνωσης $V_{read}=1,7V$ και $V_{read}=-1,7V$

7.3 Μηχανισμοί αγωγιμότητας

7.3.1 Αποτελέσματα προσομοιώσεων

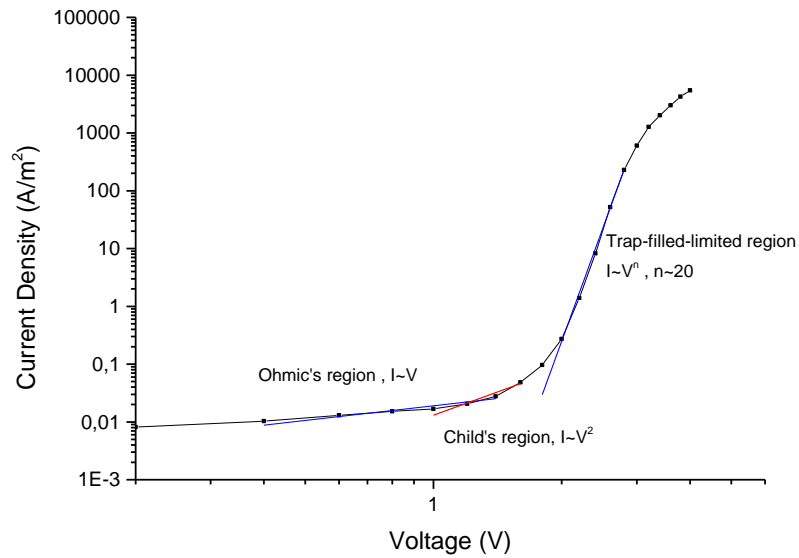
Σε προηγούμενο κεφάλαιο, αναφέρθηκαν μερικοί από τους βασικούς μηχανισμούς αγωγιμότητας που συμβαίνουν στα διηλεκτρικά υλικά. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, έγινε διερεύνηση των καταλληλότερων ή συνδυασμού μηχανισμών αγωγιμότητας με σκοπό την εξήγηση του φαινομένου μεταβαλλόμενης αντίστασης στο διηλεκτρικό των διατάξεων που παρασκευάστηκαν.

Οι δομές που παρασκευάστηκαν θεωρούνται συμμετρικές, αφού το άνω και το κάτω ηλεκτρόδιο είναι από το ίδιο υλικό, και συγκεκριμένα από χρυσό. Ο χρυσός είναι ευγενές μέταλλο και δεν σχηματίζει οξειδία, με αποτέλεσμα η αλληλεπίδρασή του με το ZnO να θεωρείται αμελητέα. Άρα, η κάθε διεπιφάνεια Au/ZnO θεωρείται ως μια δίοδος Schottky. Συνεπώς, όλη η διάταξη μπορεί να θεωρηθεί ως μία δίοδος Schottky, συνδεδεμένη σε σειρά με μία αντίσταση R (το διηλεκτρικό, το φιλμ ZnO), σε σειρά με άλλη μία δίοδο Schottky.

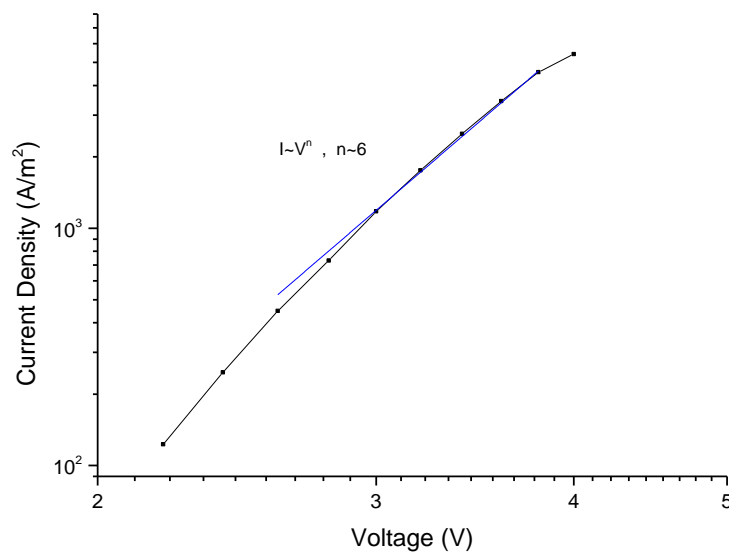
Ο μηχανισμός αγωγιμότητας τον οποίο ακολουθούν οι διατάξεις με τα νανοσωματίδια ZnO που παρασκευάστηκαν, είναι η αγωγιμότητα περιοριζόμενη από

φορτία χώρου – SCLC. Η μελέτη που παρουσιάζεται ακολουθεί τους βρόγχους 2 και 3. Ακολουθούν τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων:

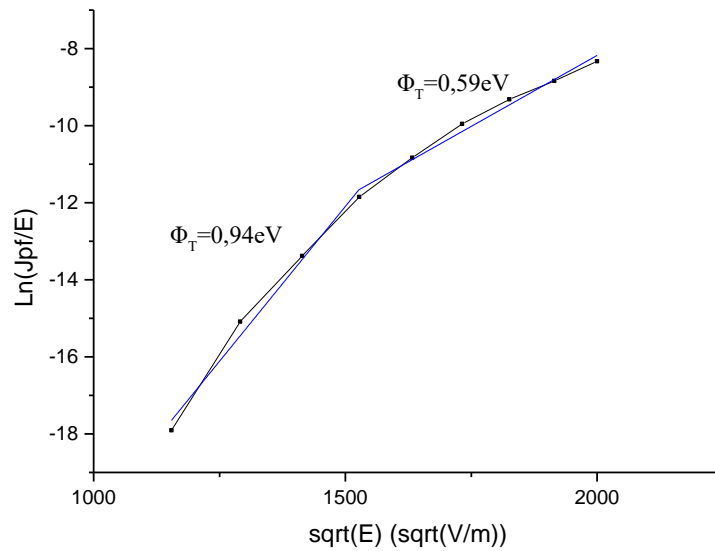
1. Μηχανισμοί αγωγιμότητας για τις διατάξεις : Au/ 600 nm ZnO (N27) / Au



Εικόνα 7.16 Προσομοίωση της χαρακτηριστικής J-V της κατάστασης HRS για τις διατάξεις με τα μικρά νανοσωματίδια. Ο μηχανισμός αγωγιμότητας που επαληθεύεται είναι ο SCLC.

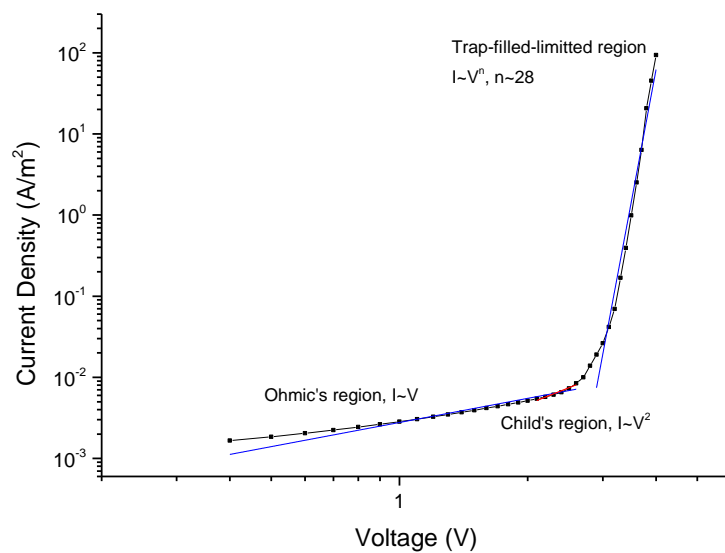


Εικόνα 7.17 18 Προσομοίωση της χαρακτηριστικής J-V της κατάστασης LRS για τις διατάξεις με τα μικρά νανοσωματίδια, με Allometric fitting, για εύρη τάσεων από 2,4V έως 3,8V.

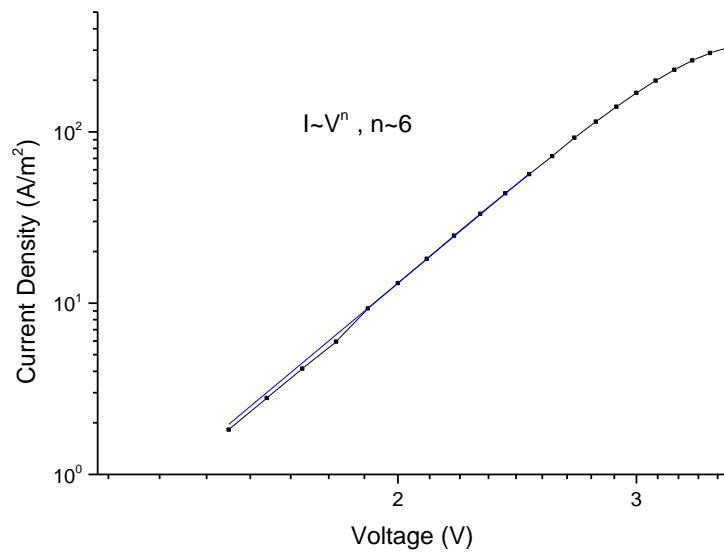


Εικόνα 7.19 Προσομοίωση της χαρακτηριστικής J-V της κατάστασης LRS για τις διατάξεις με τα μικρά νανοσωματίδια, με τον μηχανισμό αγωγιμότητας Poole Frenkel για εύρη τάσεων από 0,6V έως 1,2V και έπειτα από 1,4V έως 2,4V.

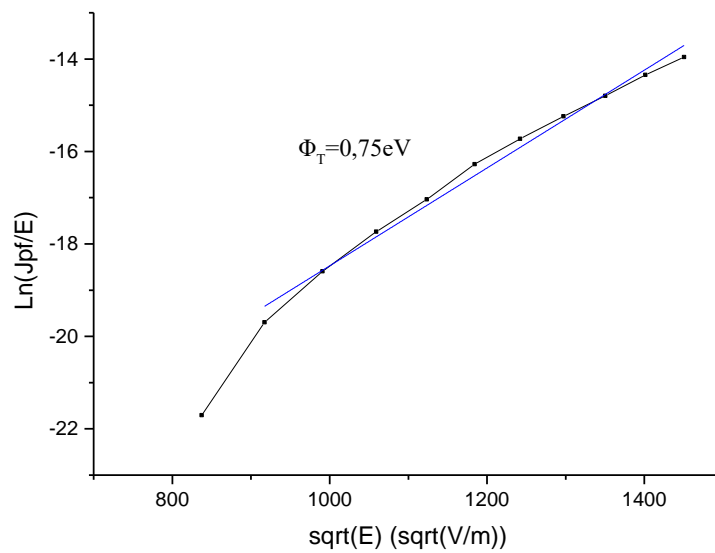
2. Μηχανισμοί αγωγιμότητας για τις διατάξεις: Au/ 713 nm ZnO (N35) / Au



Εικόνα 7.20 Προσομοίωση της χαρακτηριστικής J-V της κατάστασης HRS για τις διατάξεις με τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια. Ο μηχανισμός αγωγιμότητας που επαληθεύεται είναι ο SCLC.

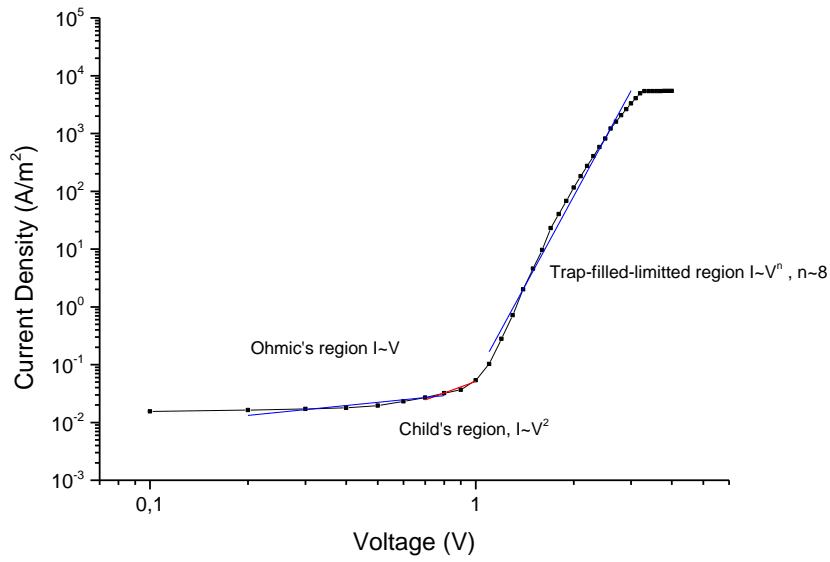


Εικόνα 7.21 Προσομοίωση της χαρακτηριστικής J-V της κατάστασης LRS για τις διατάξεις με τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια, με Allometric fitting, για εύρη τάσεων από 1,5V έως 3,2V.

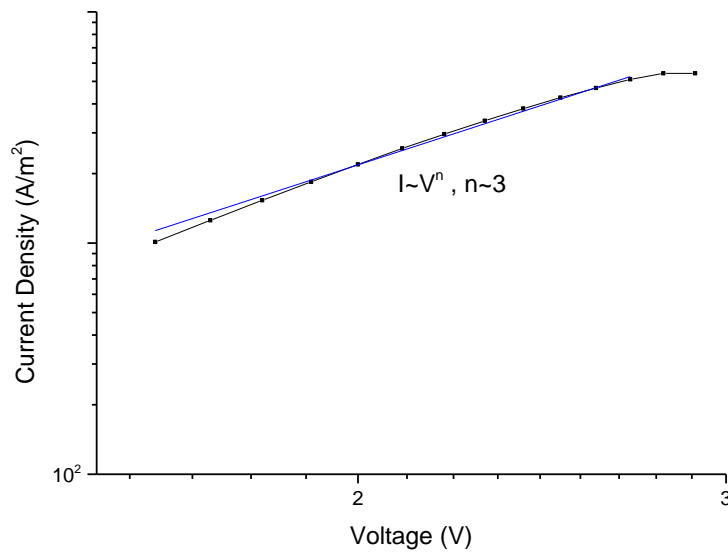


Εικόνα 7.22 Προσομοίωση της χαρακτηριστικής J-V της κατάστασης LRS για τις διατάξεις με τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια, με τον μηχανισμό αγωγιμότητας Poole Frenkel για εύρη τάσεων από 0,5V έως 1,4V.

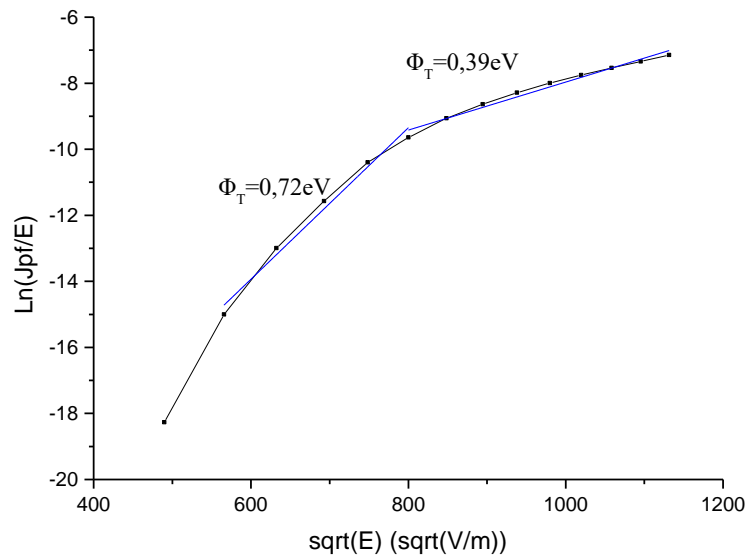
3. Μηχανισμοί αγωγιμότητας για τη διάταξη: Au/ 1,25 μm ZnO (N36) / Au



Εικόνα 7.23 Προσομοίωση της χαρακτηριστικής J-V της κατάστασης HRS για τις διατάξεις με τα μεγάλα νανοσωματίδια. Ο μηχανισμός αγωγιμότητας που επαληθεύεται είναι ο SCLC.



Εικόνα 7.24 της χαρακτηριστικής J-V της κατάστασης LRS για τις διατάξεις με τα μεγάλα νανοσωματίδια, με Allometric fitting, για εύρη τάσεων από 1,6V έως 2,7V.



Εικόνα 7.25 Προσομοίωση της χαρακτηριστικής J-V της κατάστασης LRS για τις διατάξεις με τα μεγάλα νανοσωματίδια, με τον μηχανισμό αγωγιμότητας Poole Frenkel για εύρη τάσεων από 0,4V έως 0,8V και στη συνέχεια από 0,9V έως 1,6V.

Στην Αλλομετρική εξίσωση όπου $I \sim V^n$, το n ισούται με:

$$n = \frac{T_c}{T} + 1 \Leftrightarrow T_c = (n - 1) * T$$

Όπου T_c η θερμοκρασία που σχετίζεται με την κατανομή των παγίδων και T η θερμοκρασία στην οποία λήφθηκε η μέτρηση (θερμοκρασία δωματίου). Η ενέργεια Φ , που σχετίζεται με το εύρος της εκθετικής κατανομής των παγίδων μέσα στο ενεργειακό χάσμα υπολογίζεται από την σχέση : $\Phi = k_B * T_c$, όπου k_B η σταθερά του Boltzmann. Συγκεντρωτικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μηχανισμών στον επόμενο πίνακα, στον οποίο φαίνονται και τα εύρη των τάσεων για τα οποία ισχύει ο κάθε μηχανισμός και οι φραγμοί δυναμικού που συναντώνται στα αντίστοιχα εύρη.

Μηχανισμός αγωγιμότητας	Μικρά νανοσωματίδια (N27)	Πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια (N35)	Μεγάλα νανοσωματίδια (N36)
SCLC (Trap filled region)	HRS V: 1,8V – 3V n=19 $\Phi=0,47$ eV	HRS V: 2,7V – 4V n=28 $\Phi=0,70$ eV	HRS V: 1,1V – 3,1V n=8 $\Phi=0,18$ eV
	LRS V: 1,8V – 3V n=6 $\Phi=0,13$ eV	LRS V: 1,5V – 3,2V n=6 $\Phi=0,13$ eV	LRS V: 1,6V – 3,7V n=3 $\Phi=0,05$ eV
Poole Frenkel	LRS V: 1,4V – 2,4V $\Phi_i: 0,59$ eV	LRS V: 0,5V – 1,4V $\Phi_i: 0,75$ eV	LRS V: 0,9 – 1,6V $\Phi_i: 0,39$ eV
	LRS V: 0,6V – 1,2V $\Phi_i: 0,94$ eV		LRS V: 0,4 – 0,8V $\Phi_i: 0,72$ eV

7.3.2 Προτεινόμενος μηχανισμός μεταβαλλόμενης αντίστασης για συμμετρικές δομές MIM

Εφαρμόζοντας μία διαφορά δυναμικού στα άκρα του οξειδίου, τόσο οι φορτισμένες ατέλειες (π.χ. οι κενές θέσεις οξυγόνου, τα ενδόθετα άτομα ψευδαργύρου, οι κενές θέσεις ψευδαργύρου, τα ενδόθετα άτομα οξυγόνου κ.α.), όσο και τα ιόντα του κρυστάλλου προσανατολίζονται στον όγκο του κάθε νανοσωματιδίου. Αυτό έχει τα εξής αποτελέσματα:

1. Στο εσωτερικό του κάθε νανοσωματιδίου, δημιουργείται ένα ηλεκτρικό πεδίο στο το οποίο είναι αντίθετο προς το εξωτερικά εφαρμοζόμενο πεδίο, και
2. την αύξηση της συγκέντρωσης των φορτισμένων ατελειών στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων και στη διεπιφάνειά τους με τον χρυσό.

Επομένως, τα ηλεκτρόνια (και οι οπές) μπορούν να κινηθούν με τους εξής τρόπους: είτε διαμέσου της ζώνη αγωγιμότητας (ζώνης σθένους για τις οπές) του κάθε νανοσωματιδίου και κατόπιν από νανοσωματίδιο σε νανοσωματίδιο, είτε μέσω επιφανειακών ενεργειακών καταστάσεων (surface states και grain boundaries) που δημιουργούνται μέσα στο ενεργειακό χάσμα και βρίσκονται κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας του οξειδίου, είτε συνδυασμός των δύο παραπάνω. Οι φορτισμένες ατέλειες στις διεπιφάνειες ευνοούν την τοπική αύξηση του ηλεκτρικού πεδίου (λόγω διαφορετικής διηλεκτρικής σταθεράς). Άρα λοιπόν, εκεί που η συγκέντρωση των ατελειών είναι μεγαλύτερη ευνοείται η κίνηση των ηλεκτρονίων από το ένα νανοσωματίδιο στο άλλο. Επίσης, μόρια τα οποία έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων όπως υδρογόνο, ρίζες υδροξυλίου και οργανικά μόρια που περιέχουν άνθρακα μπορούν να συνεισφέρουν σημαντικά στη δημιουργία αγωγίων δρόμων.

Αυξάνοντας την διαφορά δυναμικού ($0V \rightarrow 4V$) στα άκρα του δείγματος δημιουργούνται ολοένα και περισσότερες αγωγίμες νησίδες μέχρις ότου να σχηματιστεί αρχικά ένα και στη συνέχεια περισσότερα συνεχή αγωγή μονοπάτια (percolation). Αρχικά το ρεύμα καθορίζεται κυρίως από τα θερμικώς διεγερόμενα ηλεκτρόνια που διεγείρονται στην ζώνη αγωγιμότητας του οξειδίου. Τα ηλεκτρόνια δεσμεύονται αρχικά στις κενές θέσεις οξυγόνου – ή από τα ενδόθετα άτομα ψευδαργύρου – θωρακίζοντάς τις για τα επερχόμενα ηλεκτρόνια (screening), τα οποία και θα κινηθούν σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες (ζώνη αγωγιμότητας) αισθανόμενα μικρότερη αντίσταση. Αντίστοιχα, οι οπές δεσμεύονται από τις ατέλειες αντίθετου φορτίου. Επίσης, η αύξηση της τάσης έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ύψους του φραγμού που βλέπουν τα δεσμευμένα ηλεκτρόνια, το οποίο εξαρτάται από τα κέντρα σκέδασης (φωνόνια, κρυσταλλικές ατέλειες κ.α.), το φραγμό που βλέπουν τα ηλεκτρόνια καθώς υπερπηδούν από το ένα νανοσωματίδιο στο άλλο (grain boundaries), και από την πόλωση.

Παράλληλα, καθοριστικής σημασίας είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος κίνησης των ηλεκτρονίων/οπών, ο οποίος είναι αισθητά μικρότερος από αυτόν των ιόντων κατά την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Δεδομένου ότι πρόκειται για δυναμικό φαινόμενο, η διάχυση των ηλεκτρονίων/οπών προηγείται της κίνησης (πόλωσης) των ιόντων. Έτσι λοιπόν, τα ηλεκτρόνια γεμίζουν ταχύτερα τις διαρκώς ολοένα περισσότερες και ενεργειακά βαθύτερες κοιλάδες, σε σχέση με τον ρυθμό που οι παγίδες αυτές βαθαινούν μέσα στο ενεργειακό χάσμα εξ' αιτίας της αυξανόμενης πόλωσης που επιβάλλει το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Ως εκ τούτου επιτρέπουν σε ολοένα και περισσότερα ηλεκτρόνια/οπές να κινηθούν «ελεύθερα».

Όταν η διαφορά δυναμικού αρχίζει να μειώνεται ($4V \rightarrow 0V$) το σύστημα δεν βρίσκεται πλέον στην ίδια κατάσταση με προηγουμένως. Τώρα για την ίδια τιμή τάσης παρατηρούνται δύο διαφορετικές τιμές ρεύματος. Αυτό συμβαίνει διότι, πλέον οι «παγίδες» είναι ήδη κατειλημμένες με ηλεκτρόνια/οπές, ενώ τα επιπλέον ηλεκτρόνια/οπές κινούνται «ελεύθερα». Στη κατάσταση υψηλής αγωγιμότητας, το μεγαλύτερο πλήθος των ηλεκτρονίων που διαρρέουν το διηλεκτρικό αποτελούν το μετρούμενο ρεύμα, ενώ στη κατάσταση χαμηλής αγωγιμότητας μέρος της ροής των φορέων δεσμεύεται στις παγίδες. Επιπρόσθετα, λόγω της διαφοράς στους χαρακτηριστικούς χρόνους κίνησης το πλήθος των ηλεκτρονίων μειώνεται ταχύτερα σε σχέση με το ρυθμό αποπόλωσης των φορτισμένων ατελειών, με αποτέλεσμα την παγίδευση των ηλεκτρονίων. Αυτά θα συνεχίσουν για μεγαλύτερο εύρος τάσεων να μειώνουν το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο όντας παγιδευμένα, ενώ θα κινηθούν προς την άνοδο με μηχανισμούς που επιστρατεύουν είτε κίνηση φορτίων με άλματα (hopping transport), είτε μέσου του φαινομένου της σήραγγας (tunneling). Εν προκειμένω, χρησιμοποιήσαμε τον μηχανισμό Poole Frenkel για το εύρος τάσεων 0,5V έως και 2,5V. Αυτό, δεν αποκλείει τη συνεισφορά ανάλογων μηχανισμών (π.χ. Hopping Conduction) σε όλο το εύρος των τάσεων. Ωστόσο, για τη δεδομένη θερμοκρασία δεν διακρίνονται εύκολα.

Όταν μηδενιστεί η τάση το σύστημα τείνει να προκαλέσει ανακατανομή του φορτίου με στόχο την επίτευξη της ηλεκτρικής ουδετερότητας και την ισοκατανομή του φορτίου. Όμως, αυτό δεν είναι πάντοτε εφικτό, καθώς όταν το σύστημα βρισκόταν σε υψηλή πόλωση οι φορτισμένες ατέλειες και τα ιόντα του κρυστάλλου μπορούσαν να μετακινηθούν μεταξύ των νανοσωματιδίων και προς τη διεπιφάνεια με τον χρυσό, προκαλώντας την τοπική συσσώρευση φορτίων κατά μήκος των αγωγικών δρόμων. Έτσι λοιπόν, υπάρχουν τα «ίχνη» του ηλεκτρικού πεδίου που προηγουμένως είχε εφαρμοσθεί.

Όταν αλλάξει η πολικότητα ($0V \rightarrow -4V$), τα υπάρχοντα εναπομείναντα απομονωμένα μονοπάτια διακόπτονται σταδιακά λόγω του αντίθετου πεδίου, παραμένουν όμως περιοχές με αυξημένο παγιδευμένο φορτίο ενώ παράλληλα δημιουργούνται και νέα μονοπάτια. Έτσι η παρεχόμενη ενέργεια καταναλώνεται τόσο στην καταστροφή των προηγούμενων μονοπατιών (επαναπροσανατολισμός των φορτισμένων ατελειών και ιόντων), όσο και στη δημιουργία νέων. Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι οι δύο

βρόχοι υστέρησης να μην είναι συμμετρικοί μεταξύ τους για αντίθετες τιμές της τάσης.

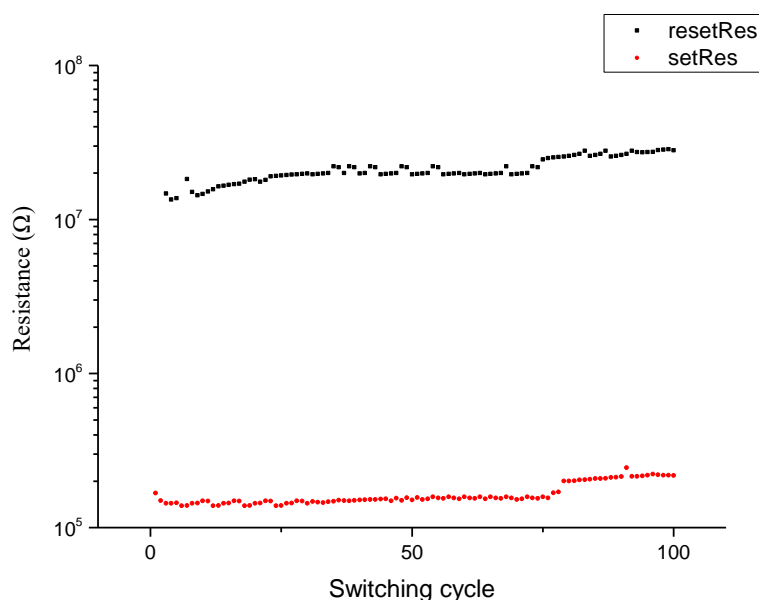
Στα μεγάλα νανοσωματίδια όμως, στα οποία εμφανίζονται συμμετρικές I-V και εν μέρει στα πολυκρυσταλλικά, η συνεισφορά στην αγωγιμότητα διαμέσου του όγκου των νανοσωματιδίων είναι αυξημένη σε σχέση με αυτή των μικρών, λόγω της μικρότερης διαθέσιμης επιφάνειας για δεδομένο όγκο, άρα και μικρότερου πλήθους επιφανειακών ατελειών, οπότε το φαινόμενο της υστέρησης καταστέλλεται και οι δυο κλάδοι γίνονται συμμετρικότεροι. Επιπλέον, η μέση ελεύθερη διαδρομή των ηλεκτρονίων είναι μεγαλύτερη στα μεγάλα νανοσωματίδια σε σχέση με τα μικρά. Έτσι τα ηλεκτρόνια έχουν τη δυνατότητα να αποκτήσουν μεγαλύτερη κινητική ενέργεια, με σκοπό να υπερπηδήσουν τον φραγμό ενέργειας (grain boundaries) από νανοσωματίδιο σε νανοσωματίδιο και από το οξείδιο στο μέταλλο.

Γενικά, το ποιος βρόγχος θα εμφανίσει υστέρηση έναντι του άλλου εξαρτάται από το αν αρκεί μια σάρωση για να σχηματιστεί ανισοκατανομή φορτίου ή χρειάζεται και δεύτερη, γεγονός το οποίο σχετίζεται με τη γεωμετρία της δομής (πάχος, κενά κ.α.), από την τιμή της αρχικά εφαρμοζόμενης τάσης καθώς και του ρεύματος συμμόρφωσης.

7.4 Παλμική λειτουργία

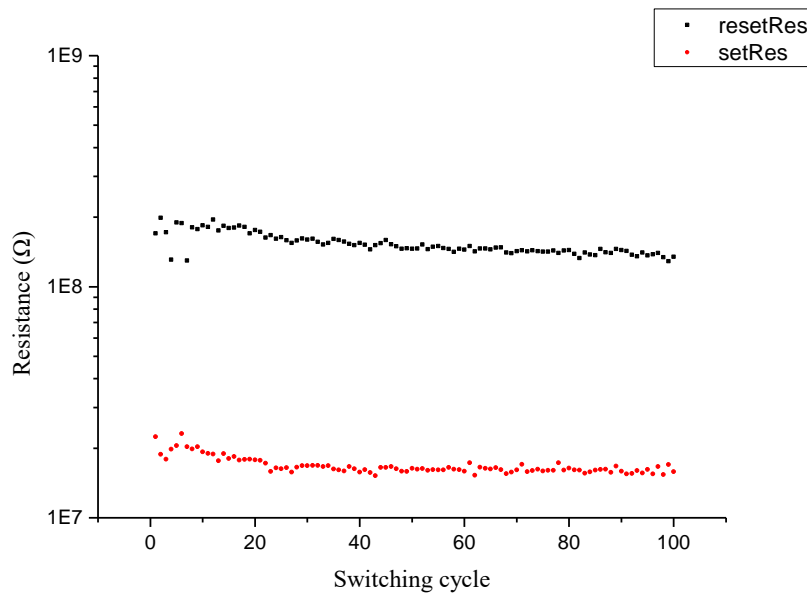
Για να επιβεβαιωθεί ο μη πτητικός χαρακτήρας των διατάξεων που παρασκευάστηκαν, ελέγχθηκε η λειτουργία τους σε παλμούς τάσης. Ελέγχθηκε η αντοχή (endurance) των διατάξεων σε 100 κύκλους λειτουργίας, εφαρμόζοντας αρνητικούς και θετικούς παλμούς. Μετά από κάθε κύκλο λειτουργίας, ακολουθούσε ανάγνωση της πληροφορίας με μία μικρότερη τάση, μία όταν το οξειδίο ήταν στην κατάσταση χαμηλής αγωγιμότητας και μία καθώς είχε μεταβεί στη κατάσταση υψηλής αγωγιμότητας. Από τα αποτελέσματα, υποδεικνύεται ο δυναμικός χαρακτήρας του φαινομένου, αφού όσο πιο λίγος χρόνος υποβάλλεται στο πεδίο, τόσο μικρότερο το παράθυρο μνήμης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, χρειάζεται κάποιος χρόνος για να μετακινηθούν κατάλληλα οι φορτισμένες ατέλειες του κρυστάλλου και να σχηματιστούν οι αγώγιμοι δρόμοι.

Για την περίπτωση των διατάξεων που εμπεριείχαν τα μικρά νανοσωματίδια, εφαρμόστηκαν διαδοχικές μετρήσεις παλμών τάσης: $V_{set} = -6V$ και $V_{reset} = 2,5V$, με τη διάρκεια του κάθε παλμού να είναι $t_w = 15$ ms, ενώ μετά την εφαρμογή ενός παλμού ανάγνωσης $V_{read} = -1V$ γινόταν καταγραφή του ρεύματος. Ο λόγος της υψηλής προς τη χαμηλή αντίσταση ισούται με $R_{on}/R_{off} \sim 10^2$.



Εικόνα 7.26 Απόκριση της διάταξης Au/ZnO/Au με τα μικρά νανοσωματίδια στην εφαρμογή αρνητικών και θετικών παλμών τάσης $V_{set} = -6V$, $V_{reset} = 2,5V$, $V_{read} = -1V$, διάρκειας του κάθε παλμού ίση με $t_w = 15ms$.

Στην περίπτωση των διατάξεων που εμπεριείχαν τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια, εφαρμόστηκαν διαδοχικές μετρήσεις παλμών τάσης $V_{set} = -4V$ και $V_{reset} = 2V$, διάρκειας παλμού $t_w = 15$ ms, ενώ μετά την εφαρμογή ενός παλμού ανάγνωσης $V_{read} = -1,5V$ πραγματοποιούταν καταγραφή του ρεύματος. Ο λόγος των δύο καταστάσεων αντίστασης υπολογίστηκε $R_{on}/R_{off} \sim 10$.

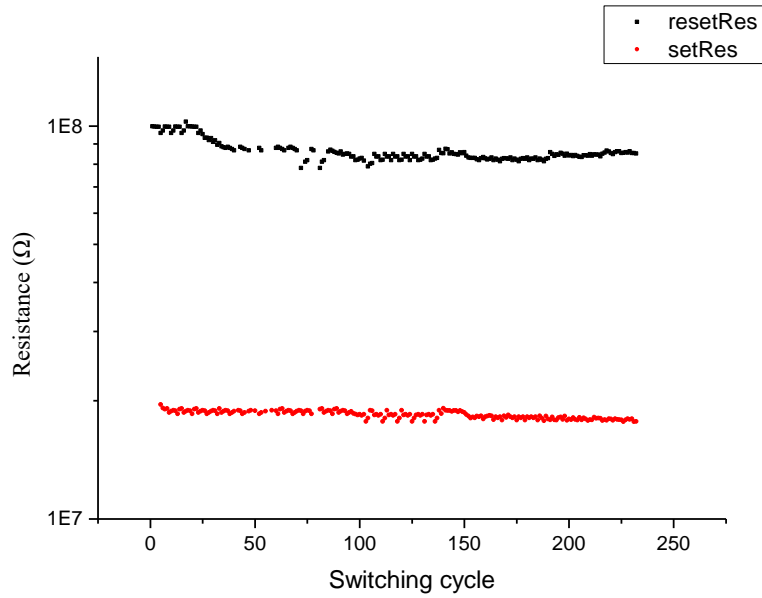


Εικόνα 7.27 Απόκριση της διάταξης Au/ZnO με τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια στην εφαρμογή αρνητικών και θετικών παλμών τάσης $V_{set}=-4V$, $V_{reset}=2V$, $V_{read}=-1,5V$, διάρκειας του κάθε παλμού ίση με $t_w=15ms$.

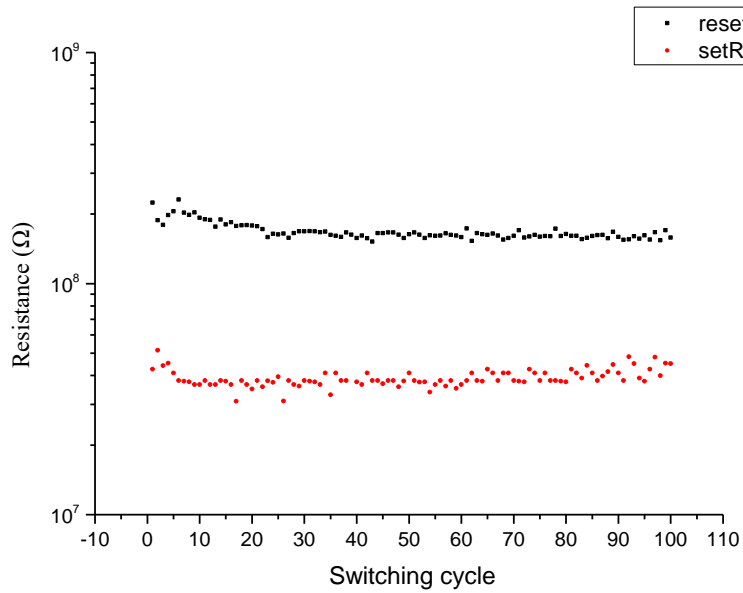
Από τις παραπάνω μετρήσεις εξάγονται συμπεράσματα ως προς την αντοχή του οξειδίου ως μνήμη. Φαίνεται ότι σε μεγάλης διάρκειας παλμών και οι δύο διατάξεις εμφανίζουν παράθυρο μνήμης μίας τάξης μεγέθους, ικανό έτσι ώστε να είναι ευδιάκριτες οι δύο καταστάσεις λειτουργίας

Επιπροσθέτως, ελέγχθηκε η αντοχή τους σε παλμούς μικρότερης διάρκειας. Συγκεκριμένα, στις διατάξεις με τα μικρά νανοσωματίδια εφαρμόστηκαν 100 κύκλοι λειτουργίας με παλμούς τάσης $V_{set}=-6V$, $V_{reset}=2,5V$, $V_{read}=-1V$, με τη διάρκεια του κάθε παλμού να ισούται με $t_w=150$ ns. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων δείχνουν ότι παρόλο που το παράθυρο μνήμης έχει μικρύνει, διατηρείται σταθερό. Ο λόγος της υψηλής προς τη χαμηλή αντίσταση ισούται με $R_{on}/R_{off}\sim 10$.

Στις διατάξεις με τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια, δοκιμάστηκε επίσης η αντοχή τους σε παλμούς διάρκειας $t_w=150$ ns, σε 100 κύκλους λειτουργίας με $V_{set}=3V$, $V_{reset}=-3,1V$, και τάση ανάγνωσης $V_{read}=-1V$. Και σε αυτή τη περίπτωση ο λόγος της υψηλής προς τη χαμηλή αντίσταση ισούται με $R_{on}/R_{off}\sim 10$.



Εικόνα 7.28 Απόκριση της διάταξης Au/ZnO/Au με τα μικρά νανοσωματίδια στην εφαρμογή αρνητικών και θετικών παλμών τάσης $V_{set}=-6V$, $V_{reset}=2,5V$, $V_{read}=-1V$, διάρκειας του κάθε παλμού ίση με $t_w=150$ ns



Εικόνα 7.29 Απόκριση της διάταξης Au/ZnO/Au με τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια στην εφαρμογή αρνητικών και θετικών παλμών τάσης $V_{set}= 3V$, $V_{reset}= -3.1V$, $V_{read}= 1V$, διάρκειας του κάθε παλμού ίση με $t_w=150$ ns

Κεφάλαιο 8

8.1 Συμπεράσματα

Στη παρούσα διπλωματική εργασία, πραγματοποιήθηκαν τα εξής:

- παρασκευή και χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων οξειδίου του ψευδαργύρου ZnO:
 - μικρά νανοσωματίδια, διαμέτρου 3,5-4,5 nm (N27)
 - πολυκρυσταλλικά, μεγάλα νανοσωματίδια, διαμέτρου 170-200 nm (N35)
 - μεγάλα νανοσωματίδια, διαμέτρου 30-50 nm (N36)
- ανάπτυξη διατάξεων δομής MIM (μέταλλο – διηλεκτρικό – μέταλλο), όπου το ρόλο του διηλεκτρικού είχαν τα νανοσωματίδια ZnO που παρασκευάστηκαν και η μελέτη της ικανότητάς τους να λειτουργήσουν ως μνήμες εναλλαγής αντίστασης.

Επιτεύχθηκε η παρασκευή διαφορετικής μορφολογίας – μεγέθους νανοσωματιδίων με μεθόδους υγρής χημείας, ρυθμίζοντας κατάλληλα τις παραμέτρους σύνθεσης. Έγινε ταυτοποίηση της κρυσταλλικής φάσης των νανοσωματιδίων, προσδιορισμός του μεγέθους τους και διερεύνηση των οπτικών ιδιοτήτων τους με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD), φασματοσκοπία φωτοφωταύγειας (PL), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και διέλευσης (TEM)

Αναφορικά με τις οπτικές ιδιότητές τους, τα φάσματα φωτοφωταύγειας των νανοσωματιδίων εμφανίζουν μία χαρακτηριστική κορυφή στο υπεριώδες, η οποία αποδίδεται σε εξιτονική επανασύνδεση των διεγερμένων ζευγών ηλεκτρονίου – οπής. Λόγω του μικρού μεγέθους των νανοσωματιδίων, όσο μικρότερα είναι τα νανοσωματίδια η κορυφή αυτή εμφανίζεται μετατοπισμένη προς μικρότερα μήκη κύματος – μεγαλύτερες ενέργειες – γεγονός που αποδίδεται στο φαινόμενο του κβαντικού περιορισμού (quantum confinement). Στην περιοχή του ορατού φάσματος, τα νανοσωματίδια παρουσιάζουν έντονη εκπομπή στην περιοχή που αντιστοιχεί στο πράσινο, ~500 nm. Η εκπομπή αυτή αποδίδεται σε σημειακές ατέλειες, όπως είναι οι κενές θέσεις οξυγόνου ή/και σε ατέλειες λόγω αντιμετάθεσης μεταξύ των ατόμων ψευδαργύρου και οξυγόνου.

Κατασκευάστηκαν και μελετήθηκαν οι ηλεκτρικές ιδιότητες διατάξεων δομής Au/ZnO/Au χρησιμοποιώντας τα τρία παραπάνω είδη νανοσωματιδίων ZnO. Τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων έδειξαν ότι, οι διατάξεις αυτές εμφανίζουν το φαινόμενο της ηλεκτρικής υστέρησης, χωρίς να χρειάζονται ηλεκτροδιαμόρφωση (forming). Ο λόγος των δύο καταστάσεων αντίστασης για τα νανοσωματίδια μικρής διαμέτρου είναι $R_{on}/R_{off} = 10^3$, ενώ για τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια και τα νανοσωματίδια μεγάλης διαμέτρου είναι $R_{on}/R_{off} = 4 \cdot 10^4$. Τα αποτελέσματα των χαρακτηριστικών καμπυλών ρεύματος – τάσης και οι μετρήσεις αντοχής (endurance) του οξειδίου σε 20 διαδοχικούς κύκλους λειτουργίας είναι αρκετά ικανοποιητικά με το «παράθυρο μνήμης» να διατηρείται σχεδόν σταθερό.

Επίσης, βρέθηκε ότι αναλόγως τη διαφορά δυναμικού που θα εφαρμοσθεί στα άκρα του οξειδίου, οι διατάξεις με τα μικρά και τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια μεταβαίνουν από μία κατάσταση ανορθωτικής συμπεριφοράς, σε μία κατάσταση στην οποία οι βρόγχοι υστέρησης είναι σχεδόν συμμετρικοί. Συγκεκριμένα, διαπιστώθηκε ότι κατά την εφαρμογή τάσης 2V, οι διατάξεις εμφανίζουν ανορθωτική συμπεριφορά, ενώ για τάση 4V, η χαρακτηριστική I-V έχει σχεδόν συμμετρική μορφή. Ελέγχθηκε εάν κατά τη διαδικασία εναλλαγής αυτών των δύο τάσεων, διατηρείται η ανορθωτική συμπεριφορά. Το συμπέρασμα είναι ότι διατηρείται με επιτυχία. Αυτό σημαίνει ότι αναλόγως την εφαρμοζόμενη τάση, οι διατάξεις αυτές μπορούν να λειτουργήσουν είτε ως μνήμες (για τάση μεγαλύτερη των 2V), είτε και ως διακόπτες (για τάση 2V). Ωστόσο πρέπει να τονισθεί ότι στο πλαίσιο της εργασίας αυτής, δεν ήταν δυνατή η περαιτέρω διερεύνηση του φαινομένου αυτού, καθώς και η πλήρης απάντηση σε ερωτήματα που σχετίζονται με τον φυσικό μηχανισμό που κρύβεται πίσω από αυτό.

Επιπροσθέτως, προτείνεται ένας μηχανισμός μεταβαλλόμενης αντίστασης για συμμετρικές διατάξεις τύπου MIM.

Τέλος, ελέγχθηκε η λειτουργία των διατάξεων σε παλμούς τάσης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα μικρά και τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια είναι ικανά να λειτουργήσουν σε παλμούς μεγάλης διάρκειας (15 msec) με $R_{on}/R_{off} \sim 10^2$, και σε παλμούς μικρής διάρκειας (150 nsec) με $R_{on}/R_{off} \sim 10$. Οι διατάξεις με τα μικρά νανοσωματίδια δούλεψαν σε παλμούς μεγάλης και μικρής διάρκειας : $V_{set} = -6V$, $V_{reset} = 2,5V$, $V_{read} = -1V$. Οι διατάξεις με τα πολυκρυσταλλικά νανοσωματίδια δούλεψαν σε παλμούς μεγάλης διάρκειας: $V_{set} = -4V$, $V_{reset} = 2V$, $V_{read} = -1,5V$ και σε παλμούς μικρής διάρκειας: $V_{set} = 3V$, $V_{reset} = -3,1V$, $V_{read} = 1V$. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο λόγος των δύο καταστάσεων διατηρείται σταθερός, μετά από 200 διαδοχικούς κύκλους λειτουργίας.

8.2 Μελλοντικές κατευθύνσεις

Στα πλαίσια της περαιτέρω μελέτης, παρατίθενται επιγραμματικά οι επόμενοι στόχοι:

- Βελτιστοποίηση της παλμικής λειτουργίας και της ικανότητας των διατάξεων με νανοσωματίδια ZnO να λειτουργήσουν ως μη πτητικές μνήμες.
- Κατασκευή διατάξεων MIM, συμμετρικής και μη συμμετρικής δομής ως προς το μέταλλο των ηλεκτροδίων, καθώς και διατάξεις στις οποίες το διηλεκτρικό θα είναι νανοσωματίδια ZnO με προσμίξεις.
- Κατασκευή επαφών αρχιτεκτονικής τύπου “cross bar” , έτσι ώστε κατά τη διάρκεια των ηλεκτρικών μετρήσεων με τη χρήση ακίδας να μην υπάρχει αμφιβολία ως προς την εμφάνιση πιεζομικής συμπεριφοράς των νανοσωματιδίων.

Κεφάλαιο 9 - Βιβλιογραφία

- [1] Jagadish and Pearnton, Eds. , *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures*, 1st Edition, Elsevier (2006).
- [2] L. O. Chua, *Memristor-the missing circuit element*, IEEE Trans. Circuit Theory 18, 507–519 (1971).
- [3] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, and R. S. Williams, *The missing memristor found*, Nature 453, 80 –83 (2008).
- [4] H. Y. Peng, G. P. Li, J. Y. Ye, Z. P. Wei, Z. Zhang, D. D. Wang, G. Z. Xing, and T. Wu, *Electrode dependence of resistive switching in Mn-doped ZnO: Filamentary versus interfacial mechanisms*, Appl. Phys. Lett. 96, 192113 (2010).
- [5] S. Lee, H. Kim, D.-J. Yun, S.-W. Rhee, and K. Yong, *Resistive switching characteristics of ZnO thin film grown on stainless steel for flexible nonvolatile memory devices*, Appl. Phys. Lett. 95, 262113 (2009).
- [6] N. Xu, L. Liu, X. Sun, X. Liu, D. Han, Y. Wang, R. Han, J. Kang, and B. Yu, *Characteristics and mechanism of conduction/set process in TiN/ZnO/Pt resistance switching random-access memories*, Appl. Phys. Lett. 92, 232112 (2008).
- [7] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, and H. Morkoçd, *A comprehensive review of ZnO materials and devices*, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 98, 041301 (2005).
- [8] S. O. Kasap, *Αρχές ηλεκτρονικών υλικών και διατάξεων*, Εκδόσεις Παπασωτηρίου (2002).
- [9] Chris Woodford, *Computer memory*, www.explainthatstuff.com (2017).
- [10] Doo Seok Jeong, et al', *Emerging memories: resistive switching mechanisms and current status*, Rep. Prog. Phys. 75 076502 (31pp), (2012).
- [11] S. H. Jo, T. Chang, I. Ebong, B. B. Bhadviya, P. Mazumder, and W. Lu, *Nanoscale memristor device as synapse in neuromorphic systems*, Nano Lett. 10, 1297– 1301 (2010).
- [12] Sally Adee, *The Mysterious Memristor*, www.spectrum.ieee.org , (2008).
- [13] Yuchao Yang, Feng Pan, Qi Liu, et al. *Fully room-temperature-fabricated nonvolatile resistive memory for ultrafast and high-density memory application*. Nano Letters, 9 (4), pp 1636–1643, 2009.
- [14] D. Ielmini, *Resistive switching memories based on metal oxides: mechanisms, reliability and scaling*, Semiconductor Science Technology, 31, 063002, (2016).

- [15] F. Pan, C. Chen, Z.-S. Wang, Y. C. Yang, J. Yang, F. Zeng, *Nonvolatile resistive switching memories-characteristics, mechanisms and challenges*, Progress in Natural Science: Materials International, 20, 01–15, (2010).
- [16] Ειρήνη Μιχελακάκη, *Εναπόθεση νανοσωματιδίων καθώς και συμπαγών λεπτών στρωμάτων αποτελούμενων από νανοσωματίδια και οι εφαρμογές τους σε ηλεκτρονικές διατάξεις*, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, (2017).
- [17] H.-W. Huang, C.-F. Kang, F.-I. Lai, J.-H. He, S.-J. Lin, and Y.-L. Chueh, *Stability scheme of ZnO-thin film resistive switching memory: influence of defects by controllable oxygen pressure ratio*, Nanoscale Res. Lett. 8, 483 (2013).
- [18] Marco Laurenti, Samuele Porro, Candido F. Pirri, Carlo Ricciardi & Alessandro Chiolerio, *Zinc Oxide Thin Films for Memristive Devices: A Review*, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 17, 42 (2017).
- [19] Chiu, F.C. *A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films*, Adv. Mater. Sci. Eng. Volume 2014, Article ID 578168, 18 pages, (2014).
- [20] Yu, S.M.; Guan, X.M.; Wong, H.S.P. *Conduction mechanism of TiN/HfO_x/Pt resistive switching memory: A trap-assisted-tunneling model*, Appl. Phys. Lett. 99, 063507 (2011).
- [21] Majkusiak, B.; Palestri, P.; Schenk, A.; Spinelli, A.S.; Compagnoni, C.M.; Luisier, M. *Modeling and Simulation Approaches for Gate Current Computation*. In *Nanoscale CMOS*, Balestra, F., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, pp. 213–257, (2013).
- [22] Sharma, Y.; Pavunny, S.P.; Fachini, E.; Scott, J.F.; Katiyar, R.S. *Nonpolar resistive memory switching with all four possible resistive switching modes in amorphous ternary rare-earth LaHoO₃ thin films*, Journal of Applied Physics 118, 094506 (2015).
- [23] Simmons, J.G. *Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film*, Journal of Applied Physics 34, 1793 (1963).
- [24] Zhu, Y.Q.; Qian, H.; Wang, L.F.; Wang, L.; Tang, J.Y. *Measurement and analysis of substrate leakage current of RF mems capacitive switches*. Microelectron. Reliab, 54, 152–159, (2014).
- [25] Chiu, F.C.; Mondal, S.; Pan, T.M. *Structural and Electrical Characteristics of Alternative High-k Dielectric for CMOS Application*. In *High-k Gate Dielectrics for CMOS Technology*, He, G., Sun, Z.; Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, pp. 111–172, (2012).
- [26] Sze, S.M.; Ng, K.K. *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, (2007).

- [27] Lau, W.S. *An Extended Unified Schottky-Poole-Frenkel Theory to Explain the Current-Voltage Characteristics of Thin Film Metal-Insulator-Metal Capacitors with Examples for Various High-k Dielectric Materials*. ECS J. Solid State Sci. Technol. 1, N139–N148, (2012).
- [28] Ricco, B.; Gozzi, G.; Lanzoni, M. *Modeling and simulation of stress-induced leakage current in ultrathin SiO₂ films*, Electron Devices IEEE Trans. , 45, 1554–1560, (1998).
- [29] Moazzami, R.; Hu, C. *Stress-Induced Current in Thin Silicon Dioxide*. In *Proceedings of the Technical Digest. International Electron Devices Meeting, San Francisco, CA, USA, 13–16 December 1992*, pp. 139–142, (1992).
- [30] Houngh, M.P.; Wang, Y.H.; Chang, W.J. *Current transport mechanism in trapped oxides: A generalized trap-assisted tunneling model*, Journal of Applied Physics 86, 1488 (1999).
- [31] Ee Wah Lim and Razali Ismail. *Conduction Mechanism of Valence Change Resistive Switching Memory: A Survey*. Electronics, 4, 586-613, (2015).
- [32] Ν. Μπούκος, *Σημειώσεις Εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας*, ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος”, Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών.
- [33] Χρήστος Τζουβελέκης, *Παρασκευή και χαρακτηρισμός νανοσωματιδίων ZnO και Zn(Al)O*, Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ (2017).
- [34] C. Lee, T. Tseng, S. Li, and P. Lin, *Growth of zinc oxide nanowires on silicon (100)* , Tamkang Journal of Science and Engineering, vol. 6, no. 2, pp. 127-132, (2003).
- [35] A. van Dijken, E.A. Meulenlamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *Identification of the transition responsible for the visible emission in ZnO using quantum size effects*, Journal of Luminescence 90 ,123-128, (2000).
- [36] Ιάσωνας Γιαννόπουλος, *Χαρακτηρισμός και ανάπτυξη μνημών εναλλαγής αγωγιμότητας (ReRAM)*, Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, (2014).
- [37] C.-H. Huang, J.-S. Huang, C.-C. Lai, H.-W. Huang, S.-J. Lin, and Y.-L. Chueh, *Manipulated transformation of filamentary and homogeneous resistive switching on ZnO thin film memristor with controllable multistate*, ACS Appl. Mater. Interf. 5, 6017–6023 (2013).