



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ

**Παρασκευή και χαρακτηρισμός διατάξεων μνήμης  
εναλλαγής αντίστασης με βάση το διοξείδιο του  
πυριτίου**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

ΤΟΥ

**ΕΥΑΓΓΕΛΟΥ Χ. ΑΓΙΑΝΝΗ**

**Επιβλέπων:** Δημήτριος Τσουκαλάς  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2018





Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο  
Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών  
Τομέας Φυσικής

# Παρασκευή και χαρακτηρισμός διατάξεων μνήμης εναλλαγής αντίστασης με βάση το διοξείδιο του πυριτίου

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

**ΕΥΑΓΓΕΛΟΥ Χ. ΑΓΙΑΝΝΗ**

**Επιβλέπων:** Δημήτριος Τσουκαλάς  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 9η Οκτωβρίου 2018.

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

(Υπογραφή)

.....  
Δημήτριος Τσουκαλάς  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....  
Ιωάννης Ράπτης  
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....  
Λεωνίδας Τσέτσερης  
Αναπ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Οκτώβριος 2018

*(Υπογραφή)*

.....

ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΑΓΙΑΝΝΗΣ

© 2018 - All rights reserved



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο  
Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών  
Τομέας Φυσικής

Copyright ©–All rights reserved Ευαγγελος Αγιαννης, .  
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.



# Ευχαριστίες

Θα ήθελα καταρχήν να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Δημήτρη Τσουκαλά για την επίβλεψη αυτής της διπλωματικής εργασίας και για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα. Επίσης ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Δρ. Χαράλαμπο Μ. Τσιγκουράκο για την καθοδήγησή, την βοήθεια και την καλή συνεργασία που είχαμε.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την ηθική συμπαράσταση που μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια. Η εργασία είναι αφιερωμένη σε αυτούς.





# Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η μελέτη δομών μνήμης εναλλαγής αντίστασης. Κάθε διάταξη είναι μία δομή MIM (Metal - Insulator - Metal) αποτελούμενη από λεπτά υμένα χρυσού (Au), τιτανίου (Ti), διοξειδίου του πυριτίου ( $SiO_2$ ) και νιτριδίου του τιτανίου (TiN) πάνω σε ένα υπόστρωμα διοξειδίου του πυριτίου και πυριτίου (Si). Επιπλέον, μελετήθηκαν διατάξεις με ενσωματωμένα νανοσωματίδια πλατίνας (Pt), διαφορετικών μεγεθών (μέσοι διάμετροι  $2nm$  και  $5nm$ ), στο εσωτερικό του διηλεκτρικού στρώματος.

Το πάχος του διηλεκτρικού στρώματος ήταν μια κατασκευαστική παράμετρος που μελετήθηκε προκειμένου να βρεθεί η επίδραση που έχει στα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων των διατάξεων. Σε όλα τα δείγματα παρουσιάστηκαν δύο επίπεδα αντίστασης με σαφή διαχωρισμό των καταστάσεων στις περισσότερες περιπτώσεις. Από τα τρία είδη δειγμάτων που μελετήθηκαν ( $10nm$ ,  $20nm$  και  $40nm$ ), βρέθηκε ότι οι διατάξεις με πάχος  $40nm$  παρουσιάζουν σημαντικά καλύτερα χαρακτηριστικά τόσο όσον αφορά το παράθυρο μνήμης όσο και την αντοχή σε επαναλαμβανόμενους κύκλους λειτουργίας (endurance) με την χρήση παλμών. Πρέπει να σημειώσουμε πως σε όλες τις διατάξεις της εργασίας εφαρμόστηκε αρχικά η διαδικασία του electroforming.

Εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας εναπόθεσης του διηλεκτρικού στην απόδοση των διατάξεων. Τα αποτελέσματα του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού σε συνδυασμό με αποτελέσματα μετρήσεων XPS δείχνουν ότι η θερμοκρασία της εναπόθεσης δεν επηρεάζει την στοιχειομετρία του οξειδίου του πυριτίου καθώς και την απόδοση των διατάξεων.

Τα νανοσωματίδια πλατίνας παράχθηκαν με την μέθοδο του DC magnetron sputtering, και εναποτέθηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε να βρίσκονται στο μέσο του διηλεκτρικού στρώματος. Βρέθηκε ότι η παρουσία των νανοσωματιδίων μέσης διαμέτρου  $5nm$  βελτιώνει σημαντικά τα αποτελέσματα του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού σε σύγκριση πάντα με το δείγμα αναφοράς (δείγμα χωρίς νανοσωματίδια).

## Λέξεις Κλειδιά

Ανερχόμενες μη πητικές μνήμες, μνήμες εναλλαγής αντίστασης, εναπόθεση λεπτών υμενίων, ηλεκτρικός χαρακτηρισμός, νανοσωματίδια



# Abstract

The subject of this diploma thesis is the study of resistive switching memory devices. Every device consists of a MIM (Metal - Insulator - Metal) structure comprised of thin films of gold (Au), titanium (Ti), silicon dioxide ( $SiO_2$ ) and titanium nitride (TiN) above a substrate of silicon (Si) and silicon dioxide. Moreover, devices with embedded (into the oxide) platinum (Pt) nanoparticles of different sizes (mean diameters of  $2nm$  and  $5nm$ ) were studied.

The thickness of the dielectric layer was a structural parameter which was studied in order to find its effect in the results of the electrical measurements. In every sample we found two distinct resistance states. From the three samples that were studied for this purpose ( $10nm$ ,  $20nm$  and  $40nm$ ), we found that devices with  $40nm$  dielectric thickness demonstrate significantly better characteristics both in the resistance window and in their endurance in continuous operation cycles with the use of voltage pulses. We have to note that in every device of the present work we initially applied the electroforming process.

We also studied the effect of temperature during the deposition of the dielectric layer, in the performance of our devices. The electric characterization results combined with results of XPS measurements, show that the temperature during the deposition does not affect the stoichiometry and the performance of silicon oxide.

Platinum nanoparticles were produced with DC magnetron sputtering and were deposited in such a way that they were in the middle of the dielectric layer. We found that the presence of nanoparticles with mean diameter of  $5nm$  significantly improves the results of the electrical characterization in contrast with the reference sample (sample without nanoparticles).

## Keywords

Emerging nonvolatile memories, resistance switching memories, thin film deposition, electrical characterization, nanoparticles



# Περιεχόμενα

<b>Ευχαριστίες</b>	<b>1</b>
<b>Περίληψη</b>	<b>3</b>
<b>Abstract</b>	<b>5</b>
<b>Περιεχόμενα</b>	<b>8</b>
<b>1 Οι διατάξεις μνήμης</b>	<b>9</b>
1.1 Η σημασία των διατάξεων μνήμης στην σύγχρονη τεχνολογία . . . . .	9
1.1.1 Εισαγωγή . . . . .	9
1.1.2 Τεχνολογία CMOS . . . . .	10
1.1.3 Ιεραρχία διατάξεων μνήμης . . . . .	11
1.1.4 Βασικοί εκπρόσωποι ημιαγωγίμων μνημών . . . . .	12
1.1.5 Ανερχόμενες τεχνολογίες . . . . .	14
1.2 Μηχανισμοί αγωγιμότητας στα διηλεκτρικά υλικά . . . . .	16
1.2.1 Εισαγωγή . . . . .	16
1.2.2 Εκπομπή Schottky ή θερμιονική εκπομπή . . . . .	17
1.2.3 Αγωγιμότητα Poole-Frenkel. . . . .	18
1.2.4 Φαινόμενο σήραγγας Fowler-Nordheim . . . . .	19
1.3 Μνήμες διηλεκτρικού μεταβλητής αντίστασης . . . . .	20
1.3.1 Εισαγωγή . . . . .	20
1.3.2 Οι απαρχές ενός νέου είδους ηλεκτρικής μνήμης . . . . .	21
1.3.3 Φυσική ερμηνεία του φαινομένου της μεταβαλλόμενης αντίστασης . . . .	24
<b>2 Το Διοξείδιο του πυριτίου</b>	<b>29</b>
2.1 Εισαγωγή . . . . .	29
2.2 Το πυρίτιο (Si) . . . . .	29
2.3 Οι ιδιότητες και η δομή του διοξειδίου του πυριτίου . . . . .	30
2.4 Η διηλεκτρική κατάρρευση στο διοξείδιό του πυριτίου . . . . .	33
2.5 Αποτελέσματα μετρήσεων XPS . . . . .	34

<b>3</b>	<b>Μέθοδοι ανάπτυξης λεπτών υμενίων</b>	<b>37</b>
3.1	Εισαγωγή . . . . .	37
3.2	Μέθοδος CVD . . . . .	37
3.3	Μέθοδος PVD . . . . .	39
3.4	Μέθοδος ALD . . . . .	42
3.5	Αναλυτικότερη περιγραφή των τεχνικών ιοντοβολής (Sputtering) . . . . .	43
3.6	Ανάπτυξη των διατάξεων της εργασίας . . . . .	46
3.7	Μέθοδος παραγωγής νανοσωματιδίων με την τεχνική της ιοντοβολής . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των διατάξεων μνήμης</b>	<b>51</b>
4.1	Το μετρητικό σύστημα . . . . .	51
4.2	Διαδικασία electroforming (ηλεκτρομορφοποίηση) . . . . .	52
4.3	Μελέτη της εξάρτησης των επιδόσεων από το πάχος του οξειδίου . . . . .	56
4.3.1	Μετρήσεις συνεχούς ρεύματος . . . . .	57
4.3.2	Μετρήσεις παλμών . . . . .	60
4.3.3	Αντοχή σε επαναλαμβανόμενους κύκλους (Endurance) . . . . .	60
4.3.4	Διατήρηση πληροφορίας στο χρόνο (retention) . . . . .	64
4.3.5	Εξάρτηση της συμπεριφοράς από το εμβαδόν της επιφάνειας των διατάξεων	65
4.4	Μελέτη της εξάρτησης των επιδόσεων από την θερμοκρασία εναπόθεσης . . . . .	68
4.4.1	Μετρήσεις συνεχούς ρεύματος . . . . .	68
4.4.2	Αντοχή σε επαναλαμβανόμενους κύκλους (Endurance) . . . . .	71
4.4.3	Εξάρτηση της συμπεριφοράς από το εμβαδόν της επιφάνειας των διατάξεων	72
4.5	Μελέτη διατάξεων με νανοσωματίδια πλατίνας (Pt) - εξάρτηση από τη διάμετρο των νανοκρυστάλλων . . . . .	73
4.5.1	Μετρήσεις συνεχούς ρεύματος . . . . .	75
4.5.2	Αντοχή σε επαναλαμβανόμενους κύκλους (Endurance) . . . . .	77
4.5.3	Διατήρηση πληροφορίας στο χρόνο (retention) . . . . .	79
<b>5</b>	<b>Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα</b>	<b>83</b>
5.1	Συμπεράσματα . . . . .	83
5.2	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα . . . . .	84
<b>6</b>	<b>Βιβλιογραφικές αναφορές</b>	<b>87</b>

# Κεφάλαιο 1

## Οι διατάξεις μνήμης

### 1.1 Η σημασία των διατάξεων μνήμης στην σύγχρονη τεχνολογία

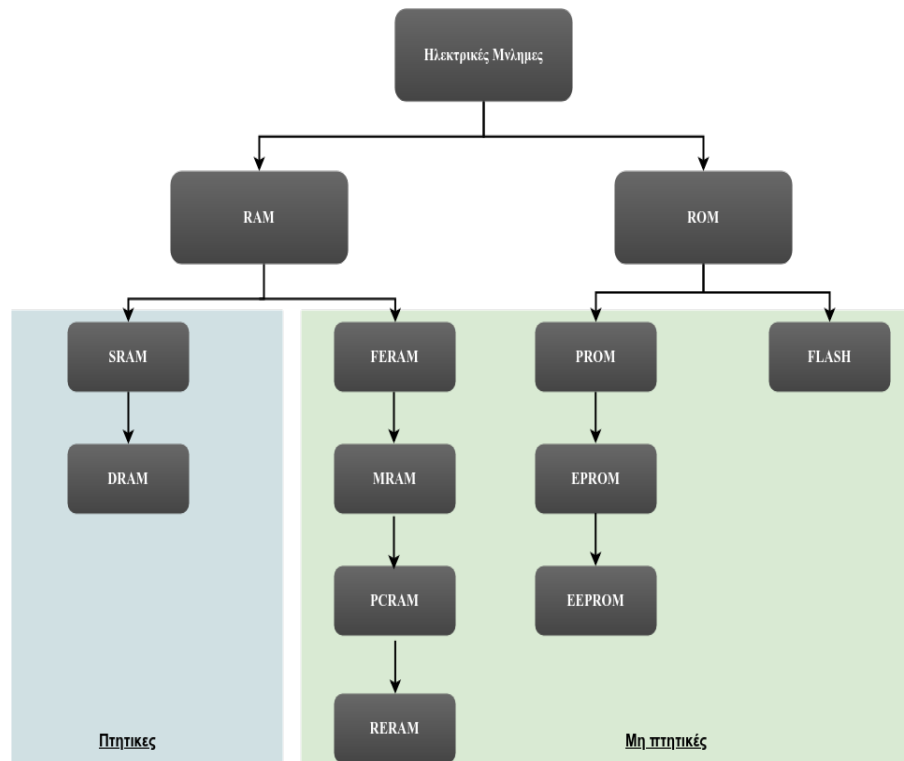
#### 1.1.1 Εισαγωγή

Μετά την ραγδαία ανάπτυξη της ψηφιακής τεχνολογίας και την επακόλουθη έναρξη της εποχής της πληροφορίας (ήδη από την δεκαετία του 1980) η ανάγκη για αποτελεσματική αποθήκευση όλο και μεγαλύτερου όγκου πληροφοριών έγινε πιο επιτακτική από ποτέ. Οι απαιτήσεις της βιομηχανίας κατεύθυναν τις ερευνητικές προσπάθειες στην δημιουργία διατάξεων χαμηλότερου κόστους, μικρότερων χρόνων λειτουργίας (δηλαδή εγγραφής, διαγραφής και ανάγνωσης) καθώς και μικρότερων διαστάσεων. Έτσι δημιουργήθηκαν νέες και καινοτόμες διατάξεις μνήμης που βασίζόμενες σε διαφορετικά φυσικά φαινόμενα όπως ηλεκτρικά, μαγνητικά, αλλαγής φάσης και άλλα.

Στην τεχνολογία των ηλεκτρονικών υπολογιστών, μνήμες καλούνται οι ηλεκτρονικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση και ανάκτηση πληροφοριών. Οι πληροφορίες αποθηκεύονται με την μορφή αλληλουχίας δυαδικών ψηφίων (0 και 1), και ανακτώνται από τον υπολογιστή (μέσω διαδικασίας αντίστροφης μετάφρασης) προκειμένου να επαναχρησιμοποιηθούν. Πλέον, το μεγαλύτερο μέρος των διατάξεων μνήμης κατασκευάζεται από ημιαγωγούς, αντικαθιστώντας εν μέρει παλαιότερα είδη όπως οι μαγνητικοί δίσκοι και οι ταινίες. Οι μνήμες ημιαγωγών προσέφεραν χαμηλότερα κόστη παραγωγής, μικρότερους χρόνους προσπέλασης και μεγαλύτερη αξιοπιστία.

Οι διατάξεις μνήμης μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με το εάν παρέχουν την δυνατότητα διατήρησης της πληροφορίας για μεγάλα χρονικά διαστήματα χωρίς την απαίτηση για συνεχή τροφοδοσία ρεύματος (μη πτητικές μνήμες) ή εάν απαιτούν συνεχή τροφοδοσία με επαναλαμβανόμενους κύκλους ρεύματος (πηητικές μνήμες). Σημαντικότεροι αντιπρόσωποι της κατηγορίας των μη πτητικών μνημών είναι οι μνήμες Flash. Οι σημαντικότερες πτητικές μνήμες είναι οι SRAM (Static Random Access Memory) και DRAM (Dynamic Random Access Memory) (σχήμα 1.1). Άλλοι τρόποι κατηγοριοποίησης των μνημών είναι και οι μέθοδοι με τις οποίες πραγματοποιούνται οι διαδικασίες

εγγραφής, ανάγνωσης, οργάνωσης και αναζήτησης των αποθηκευμένων πληροφοριών.



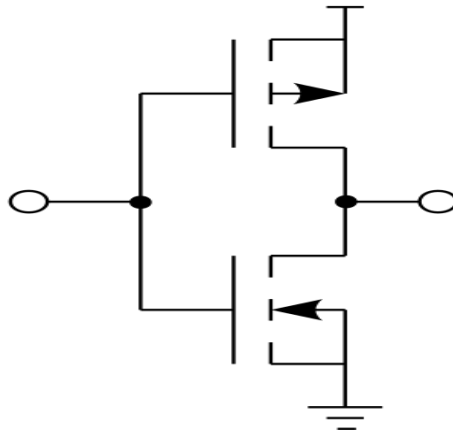
Σχήμα 1.1: Ηλεκτρικές μνήμες

### 1.1.2 Τεχνολογία CMOS

Ο όρος CMOS (complementary metal-oxide-semiconductor) χρησιμοποιείται για να περιγράψει την πλέον επικρατούσα τεχνική κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Με το ακρωνύμιο CMOS δηλώνεται τόσο το συγκεκριμένο είδος σχεδιασμού ψηφιακών κυκλωμάτων όσο και το σύνολο των διαδικασιών που απαιτούνται για την υλοποίησή τους. Η τεχνολογία CMOS βρίσκει εφαρμογές στην κατασκευή ψηφιακών κυκλωμάτων όπως μικροεπεξεργαστές, μνήμες SRAM, μικροελεγκτές (microcontrollers) και άλλες ψηφιακές διατάξεις. Χρησιμοποιείται επίσης σε αρκετά αναλογικά κυκλώματα όπως αισθητήρες εικόνων, μετατροπείς δεδομένων και πομποδέκτες υψηλής ολοκλήρωσης. Εφευρέθηκε το 1963 από τον Frank Wanlass στα εργαστήρια της εταιρίας Fairchild Semiconductor.

Ο όρος complementary (συμπληρωματικό) αναφέρεται στον χαρακτηριστικό τρόπο σχεδιασμού με την τεχνική CMOS ο οποίος χρησιμοποιεί συμπληρωματικά και συμμετρικά ζεύγη τρανζίστορ τύπου  $p$  και  $n$  για λογικές συναρτήσεις (σχήμα 1.2). Δύο από τα βασικότερα πλεονεκτήματα της τεχνολογίας CMOS είναι η υψηλή αντοχή στον παρασιτικό θόρυβο (noise) και τα χαμηλά επίπεδα κατανάλωσης ισχύος [3]. Επιπλέον, επιτρέπει υψηλές πυκνότητες ολοκλήρωσης λογικών συναρτήσεων σε ολοκληρωμένα κυκλώματα.





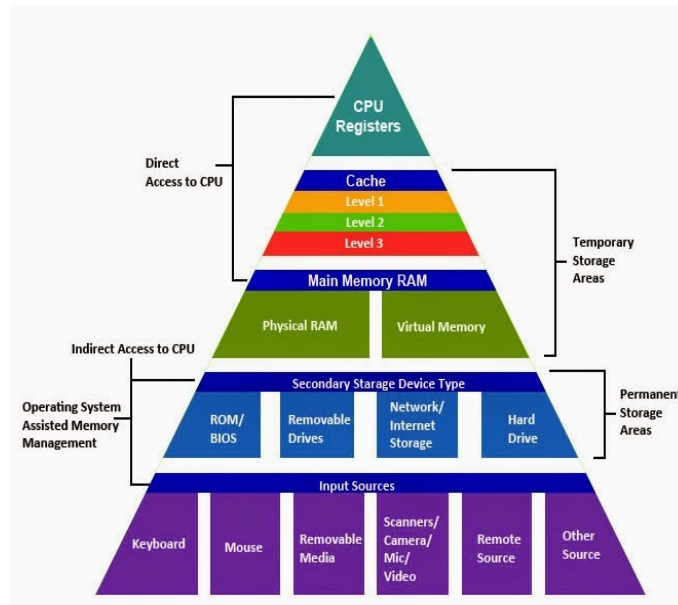
Σχήμα 1.2: Αναστροφέας CMOS, (λογική πύλη NOT)

Ο όρος metal-oxide-semiconductor αναφέρεται στην δομή ενός τρανζίστορ MOSFET που αποτελείται από μια μεταλλική πύλη τοποθετημένη πάνω σε ένα στρώμα μονωτικού υλικού το οποίο με την σειρά του βρίσκεται πάνω από ημιαγωγικό υλικό.

### 1.1.3 Ιεραρχία διατάξεων μνήμης

Η ιεραρχική οργάνωση της μνήμης του υπολογιστή στις σύγχρονες αρχιτεκτονικές υπολογιστών καλείται ιεραρχία μνήμης. Οι διατάξεις μνήμης κατηγοριοποιούνται σε διαφορετικά επίπεδα σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες τους (όπως για παράδειγμα ο χρόνος απόκρισης). Κάθε επίπεδο έχει μεγαλύτερη ταχύτητα, μικρότερο χρόνο προσπέλασης και κατά κανόνα είναι μικρότερου μεγέθους από τα χαμηλότερα επίπεδα [3]. Έτσι ένας ηλεκτρονικός υπολογιστής αποτελείται από μνήμες διαφορετικού τύπου, ανάλογα με το σκοπό χρήσης των δεδομένων και την εκτελεστική ικανότητα του επεξεργαστή. Στο σχήμα 1.3 αναπαριστώνται οι βασικές κατηγορίες μνήμης στο εσωτερικό ενός υπολογιστή.

Αμέσως μετά την επεξεργασία των δεδομένων από τον επεξεργαστή, τα αποτελέσματα των υπολογισμών αποθηκεύονται συνήθως σε τρία επίπεδα κρυφής (cache) μνήμης (L1, L2 και L3). Στα επίπεδα αυτά, οι μνήμες χαρακτηρίζονται από μικρούς χρόνους λειτουργίας (δηλαδή υψηλές ταχύτητες εγγραφής και ανάγνωσης δεδομένων) της τάξης των μερικών nanoseconds [2]. Τα επίπεδα L1 και L2 υλοποιούνται κυρίως από μνήμες SRAM ενώ στο επίπεδο L3 χρησιμοποιούνται μνήμες τύπου DRAM. Μετά τα επίπεδα προσωρινής μνήμης, τα δεδομένα αποθηκεύονται σε μνήμες τύπου FLASH και σκληρούς δίσκους. Τα βασικότερα πλεονεκτήματα των μνημών αυτού του είδους είναι η μη πτητικότητα, το χαμηλό κόστος παραγωγής ανά μονάδα αποθηκευμένης πληροφορίας καθώς και η μεγάλη χωρητικότητα αποθήκευσης δεδομένων. Από την άλλη μεριά, οι μνήμες αυτές υστερούν σημαντικά ως προς τους χρόνους πρόσβασης σε σχέση με τις πτητικές μνήμες των παραπάνω επιπέδων. Ενδεικτικά, ο χρόνος πρόσβασης μιας μνήμης τύπου Flash είναι της τάξης των  $1\mu s$  με  $1ms$ ,



Σχήμα 1.3: Πυραμίδα ιεραρχίας των κατηγοριών μνήμης [7]

[2] ενώ για τους σκληρούς δίσκους οι αντίστοιχοι χρόνοι είναι μεγαλύτεροι.

Προκειμένου να γεφυρωθεί το κενό ανάμεσα στις δύο αυτές κατηγορίες μνήμης, έχει προταθεί η δημιουργία μιας ενιαίας Storage Class Memory (SCM) η οποία θα χαρακτηρίζεται τόσο από υψηλές ταχύτητες ανάγνωσης/εγγραφής όσο και από χαμηλό κόστος ανά μονάδα πληροφορίας και υψηλή πυκνότητα ολοκλήρωσης [5]. Οι διατάξεις μνημών εναλλαγής αντίστασης αποτελούν μία πολύ υποσχόμενη τεχνολογία για την υλοποίηση των SCMs.

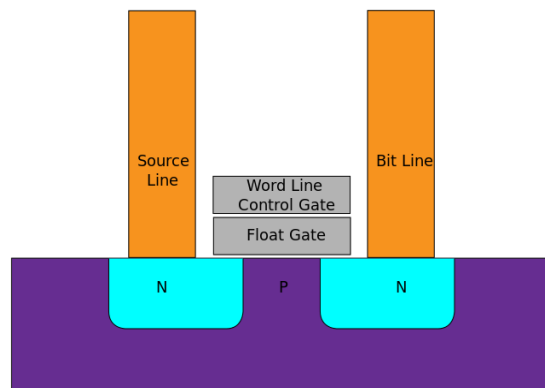
#### 1.1.4 Βασικοί εκπρόσωποι ημιαγωγικών μνημών

Οι μνήμες **Flash**, αποτελούν τον κυριότερο εκπρόσωπο των μη πτητικών μνημών. Σε αυτού του είδους τις μνήμες, τα bit πληροφορίας αποθηκεύονται σε ένα tranzistor με δύο πύλες, μία εσωτερική πύλη ελέγχου (control gate) καθώς και μία ενσωματωμένη πύλη (floating gate) μεταξύ δύο στρωμάτων οξειδίου (σχήμα 1.4). Η παρουσία ή απουσία φορτίου από την ενσωματωμένη πύλη, προκαλεί την μεταβολή της τάσης κατωφλίου  $V_T$ , οδηγώντας σε εναλλαγή της αγωγιμότητας του MOSFET.

Η μεταβολή της τάσης κατωφλίου δίνεται από την σχέση:

$$\Delta V_T = \frac{Q}{C_{CG}} = \frac{t_{CG}Q}{\epsilon_{CG}\epsilon_0 A}.$$

Όπου  $Q$  το φορτίο στην αιωρούμενη πύλη,  $A$  η επιφάνεια της πύλης ελέγχου,  $\epsilon_{CG}$  και  $t_{CG}$  η διηλεκτρική σταθερά και το πάχος του διηλεκτρικού αντίστοιχα. Η μεταφορά φορτίων από και προς την αιωρούμενη πύλη γίνεται είτε μέσω του φαινομένου σήραγγας Fowler - Nordheim είτε μέσω έγχυσης θερμών ηλεκτρονίων. Η ανάγνωση της αποθηκευμένης πληροφορίας γίνεται καταγράφοντας το ρεύμα στον απαγωγό (Drain). Αν το ρεύμα είναι πολύ μικρό (της τάξης των μερικών  $\mu A$ ), λόγω συσσώρευσης φορτίων στην αιωρούμενη πύλη, θεω-

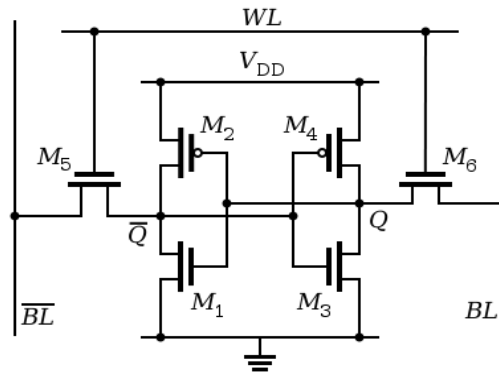


Σχήμα 1.4: Βασική δομή ενός κυττάρου μνήμης Flash [8]

ρούμε ότι το transistor, δεν άγει (κατάσταση OFF). Αν το ρεύμα είναι μεγαλύτερο, θεωρούμε ότι το transistor, άγει (κατάσταση ON). Μνήμες τύπου Flash υλοποιημένες με την αρχιτεκτονική NOR εφαρμόζονται κατά κύριο λόγο για την αποθήκευση εκτελέσιμου κώδικα, ενώ με αρχιτεκτονική NAND κυρίως για την αποθήκευση δεδομένων.

Οι δυναμικές μνήμες τυχαίας προσπέλασης (Dynamic Random Access Memories, **DRAM**) χαρακτηρίζονται από πολύ μικρούς χρόνους λειτουργίας (της τάξης των μερικών  $ns$ ), καθώς και από την αδυναμία διατήρησης της αποθηκευμένης πληροφορίας με διακοπή της τάσης τροφοδοσίας (πητηκές μνήμες). Αποτελούνται από ένα transistor (MOSFET) σε σειρά με έναν πυκνωτή. Η κατάσταση φορτίου στον πυκνωτή μεταβάλλει την τάση κατωφλίου  $V_T$  του transistor και επομένως αλλάζει το ρεύμα του MOSFET. Η κατάσταση της μνήμης (κατάσταση "0" ή "1") καθορίζεται από το αν το transistor άγει ή όχι. Λόγο εκφορτίσεων του πυκνωτή, εξαιτίας διαρροών στο διηλεκτρικό στρώμα καθώς και φαινομένων γένεσης και επανασύνδεσης φορέων στις διεπιφάνειες του διηλεκτρικού με τον ημιαγωγό, είναι αναγκαία η περιοδική επαναφόρτιση του. Αυτός είναι και ο λόγος που οι μνήμες αυτές αποκαλούνται δυναμικές.

Οι μνήμες **SRAM** (Static Random Access Memories) αποτελούν την δεύτερη κατηγορία των πητηκών μνημών RAM. Απαρτίζονται από έξι transistors (σχήμα 1.5) οι διαστάσεις του καθενός είναι περίπου  $100F^2$ , όπου  $F$  είναι το ελάχιστο χαρακτηριστικό μέγεθος (feature size) που μπορεί να δημιουργηθεί με μεθόδους λιθογραφίας. Χαρακτηρίζονται από γρήγορους χρόνους πρόσβασης καθώς και από την απώλεια της αποθηκευμένης πληροφορίας όταν διακοπή η παροχή τροφοδοσίας (πητηκές μνήμες).



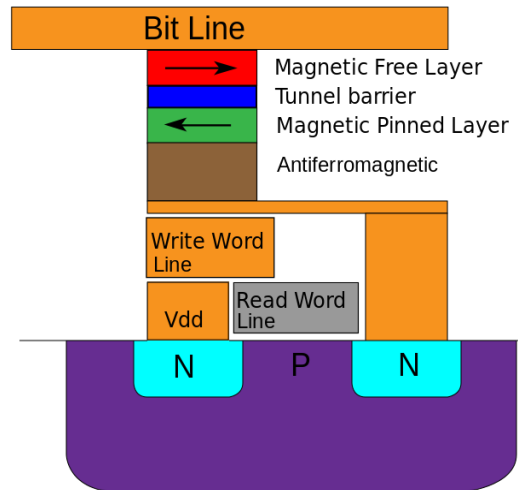
Σχήμα 1.5: Βασική δομή ενός κυττάρου μνήμης SRAM. [15]

### 1.1.5 Ανερχόμενες τεχνολογίες

Παρά τις πολύ καλές επιδόσεις των υπάρχοντων διατάξεων μνήμης, οι απαιτήσεις της αγοράς για όλο και μεγαλύτερες ταχύτητες λειτουργίας, χαμηλότερα κόστη παραγωγής και μικρότερα μεγέθη, σε συνδυασμό με τους περιορισμούς που επιβάλλουν τόσο οι σημερινοί μέθοδοι κατασκευής (όπως για παράδειγμα η λιθογραφία) όσο και φυσικά φαινόμενα (όπως το κβαντομηχανικό φαινόμενο σήραγγας σε υπερλεπτα υμένεια) έχουν οδηγήσει την βιομηχανία στην αναζήτηση νέων τεχνολογιών. Τα τελευταία χρόνια, το ενδιαφέρον επικεντρώνεται κυρίως σε διατάξεις/υλικά που παρουσιάζουν καταστάσεις με διαφορετική αγωγιμότητα (bi-stable materials). Στις επόμενες παραγράφους παρατίθενται σύντομες περιγραφές των σημαντικότερων από αυτές τις τεχνολογίες.

### Μαγνητική μνήμη τυχαίας προσπέλασης (Magnetic Random Access Memory, MRAM)

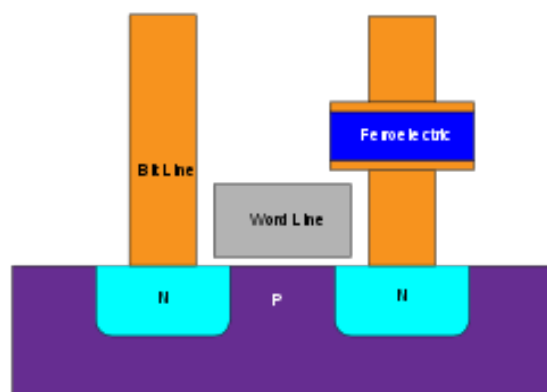
Η λειτουργία μιας μαγνητικής μνήμης τυχαίας προσπέλασης βασίζεται στο φαινόμενο του σιδηρομαγνητισμού [1],[8]. Στα σιδηρομαγνητικά υλικά, τα άτομα συμπεριφέρονται ως μικροσκοπικοί δίπολοι μαγνήτες δημιουργώντας σιδηρομαγνητικές περιοχές, ανάλογα με τον προσανατολισμό τους. Η δομή ενός κυττάρου μνήμης **MRAM** αποτελείται από τρεις διαφορετικές επιστρώσεις υλικών. Τα υλικά αυτά είναι: ένα σιδηρομαγνητικό υλικό με σταθερή μαγνήτιση, ένα λεπτό μονωτικό στρώμα καθώς και ένα σιδηρομαγνητικό υλικό μεταβλητής μαγνήτισης (σχήμα 1.6). Η μαγνήτιση του ενός στρώματος σιδηρομαγνητικού υλικού μεταβάλλεται με την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου. Η αποθηκευμένη πληροφορία καθορίζεται από τον σχετικό προσανατολισμό των δύο μαγνητίσεων. Η ανάγνωση της αποθηκευμένης πληροφορίας βασίζεται στις διαφορετικές τιμές αντίστασης της διάταξης για παράλληλες και αντιπαράλληλες μαγνητίσεις των δύο στρωμάτων.



Σχήμα 1.6: Κύτταρο μνήμης MRAM  
[10]

### Σιδηροηλεκτρική μνήμη τυχαίας προσπέλασης (Ferroelectric Random Access Memory, FeRAM)

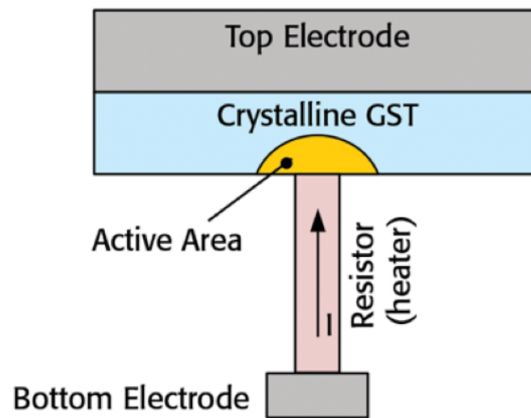
Τα βασικά δομικά στοιχεία μιας σιδηροηλεκτρικής μνήμης τυχαίας προσπέλασης είναι ένας πυκνωτής, το διηλεκτρικό υλικό του οποίου αποτελείται από  $\text{PbZrTi}$  (PZT), και ένα τρανζίστορ (σχήμα 1.7) [1],[10]. Η αποθήκευση της πληροφορίας γίνεται μεταβάλλοντας την φορά των διπόλων στις σιδηροηλεκτρικές περιοχές του διηλεκτρικού. Η ανάγνωση γίνεται εφαρμόζοντας έναν βραχύ παλμό τάσης (συγκεκριμένης πολικότητας) στο ένα άκρο του πυκνωτή. Πρέπει να σημειωθεί ότι παρόλο που η μνήμη είναι μη πτητική, η διαδικασία ανάγνωσης καταστρέφει τα αποθηκευμένα δεδομένα.



Σχήμα 1.7: Κύτταρο μνήμης FeRAM [14]

## Μνήμες αλλαγής Φάσης (Phase Change Memories, PCM)

Η τεχνολογία των μνημών αλλαγής φάσης βασίζεται στην στις διαφορετικές ηλεκτρικές ιδιότητες (και συγκεκριμένα στην διαφορετική αντίσταση) που εμφανίζουν οι κρυσταλλικές και άμορφες φάσεις ορισμένων υλικών. Τα υλικά αυτά είναι συνήθως μείγματα υλικών όπως Ge, Sb και Te (όπως π.χ. το  $Ge_2Sb_2Te_5$  η αλλιώς GST) [2],[11]. Η κρυσταλλική φάση χαρακτηρίζεται από χαμηλές τιμές αντίστασης, ενώ η άμορφη φάση από υψηλότερες. Η αλλαγή από κρυσταλλική σε άμορφη φάση και αντίστροφα γίνεται με την εφαρμογή μιας υψηλής τάσης η οποία προκαλεί την θέρμανση του υλικού μέχρι την θερμοκρασία τήξης του. Μετά την τήξη η τάση διακόπτεται, με αποτέλεσμα το υλικό να ψύχεται και να μεταβαίνει στην άμορφη κατάσταση. Η αντίστροφη διαδικασία γίνεται με άνοδο της θερμοκρασίας πάνω από το σημείο κρυστάλλωσης και κάτω από το σημείο τήξης. Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα την αναδιοργάνωση του υλικού σε κρυσταλλική φάση. Στο σχήμα 1.8 παρουσιάζονται τα δομικά στοιχεία μιας τέτοιας διάταξης, όπου διακρίνονται τα δύο ηλεκτρόδια (πάνω και κάτω) το κρυσταλλικό υλικό και ο heater που επιτρέπει τη διέλευση του ρεύματος και την τοπική άνοδο της θερμοκρασίας.



Σχήμα 1.8: Βασική δομή μιας μνήμης αλλαγής φάσης [12]

## 1.2 Μηχανισμοί αγωγιμότητας στα διηλεκτρικά υλικά

### 1.2.1 Εισαγωγή

Διηλεκτρικά ή ηλεκτρικοί μονωτές ονομάζονται τα υλικά που επιτρέπουν σε ένα ηλεκτρικό πεδίο να διατηρηθεί με μηδενικές ή σχεδόν μηδενικές απώλειες ισχύος μέσα σε αυτά. Τα υλικά αυτά χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να αποθηκεύουν ενέργεια κατά την επιβολή του ηλεκτρικού πεδίου. Στην πραγματικότητα, ένα διηλεκτρικό υλικό δεν είναι ποτέ ιδανικός μονωτής, αφού κάποιος αριθμός ηλεκτρικών φορτίων μπορεί πάντα να το διαπεράσει. Επιπλέον, μέρος της ενέργειας του ηλεκτρικού πεδίου χάνεται, κυρίως ως θερμότητα στο περιβάλλον, εξαιτίας των διαδικασιών αλλαγής πολικότητας των διπόλων.

Οι μηχανισμοί αγωγιμότητας σε διηλεκτρικά υμένια (films) περιγράφονται από δύο είδη μηχανισμών, τους μηχανισμούς που περιορίζονται από την δομή των ηλεκτροδίων και τα φράγματα δυναμικού (electrode-limited) και τους μηχανισμούς που περιορίζονται από τις ιδιότητες του υλικού (bulk-limited) [27]. Η πρώτη κατηγορία εμφανίζεται κυρίως στις διεπιφάνειες μεταξύ των ηλεκτροδίων και του διηλεκτρικού. Με βάση αυτό το είδος μηχανισμού αγωγιμότητας, είναι δυνατός ο προσδιορισμός τόσο των φυσικών ιδιοτήτων του φράγματος δυναμικού στην διεπιφάνεια των δύο υλικών (ηλεκτροδίου και διηλεκτρικού) όσο και ο υπολογισμός της ενεργού μάζας των φορέων του ηλεκτρικού ρεύματος στο διηλεκτρικό. Βασικός εκπρόσωπος της κατηγορίας αυτής αποτελεί το φαινόμενο της εκπομπής Schottky. Η δεύτερη κατηγορία (bulk-limited) εξαρτάται από τις ηλεκτρικές ιδιότητες του διηλεκτρικού υλικού. Από την ανάλυση του μηχανισμού, μπορούμε να προσδιορίσουμε μια σειρά φυσικών παραμέτρων για το υλικό, όπως η κινητικότητα των φορέων, η πυκνότητα των καταστάσεων στην ζώνη αγωγιμότητας και άλλων. Η εκπομπή Poole-Frenkel αποτελεί τον κυριότερο εκπρόσωπο αυτής της κατηγορίας.

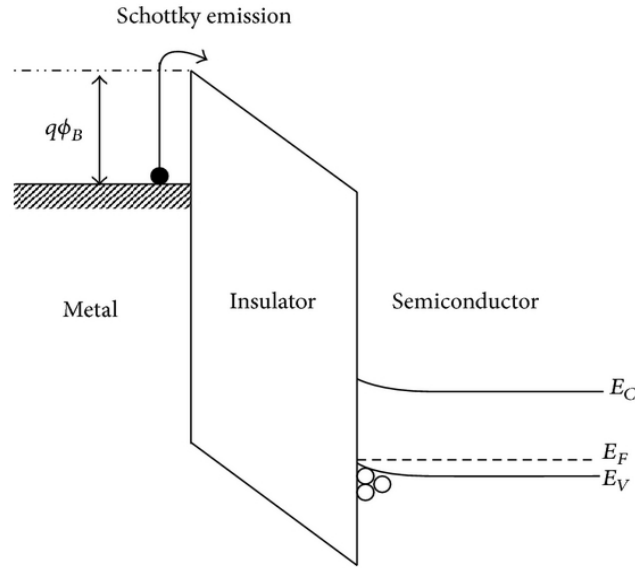
Παρακάτω παρατίθενται οι κυριότεροι μηχανισμοί αγωγιμότητας στα διηλεκτρικά υλικά:

- Εκπομπή Schottky ή θερμιοδική εκπομπή.
- Φαινόμενο σήραγγας Fowler-Nordheim.
- Φαινόμενο άμεσης σήραγγας.
- Αγωγιμότητα Poole-Frenkel.
- Αγωγιμότητα με άλματα φορτίου (hopping conduction).
- Διέλευση σήραγγας μέσω παγίδων (Trap Assisted Tunneling).
- Αγωγιμότητα περιοριζόμενη από φορτία χώρου (Space Charge Limited Current).

Χαρακτηριστικά του υλικού όπως το ενεργειακό φάσμα, η ενεργός μάζα των φορέων κ.α., δύναται να οδηγήσουν στην επικράτηση ενός μηχανισμού αγωγιμότητας έναντι των υπολοίπων. Ωστόσο, σε αρκετές περιπτώσεις έχει παρατηρηθεί συνδυασμός δύο ή παραπάνω μηχανισμών [30]. Στις επόμενες ενότητες δίνονται συνοπτικές περιγραφές των σημαντικότερων μηχανισμών αγωγιμότητας.

### 1.2.2 Εκπομπή Schottky ή θερμιοδική εκπομπή

Η εκπομπή Schottky πραγματοποιείται όταν ηλεκτρόνια αποκτούν αρκετή ενέργεια μέσω θερμότητας (θερμιοδική εκπομπή), προκειμένου να καταφέρουν να υπερπηδήσουν το φράγμα δυναμικού που υπάρχει στην διεπιφάνεια ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου με το διηλεκτρικό και να κινηθούν προς την κατεύθυνση του διηλεκτρικού στρώματος [27]. Στο σχήμα 1.9 παρουσιάζεται το ενεργειακό διάγραμμα μιας διάταξης τύπου MIS όπου στο μεταλλικό ηλεκτρόδιο εφαρμόζεται μια αρνητική τάση σε σχέση με το διηλεκτρικό στρώμα και το ημιαγώγιμο υπόστρωμα.



Σχήμα 1.9: ενεργειακό διάγραμμα [27]

Το φαινόμενο της μείωσης του ύψους του δυναμικού στην διεπιφάνεια καλείται φαινόμενο Schottky (Schottky effect). Η σχέση που δίνει την πυκνότητα του ρεύματος λόγω της εκπομπής Schottky είναι:

$$J = A^* T^2 \exp \left[ \frac{-q(\phi_B - \sqrt{qE/4\pi\epsilon_r\epsilon_0})}{kT} \right],$$

$$A^* = \frac{4\pi q k^2 m^*}{h^3} = \frac{120 m^*}{m_0},$$

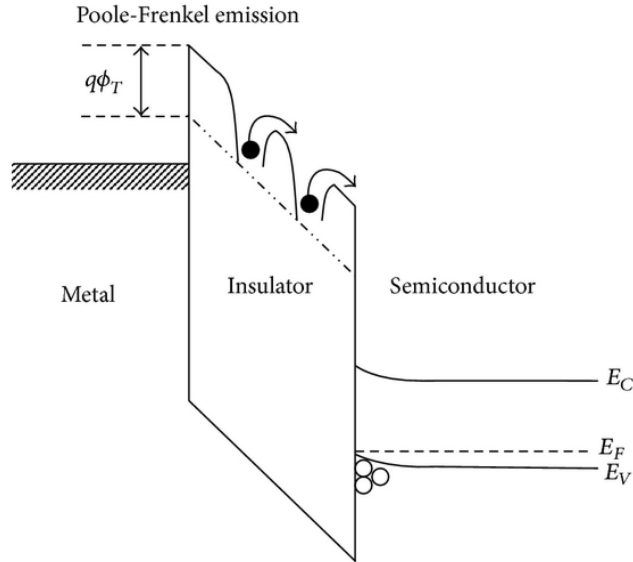
όπου  $J$  είναι η πυκνότητα ρεύματος,  $A^*$  η ενεργός σταθερά Richardson,  $m_0$  η μάζα των ελεύθερων ηλεκτρονίων,  $m^*$  η ενεργός ηλεκτρονιακή μάζα στο διηλεκτρικό,  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία,  $q$  το ηλεκτρικό φορτίο του ηλεκτρονίου,  $q\phi_B$  το ύψος του φράγματος Schottky,  $E$  το ηλεκτρικό πεδίο κατά μήκος του διηλεκτρικού,  $k$  η σταθερά Boltzmann,  $h$  η σταθερά Planck,  $\epsilon_0$  η διηλεκτρική διαπερατότητα του κενού και  $\epsilon_r$  η οπτική διηλεκτρική σταθερά (optical dielectric constant).

### 1.2.3 Αγωγιμότητα Poole-Frenkel.

Η αγωγιμότητα Poole-Frenkel περιλαμβάνει μηχανισμούς παρόμοιους με αυτούς που παρατηρούνται στην αγωγιμότητα Schottky. Συγκεκριμένα, μέσω απορρόφησης θερμότητας προκαλείται θερμική διέγερση ηλεκτρονίων από την βασική τους κατάσταση, με αποτέλεσμα την μετάβαση τους από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας του διηλεκτρικού. Αποτέλεσμα της παραπάνω διαδικασίας είναι η δημιουργία οπών σε όλο τον όγκο του διηλεκτρικού στρώματος. Οι φορείς (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές) είναι, υπό κανονικές συνθήκες, παγιδευμένοι σε συγκεκριμένες ενεργειακές θέσεις λόγω του φράγματος δυναμικού  $\phi_B$ . Ο φραγμός αυτός δυναμικού είναι αποτέλεσμα της έλξης Coulomb των ηλεκτρονίων από τον



πυρήνα. Με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου σε όλη την έκταση του διηλεκτρικού, είναι δυνατή η μείωση του φράγματος, ούτως ώστε να καταστεί δυνατή η υπερπήδηση του και συνεπώς η μετακίνηση των ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας. Το σχηματικό ενεργειακό διάγραμμα της αγωγιμότητας Poole-Frenkel δίνεται το σχήμα 1.10 .



Σχήμα 1.10: ενεργειακό διάγραμμα αγωγιμότητας Poole-Frenkel [27]

Η γενική έκφραση της αγωγιμότητας Poole-Frenkel είναι:

$$J = q\mu N_C E \exp\left[\frac{-q(\phi_T - \sqrt{(qE/\pi\epsilon_i\epsilon_0)})}{kT}\right], [1]$$

όπου  $\mu$  είναι η ηλεκτρονιακή κινητικότητα,  $N_C$  η πυκνότητα των καταστάσεων στην ζώνη αγωγιμότητας,  $\phi_T$  το φράγμα δυναμικού και οι υπόλοιποι συμβολισμοί είναι ίδιοι με αυτούς που περιγράφηκαν προηγουμένως. Η μείωση του φράγματος δυναμικού κατά  $\Delta\phi_{PF}$ , λόγω παρουσίας δυναμικού  $F$  δίνεται από την σχέση:

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

όπου

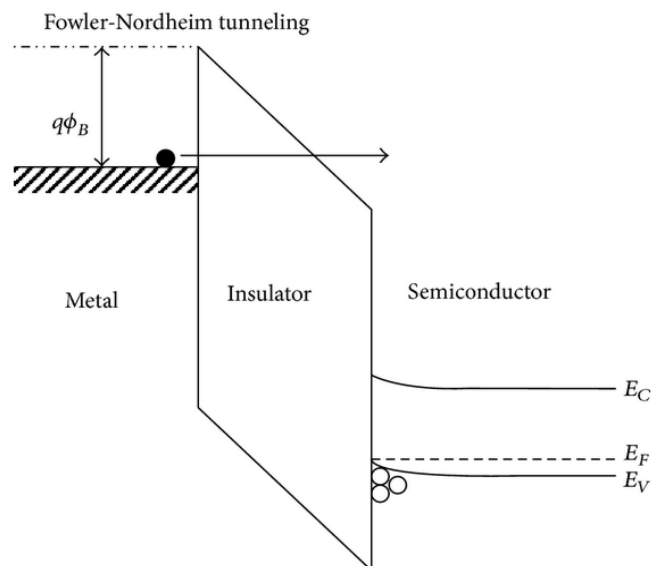
$$\beta_{PF} = \left(\frac{e^3}{\pi\epsilon_r\epsilon_0}\right)^{1/2}$$

(όμοια σύμβολα με προηγουμένως) είναι ο Poole-Frenkel συντελεστής για την μείωση του πεδίου.

#### 1.2.4 Φαινόμενο σήραγγας Fowler-Nordheim

Στα πλαίσια της κλασικής φυσικής, όταν η ενέργεια ενός προσπίπτοντος ηλεκτρονίου είναι μικρότερη από το φράγμα δυναμικού, αυτό ανακλάται. Ωστόσο, σύμφωνα με τους μηχανισμούς της κβαντομηχανικής θεωρίας, η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου μπορεί

να διαπεράσει το φράγμα όταν αυτό είναι αρκετά στενό [27]. Το φαινόμενο αυτό καλείται φαινόμενο σήραγγας και επιτρέπει την ύπαρξη ηλεκτρονίων στην άλλη μεριά του φράγματος δυναμικού. Στο σχήμα 1.11 παρουσιάζεται η σχηματική αναπαράσταση του ενεργειακού διαγράμματος ζωνών στο φαινόμενο σήραγγας Fowler-Nordheim.



Σχήμα 1.11: ενεργειακό διάγραμμα φαινομένου σήραγγας Fowler-Nordheim [27]

Το φαινόμενο σήραγγας Fowler-Nordheim πραγματοποιείται όταν το εφαρμοζόμενο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο είναι αρκετά μεγάλο ώστε η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου να μπορέσει να διαπεράσει το φράγμα δυναμικού και να βρεθεί στην ζώνη αγωγιμότητας του ατόμου. Η έκφραση που περιγράφει το φαινόμενο σήραγγας είναι:

$$J = \frac{q^3 E^2}{8\pi h q \phi_B^{3/2}} \exp \left[ \frac{-8\pi(2qm_T^*)^{1/2}}{3hE} \phi_B \right],$$

όπου  $m_T^*$  είναι η ενεργός μάζα στο διηλεκτρικό, ενώ τα υπόλοιπα σύμβολα είναι ίδια αυτά που περιγράφηκαν προηγουμένως. Ο υπολογισμός του ρεύματος σήραγγας γίνεται μετρώντας της χαρακτηριστικές ρεύματος - τάσης (I-V characteristics) της συσκευής σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Σε αυτές τις συνθήκες, το ρεύμα σήραγγας υπερτερεί έναντι της θερμοϊονικής εκπομπής.

## 1.3 Μνήμες διηλεκτρικού μεταβλητής αντίστασης

### 1.3.1 Εισαγωγή

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη ενός νέου τύπου μη πτητικής μνήμης τυχαίας προσπέλασης (η οποία δεν αναφέρθηκε προηγουμένως), της λεγόμενης μνήμης μεταβλητής αντίστασης (RRAM ή ReRAM - Resistive (switching) Random

Access Memory). Συγκεκριμένα θα μελετηθούν διατάξεις όπου το διηλεκτρικό υλικό είναι οξείδιο του πυριτίου ( $SiO_x$ ).

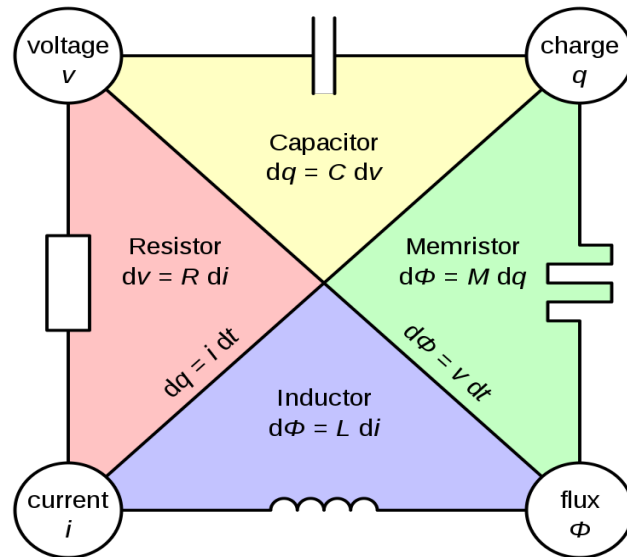
Η μεταβολή της αντίστασης αναφέρεται στο φυσικό φαινόμενο κατά το οποίο η ηλεκτρική αντίσταση ενός διηλεκτρικού αλλάζει απότομα με την εφαρμογή ενός ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου ή ρεύματος. Η αλλαγή στην αντίσταση είναι μη πτητική (δηλαδή η τιμή της δεν αλλάζει με διακοπή της τροφοδοσίας) και αναστρέψιμη. Μια τυπική διάταξη μεταβλητής αντίστασης είναι μία διάταξη πυκνωτή τύπου MIM (Metal - Insulator - Metal), όπου το ηλεκτρόδιο αποτελείται από κάποιο μέταλλο και το διηλεκτρικό συνήθως από οξείδιο κάποιου στοιχείου μετάπτωσης. Στο φαινόμενο αυτό βασίζεται η λειτουργία των διατάξεων memristor, τα βασικά χαρακτηριστικά των οποίων θα περιγραφούν παρακάτω. Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι η μεταβολή της αντίστασης (Resistive Switching) διαφέρει από το φαινόμενο της διηλεκτρικής κατάρρευσης (Dielectric Breakdown), αφού είναι μια αναστρέψιμη μετάβαση μεταξύ δύο καταστάσεων αντίστασης.

### 1.3.2 Οι απαρχές ενός νέου είδους ηλεκτρικής μνήμης

Οι πρώτες συστηματικές παρατηρήσεις του φαινόμενο της εναλλασσόμενης αντίστασης (Resistive switching) έγιναν το 1938 από τους Reich και Depp, οι οποίοι μελέτησαν την δυναμική απόκριση της αντίστασης νημάτων πυράκτωσης ή σωλήνων εκκένωσης, υπό συνθήκες κενού [16]. Τα αποτελέσματα τους, οδήγησαν στην εφαρμογή των σωλήνων εκκένωσης και των λυχνιών ως μεταβαλλόμενες αντιστάσεις. Ακολούθησε η πρώτη παρατήρηση μεταβολής της αντίστασης σε ένα λεπτό φιλμ οξειδίου του Νικελίου το 1964 [17].

Η πρώτη θεωρητική πρόβλεψη ύπαρξης ενός νέου παθητικού ηλεκτρονικού στοιχείου, που να χαρακτηρίζεται από το φαινόμενο μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας, έγινε το 1971 από τον L. Chua [18]. Ο ίδιος ονόμασε το νέο στοιχείο memristor, από τον συνδυασμό των λέξεων "memory" και "resistor", δηλαδή μνήμη και αντίσταση αντίστοιχα. Η ονομασία δηλώνει ότι η αντίσταση μιας τέτοιας διάταξης δεν είναι σταθερή, αλλά εξαρτάται από το ρεύμα που προηγουμένως έχει περάσει από αυτή. Η διάταξη δηλαδή χαρακτηρίζεται από μνήμη. Ο Chua υποπτεύθηκε την ύπαρξη του memristor από την συμμετρία που φαίνεται να χαρακτηρίζει τα μοντέλα των ηλεκτρικών κυκλωμάτων που περιγράφουν τις σχέσεις ανάμεσα στα ηλεκτρονικά παθητικά στοιχεία. Στην ηλεκτρονική, παθητικό στοιχείο ονομάζεται κάθε εξάρτημα που καταναλώνει (και δεν παράγει) ενέργεια, αποθηκεύοντας ή μετατρέποντας την σε άλλες μορφές. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.12, το καθένα από τα μέχρι τότε γνωστά παθητικά στοιχεία (αντιστάτης, πυκνωτής και πηνίο) συνοδεύεται από ένα χαρακτηριστικό μέγεθος (αντίσταση, χωρητικότητα και αυτεπαγωγή αντίστοιχα) μέσω του οποίου συνδέονται δύο θεμελιώδεις ποσότητες του ηλεκτρομαγνητισμού (όπως η ηλεκτρική τάση, το ηλεκτρικό ρεύμα, το ηλεκτρικό φορτίο και η μαγνητική ροή).

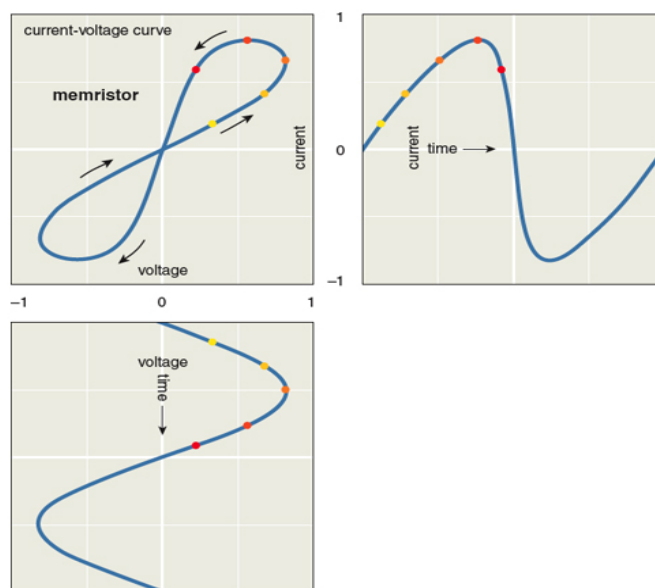
Από το σχήμα 1.12 βλέπουμε ότι το memristor χαρακτηρίζεται από την γραμμική σχέση  $d\phi = Mdq$ , όπου  $\phi$  είναι η μαγνητική ροή,  $q$  το ηλεκτρικό φορτίο και  $M$  η λεγόμενη memristance (μία ποσότητα που είναι συνάρτηση του φορτίου). Στο σχήμα 1.13 δίνεται ο βρόχος υστέρησης ενός memristor καθώς και οι μεταβολές του ρεύματος και της τάσης συναρτήσει



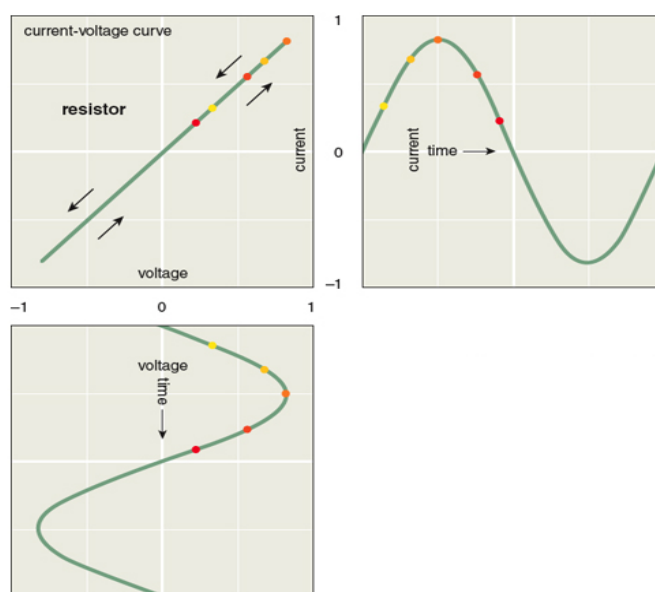
Σχήμα 1.12: Τα θεμελιώδη ηλεκτρονικά στοιχεία με τις αντίστοιχες σχέσεις που τα χαρακτηρίζουν [20]

του χρόνου. Παρατηρώντας το πρώτο διάγραμμα, βλέπουμε ότι για μια τιμή τάσης μπορούν να μετρηθούν δύο διαφορετικές τιμές ρεύματος. Το γεγονός αυτό δεν είναι καθόλου συνηθισμένο και καθιστά την συσκευή ικανή να μεταβαίνει μεταξύ δύο καταστάσεων αντίστασης. Η τιμή της αντίστασης μπορεί να έχει τον ρόλο της πληροφορίας σε μία διάταξη μνήμης. Στην βιβλιογραφία, οι καταστάσεις υψηλής αντίστασης καλούνται HRS (High Resistance State), ενώ οι καταστάσεις χαμηλής αντίστασης LRS (Low Resistance State). Επιπλέον, μπορούμε να δούμε ότι ο βρόχος υστέρησης διέρχεται από την αρχή των αξόνων (δηλαδή από μηδενική τιμή τάσης και ρεύματος). Το χαρακτηριστικό αυτό φανερώνει την ιδιότητα του στοιχείου να μην αποθηκεύει ενέργεια. Σε έναν πυκνωτή, για παράδειγμα, είναι γνωστό πως υπάρχει ένας χαρακτηριστικός χρόνος, μετά από την αφαίρεση της τάσης, στον οποίο χάνει το φορτίο που είχε αποθηκεύσει. Το γεγονός αυτό καθιστά όλες τις μνήμες που περιλαμβάνουν πυκνωτές να είναι πτητικές να χάνουν δηλαδή την ηλεκτρική τους ενέργεια μόλις διακοπεί η τροφοδοσία. Από την άλλη, ένα στοιχείο που δεν αποθηκεύει ενέργεια, μπορεί να διατηρεί την κατάσταση του για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Για τους παραπάνω λόγους οι διατάξεις memristor προτάθηκαν εξ αρχής για χρήση σε διατάξεις μη-πτητικών μνημών.

Ο πυρήνας της αρχιτεκτονικής των διατάξεων μνήμης RRAM είναι οι διατάξεις πυκνωτών τύπου MIM. Σύμφωνα και με τα προηγούμενα, το λογικό "0" αντιστοιχεί στην κατάσταση HRS ενώ το λογικό "1" στην κατάσταση LRS. Όπως θα περιγράψουμε αναλυτικότερα στα επόμενα κεφάλαια, η μετάβαση από την HRS στην LRS αντιστοιχεί στην διαδικασία SET,



Σχήμα 1.13: Χαρακτηριστικές καμπύλες μίας διάταξης memristor [19]

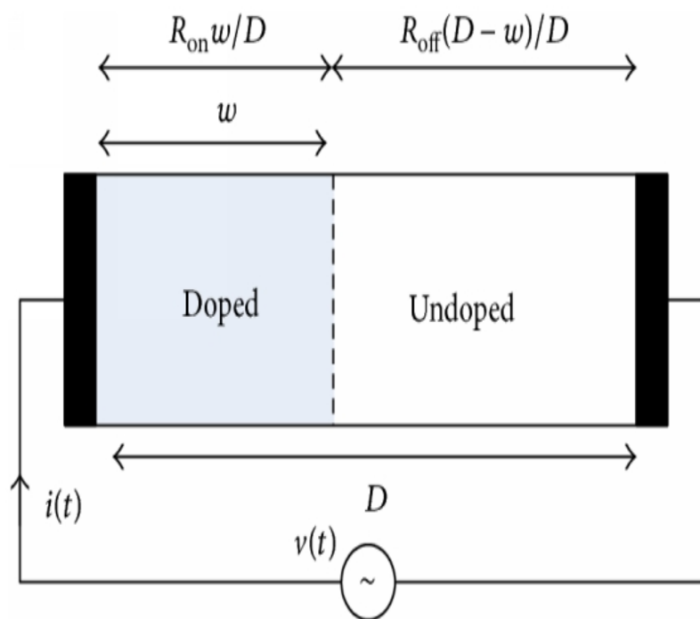


Σχήμα 1.14: Χαρακτηριστικές καμπύλες ενός αντιστάτη [19]

ενώ η μετάβαση από την LRS στην HRS κατάσταση αντιστοιχεί στην διαδικασία RESET [22]. Η δημιουργία της πρώτης λειτουργικής διάταξης memristor έγινε το 2008, στα εργαστήρια της HP με την κατασκευή μίας MIM διάταξης  $Pt/TiO_2/Pt$  από την ομάδα του ερευνητή Stanley Williams[22].

### 1.3.3 Φυσική ερμηνεία του φαινομένου της μεταβαλλόμενης αντίστασης

Μία πρώτη απόπειρα ερμηνείας του φαινομένου μεταβαλλόμενης αντίστασης έγινε από την ομάδα του Stanley Williams το 2008. Σύμφωνα με την δικιά τους ερμηνεία, η μεταβολή της αντίστασης σε λεπτά φιλμ οξειδίου του Τιτανίου οφείλεται στην ανακατανομή των οπών οξυγόνου μέσα στο πλέγμα του διηλεκτρικού [23]. Έτσι, στην έκταση του υλικού δημιουργούνται δύο περιοχές, μία μονωτική πλούσια σε οξυγόνο (undoped), και μία με πολύ μικρότερη αντίσταση και περίσσεια οπών οξυγόνου (doped). Με την εφαρμογή μιας διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια, οι θετικά φορτισμένες οπές έλκονται από τις αρνητικές τάσεις και συσσωρεύονται στην διεπιφάνεια του διηλεκτρικού με το ένα ηλεκτρόδιο. Αποτέλεσμα της προηγούμενης διαδικασίας είναι να μειωθεί το εύρος της αγωγικής περιοχής, αυξάνοντας έτσι την συνολική αντίσταση. Εφαρμόζοντας τάσεις αντίθετης πολικότητας, οι οπές διαχέονται στον όγκο του οξειδίου μεγαλώνοντας το εύρος της περιοχής χαμηλής αντίστασης. Στο παρακάτω σχήμα δίνεται μια αναπαράσταση της διαδικασίας που περιγράψαμε.



Σχήμα 1.15: Η πρώτη ερμηνεία του φαινομένου μεταβλητής αγωγιμότητας [23]

Σε αυτό το σημείο θα αναφερθούμε στην κατηγοριοποίηση των διατάξεων RRAM ανάλογα με τον τρόπο λειτουργίας τους και το αν χρειάζονται ηλεκτρομορφοποίηση (electroforming). Σύμφωνα με τον τρόπο λειτουργίας τους, οι διατάξεις διακρίνονται σε μονοπολικές (unipolar), όπου οι μεταβάσεις SET/RESET μπορούν να πραγματοποιηθούν στην ίδια πολικότητα τάσης, και διπολικές, όπου οι αντίστοιχες μεταβάσεις γίνονται σε αντίθετες πολικότητες. Το electroforming είναι μία διαδικασία που είναι συνήθως απαραίτητη για τον σχηματισμό των

πρώτων αγώγιμων μονοπατιών (conductive filaments) στο διηλεκτρικό. Κατά την διάρκεια της, μια μεγάλη τάση εφαρμόζεται ώστε να προκληθεί μια ήπια διηλεκτρική κατάρρευση του διηλεκτρικού, ελαττώνοντας τοπικά (όπως θα δούμε παρακάτω, συνήθως σε νηματοειδής περιοχές) την συγκέντρωση των ιόντων οξυγόνου και αυξάνοντας την συγκέντρωση των αντίστοιχων οπών. Προκειμένου να μην προκληθεί μόνιμη διηλεκτρική κατάρρευση, συνήθως απαιτείται ο περιορισμός του ρεύματος σε μία μέγιστη τιμή (compliance current -  $I_{cc}$ ) με την χρήση ενός τρανζίστορ συνδεδεμένου σε σειρά με το κύτταρο μνήμης.

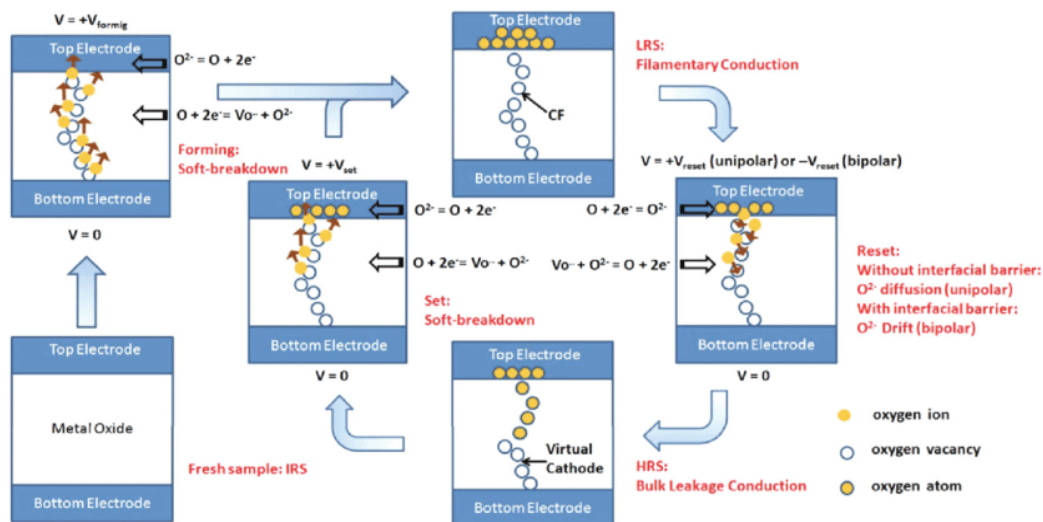
Παρακάτω θα δοθούν συνοπτικές περιγραφές τριών βασικών φυσικών μοντέλων, από την πληθώρα που έχουν προταθεί στην διεθνή βιβλιογραφία, για την ερμηνεία του φαινομένου της μεταβλητής αντίστασης (RS). Καθένα από τα μοντέλα αυτά δίνει μια ικανοποιητική περιγραφή των φυσικών διεργασιών που πραγματοποιούνται κατά την διάρκεια εκδήλωσης του φαινομένου. Ωστόσο οι μηχανισμοί με τους οποίους πραγματοποιείται το φαινόμενο μπορεί να διαφέρουν από διηλεκτρικό σε διηλεκτρικό. Θα πρέπει να αναφέρουμε ότι η πλήρης ερμηνεία των φυσικών διαδικασιών του φαινομένου της μεταβλητής αγωγιμότητας παραμένει ένα ανοιχτό ερευνητικό ζήτημα.

#### **A) Trap-Assisted Conduction Model**

Το συγκεκριμένο μοντέλο που προτάθηκε από τους Guam et al. δίνει μια αρκετά καλή περιγραφή της δυναμικής του φαινομένου RS καθώς και της εγγενούς ανομοιομορφίας του. Σύμφωνα με αυτό, το διηλεκτρικό υλικό (οξειδίο κάποιου μετάλλου) που βρίσκεται ανάμεσα στα δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια, αποτελείται από περιοχές με μεγάλη συγκέντρωση οπών οξυγόνου (το αντίθετο των ιόντων οξυγόνου)[2]. Οι οπές λειτουργούν ως παγίδες μέσω των οποίων πραγματοποιείται η ηλεκτρική αγωγιμότητα μέσω Trap Assisted Tunneling. Έτσι, είναι δυνατόν να επιτευχθούν διαφορετικές στάθμες τόσο για την HRS όσο και για την LRS, ανάλογα με την χωρική κατανομή και την πυκνότητα των οπών οξυγόνου. Με την εφαρμογή θετικής τάσης, στο ένα από τα δύο ηλεκτρόδια, επάγεται η μετακίνηση των ιόντων οξυγόνου και η δημιουργία οπών, που διαμορφώνουν τις τιμές του ρεύματος και της αντίστασης.

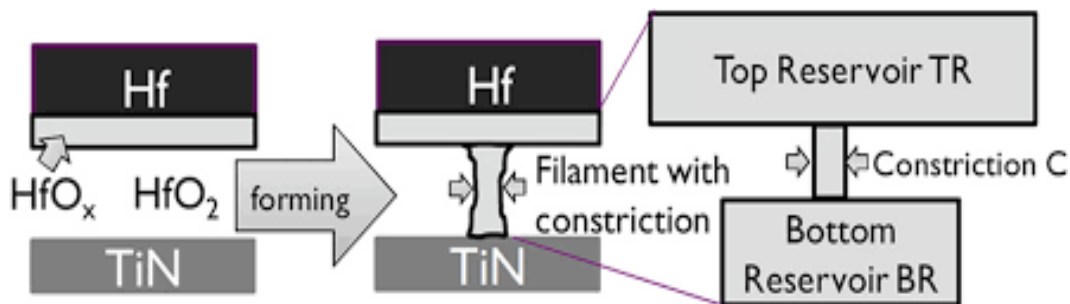
#### **B) Dynamic "Hour Glass" Model**

Σύμφωνα με το συγκεκριμένο μοντέλο που προτάθηκε από τους Degraeve et al. οι μεταβάσεις SET και RESET πραγματοποιούνται λόγω της μετακίνησης των κενών θέσεων οξυγόνου [24]. Στο παρακάτω σχήμα (σχήμα 2.5) απεικονίζονται οι φυσικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια της διαδικασίας electroforming. Ποιο συγκεκριμένα, στο σχήμα 1.17 (a) βλέπουμε τη γεωμετρία της διάταξης πριν την διαδικασία του forming, όπου διακρίνονται το TiN κάτω ηλεκτρόδιο (BR), το διηλεκτρικό  $HfO_2$  και το στρώμα  $HfO_x$  που δημιουργείται στην διεπιφάνεια με το πάνω ηλεκτρόδιο  $Hf$ . Στο σχήμα 1.17 (b) αναπαριστάται η δημιουργία αγώγιμων νημάτων (Conductive Filaments - CF) μετά την διαδικασία forming. Τα νήματα αυτά αποτελούν στην ουσία περιοχές όπου η ηλεκτρική αντίσταση έχει μειωθεί εξαιτίας της μετακίνησης των ιόντων οξυγόνου και την επακόλουθη



Σχήμα 1.16: Αναπαράσταση της διαδικασίας RS [25]

αλλαγή της στοιχειομετρίας του διηλεκτρικού. Τέλος, στο σχήμα 1.17 (c) απεικονίζονται οι δύο αποθήκες (reservoirs) οπών οξυγόνου, και η λεπτή λωρίδα του αγώγιμου διαύλου. Πρέπει να σημειώσουμε ότι η δημιουργία των αγώγιμων νημάτων επάγεται από τις ατέλειες που υπάρχουν στο εσωτερικό του διηλεκτρικού. Με άλλα λόγια, οι ατέλειες παρέχουν έναν μονοπάτι μικρότερης ενέργειας για την δημιουργία των αγώγιμων νημάτων (όπως παρόμοια συμβαίνει και στην περίπτωση της διηλεκτρικής κατάρρευσης). Οι ατέλειες μπορεί να είναι είτε επιπλέον άτομα οξυγόνου τα οποία δεν είναι συνδεδεμένα με κάποιο άτομο πυριτίου είτε άτομα άλλων στοιχείων που υπήρχαν στο εσωτερικό του θαλάμου. Η έννοια των conductive filaments είναι εξαιρετικά σημαντική για την ερμηνεία του φαινομένου της μεταβαλλόμενης αγωγιμότητας. Περισσότερες περιγραφές για τις ιδιότητες και την διαδικασία σχηματισμού τους θα δοθούν στα επόμενα κεφάλαια όπου θα αναλυθούν τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.



Σχήμα 1.17: Αναπαράσταση της διάταξης πριν (a) και μετά (b) την διαδικασία forming, καθώς και σχηματική παρουσίαση του μοντέλου [26]

### Γ) Drift-Diffusion Model



Το μοντέλο αυτό προτάθηκε από τους Larentis et al. [2]. Σύμφωνα με την συγκεκριμένη μελέτη, η κίνηση ατελειών, όπως οι οπές οξυγόνου, είναι υπεύθυνη για την εκδήλωση του φαινομένου RS. Η κίνηση αυτή ακολουθεί την διαφορική εξίσωση διάχυσης - ολίσθησης. Με την εφαρμογή μιας τάσης επάγεται η ροή ηλεκτρικού ρεύματος, η οποία θερμαίνει την περιοχή του CF λόγω του φαινομένου Joule. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της διαχυτότητας και της ευκινησίας των ατελειών, μιας και ο συντελεστής διάχυσης παρουσιάζει μια εξάρτηση τύπου Arrhenius από την θερμοκρασία. Με τον τρόπο αυτό, υπό την επίδραση του πεδίου και της υψηλής θερμοκρασίας, οι ατέλειες μετακινούνται στο εσωτερικό του διηλεκτρικού επάγοντας την εμφάνιση του φαινομένου της εναλλασσόμενης αντίστασης.



## Κεφάλαιο 2

# Το Διοξείδιο του πυριτίου

### 2.1 Εισαγωγή

Το διοξείδιο του πυριτίου ( $SiO_2$ ) είναι ένα από τα σημαντικότερα υλικά στην τεχνολογία των ημιαγωγών. Σε αυτό οφείλεται και η επικράτηση του πυριτίου, ως το βασικότερο υλικό για την κατασκευή των σύγχρονων μικροηλεκτρονικών διατάξεων (τρανζίστορς, διατάξεις μνήμης κ.α.). Αν και άλλα υλικά όπως το Ge και το GaAs παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευκινησία ηλεκτρονίων από το Si, η χρήση τους δεν είναι ευρέως διαδεδομένη, μιας και δεν διαθέτουν φυσικό οξείδιο που να προστατεύει την επιφάνεια τους, ούτε σταθερό θερμικό οξείδιο ως διηλεκτρικό [30]. Η ύπαρξη ενός σταθερού διηλεκτρικού αποτελεί μία από τις βασικότερες παραμέτρους για τον σχεδιασμό συστημάτων επεξεργασίας πληροφοριών, αφού μέσω αυτού επάγεται η δημιουργία ενεργειακών φραγμών για τα ηλεκτρόνια στο υλικό. Σε κάθε ηλεκτρονική διάταξη πρέπει να υπάρχει τουλάχιστον ένας ενεργειακός φραγμός, προκειμένου να ελέγχετε η θέση και η ροή των ηλεκτρονίων. Η δημιουργία υμενίων  $SiO_2$  συνήθως πραγματοποιείται με μία θερμική διεργασία που λαμβάνει χώρα είτε σε κλασικούς φούρνους οξείδωσης σε θερμοκρασίες μεταξύ  $850^{\circ}C - 1000^{\circ}C$ , είτε με αντιδράσεις πλάσματος με χημική εναπόθεση από ατμό, είτε με την τεχνική της ατομικής εναπόθεσης στοιβάδων (Atomic Layer Deposition - ALD) [30].

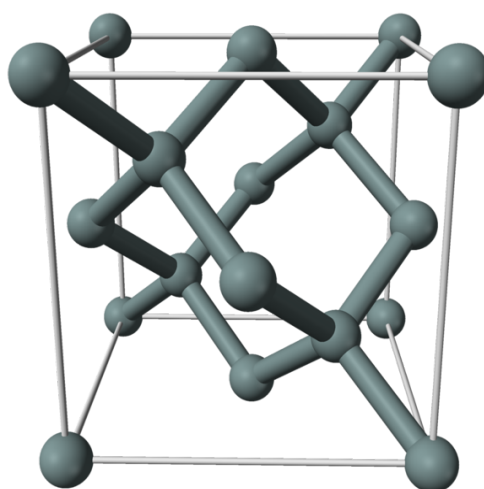
### 2.2 Το πυρίτιο (Si)

Το χημικό στοιχείο του πυριτίου (Si) ανήκει στην 14 ομάδα του περιοδικού πίνακα, μαζί με τον άνθρακα, το γερμάνιο, τον κασσίτερο και τον μόλυβδο. Η εξωτερική ηλεκτρονιακή στιβάδα του ατόμου του πυριτίου, όπως και του άνθρακα, περιέχει 4 ηλεκτρόνια σθένους. Οι πρώτες τέσσερις ενέργειες ιονισμού είναι 786.3, 1576.5, 3228.3 και  $4354.4 kJ/mol$  αντίστοιχα, ενώ το ενεργειακό χάσμα σε θερμοκρασία δωματίου είναι περίπου  $1.12 eV$ .

Οι θερμοκρασίες τήξης και βρασμού ( $1414^{\circ}C$  και  $3265^{\circ}C$  αντίστοιχα) είναι οι δεύτερες μεγαλύτερες μεταξύ τόσο των μεταλλοειδών (στα οποία ανήκει) όσο και των αμέταλλων. Όπως και το νερό, έχει μεγαλύτερη πυκνότητα στην υγρή του κατάσταση, παρά στην στερεή, και γι αυτό διαστέλλεται όταν πήζει. Έχει σχετικά υψηλή θερμική αγωγιμότητα ( $149 W m^{-1} K^{-1}$ ),

οπότε και άγει ικανοποιητικά την θερμότητα. Στην στερεά κατάσταση, διακρίνεται από την σκληρή και εύθραυστη κρυσταλλική δομή του, καθώς και την χαρακτηριστική γκρίζο-μπλε μεταλλική λάμψη. Χαρακτηρίζεται ως τετρασθενές μεταλλοειδές και είναι ημιαγωγός (δηλαδή διαθέτει ημιαγωγίμη ηλεκτρική συμπεριφορά). Το ενεργειακό χάσμα, δηλαδή η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της ζώνης σθένους από την ζώνη αγωγιμότητας, είναι  $1.12eV$ . Τέλος, η ηλεκτρική αντίσταση του μονοκρυσταλλικού πυριτίου αλλάζει σημαντικά υπό την εφαρμογή μηχανικής πίεσης, εξαιτίας του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου [35].

Το στοιχείο του πυριτίου είναι το δεύτερο πιο διαδεδομένο στοιχείο στον φλοιό της γής (περίπου το 28% της συνολικής της μάζας) μετά το οξυγόνο [33]. Στο σχήμα 2.1 παρουσιάζεται η κρυσταλλική δομή του στερεού πυριτίου σε αδαμαντοειδή κυβική κρυσταλλική δομή.

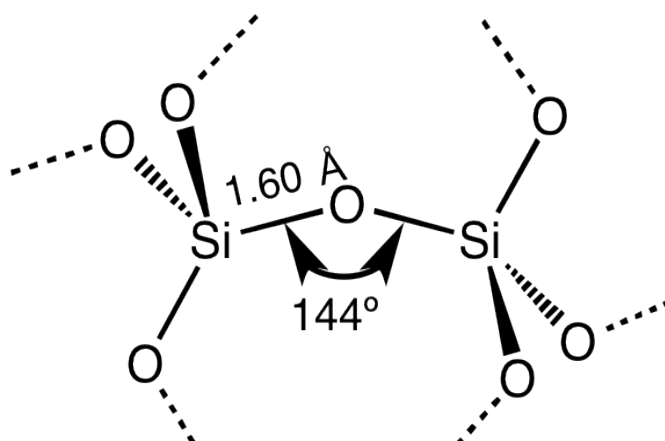


Σχήμα 2.1: Κρυσταλλική δομή πυριτίου σε αδαμαντοειδή κυβική κρυσταλλική δομή [33].

Στις μέρες μας, η χρήση του στοιχειακού πυριτίου έχει επιφέρει σημαντικές αλλαγές σε πολλούς τομείς της οικονομίας. Το μεγαλύτερο μέρος του καθαρού πυριτίου χρησιμοποιείται στην βιομηχανία σε τομείς όπως η χαλυβουργία και η χύτευση του αλουμινίου. Ακόμα πιο σημαντική είναι η χρήση του πυριτίου στην τεχνολογία των ημιαγωγίμων ηλεκτρονικών διατάξεων. Η συντριπτική πλειοψηφία των σύγχρονων ηλεκτρονικών συσκευών βασίζουν την λειτουργία τους στο πυρίτιο.

### 2.3 Οι ιδιότητες και η δομή του διοξειδίου του πυριτίου

Η βασική δομική μονάδα του στερεού  $SiO_2$  είναι το τετραεδρικό  $SiO_4$  [30]. Στο σχήμα 2.2 παρουσιάζεται η τοπική μικρο-δομή του  $SiO_2$ . Η τοπική ατομική διάταξη του τετραέδρου, με γωνία δεσμού (μεταξύ οξυγόνου - πυριτίου - οξυγόνου) ίση περίπου με  $109^\circ$ , διατηρείται σε όλες τις μορφές του διοξειδίου του πυριτίου (κρυσταλλικές και άμορφες). Η γωνία δεσμού ανάμεσα στα άτομα Si - O - Si, στα άκρα διπλανών τετραέδρων, κυμαίνεται από  $120^\circ$  έως  $180^\circ$  (σχήμα 3.2).

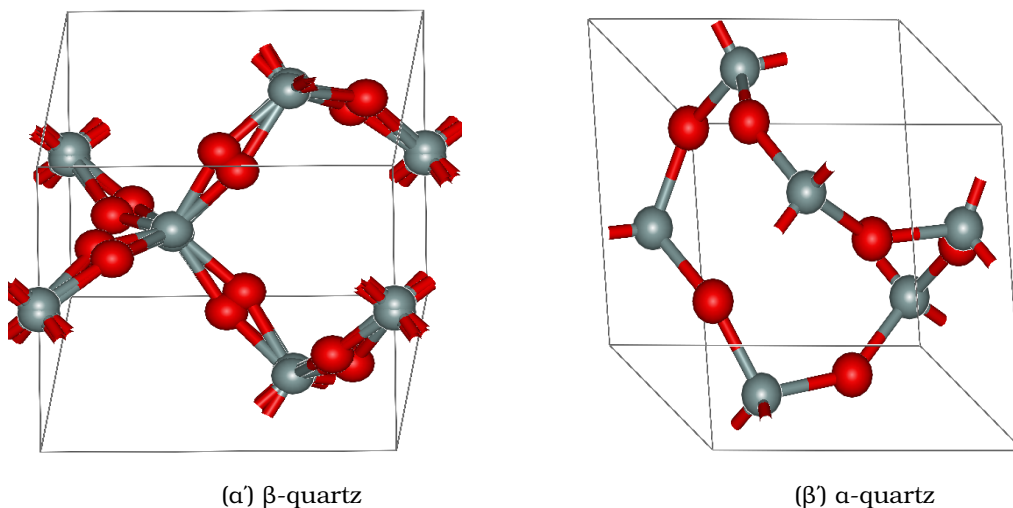
Σχήμα 2.2: Τοπική μικροδομή του  $SiO_2$ .

Το  $SiO_2$  είναι μια πολυμορφική ένωση. Γενικά πολύμορφο σώμα ή πολυμορφική ένωση ονομάζεται μια χημική ουσία που εμφανίζεται με περισσότερες από μια κρυσταλλικές μορφές. Οι ενώσεις αυτές σχηματίζουν κρυστάλλους με διαφορετικά κρυσταλλικά συστήματα και σχήματα. Η ιδιότητα αυτή μιας ένωσης να σχηματίζει κρυστάλλους διαφόρων σχημάτων καλείται κρυσταλλικός πολυμορφισμός ή απλά πολυμορφισμός. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι κρυσταλλικές μορφές του  $SiO_2$  [37],[38].

Δομή	Κρυσταλλική συμμετρία	Πυκνότητα ( $g/cm^3$ )
α-quartz	ρομβοεδρική	2.648
β-quartz	εξαγωνική	2.533
α-tridymite	ορθορομβική	2.265
β-tridymite	Εξαγωνική	2.28
α-cristobalite	τετραγωνική	2.334
β-cristobalite	κυβική	2.33
keatite	τετραγωνική	3.011
moganite	μονοκλινική	2.55
coesite	μονοκλινική	2.911
stishovite	τετραγωνική	4.287
seifertite	ορθορομβική	4.294
melanophlogite	κυβική	2.04
fibrous -silica (ινώδης)	ορθορομβική	1.97
2D silica	εξαγωνική	2.55

Στην πλειοψηφία των κρυσταλλικών δομών τα άτομα παρουσιάζουν τετραεδρική δομή, με τέσσερα άτομα οξυγόνου να περιβάλλουν ένα κεντρικό άτομο πυριτίου. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν οι quartz πολυμορφισμοί (παρακάτω σχήμα). Στην βασική μικροδομή του α-quartz, το κεντρικό τετράεδρο μοιράζεται και τα τέσσερα γωνιακά άτομα οξυγόνου με γειτονικές τετραεδρικές δομές. Τα δύο τετράεδρα με κοινές έδρες μοιράζονται δύο από τα γωνιακά άτομα O, ενώ τα τέσσερα τετράεδρα με κοινές ακμές μοιράζονται από ένα άτομο O.

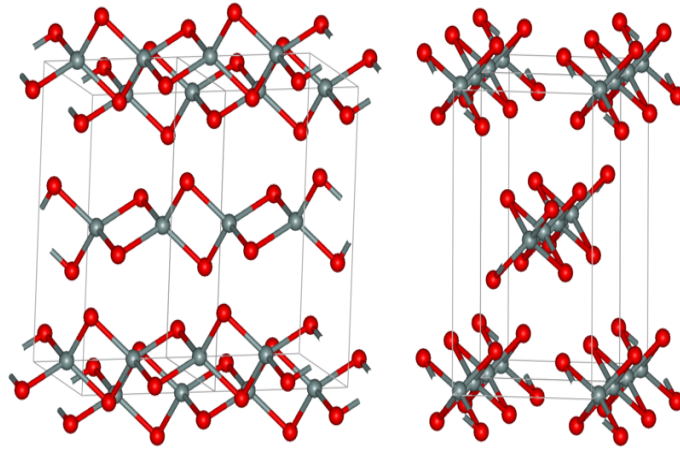
Όπως αναφέραμε προηγουμένως, εκτός από την άμορφη του κατάσταση, το  $SiO_2$  εμφανίζει έναν αριθμό από διαφορετικές κρυσταλλικές δομές (πολυμορφικές ενώσεις). Εξαιρώντας τις δομές stishovite και fibrous silica, όλες οι υπόλοιπες αποτελούνται από τετραεδρικές δομές  $SiO_4$ , οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με κοινές κορυφές σε διαφορετικές διατάξεις. Το μήκος του δεσμού μεταξύ πυριτίου και οξυγόνου, κατά κανόνα, διαφέρει για διαφορετικές κρυσταλλικές δομές. Για παράδειγμα, στην α-quartz μορφή, το μήκος του δεσμού είναι  $161pm$ , ενώ στην α-tridymite κυμαίνεται μεταξύ  $154 - 171pm$ . Η γωνία μεταξύ των ατόμων  $Si - O - Si$  μπορεί επίσης να διαφέρει. Στην κρυσταλλική δομή του α-tridymite η γωνία είναι  $140^\circ$ , ενώ στην β-tridymite είναι  $180^\circ$ . Στην α-quartz η γωνία  $Si - O - Si$  είναι  $144^\circ$  [36].



Η μόνη σταθερή δομή, υπό φυσιολογικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, είναι η α-quartz. Αυτή είναι και η δομή με την οποία συνήθως εμφανίζεται στην φύση το διοξείδιο του πυριτίου. Η μετατροπή των δομών α-quartz σε β-quartz γίνεται ακαριαία, σε θερμοκρασία  $573^\circ C$ . Η αλλαγή αυτή συνοδεύεται από αλλαγές στον όγκο του υλικού.

Τα ορυκτά cristobalite και tridymite, παρουσιάζουν χαμηλότερες πυκνότητες και μικρότερους δείκτες διάθλασης από τις δομές quartz. Αυτό πιθανόν οφείλεται στην έντονη συμπίεση που υφίστανται τα άτομα, κατά την διάρκεια της δημιουργίας τους. Οι κρυσταλλικές δομές seifertite, stishovite, και coesite εμφανίζονται επίσης με την μορφή ορυκτών, τα οποία δημιουργούνται σε συνθήκες υψηλής πίεσης. Χαρακτηρίζονται από τιμές πυκνότητας και συντελεστή διάθλασης μεγαλύτερες από αυτές των δομών quartz. Αυτό, πιθανόν, οφείλεται στην συμπυκνωμένη δομή τους, η οποία είναι συνέπεια των πολύ υψηλών πιέσεων που υφίστανται κατά την διάρκεια του σχηματισμού τους [37].

Τέλος, η ινώδης κρυσταλλική δομή του  $SiO_2$  (Fibrous silica) έχει δομή όμοια με αυτή του μονοδιάστατου  $SiS_2$ . Αποτελείται από αλυσίδες διαδοχικών τετραέδρων  $SiO_4$  με κοινές ακμές.



Σχήμα 2.4

## 2.4 Η διηλεκτρική κατάρρευση στο διοξείδιο του πυριτίου

Το  $SiO_2$  είναι ένα μονωτικό υλικό με ειδική αντίσταση της τάξεως του  $10^5 Ohm$ . Αν και η τιμή αυτή είναι υψηλή, δεν είναι άπειρη με αποτέλεσμα ηλεκτρόνια να μπορούν θεωρητικά να διέλθουν μέσα από το διηλεκτρικό για οποιαδήποτε τιμή εφαρμοζόμενης τάσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα ρεύματα που προκαλούνται από την εφαρμογή μεσαίων ή μικρών ηλεκτρικών πεδίων στο οξείδιο, θεωρούνται αμελητέα. Προκειμένου να διέλθουν μέσα από το  $SiO_2$  τα ηλεκτρόνια πρέπει να ξεπεράσουν ένα φράγμα δυναμικού της τάξεως των  $q\Phi_{ox} = 3.2eV$ . Η πλειοψηφία των ηλεκτρονίων ξεπερνούν το παραπάνω φράγμα μέσω του κβαντομηχανικού φαινομένου σήραγγος. Το φαινόμενο αυτό ευνοείται είτε όταν το εύρος του φραγμού στενεύει, είτε όταν τα ηλεκτρόνια αποκτούν υψηλές κινητικές ενέργειες, ώστε να ξεπεράσουν τον πλήρη φραγμό έχοντας αυξημένο συντελεστή διέλευσης.

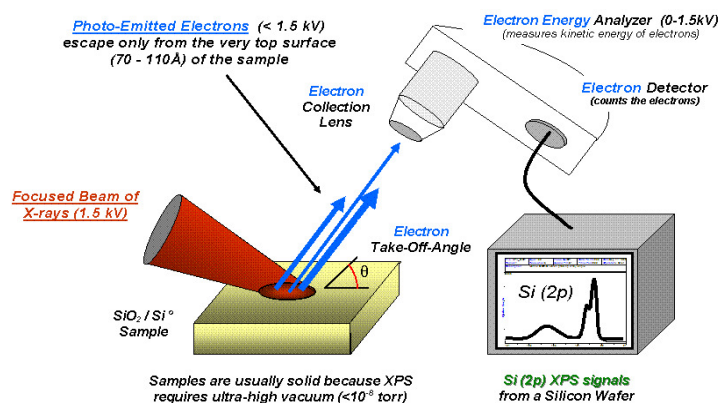
Στην διεπιφάνεια  $Si/SiO_2$ , εξαιτίας της απότομης μεταβολής από το περιοδικό κρυσταλλικό πλέγμα του  $Si$  στην άμορφη κατάσταση του  $SiO_2$ , εμφανίζονται παγίδες ηλεκτρικού φορτίου, οι οποίες αποτελούν ενεργειακές καταστάσεις μέσα στην απαγορευμένη περιοχή του ενεργειακού χάσματος (δηλαδή μεταξύ της ζώνης αγωγιμότητας και της ζώνης σθένους) στη διεπιφάνεια με το οξείδιο ή πολύ κοντά σε αυτή. Μέσω αυτών των ενδιάμεσων ενεργειακών καταστάσεων, είναι δυνατή η ανταλλαγή φορτίων με το πυρίτιο. Οξείδια που έχουν αναπτυχθεί θερμικά ή έχουν εναποτεθεί περιέχουν παγίδες και στο εσωτερικό τους, οι οποίες μπορούν να παγιδεύσουν ηλεκτρόνια και οπές. Το σύνολο των παγίδων είναι αυτό που ευθύνεται για την διηλεκτρική καταστροφή του  $SiO_2$ . Αυτή πραγματοποιείται όταν υψηλά ηλεκτρικά πεδία εφαρμοστούν σε λεπτά στρώματα οξειδίου και ένας μεγάλος αριθμός φορτίων διέλθει από αυτό. Καθώς η τιμή της εφαρμοζόμενης τάσης αυξάνεται, τα ρεύματα που οφείλονται στα φορτία αυτά αυξάνονται, με αποτέλεσμα το οξείδιο να χάνει τις διηλεκτρικές

του ιδιότητες. Το φαινόμενο αυτό είναι η διηλεκτρική κατάρρευση του οξειδίου (dielectric breakdown).

Εάν το ηλεκτρικό πεδίο είναι αρκετά ισχυρό, είναι δυνατή η διείσδυση ηλεκτρονίων από την ζώνη αγωγιμότητας του οξειδίου. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε μέσω του φαινομένου σήραγγας Fowler - Nordheim είτε μέσω της έγχυσης θερμών ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια που καταφέρνουν να διασχίσουν το οξείδιο, χάνουν μέρος της ενέργειάς τους η οποία αποδίδεται στο υλικό και μπορεί να προκαλέσει ζημιές στην διάταξη των ατόμων (όπως π. χ. σπάσιμο δεσμών  $Si - O$ , απελευθέρωση υδρογόνων στην διεπιφάνεια και άλλα). Εάν η ζημιά είναι εκτεταμένη πραγματοποιείται κατάρρευση του οξειδίου. Η κατάρρευση χαρακτηρίζεται από μη αναστρέψιμες μεταβολές στις ιδιότητες του υλικού. Τα είδη διηλεκτρικής κατάρρευσης μπορούν να διακριθούν σε ενδογενή και εξωγενή.

## 2.5 Αποτελέσματα μετρήσεων XPS

Σε αυτή την ενότητα θα παραθέσουμε τα πρώτα πειραματικά αποτελέσματα της εργασίας. Πρόκειται για τα αποτελέσματα μετρήσεων φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy- XPS). Η τεχνική XPS χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης, της στοιχειομετρίας καθώς και της κατάστασης των στοιχείων που βρίσκονται στο εσωτερικό ενός υλικού. Κατά την διάρκεια των μετρήσεων, ακτίνες X προσπίπτουν στην επιφάνεια του υλικού προς ανάλυση, προκαλώντας την διέγερση ατόμων και εκπομπή ηλεκτρονίων τους. Μέσω της μέτρησης τόσο του αριθμού όσο και της κινητικής ενέργειας των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων, προκύπτει το φάσμα XPS κάθε δείγματος. Η τεχνική τυπικά απαιτεί συνθήκες υψηλού ( $10^{-8}$  millibar) ή πολύ υψηλού κενού ( $< 10^{-9}$  millibar) [39].



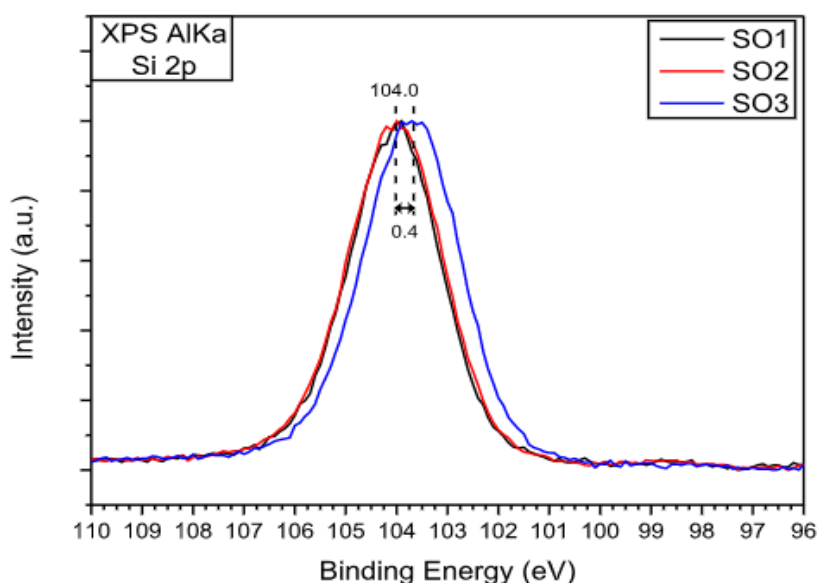
Σχήμα 2.5: Τα βασικά μέρη ενός συστήματος XPS.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Πανεπιστήμιο Πάτρας. Οι κατασκευαστικοί παράμετροι των δειγμάτων που στάλθηκαν για μέτρηση παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.



Κωδικός δείγματος	Πάχος (nm)	Θερμοκρασία εναπόθεσης ( $^{\circ}C$ )
SO1	10	room temp.
SO2	10	150
SO3	10	300

Στο σχήμα 2.6 παρουσιάζεται η περιοχή Si2p των δειγμάτων. Τα δείγματα SO1 και SO2, εμφανίζουν και τα δύο κορυφές στην θέση  $104.0 \pm 0.1 eV$ . Η ομοιότητα των κορυφών δηλώνει και την όμοια χημική σύσταση των δύο δειγμάτων. Οι κορυφές αντιστοιχούν στο  $SiO_2$  [40]. Στο δείγμα SO3, παρατηρείται μια μικρή μετακίνηση της κορυφής κατά  $0.4 eV$  προς χαμηλότερες ενέργειες, με το εύρος να παραμένει σταθερό. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στην ύπαρξη στοιχείων μολυβδενίου, στο εσωτερικό του διηλεκτρικού, τα οποία αλληλεπιδρούν με το πυρίτιο.

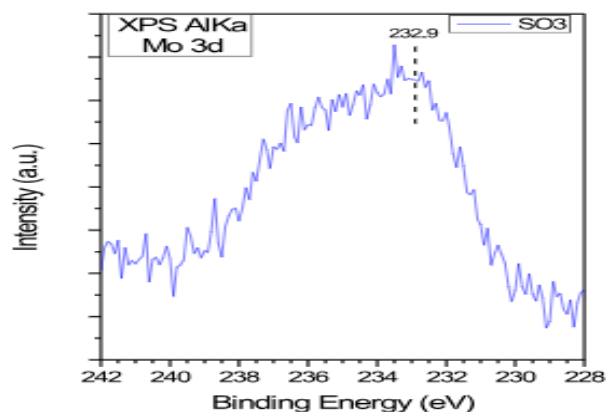


Σχήμα 2.6: Η περιοχή Si2p του φάσματος XP.

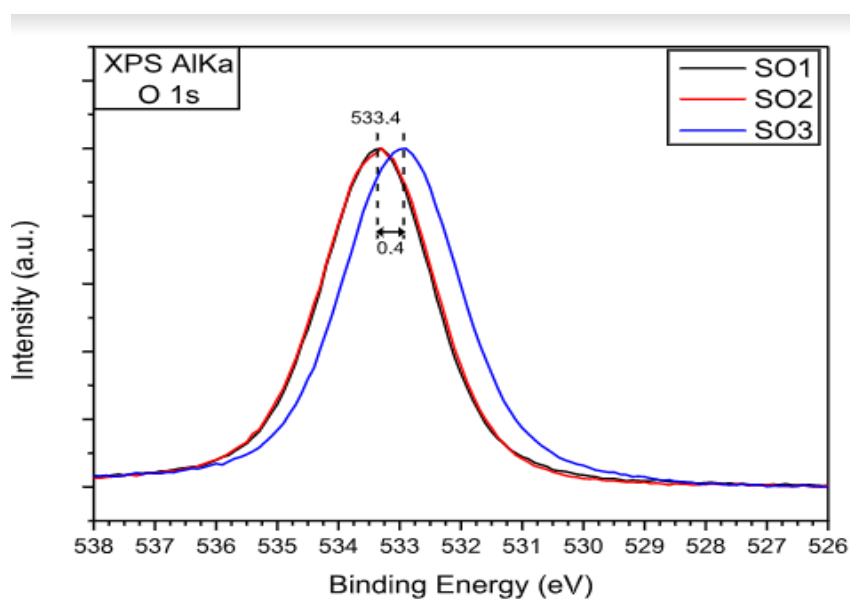
Στο σχήμα 2.7 παρουσιάζεται η περιοχή Mo3d του δείγματος SO3. Προσμίξεις μολυβδενίου ( $Mo$ ) εμφανίζονται στο δείγμα, πιθανόν λόγω της εξάχνωσης  $Mo$  (το οποίο πιθανόν να υπήρχε στο εσωτερικό του θαλάμου εναπόθεσης) κατά την προετοιμασία του δείγματος σε αυτή την θερμοκρασία. Η κορυφή εμφανίζεται ως διπλέτα λόγω της αλληλεπίδρασης σπιν τροχιάς.

Στο σχήμα 2.8 παρουσιάζεται η περιοχή O1s των δειγμάτων. Τα δείγματα SO1 και SO2, εμφανίζουν και τα δύο κορυφές στις θέσεις  $533.4 \pm 0.1 eV$ , οι οποίες αποδίδονται στο  $SiO_2$  [40]. Όμοια με το φάσμα της περιοχής Si2p, η κορυφή του δείγματος SO3 είναι ελαφρά μετατοπισμένα κατά  $0.4 eV$  προς χαμηλότερες ενέργειες. Επιπλέον, μια μικρή διαπλάτυνση της κορυφής μπορεί να παρατηρηθεί λόγω και πάλι των προσμίξεων  $MoO_x$  [41].

Συνοψίζοντας, τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι η στοιχειομετρία του οξειδίου του πυριτίου  $SiO_x$  δεν επηρεάζεται από την θερμοκρασία παρασκευής των δειγμάτων. Επομένως, σε όλα τα δείγματα της εργασίας (ανεξαρτήτως πάχους), το διηλεκτρικό στρώμα ήταν



Σχήμα 2.7: Η περιοχή Mo3d του φάσματος XP για το δείγμα SO3.



Σχήμα 2.8: Η περιοχή O1s του φάσματος XP.

$SiO_2$ . Το συγκεκριμένο συμπέρασμα θα επαληθεύσουμε και στο κεφάλαιο του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού όπου, όπως θα δούμε, οι χαρακτηριστικές ρεύματος - τάσης των τριών δειγμάτων πάχους  $10nm$  για διαφορετικές θερμοκρασίες παρασκευής (θερμοκρασία δωματίου,  $150^{\circ}C$  και  $220^{\circ}C$ ) είναι παρόμοιες.

## Κεφάλαιο 3

# Μέθοδοι ανάπτυξης λεπτών υμενίων

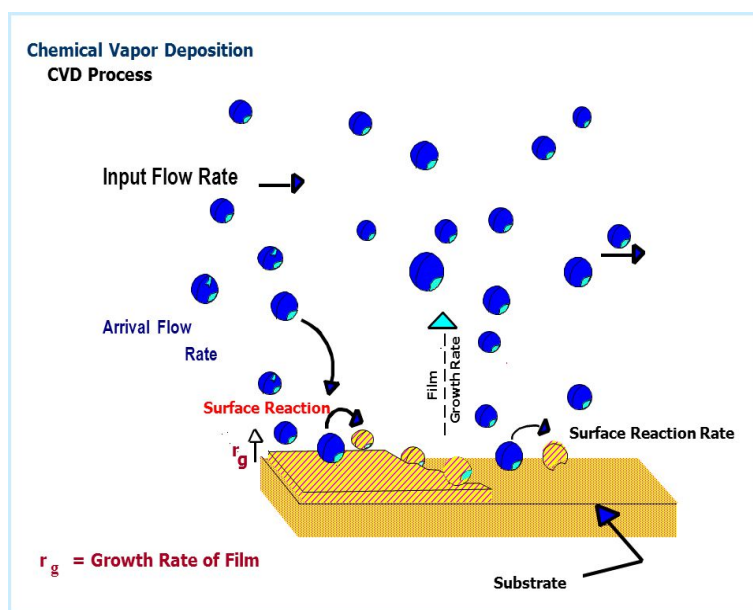
### 3.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή λεπτών υμενίων. Με τον όρο λεπτό υμένιο αναφερόμαστε σε μια μικροδομή (thin film) που αποτελείται από ατομικά στρώματα ενός υλικού - εναποθέτη πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού (bulk) υλικού και που η μια διάσταση της είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο [42]. Τα πάχους τους κυμαίνονται από λίγα *nm* έως μερικά *μm*. Οι διαφορετικές ιδιότητες τους οφείλονται κυρίως στη μικροδομική συγκρότηση και συσσωμάτωση που πραγματοποιείται κατά την διάρκεια του μετασχηματισμού των ελεύθερων ατόμων μιας αέριας φάσης απευθείας σε στερεά φάση. Η κατασκευή λεπτών πολυκρυσταλλικών υλικών είναι σχετικά απλή διαδικασία και μπορεί να πραγματοποιηθεί με μία πληθώρα μεθόδων εναπόθεσης. Στις περισσότερες μεθόδους, τα λεπτά υμένια εναποτίθενται στην επιφάνεια ενός υλικού σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από το μισό της θερμοκρασίας τήξης του αντίστοιχου (bulk) υλικού, ενώ η ανάπτυξη λαμβάνει χώρα σε συνθήκες πολύ μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία. Τα υλικά αυτά βρίσκουν εφαρμογές σε πολυάριθμες τεχνολογίες, όπως η μικροηλεκτρονική, η αισθητήρες sensors, τα βιοϋλικά και άλλες. Στις κυριότερες μεθόδους παρασκευής λεπτών υμενίων ανήκουν η χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition - CVD) η φυσική εναπόθεση μέσω ατμών (Physical Vapor Deposition - PVD), καθώς και η τεχνική ALD (Atomic Layer Deposition). Στην συνέχεια, αναλύονται τα βασικά χαρακτηριστικά που διέπουν τις παραπάνω μεθόδους.

### 3.2 Μέθοδος CVD

Η χημική εναπόθεση μέσω ατμών (Chemical Vapor Deposition - CVD) είναι η μέθοδος όπου το λεπτό στρώμα του υλικού εναποτίθεται στο υπόστρωμα μετά από μία αλληλουχία χημικών αντιδράσεων των προδρομικών υλικών ή πρώτων υλών (precursors) στην περιοχή κοντά στην επιφάνεια του υποστρώματος (σχήμα 3.1). Τα πρόδρομα υλικά μετατρέπονται, στις περισσότερες περιπτώσεις, σε αέρια φάση μέσω θέρμανσης. Αντίθετα με τις φυσικές μεθόδους εναπόθεσης, το υλικό που εναποτίθεται δεν είναι το ίδιο με τα πρόδρομα υλικά που αντιδρούν

στην επιφάνεια του υποστρώματος. Η ενέργεια που απαιτείται για την πραγματοποίηση των χημικών αντιδράσεων παρέχεται μέσω θέρμανσης του υποστρώματος στην περίπτωση του κλασικού CVD. Υπάρχουν αρκετές παραλλαγές της μεθόδου, οι σημαντικότερες των οποίων θα αναφερθούν παρακάτω. Στις σημαντικότερες εφαρμογές της συγκεκριμένης τεχνικής περιλαμβάνονται οι εναποθέσεις διοξειδίου του πυριτίου, νιτρίδιου του πυριτίου ( $Si_3N_4$ ) καθώς και η κατασκευή ινών άνθρακα, γερμανίου και άλλων υλικών [43].



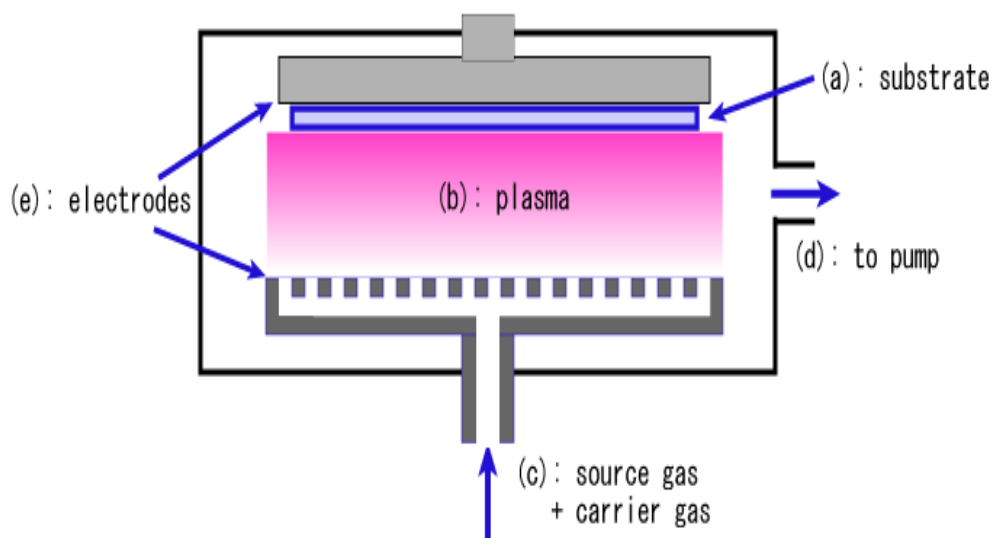
Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας CVD.

Τα συστήματα των αντιδραστήρων που χρησιμοποιούνται στην τεχνική CVD αποτελούνται από τέσσερα υποσυστήματα: το δοχείο του αντιδραστήρα, τη διάταξη ανάμειξης αερίων, την πηγή θερμότητας που οδηγεί στην έναρξη των χημικών αντιδράσεων και το σύστημα απαγωγής των αερίων.

Ανάλογα με τις χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται ή τις συνθήκες υπό τις οποίες διεξάγεται η διεργασία της χημικής εναπόθεσης μέσω ατμών υπάρχουν διάφοροι τύποι CVD:

- **Atmospheric pressure CVD (AP-CVD).** Όπου η διαδικασία της εναπόθεσης γίνεται σε περιβάλλον ατμοσφαιρικής πίεσης.
- **Low pressure CVD (LP-CVD).** Η εναπόθεση γίνεται σε χαμηλές πιέσεις, προκειμένου να μειωθούν τα ανεπιθύμητα αέρια που παράγονται κατά την διάρκεια των χημικών αντιδράσεων αλλά και για να βελτιωθεί η ομοιομορφία του λεπτού υμενίου σε όλη την επιφάνεια του υποστρώματος. Οι ταχύτητες αντίδρασης των πρόδρομων υλικών είναι αυτές που καθορίζουν τον ρυθμό εναπόθεσης.

- **Aerosol Assisted CVD (AA-CVD).** Εδώ, τα πρόδρομα υλικά μεταφέρονται στο υπόστρωμα μέσω υγρού/αερίου **Aerosol** και διεγείρονται με τη βοήθεια υπερήχων. Η τεχνική αυτή είναι κατάλληλη στην περίπτωση μη πιητικών πρόδρομων υλικών.
- **Metal Organic CVD (MO-CVD).** Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για την δημιουργία λεπτών στρωμάτων υψηλής καθαρότητας.
- **Plasma Enhanced CVD (PE-CVD).** Με αυτή την τεχνική οι χημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται μετά την δημιουργία πλάσματος των αντιδρώντων αερίων (σχήμα 4.2). Το πλάσμα δημιουργείται από εναλλασσόμενο πεδίο υψηλής συχνότητας που ιονίζει τα άτομα του αερίου και παράγει ιόντα και ηλεκτρόνια. Η τεχνική πραγματοποιείται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, και για το λόγο αυτό βρίσκει εφαρμογή σε περιπτώσεις όπου είναι αναγκαίο να αποφευχθούν οι υψηλές θερμοκρασίες εναπόθεσης, οι οποίες προκαλούν διάχυση προσμίξεων σε ετερογενείς επαφές αλλά και εξάχνωση στοιχείων με χαμηλό σημείο τήξης.
- **Rapid Thermal CVD (RT-CVD).** Χαρακτηριστικό της διαδικασίας αυτής είναι η απότομη θέρμανση του υποστρώματος.



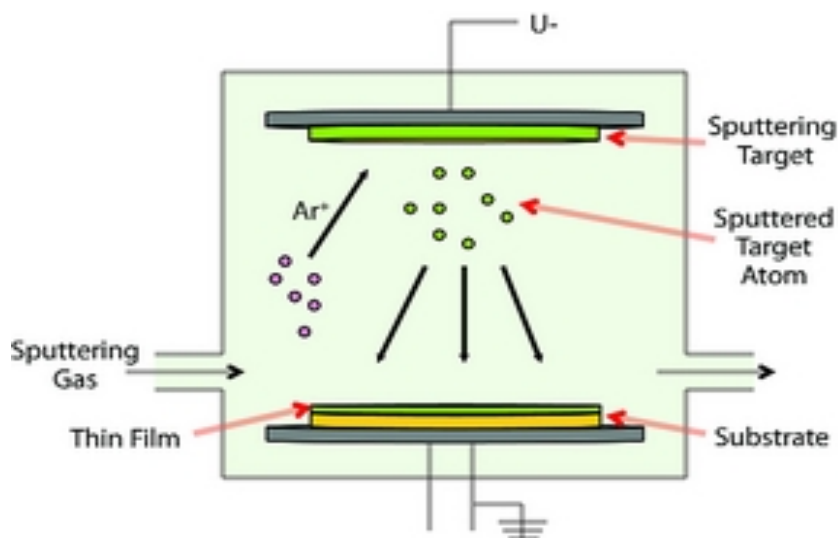
Σχήμα 3.2: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας PE-CVD [43].

### 3.3 Μέθοδος PVD

Η μέθοδος της φυσικής εναπόθεσης μέσω ατμών (Physical Vapor Deposition - PVD) είναι μια διαδικασία κατά την οποία η ανάπτυξη λεπτών υμενίων γίνεται με φυσική μεταφορά ατόμων, ιόντων και μορίων στην επιφάνεια ενός στερεού υποστρώματος. Το προς εναπόθεση υλικό τοποθετείται σε κατάλληλο περιβάλλον, έτσι ώστε τα σωματίδια του υλικού (άτομα, μόρια ή ιόντα) να μπορέσουν να διαφύγουν από την επιφάνεια του. Απέναντι από το προς εναπόθεση υλικό τοποθετείται το υπόστρωμα, το οποίο απορροφά ενέργεια από τα σωματίδια

καθώς αυτά φτάνουν στην επιφάνεια του. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατή η δημιουργία ενός στερεού επιστρώματος. Η παραπάνω διάταξη βρίσκεται σε θάλαμο κενού, προκειμένου να διευκολύνεται η μεταφορά των σωματιδίων προς το υπόστρωμα. Η μέθοδος PVD χρησιμοποιείται για την εναπόθεση λεπτών υμενίων, το πάχος των οποίων μπορεί να κυμαίνεται από λίγα νανόμετρα έως και μερικά μικρόμετρα. Ένα βασικό χαρακτηριστικό της είναι ότι μπορεί να λειτουργήσει σε διαφορετικές θερμοκρασίες, ανάλογα με την εφαρμογή. Τέλος, με αλληπάλληλες επιστρώσεις είναι δυνατή η δημιουργία επιστρώσεων πολλών στοιβάδων, σε βαθμιαίες σύνθεσης υμένα και σε επιστρώσεις με μεγάλο πάχος.

Οι κυριότερες τεχνικές της μεθόδου PVD είναι η τεχνική ιοντοβολής (**Sputtering**), η παλμική εναπόθεση με laser (**Pulsed Laser Deposition-PLD**), η επιταξία μοριακής δέσμης (**Molecular Beam Epitaxy-MBE**) καθώς και η τεχνικές εξάχνωσης (**Evaporation**).

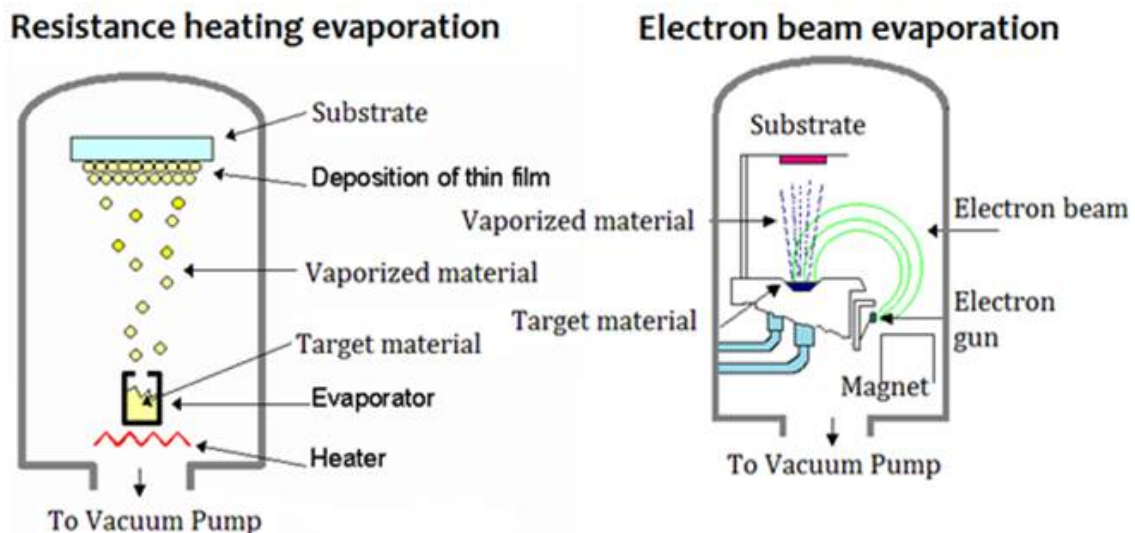


Σχήμα 3.3: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής sputtering [51].

Στις παρακάτω παραγράφους, δίνονται συνοπτικές περιγραφές των παραπάνω τεχνικών της μεθόδου PVD. Για τα βασικά χαρακτηριστικά της τεχνικής sputtering θα δοθεί αναλυτικότερη περιγραφή σε επόμενη ενότητα, αφού αποτελεί και την τεχνική με την οποία κατασκευάστηκαν τα λεπτά υμένα στις διατάξεις της παρούσας εργασίας.

- Η εναπόθεση με την χρήση δέσμης παλμικού laser (**Pulsed Laser Deposition-PLD**) είναι μια τεχνική φυσικής εναπόθεσης όπου μια δέσμη παλμικού laser (συνήθως υπεριώδους) υψηλής ισχύος, περνά μέσα στον θάλαμο κενού και εστιάζεται πάνω στον στόχο του υλικού το οποίο θέλουμε να εναποθέσουμε. Το υλικό εναπόθεσης εξατμίζεται και στην συνέχεια εναποτίθεται πάνω στο υπόστρωμα με την μορφή ενός λεπτού φιλμ. Η όλη διαδικασία πραγματοποιείται είτε σε θάλαμο υψηλού κενού είτε παρουσία κάποιου αερίου. Για να επιτευχθεί η ομοιόμορφη αποδόμηση του στόχου, γίνεται σάρωση του στόχου από τη δέσμη laser ή περιστροφή του με ταυτόχρονη μετακίνηση του. Απέναντι από τον στόχο τοποθετείται το υπόστρωμα στο οποίο γίνεται η εναπόθεση [44].

- Η τεχνική της επιταξίας μοριακής δέσμης (**Molecular Beam Epitaxy-MBE**) πραγματοποιείται σε συνθήκες υψηλού κενού ( $10^{-8} - 10^{-12} Torr$ ). Ο όρος επιταξία χρησιμοποιείται για να περιγράψει την διαδικασία δημιουργίας κρυσταλλικών υλικών με συγκεκριμένο προσανατολισμό πάνω σε κρυσταλλικό υπόστρωμα. Κατά την διάρκεια της τεχνικής MBE συγκεντρωμένες δέσμες από άτομα ή μόρια προσπίπτουν στην επιφάνεια του υποστρώματος. Οι δέσμες αυτές παράγονται από την εξάχνωση των αντίστοιχων στοιχείων μέσω θέρμανσης (στο εσωτερικό ξεχωριστών κυλινδρικών κελιών) και στην συνέχεια βάλλονται προς τον ίδιο στόχο. Οι ρυθμοί με τους οποίους οι ακτίνες βάλλουν την επιφάνεια ελέγχονται με μεγάλη ακρίβεια, επιτρέποντας την ανάπτυξη μονοκρυστάλλων με τις επιθυμητές αναλογίες ατόμων. Λόγο του υψηλού κενου στο εσωτερικό του θαλάμου, τα άτομα ή μόρια των δέσμεων ταξιδεύουν σε διαδρομές χωρίς καθόλου συγκρούσεις. Η τιμές της θερμοκρασίας, κάτω από τις οποίες πραγματοποιείται η παραπάνω διαδικασία, διατηρούνται σε τέτοια επίπεδα, ώστε η θερμική ενέργεια των σωματιδίων που προσπίπτουν στο υπόστρωμα να επαρκεί για να μπορέσουν να πάρουν τις κατάλληλες θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα [46]. Το βασικότερο χαρακτηριστικό της συγκεκριμένης τεχνικής είναι ο ρυθμός εναπόθεσης (συνήθως μικρότερος των  $3000nm$  ανά ώρα) ο οποίος επιτρέπει την επιταξιακή ανάπτυξη των φιλμς. Οι ρυθμοί αυτοί απαιτούν σημαντικά καλύτερες συνθήκες κενού προκειμένου να επιτευχθούν τα ίδια επίπεδα καθαρότητας με άλλες τεχνικές εναπόθεσης.
- Οι τεχνικές εξάχνωσης μπορούν να πραγματοποιηθούν είτε με θερμικό τρόπο (**Thermal evaporation**) είτε με την χρήση δέσμης ηλεκτρονίων (**e-beam / e-gun evaporation**).



Σχήμα 3.4: Σχηματική αναπαράσταση των διατάξεων που χρησιμοποιούνται στις τεχνικές thermal και e-Beam evaporation [47].

Στην θερμική εξάτμιση, το υλικό που θα εξατμιστεί (στόχος) τοποθετείται στο εσωτερικό

ενός πυρίμαχου σκεύους. Το σκεύος είναι συνήθως κατασκευασμένο είτε από κατάλληλο κεραμικό υλικό, όπως η αλουμίνα ( $Al_2O_3$ ) και η ζirkονία ( $ZrO_2$ ), είτε από κάποιο δύστηκτο μέταλλο όπως το βολφράμιο ή το μολυβδένιο. Ένα από τα κριτήρια επιλογής είναι το υλικό του στόχου να μην αντιδρά χημικά με το υλικό του σκεύους αλλά ούτε να σχηματίζει μαζί του κάποιο ευτηκτικό κράμα. Με την χρήση ηλεκτρικών αντιστάσεων, είναι δυνατή η θέρμανση του πυρίμαχου σκεύους (άρα και του στόχου) μέσω του φαινομένου Joule. Διατηρώντας την θερμοκρασία του στόχου σταθερή, επιτυγχάνεται σταθερός ρυθμός εξάτμισης, δημιουργώντας έτσι υμένια με ομοιόμορφη κατανομή πάχους και υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας. Η όλη διαδικασία πραγματοποιείται σε συνθήκες υψηλού κενού [47].

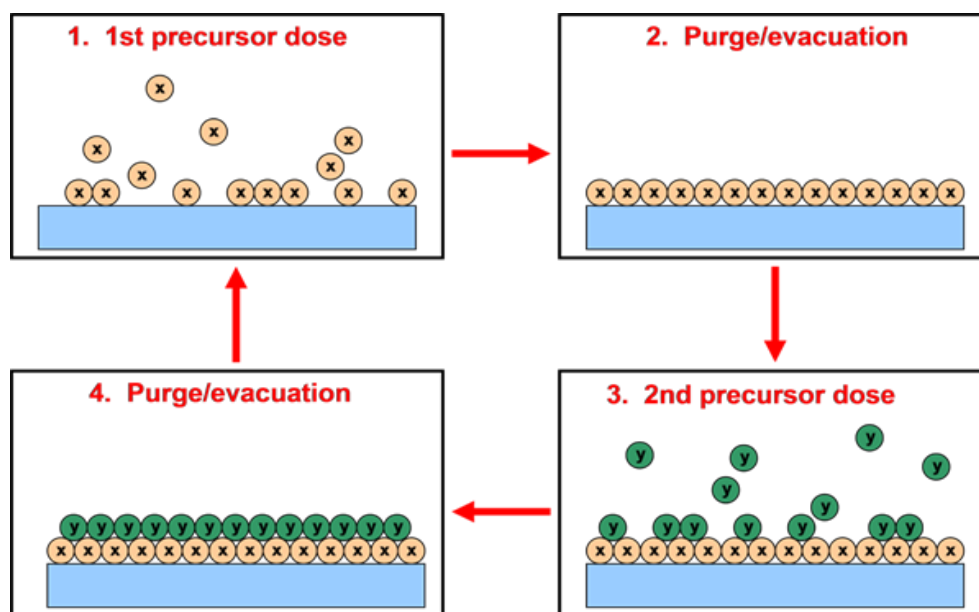
Στην εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων, μία δέσμη από ηλεκτρόνια που παράγονται από ένα διάπυρο νήμα βολφραμίου ("κανόνι" ηλεκτρονίων) κατευθύνεται προς τον στόχο του υλικού. Ο στόχος είναι στην επιφάνεια μιας υδρόψυκτης θήκης από επικελωμένο χαλκό, ενώ στο πάνω μέρος του θαλάμου τοποθετείται το υπόστρωμα. Πρέπει να σημειώσουμε ότι "κανόνι" και θήκη βρίσκονται σε υψηλή διαφορά δυναμικού. Πριν προσπέσει στην επιφάνεια του στόχου, η δέσμη διαγράφει μια καμπύλη τροχιά λόγω ύπαρξης μαγνητικού πεδίου. Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε θερμική μετά την πρόσκρουση στην επιφάνεια του στόχου, επάγοντας την δημιουργία ατμών του υλικού-στόχου. Οι ατμοί ταξιδεύουν στο θάλαμο υψηλού κενού μέχρι να καταλήξουν στην επιφάνεια του υποστρώματος όπου θα συμπυκνωθούν και θα σχηματίσουν το φιλμ [47].

### 3.4 Μέθοδος ALD

Αν και η μέθοδος ALD (Atomic Layer Deposition) μπορεί να θεωρηθεί υποκατηγορία της μεθόδου CVD, θα περιγραφεί ξεχωριστά λόγω ορισμένων σημαντικών διαφορών, καθώς και της όλο και αυξανόμενης χρήσης της για την δημιουργία λεπτών φιλμς. Η μέθοδος βασίζεται στην επαναλαμβανόμενη έκθεση του υποστρώματος στα διαφορετικά αέρια των πρόδρομων υλικών (precursors). Δηλαδή, σε αντίθεση με την μέθοδο CVD, η επιφάνεια του υποστρώματος δεν εκτίθεται ποτέ ταυτόχρονα σε όλες τις αέριες φάσεις (συνήθως δύο) των διαφορετικών υλικών. Μέσω της επαναλαμβανόμενης έκθεσης του υποστρώματος στα αέρια των πρόδρομων υλικών είναι δυνατή η σταδιακή ανάπτυξη των λεπτών φιλμς (σχήμα 3.5). Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι διαδικασίες της μεθόδου ALD πραγματοποιούνται σε θερμοκρασίες μικρότερες των 350 βαθμών Κελσίου [49].

Λόγω της ικανότητας της να παράγει ομοιόμορφα και συμπαγή φιλμς, με πολύ μικρά πάχον (ακόμα και ατομικό επίπεδο) η μέθοδος εναπόθεσης ALD βρίσκεται όλο και περισσότερες εφαρμογές στους τομείς της μικροηλεκτρονικής και νανοτεχνολογίας. Η μέθοδος συνεχίζει να αποτελεί ενεργό πεδίο έρευνας, με εκατοντάδες διαδικασίες να δημοσιεύονται κάθε χρόνο στην διεθνή επιστημονική βιβλιογραφία.





Σχήμα 3.5: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας που πραγματοποιείται κατά την διάρκεια της μεθόδου ALD [48].

### 3.5 Αναλυτικότερη περιγραφή των τεχνικών ιοντοβολής (Sputtering)

Ιοντοβολή (sputtering) καλείται το φαινόμενο κατά το οποίο η επιφάνεια ενός στερεού στόχου βομβαρδίζεται με ενεργητικά σωματίδια (όπως για παράδειγμα επιταχυνόμενα ιόντα) με αποτέλεσμα τα άτομα της επιφάνειας του στερεού να οπισθοσκεδάζονται λόγω κρούσεων (σχήμα 3.3) [47]. Αξίζει να αναφέρουμε ότι κατά την διάρκεια της παραπάνω διαδικασίας, ορισμένα από τα προσπίπτοντα σωματίδια εμφυτεύονται στο εσωτερικό του στερεού (implantation).

Στον κενό ενδιάμεσο χώρο μεταξύ στόχου (υλικό προς εναπόθεση) και υποστρώματος, διοχετεύεται κάποιο αδρανές αέριο. Λόγο των υψηλών ηλεκτρικών τάσεων που εφαρμόζονται ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια (στόχος και υπόστρωμα) προκαλείται ηλεκτρική εκκένωση στο αέριο δημιουργώντας πλάσμα. Γενικά με τον όρο πλάσμα αναφερόμαστε σε αέριο που περιέχει ηλεκτρόνια καθώς και ιόντα θετικά και αρνητικά. Μέσω κρούσεων των σωματιδίων του πλάσματος με το στόχο, άτομα ή μόρια του στόχου αποκολλούνται και στην συνέχεια επικάθονται πάνω στο υπόστρωμα. Ο ρυθμός της εναπόθεσης (συγκεκριμένα η εναλλαγή της μάζας ανά μονάδα επιφάνειας) μπορεί να υπολογιστεί με την μέτρηση στην αλλαγή της συχνότητας ταλάντωσης ενός κρυστάλλου QCM (Quartz Crystal microbalance), ο οποίος βρίσκεται στο εσωτερικό του θαλάμου.

Κατά την διάρκεια του βομβαρδισμού του στόχου με ιόντα, πραγματοποιούνται μια σειρά από φυσικές διαδικασίες, οι σημαντικότερες εκ των οποίων είναι [47]:

- Εκπομπή ατόμων του στόχου.

- Οπισθοσκέδαση των προσπιπτόντων ιόντων.
- Εκπομπή ακτίνων Χ.
- Εκπομπή φωτονίων.
- Εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων.
- Εμφύτευση ιόντων στο εσωτερικό του στόχου.

Επιπλέον, στο υλικό του στόχου μπορεί να προκληθούν φαινόμενα όπως η διάδοση κρουστικών κυμάτων, η δημιουργία σημειακών ατελειών και η εμφάνιση περιοχών με τοπικά υψηλότερη θερμοκρασία.

Τα συστήματα sputtering μπορούν να διαφοροποιούνται μεταξύ τους, δημιουργώντας μια ποικιλία από τύπους εναπόθεσης. Στις παρακάτω παραγράφους θα δοθούν σύντομες περιγραφές τριών από τα συστήματα αυτά.

Στο σύστημα **DC sputtering** ανάμεσα στον στόχο και το υπόστρωμα εφαρμόζεται μια συνεχής ηλεκτρική τάση. Μέσω αυτής ξεσπά ηλεκτρική εκκένωση στο αδρανές αέριο του θαλάμου δημιουργώντας πλάσμα. Η τιμή της τάσης είναι τέτοια, ώστε να είναι δυνατή η διατήρηση του πλάσματος. Στο εσωτερικό του θαλάμου διακρίνονται δύο περιοχές πλάσματος, ο κύριος όγκος και οι οριακές στιβάδες ή "φράχτες" ηλεκτρονίων κοντά στις επιφάνειες. Ο κύριος όγκος του πλάσματος είναι σχεδόν ουδέτερος (ίσος αριθμός αρνητικών και θετικών σωματιδίων). Στις οριακές στιβάδες, που αναπτύσσονται όταν το πλάσμα έρχεται σε επαφή με τα τοιχώματα του θαλάμου, η θερμοκρασία του αερίου είναι αυτή του περιβάλλοντος και περίπου ίση με αυτή των ιόντων στον κύριο όγκο του πλάσματος. Στον όγκο του πλάσματος τα ηλεκτρόνια χαρακτηρίζονται από αυξημένη θερμοκρασία, αφού καθώς επιταχύνονται από τα πεδία, μεταφέρουν μικρό ποσοστό της ενέργειάς τους στα βαρύτερα ουδέτερα σωματίδια μέσω ελαστικών συγκρούσεων. Από την άλλη, τα ιόντα χαρακτηρίζονται από χαμηλές θερμοκρασίες, μιας και μεταφέρουν το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειάς τους σε ουδέτερα σωματίδια μέσω ελαστικών συγκρούσεων. Στο ηλεκτρόδιο της καθόδου τοποθετείται ο στόχος και στο ηλεκτρόδιο της ανόδου το υπόστρωμα. Τα θετικά ιόντα του πλάσματος έλκονται από το αρνητικά πολωμένο ηλεκτρόδιο, επιταχύνονται και στην συνέχεια προσπίπτουν στην επιφάνεια του στόχου. Αποτέλεσμα της παραπάνω διαδικασίας είναι (μεταξύ άλλων) η εξαγωγή ατόμων του υλικού του στόχου τα οποία κινούνται μέσα στο πλάσμα μέχρι τελικά να συμπυκνωθούν στο υπόστρωμα. Το βασικότερο μειονέκτημα του συστήματος DC sputtering είναι η αδυναμία χρήσης του στην περίπτωση των μονωτικών υλικών. Τότε οι τάσεις που απαιτούνται είναι τόσο υψηλές, ώστε να καθιστούν την εφαρμογή αδύνατη, μιας και η συσσώρευση φορτίου στην επιφάνεια του στόχου φορτίζει σε καταστροφικό βαθμό το μονωτικό υλικό.

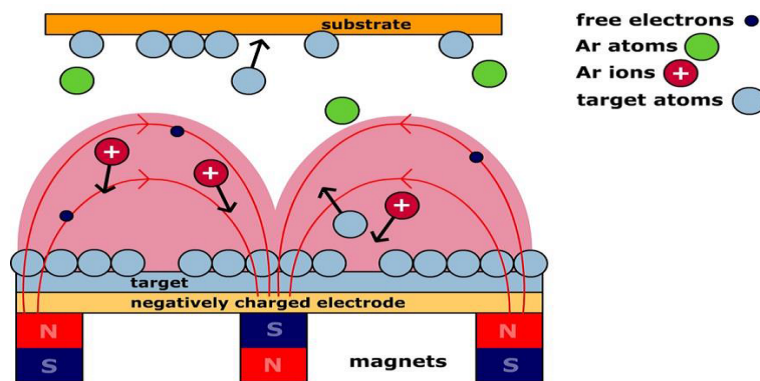
Τα συστήματα **RF sputtering** είναι αυτά που δίνουν την δυνατότητα κατασκευής υμενίων από στόχους μη αγώγιμων υλικών. Με αυτή την τεχνική, η τάση που εφαρμόζεται ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια είναι εναλλασσόμενη με συχνότητα που συνήθως έχει την τιμή των  $13.6\text{MHz}$  και ανήκει στο εύρος των ραδιοσυχνοτήτων. Για συχνότητες μικρότερες των  $50\text{kHz}$  τα ιόντα είναι αρκετά ευκίνητα με αποτέλεσμα οι διαδικασίες που πραγματοποιούνται

στο εσωτερικό του θαλάμου να είναι όμοιες με αυτές που συναντώνται στο DC sputtering. Για μεγαλύτερες τιμές συχνοτήτων, τα ηλεκτρόνια αρχίζουν να ταλαντώνονται οδηγώντας στον ιονισμό των ατόμων του πλάσματος κοντά στον στόχο επιταχύνοντας έτσι την διαδικασία.

Η μέθοδος του **magnetron sputtering** βελτιώνει την χαμηλή απόδοση των συστημάτων DC sputtering περιορίζοντας τον αριθμό των ηλεκτρονίων που χάνουν την ενέργειά τους προτού ιονίσουν τα άτομα του αερίου. Με την μέθοδο magnetron, ισχυροί μαγνήτες δημιουργούν μαγνητικό πεδίο σε κάποια γωνία  $\theta$  με το ηλεκτρικό πεδίο που παράγουν τα ηλεκτρόδια λόγω της συνεχούς τάσης. Όταν το μαγνητικό πεδίο υπερτίθεται στο ηλεκτρικό  $E$ , τα ηλεκτρόνια δέχονται μια δύναμη Lorentz ίση με:

$$F = \frac{m_e dv}{dt} = -q(E + v \times B),$$

όπου  $q$  και  $m_e$  είναι το φορτίο και η μάζα του ηλεκτρονίου αντίστοιχα, ενώ  $v$  το μέτρο της ταχύτητάς του. Χωρίς την ύπαρξη του μαγνητικού πεδίου, ηλεκτρόνια των οποίων οι ταχύτητες δεν είναι παράλληλες με το διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου θα απομακρύνονται από τον χώρο εκκένωσης και θα κινόντουσαν προς τα τοιχώματα του θαλάμου. Παρουσία μαγνητικού πεδίου, κάθε ηλεκτρόνιο που εγκαταλείπει την κάθοδο με κάποια ταχύτητα και κάποια γωνία σε σχέση με το μαγνητικό πεδίο, εκτρέπεται με ελικοειδή τροχιά με την δύναμη Lorentz να παίζει τον ρόλο της κεντρομόλου. Με άλλα λόγια, η ελικοειδής τροχιά που επιβάλλεται στα ηλεκτρόνια, αυξάνει την πυκνότητά τους στον κυρίως χώρο καθώς και το χρονικό διάστημα παραμονής τους κοντά στην κάθοδο (κοντά δηλαδή στον στόχο), μεγαλώνοντας έτσι την πιθανότητα κάποιο από αυτά να συγκρουστεί με κάποιο άτομο του αερίου και να το ιονίσει. Στις περισσότερες εφαρμογές, η διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου είναι κάθετη σε αυτή του ηλεκτρικού, δηλαδή το ηλεκτρικό πεδίο είναι κάθετο στον στόχο και το μαγνητικό παράλληλο σε αυτόν. Αυτό πραγματοποιείται τοποθετώντας ένα μαγνήτη σε μορφή δακτυλίου ή πλαισίου κάτω από τον στόχο (σχήμα 3.6).



Σχήμα 3.6: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας magnetron sputtering [50].

Στα αρχικά στάδια ενός κύκλου εναπόθεσης, με την μέθοδο magnetron sputtering, ηλεκτρόνια της καθόδου παγιδεύονται στο μαγνητικό πεδίο. Στην συνέχεια συγκρούονται με άτομα του αερίου του πλάσματος τα οποία και ιοντίζουν. Με την σειρά τους τα ιόντα κινούνται προς τον στόχο στον οποίο προσκρούουν αφαιρώντας άτομα από την επιφάνεια του

(σχήμα 3.6). Τελικά τα ιόντα συγκρούονται ξανά με ηλεκτρόνια του πλάσματος προκειμένου να γίνουν ηλεκτρικά ουδέτερα. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται συνεχώς. Με την μέθοδο αυτή επιτυγχάνονται αυξημένοι ρυθμοί εναπόθεσης της τάξης των  $\mu m/min$ , αν και στην πραγματικότητα είναι αρκετά μικρότεροι (λόγω διαφόρων παραγόντων).

### 3.6 Ανάπτυξη των διατάξεων της εργασίας

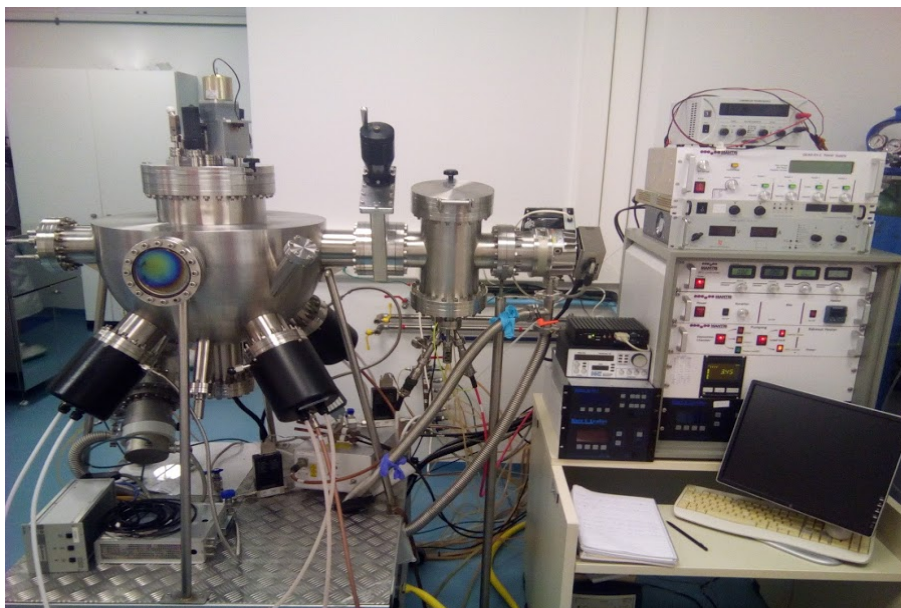
Οι διατάξεις της διπλωματικής εργασίας κατασκευάστηκαν στον καθαρό χώρο του τομέα Φυσικής του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Ως βάση χρησιμοποιήθηκε δισκίο του πυριτίου στην επιφάνεια του οποίου αναπτύχθηκε ένα στρώμα  $SiO_2$  με πάχος  $150nm$ . Η βάση του πυριτίου συνησφαίρει στην μηχανική σταθερότητα κάθε δομής, ενώ μέσω του διοξειδίου διασφαλίζεται η ηλεκτρική μόνωση της διάταξης από το ημιαγωγιμο πυριτίο.

Πάνω από το στρώμα του  $SiO_2$  αναπτύχθηκε ένα ενιαίο στρώμα  $TiN$  πάχους  $50nm$ . Το στρώμα αυτό αποτελεί και το κάτω ηλεκτρόδιο (Bottom electrode) των διατάξεων. Η εναποθέσεις έγιναν με την μέθοδο RF sputtering, που περιγράφηκε προηγουμένως. Στην συνέχεια, έγινε εναπόθεση του διηλεκτρικού στρώματος οξειδίου του πυριτίου ( $SiO_x$ ) και πάλι μέσω της τεχνικής RF sputtering,. Η ακριβής στοιχειομετρία του οξειδίου εξαρτάται από συνθήκες εναπόθεσης, όπως η ροή του οξυγόνου στον θάλαμο και η θερμοκρασία.

Ακολουθεί η δημιουργία ενός λεπτού στρώματος τιτανίου (πάχους  $4nm$ ) καθώς και ενός στρώματος χρυσού πάχους  $400nm$ , το οποίο αποτελεί το πάνω ηλεκτρόδιο (Top electrode) της διάταξης. Το λεπτό στρώμα τιτανίου αναπτύσσεται προκειμένου να αποφευχθούν οι επιφανειακές τάσεις, που παρατηρούνται, στην διεπιφάνεια του χρυσού με το οξείδιο του πυριτίου προκαλώντας παραμορφώσεις, και ενδεχομένως κυματισμούς και ρωγμές [2]. Η διαδικασία εναπόθεσης του χρυσού (επιμετάλλωση) έγινε με την χρήση δέσμης ηλεκτρονίων (e-beam evaporation).

Στην εικόνα 3.7 παρουσιάζεται το σύστημα εναπόθεσης που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των διατάξεων της εργασίας. Το σύστημα περιλαμβάνει:

- Έναν θάλαμο υπέρ υψηλού κενού.
- Τρεις αντλίες (μία απλή και δύο τούρμπο).
- Δύο πηγές ραδιοσυχνοτήτων για εναποθέσεις μονωτικών υλικών (RF sputtering sources).
- Έναν μικρό θάλαμο για την διαδικασία της επιμετάλλωσης είτε μέσω θερμικής εξάχνωσης είτε μέσω e-gun.
- Έναν θάλαμο για την παραγωγή νανοσωματιδίων.
- Μία περιστρεφόμενη βάση για το δείγμα.
- Τον κρύσταλλο QCM για τον υπολογισμό του ρυθμού εναπόθεσης.
- Την κονσόλα ελέγχου.

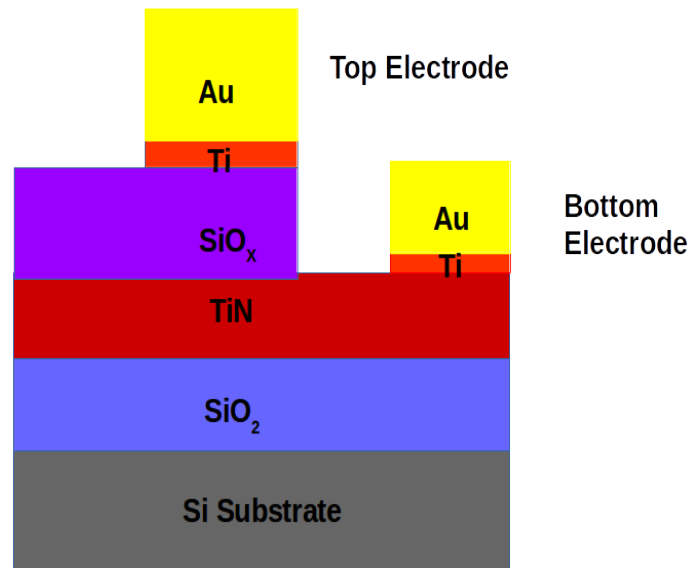


Σχήμα 3.7: Το σύστημα εναπόθεσης στο εσωτερικό του καθαρού χώρου.

Στο σχήμα 3.8 παρουσιάζεται η τομή των διατάξεων της εργασίας. Οι δομές στην επιφάνεια των δειγμάτων δημιουργήθηκαν μέσω οπτικής λιθογραφίας. Οπτική λιθογραφία είναι μια μέθοδος κατασκευής αντιγράφων ενός προτύπου σχήματος σε μία επιφάνεια (συνήθως δισκίο πυριτίου) χρησιμοποιώντας μια δέσμη φωτός καθώς και μία φωτόμασκα η οποία φέρει το σχέδιο που θέλουμε να δημιουργήσουμε. Το φως, αφού διαπεράσει τα κενά της μάσκας, προσπίπτει στην επιφάνεια ενός στρώματος φωτοευαίσθητης ρητίνης το οποίο καλύπτει την επιφάνεια που θέλουμε να ενχαράξουμε. Αρχικά η ρητίνη απλώνεται ομοιόμορφα πάνω στην επιφάνεια με την βοήθεια ειδικού οργάνου που πραγματοποιεί επίστρωση με περιστροφή. Στην συνέχεια, το δείγμα μαζί με την ρητίνη θερμαίνονται σε φούρνο στους 95 βαθμούς Κελσίου. Η επιφάνεια του πυριτίου με το στρώμα της ρητίνης εκτίθενται σε υπεριώδη ακτινοβολία. Στην περίπτωση της θετικής οπτικής λιθογραφίας αποτέλεσμα είναι να μείνουν εκτεθειμένα παράθυρα πάνω από την επιφάνεια που θέλουμε να ενχαράξουμε. Τέλος, καθαρίζουμε την ρητίνη από την επιφάνεια χρησιμοποιώντας το κατάλληλο χημικό για το συγκεκριμένο είδος ρητίνης. Οι δομές που δημιουργήθηκαν στην επιφάνεια των δειγμάτων ήταν επαναλαμβανόμενες ομάδες από τρία τετράγωνα διαφορετικών μεγεθών (πλευράς  $100\mu m$ ,  $200\mu m$ , και  $400\mu m$ ).

### 3.7 Μέθοδος παραγωγής νανοσωματιδίων με την τεχνική της ιοντοβολής

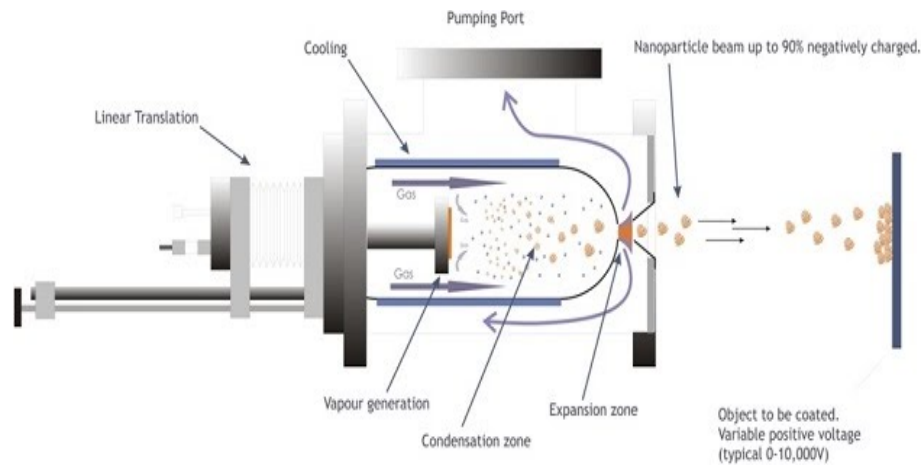
Για τις ανάγκες της εργασίας δημιουργήθηκαν δύο δείγματα με νανοσωματίδια πλατίνας διαφορετικής διαμέτρου ( $2nm$  και  $5nm$ ) στο εσωτερικό του διηλεκτρικού. Για τον λόγο αυτό θα δοθεί μια συνοπτική περιγραφή της διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την δημιουργία των νανοσωματιδίων.



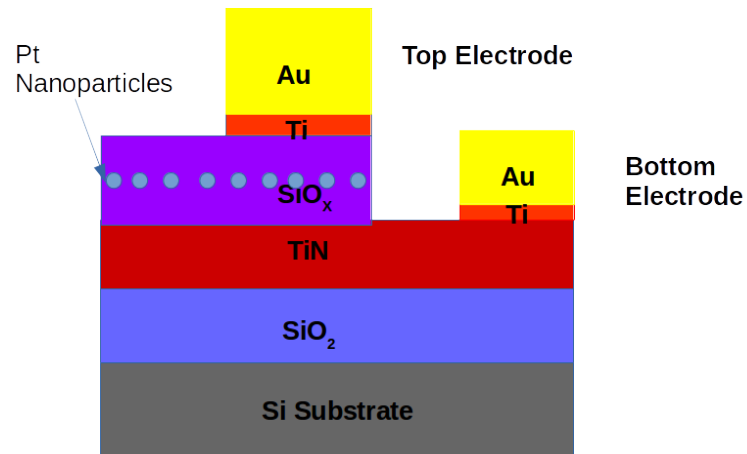
Σχήμα 3.8: Σχηματική αναπαράσταση της τομής των διατάξεων.

Η παραγωγή νανοσωματιδίων με την μέθοδο της ιοντοβολής αποτελεί μία από τις διαδικασίες της φυσικής εναπόθεσης μέσω ατμών (PVD). Η μέθοδος σύνθεσης των νανοσωματιδίων που χρησιμοποιήθηκαν σε ορισμένες από τις διατάξεις μας, μπορεί να περιγραφεί ως μία τεχνική διακοπτόμενης "συμπύκνωσης αερίου" [53]. Τα νανοσωματίδια παράγονται με την μέθοδο magnetron sputtering ακολουθούμενη από συμπύκνωση αέριας φάσης. Τα νανοσωματίδια που δημιουργούνται στο τέλος της διαδικασίας τείνουν να έχουν ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο. Το επιπλέον αυτό φορτίο επιτρέπει τον ηλεκτροστατικό χειρισμό τους. Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι ότι η κινητική ενέργεια των σωματιδίων που προσκρούουν στην επιφάνεια του δείγματος μπορεί να ελεγχθεί [53].

Το μέγεθος των νανοσωματιδίων επηρεάζεται από έναν αριθμό διαφορετικών παραμέτρων. Μετακινώντας την κεφαλή του magnetron sputtering μέσα στην ζώνη συμπύκνωσης, μειώνεται η απόσταση μεταξύ της κεφαλής και του πρώτου ανοίγματος με αποτέλεσμα να μικραίνει ο χρόνος που συμβαίνει η συμπύκνωση και επομένως να ελαττώνεται το μέσο μέγεθος των νανοσωματιδίων. Η μέση διάμετρος των νανοσωματιδίων που είναι δυνατόν να παραχθούν με την συγκεκριμένη μέθοδο κυμαίνεται μεταξύ  $2 - 15nm$  [55]. Μέσω πηγής είναι δυνατή η εισαγωγή αερίου (συνήθως ήλιο ή αργό). Η αύξηση του ρυθμού ροής του αερίου οδηγεί σε μείωση του μέσου μεγέθους των νανοσωματιδίων, λόγω της μείωσης του χρόνου παραμονής στην ζώνη συσσώματωσης. Η πίεση στην ζώνη άντλησης των νανοσωματιδίων είναι ίση περίπου με  $10^{-3}mbar$  ενώ η πίεση στο θάλαμο εναπόθεσης είναι περίπου  $5 \times 10^{-5}mbar$ . Εξαιτίας αυτής της διαφοράς, τα νανοσωματίδια παρασύρονται στον θάλαμο εναπόθεσης και επικάθονται στο δείγμα.



Σχήμα 3.9: Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας παραγωγής νανοσωματιδίων [54].



Σχήμα 3.10: Σχηματική αναπαράσταση της τομής των διατάξεων με νανοσωματίδια πλατίνας.





## Κεφάλαιο 4

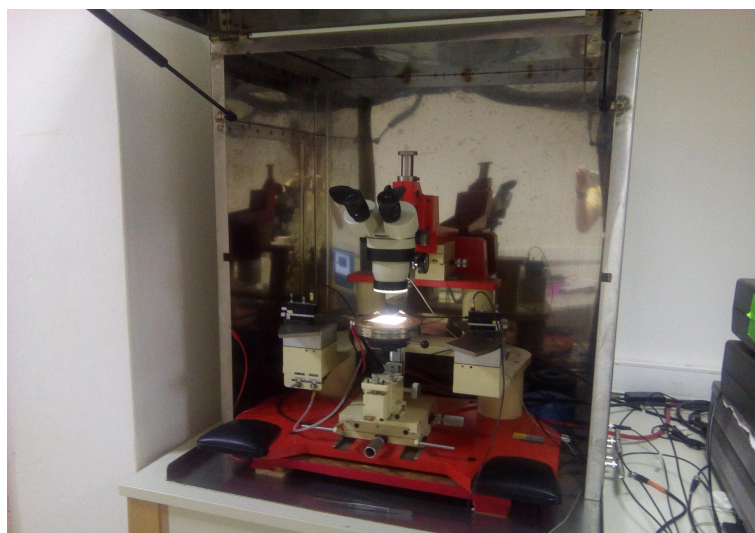
# Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των διατάξεων μνήμης

### 4.1 Το μετρητικό σύστημα

Όλες οι ηλεκτρικές μετρήσεις έγιναν στο εργαστήριο ηλεκτρικού χαρακτηρισμού του τομέα Φυσικής του ΕΜΠ και σε συνθήκες δωματίου (ατμοσφαιρική πίεση, θερμοκρασία δωματίου κτλ). Για τον χαρακτηρισμό των διατάξεων μνήμης χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω μετρητικά όργανα:

α) Ένας probe (σχήμα 4.1), μία διάταξη δηλαδή που φιλοξενεί το δείγμα και μεταφέρει τα ηλεκτρικά σήματα. Περιλαμβάνει μια μεταλλική βάση (που μπορεί να μετακινηθεί και στις τρεις διαστάσεις), η οποία συγκρατεί το δείγμα ακίνητο, ένα ενσωματωμένο οπτικό μικροσκόπιο, καθώς και δύο λεπτές ακίδες βολφραμίου (ακτίνας καμπυλότητας  $20\mu m$ ) οι οποίες είναι προσαρτημένες σε βάσεις και μπορούν να μετακινηθούν με μεγάλη ακρίβεια μέσω βερνιέρων στις τρεις διαστάσεις. Κάθε ακίδα λειτουργεί σαν ακροδέκτης και συνδέεται μέσω ομοαξονικού καλωδίου BNC (Bayonet Neil Concelman) με το μετρητικό όργανο. Η μία ακίδα ήταν μονίμως τοποθετημένη στο κάτω ηλεκτρόδιο της προς μέτρηση διάταξης. Στο οπτικό μικροσκόπιο είναι ενσωματωμένη διάταξη φωτισμού η ένταση της οποίας μπορεί να μεταβάλλεται. Ολόκληρη η διάταξη είναι τοποθετημένη μέσα σε έναν μεταλλικό κλωβό (κλωβός Faraday) ώστε να προστατεύεται από τον εξωτερικό θόρυβο.

β) Το μετρητικό όργανο (σχήμα 4.2) KEITHLEY 4200 - SCS. Το όργανο, μεταξύ άλλων, διαθέτει ένα αμπερόμετρο μεγάλης ακριβείας, της τάξης των μερικών picoamperes ( $1pA = 10^{-12}A$ ) [56], για μετρήσεις της έντασης του ρεύματος, καθώς και πηγές συνεχούς και παλμικής τάσης. Λόγω των πολύ καλών χαρακτηριστικών της, η διάταξη είναι ιδανική για τις μετρήσεις της παρούσας εργασίας, όπου τα ρεύματα στην κατάσταση HRS είναι πολλές φορές της τάξης των μερικών nanoamperes.



Σχήμα 4.1: Στην εικόνα παρουσιάζεται ο probe που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις. Κάτω από το οπτικό μικροσκόπιο είναι τοποθετημένη η μεταλλική βάση ενώ οι δύο ακίδες βρίσκονται στις δύο άκρες της διάταξης.



Σχήμα 4.2: Πρόσωση του μετρητικού οργάνου KEITHLEY 4200 - SCS.

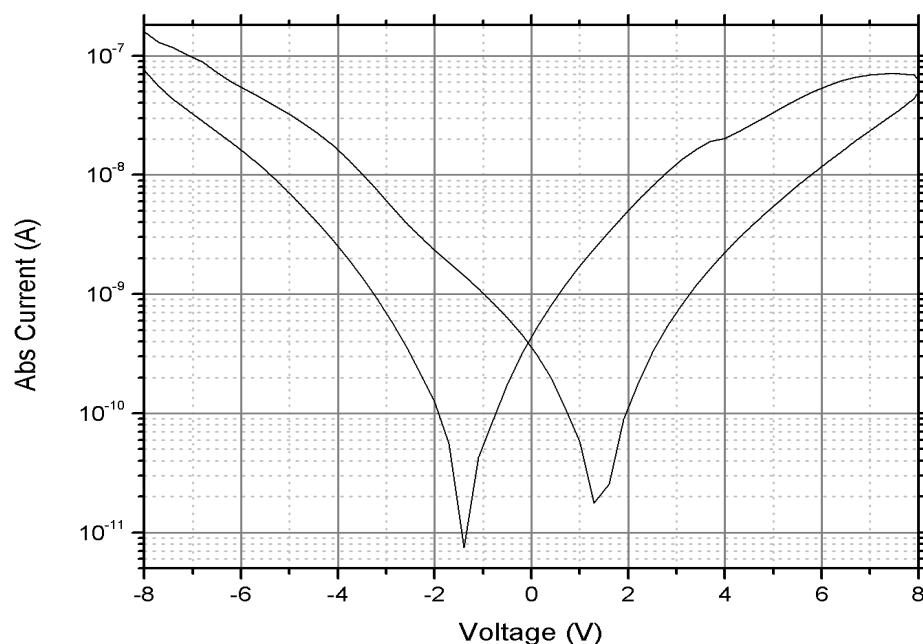
## 4.2 Διαδικασία electroforming (ηλεκτρομορφοποίηση)

Όπως αναφέραμε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, οι διατάξεις μνημών μεταβλητής αντίστασης μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με το αν είναι απαραίτητη η διαδικασία electroforming (ηλεκτρομορφοποίηση), προκειμένου να σχηματιστούν τα πρώτα αγώγιμα μονοπάτια (conductive filaments, CFs) στο εσωτερικό του διηλεκτρικού. Για τις διατάξεις της παρούσας εργασίας, στις οποίες το διηλεκτρικό είναι διοξείδιο του πυριτίου, η διαδικασία του electroforming είναι απαραίτητη για την ορθή λειτουργία τους. Κατά την διάρκεια της διαδικασίας αυτής, μια υψηλή διαφορά δυναμικού εφαρμόζεται στα δύο ηλεκτρόδια προκαλώντας μια ήπια διηλεκτρική κατάρρευση του υλικού. Σε δείγματα όπου το πάχος του

διηλεκτρικού ξεπερνάει τα  $10\text{nm}$ , όπως σε αυτά που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις της εργασίας, ηλεκτρόνια εισέρχονται στην ζώνη αγωγιμότητας του οξειδίου μέσω του φαινομένου σήραγγας Fowler - Nordheim. Προκειμένου να σταθεροποιηθούν στην ζώνη αγωγιμότητας με μέση ενέργεια της τάξης περίπου των  $6eV$ , το ηλεκτρικό πεδίο που εφαρμόζεται πρέπει να είναι της τάξης των  $8 - 12\text{MVcm}^{-1}$ . Ηλεκτρόνια με υψηλές ενέργειες συγκρούονται με τα άτομα του πλέγματος, διασπώντας τους δεσμούς Si - O, και οδηγώντας στην απελευθέρωση ιόντων  $O^{2-}$  και την δημιουργία νηματοειδών αγωγίων περιοχών στις οποίες η συγκέντρωση των οξυγόνων είναι χαμηλότερη [57]. Θα πρέπει να σημειώσουμε ότι η ήπια κατάρρευση που προκαλείται, διαφέρει από την μόνιμη διηλεκτρική κατάρρευση (dielectric breakdown), αφού είναι αναστρέψιμη (δηλαδή το διηλεκτρικό μπορεί να μεταβαίνει από την κατάσταση υψηλής αγωγιμότητας σε αυτή της χαμηλής και αντίστροφα). Κατά την διάρκεια των ηλεκτρικών μετρήσεων της εργασίας, για να αποφευχθεί η μόνιμη κατάρρευση του διηλεκτρικού, τέθηκε ένας περιορισμός του ρεύματος σε μία μέγιστη τιμή (compliance current -  $I_{cc}$ ). Έχει βρεθεί ότι η ανάπτυξη των νηματοειδών αγωγίων περιοχών επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την τιμή του ρεύματος  $I_{cc}$ . Σε γενικές γραμμές, έχει διαπιστωθεί ότι όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του ρεύματος  $I_{cc}$  τόσο μεγαλύτερη είναι η πιθανότητα να σχηματιστούν περισσότερα αγωγία νήματα στο εσωτερικό του  $SiO_2$  [58]. Ωστόσο, κατά την διάρκεια των ηλεκτρικών μετρήσεων της εργασίας διαπιστώθηκε ότι η αύξηση του ανώτατου ορίου ρεύματος μπορεί σε αρκετές περιπτώσεις να οδηγήσει σε κατάρρευση του διηλεκτρικού. Για αυτό, στις περισσότερες μετρήσεις η τιμή του  $I_{cc}$  τέθηκε ίση με  $10^{-4}\text{A}$ .

Στο σημείο αυτό είναι απαραίτητο να εισάγουμε ορισμένες ακόμα έννοιες που έχουν καθιερωθεί στην διεθνή βιβλιογραφία. Όπως αναφέραμε και στο 1<sup>ο</sup> κεφάλαιο, η μετάβαση από την κατάσταση υψηλής αντίστασης (High Resistance State - HRS) στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης (Low Resistance State - LRS) καλείται SET. Η αντίστροφη διαδικασία (δηλαδή η μετάβαση από την LRS στην HRS) καλείται RESET. Ο λόγος των αντιστάσεων HRS προς LRS ονομάζεται παράθυρο μνήμης. Τέλος, ορίζουμε ως κύκλο λειτουργίας μια μετάβαση από την κατάσταση HRS στην LRS μέσω της διαδικασίας SET, και μια μετάβαση πίσω στην LRS μέσω της διαδικασίας RESET. Όπως θα διαπιστώσουμε και στην συνέχεια, η διαδικασία του ηλεκτροσχηματισμού είναι διαφορετική από την διαδικασία SET. Μέσω του *electroforming* δημιουργούνται οι αγωγιμοί δρόμοι (Conductive Filaments) στο εσωτερικό του διηλεκτρικού. Ωστόσο, ο μηχανισμός (ή οι μηχανισμοί) με τους οποίους πραγματοποιείται αυτή η διαδικασία ενδεχομένως να διαφέρουν από τους μηχανισμούς με τους οποίους πραγματοποιείται η μεταβολή της αντίστασης.

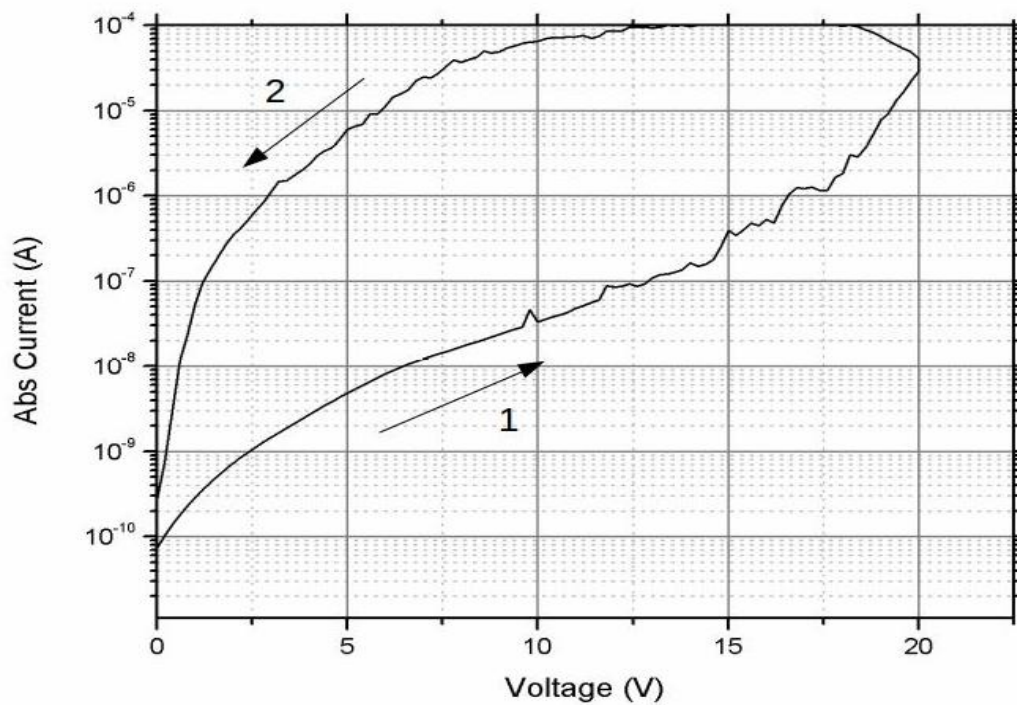
Θα ξεκινήσουμε την ανάλυση των αποτελεσμάτων των ηλεκτρικών μετρήσεων παρουσιάζοντας την χαρακτηριστική καμπύλη ρεύματος-τάσης (σχήμα 4.3) μιας διάταξης στην οποία αρχικά δεν εφαρμοσθηκε η διαδικασία του *electroforming*. Στην συνέχεια θα παραθέσουμε τις καμπύλες ρεύματος-τάσης τόσο για την διαδικασία του *electroforming* (σχήμα 4.4) όσο και για την συμπεριφορά της διάταξης μετά το *electroforming* (σχήμα 4.5). Τα αποτελέσματα προέρχονται από διάταξη όπου το διηλεκτρικό στρώμα ήταν πάχους  $40\text{nm}$  και η εναπόθεση του έγινε σε θερμοκρασία δωματίου.



Σχήμα 4.3: Γραφική παράσταση της εξάρτησης της απόλυτης τιμής του ρεύματος από την τάση, σε σάρωση από  $-8V$  έως  $8V$  και αντίστροφα με βήμα  $200mV$  και  $I_{cc} = 10^{-4}A$ .

Στο σχήμα 4.3 παρουσιάζεται η καμπύλη της απόλυτης τιμής του ρεύματος συνάρτηση της τάσης που εφαρμόστηκε στην διάταξη, πριν την διαδικασία electroforming.. Η τάση μεταβλήθηκε από  $-8V$  έως  $8V$  και αντίστροφα με βήμα  $200mV$  και το ρεύμα συμμόρφωσης τέθηκε ίσο με  $I_{cc} = 10^{-4}A$ . Με μία πρώτη ματιά, βλέπουμε ότι οι τιμές των ρευμάτων είναι μικρές (αρκετά μικρότερες από την τιμή  $I_{cc} = 10^{-4}A$ ), φτάνοντας να έχουν ελάχιστη τιμή περίπου  $10^{-11}A$ . Κάτι τέτοιο πιθανόν οφείλεται στον καθόλου ή ημιτελή σχηματισμό των αγωγικών νημάτων (conductive filaments) στο εσωτερικό του διοξειδίου. Σε κανένα σημείο της γραφικής παράστασης δεν εμφανίζεται κάποια απότομη μεταβολή από την κατάσταση χαμηλής αγωγιμότητας (HRS) σε αυτή της υψηλής (LRS) ή αντίστροφα. Μπορούμε να πούμε ότι το διηλεκτρικό συμπεριφέρεται "σχεδόν ωμικά". Τέλος, παρατηρούμε ότι τα ελάχιστα του ρεύματος εμφανίζονται σε διαφορετικές τιμές τάσεων και όχι στην τάση  $V = 0V$  όπως και περιμέναμε.

Στο σχήμα 4.4 παρουσιάζεται η καμπύλη της απόλυτης τιμής του ρεύματος συνάρτηση της τάσης που εφαρμόστηκε στην διάταξη, κατά την διαδικασία του electroforming. Η τάση μεταβλήθηκε από  $0V$  έως  $20V$  και αντίστροφα με βήμα  $200mV$  και το ρεύμα συμμόρφωσης τέθηκε ίσο με  $I_{cc} = 10^{-4}A$ . Ξεκινώντας από τάση  $0V$  και καθώς η τιμή της τάσης αυξάνεται (διαδρομή 1), και ενώ η διάταξη βρίσκεται στην κατάσταση χαμηλής αγωγιμότητας ή υψηλής αντίστασης (HRS), η τιμή του ρεύματος αυξάνεται συγχρόνως. Σε αυτή την κατάσταση, το ρεύμα το οποίο διαρρέει το διηλεκτρικό οφείλεται στους μηχανισμούς αγωγιμότητας που περιγράφονται στο κεφάλαιο 1. Για τάση ίση περίπου με  $20V$  πραγματοποιείται η μεταβολή

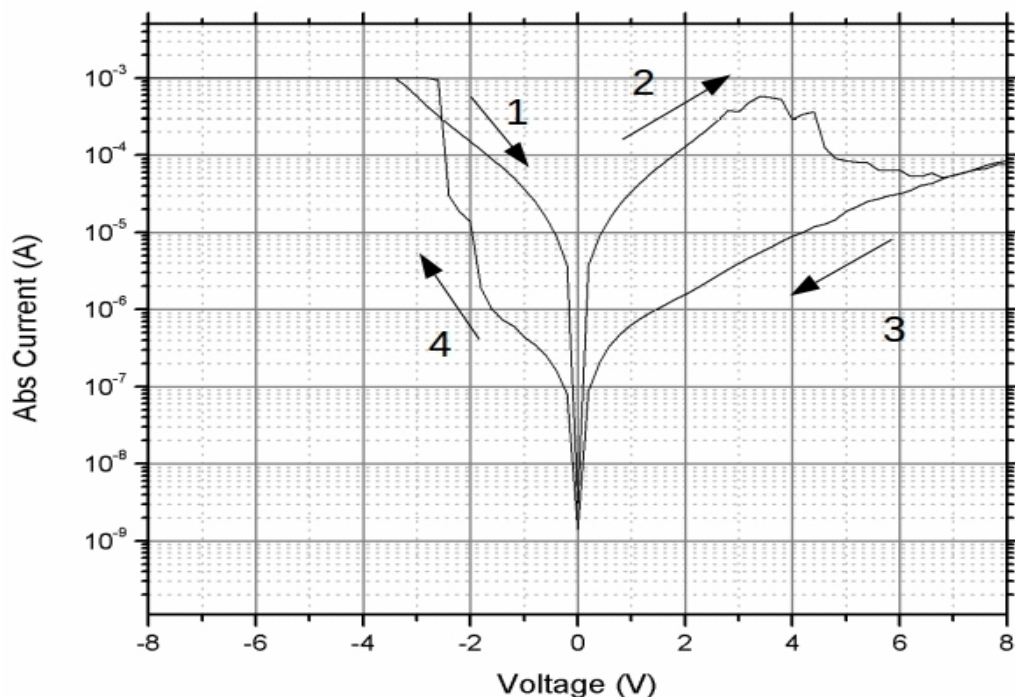


Σχήμα 4.4: Η καμπύλη ρεύματος-τάσης, κατά την διαδικασία electroforming, σε σάρωση από 0V έως 20V και αντίστροφα με βήμα 200mV και  $I_{cc} = 10^{-4} A$ .

της κατάστασης της αντίστασης από την HRS στην LRS, όπου η τιμή του ρεύματος φτάνει στο ανώτατο όριο που έχουμε θέσει (την τιμή δηλαδή  $I_{cc} = 10^{-4} A$ ).

Στο σχήμα 4.5 παρουσιάζεται η χαρακτηριστική καμπύλη της απόλυτης τιμής του ρεύματος συνάρτηση της τάσης που εφαρμόστηκε στην διάταξη, μετά την διαδικασία του ηλεκτροσχηματισμού. Η τιμή της τάσης μεταβλήθηκε από  $-8V$  έως  $8V$  και αντίστροφα με βήμα 200mV και το ρεύμα συμμόρφωσης τέθηκε ίσο με  $I_{cc} = 10^{-3} A$ . Παρατηρούμε ότι η διάταξη δεν συμπεριφέρεται ωμικά. Μελετώντας την γραφική παράσταση βλέπουμε ότι οι τιμές του ρεύματος καθώς οι τάσεις επιστρέφουν από τα  $8V$  στο μηδέν (διαδρομή 3) είναι διαφορετικές από αυτές που μετρήθηκαν όταν η τάση αυξάνεται από το μηδέν στα  $8V$  (διαδρομή 2). Το ίδιο παρατηρούμε ότι ισχύει και στο αρνητικό τμήμα των τάσεων. Τα παραπάνω είναι αποτέλεσμα του φαινομένου της μεταβαλλόμενης αντίστασης.

Συγκρίνοντας τα ρεύματα των διαδρομών 2 και 3 στην τάση 1V βλέπουμε ότι το παράθυρο μνήμης είναι περίπου ίσο με  $10^2$ . Με άλλα λόγια, η αγωγιμότητα του διηλεκτρικού είναι περίπου δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη πριν την διαδικασία RESET. Η μετάβαση από την κατάσταση LRS στην HRS (διαδικασία RESET) γίνεται για τάσεις περίπου μεταξύ 4V και 5V. Η αντίστροφη μετάβαση από την κατάσταση HRS στην LRS (διαδικασία SET) γίνεται για τάσεις μεταξύ των  $-2V$  και  $-3V$ . Θυμίζουμε ότι η αρχική μετάβαση στην κατάσταση χαμηλής αντίστασης έγινε κατά την διάρκεια του electroforming. Τέλος, το γεγονός ότι οι διαδικασίες SET και RESET πραγματοποιούνται σε διαφορετικές πολικότητες δηλώνει ότι η διάταξη συμπεριφέρεται ως διπολική. Ωστόσο, σε έναν αριθμό δημοσιεύσεων στην διεθνή βιβλιογραφία



Σχήμα 4.5: Η καμπύλη ρεύματος-τάσης, μετά την διαδικασία electroforming, σε σάρωση από  $-8V$  έως  $8V$  και αντίστροφα με βήμα  $200mV$  και  $I_{cc} = 10^{-3}A$ .

αναφέρεται ότι διατάξεις με διηλεκτρικό οξειδίο του πυριτίου συμπεριφέρονται μονοπολικά [59], [60], [61]. Η διαφορά αυτή πιθανόν να οφείλεται στο διαφορετικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των δύο ηλεκτροδίων. Στις διατάξεις της παρούσας εργασίας, τα δύο ηλεκτρόδια (πάνω και κάτω) ήταν από χρυσό και νιτρίδιο του τιτανίου αντίστοιχα. Οι διατάξεις με μονοπολική συμπεριφορά αποτελούνταν από ηλεκτρόδια κατασκευασμένα από πλατίνα ή νιτρίδιο του τιτανίου. Μπορούμε, επομένως να πούμε ότι οι μηχανισμοί με τους οποίους πραγματοποιείται η μεταβολή της αντίστασης πιθανόν να οφείλονται και στην έγχυση ατόμων μετάλλου από τα ηλεκτρόδια στο εσωτερικό του διηλεκτρικού, παράλληλα με άλλους μηχανισμούς που αφορούν το διηλεκτρικό (όπως η μετακίνηση ιόντων οξυγόνου).

### 4.3 Μελέτη της εξάρτησης των επιδόσεων από το πάχος του οξειδίου

Για τις ανάγκες της εργασίας κατασκευάστηκαν τρεις διατάξεις με το πάχος του διηλεκτρικού (διοξειδίο του πυριτίου) να κυμαίνεται μεταξύ των τιμών  $10nm$ ,  $20nm$  και  $40nm$ . Η ανάπτυξη του διοξειδίου έγινε με την τεχνική του RF sputtering σε θερμοκρασία δωματίου. Τα πάχη των δύο ηλεκτροδίων καθώς και του ενδιάμεσου στρώματος τιτανίου ήταν σταθερά και στις τρεις διατάξεις και ίσα με  $50nm$  (TiN),  $4nm$  (Ti) και  $40nm$  (Au). Όπως θα δούμε και στα επόμενα υποκεφάλαια, το πάχος του διηλεκτρικού στρώματος επηρεάζει άμεσα

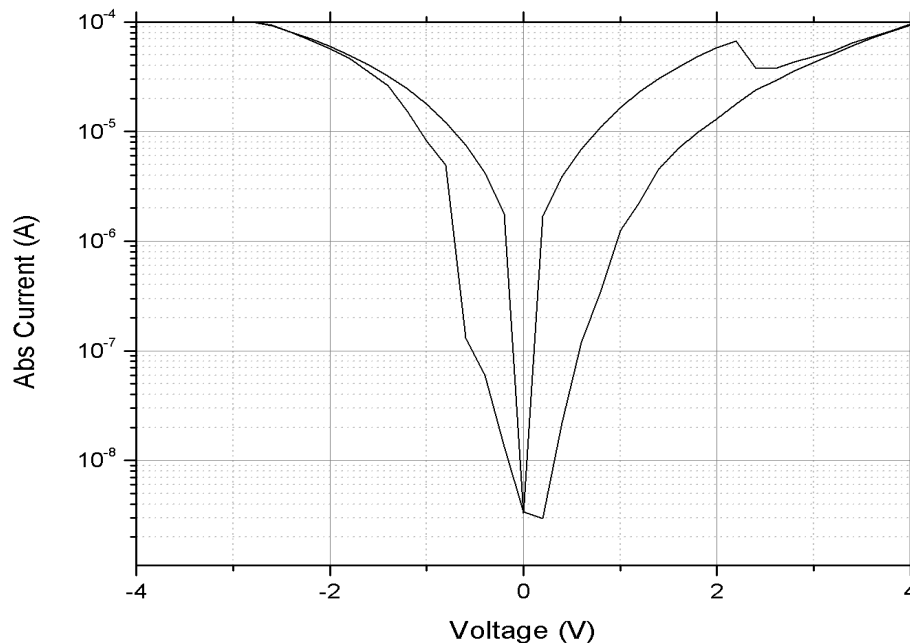
σημαντικές ιδιότητες των διατάξεων όπως το παράθυρο μνήμης και η αντοχή σε επαναλαμβανόμενους κύκλους εγγραφής. Τα χαρακτηριστικά κάθε δείγματος παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί.

Δείγμα	Πάχος οξειδίου ( <i>nm</i> )	Θερμοκρασία εναπόθεσης
D1	10	RT
D2	20	RT
D3	40	RT

Πίνακας 4.1: Τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων με διαφορετικά πάχη διηλεκτρικού.

### 4.3.1 Μετρήσεις συνεχούς ρεύματος

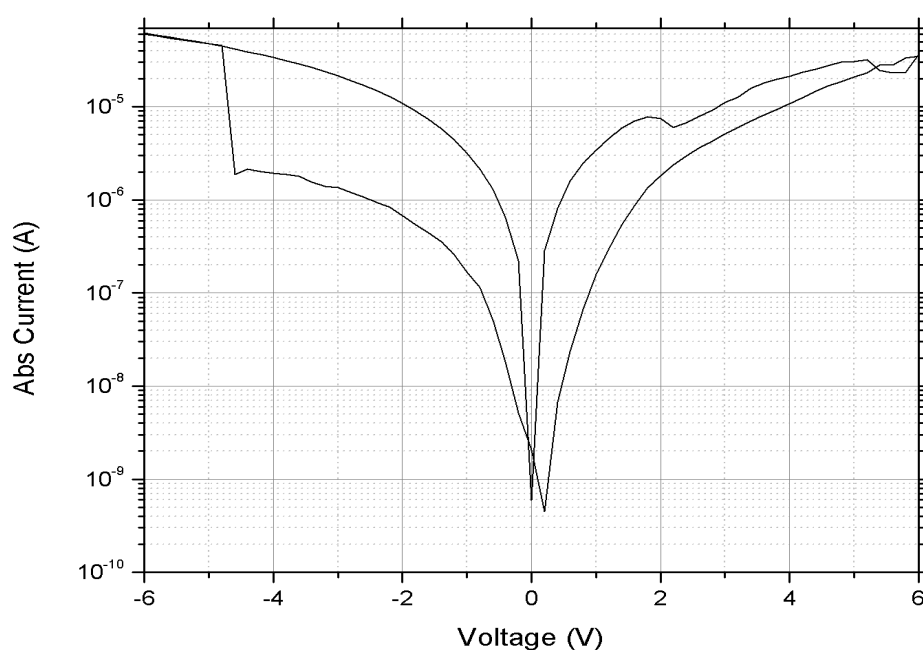
Η ανάλυση των αποτελεσμάτων του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού θα ξεκινήσει με τα αποτελέσματα των DC ηλεκτρικών μετρήσεων. Αρχικά θα παρουσιαστούν σε ξεχωριστά διαγράμματα οι I-V καμπύλες των τριών δειγμάτων (σχήματα 4.6, 4.7, 4.8) και στην συνέχεια θα δοθεί ένα κοινό διάγραμμα (σχήμα 4.9) προκειμένου να γίνουν εμφανείς οι διαφορές (αλλά και ομοιότητες) στην συμπεριφορά τους. Σε όλα τα δείγματα εφαρμόστηκε αρχικά η διαδικασία του electroforming όπως περιγράφηκε στην προηγούμενη ενότητα.



Σχήμα 4.6: Η καμπύλη ρεύματος-τάσης, του δείγματος D1, σε σάρωση από  $-4V$  έως  $4V$  και αντίστροφα με βήμα  $200mV$  και  $I_{cc} = 10^{-4}A$ .



Στο σχήμα 4.6 δίνεται η εξάρτηση της απόλυτης τιμής του ρεύματος από την τάση για το δείγμα D1. Η τάση μεταβλήθηκε από  $-4V$  έως  $4V$  και αντίστροφα με βήμα  $200mV$ . Το ανώτατο όριο στην τιμή του ρεύματος ρυθμίστηκε στα  $I_{cc} = 10^{-4}A$ . Το electroforming πραγματοποιήθηκε με σάρωση από τα  $0V$  έως τα  $10V$  και αντίστροφα με βήμα  $200mV$ . Παρατηρούμε ότι στο διάγραμμα είναι εμφανής η παρουσία του φαινομένου μεταβλητής αγωγιμότητας. Το παράθυρο μνήμης (ο λόγος δηλαδή των τιμών αγωγιμότητας στις καταστάσεις HRS και LRS) για τάση ίση με  $1V$  είναι ίσο με  $10,39$ . Η τιμή αυτή είναι οριακά μεγαλύτερη από  $10$  (δηλαδή μία τάξη μεγέθους) το οποίο γενικά θεωρείται ως το κατώτατο αποδεκτό όριο για τις τεχνολογικές εφαρμογές. Η μεταβολή της αγωγιμότητας από την LRS στην HRS φαίνεται να πραγματοποιείται μεταξύ  $2V$  και  $3V$ .

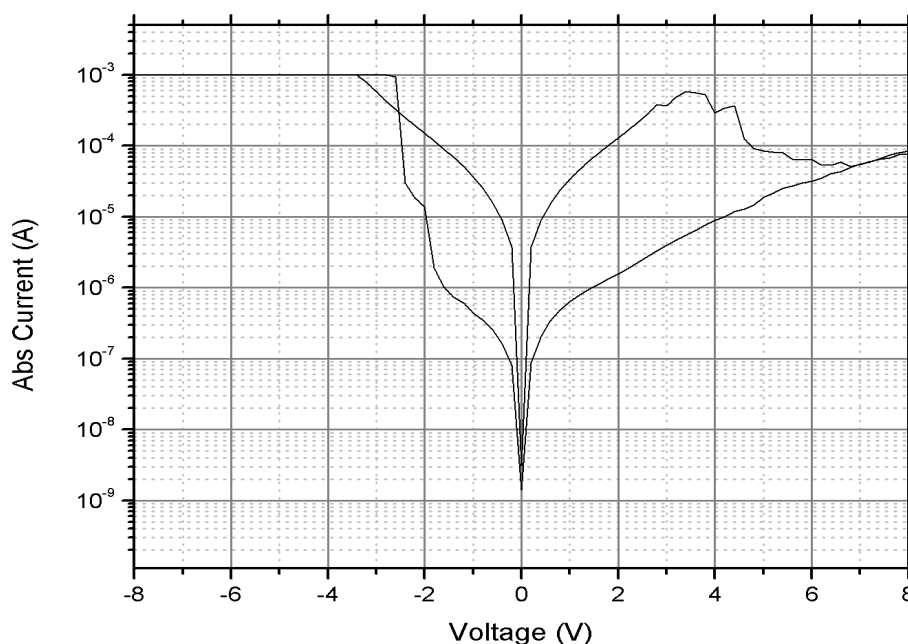


Σχήμα 4.7: Η καμπύλη ρεύματος-τάσης, του δείγματος D2, σε σάρωση από  $-6V$  έως  $6V$  και αντίστροφα με βήμα  $200mV$  και  $I_{cc} = 10^{-4}A$ .

Στο σχήμα 4.7 δίνεται η εξάρτηση της απόλυτης τιμής του ρεύματος από την τάση για το δείγμα D2. Η τάση μεταβλήθηκε από  $-6V$  έως  $6V$  και αντίστροφα με βήμα  $200mV$ . Το ανώτατο όριο στην τιμή του ρεύματος ρυθμίστηκε στα  $I_{cc} = 10^{-4}A$ . Το electroforming πραγματοποιήθηκε με σάρωση από τα  $0V$  έως τα  $10V$  και αντίστροφα με βήμα  $200mV$ . Και πάλι παρατηρούμε ότι στο διάγραμμα είναι εμφανής η παρουσία του φαινομένου μεταβλητής αγωγιμότητας. Το παράθυρο μνήμης για τάση ίση με  $1V$  υπολογίστηκε ίσο με  $10,54$ . Η τιμή αυτή είναι και πάλι μεγαλύτερη του  $10$ . Η μεταβολή της αγωγιμότητας από την LRS στην HRS φαίνεται να πραγματοποιείται μεταξύ  $2V$  και  $3V$ .

Στο σχήμα 4.8 δίνεται η εξάρτηση της απόλυτης τιμής του ρεύματος από την τάση για το δείγμα D3. Η τάση μεταβλήθηκε από  $-8V$  έως  $8V$  και αντίστροφα με βήμα  $200mV$ .



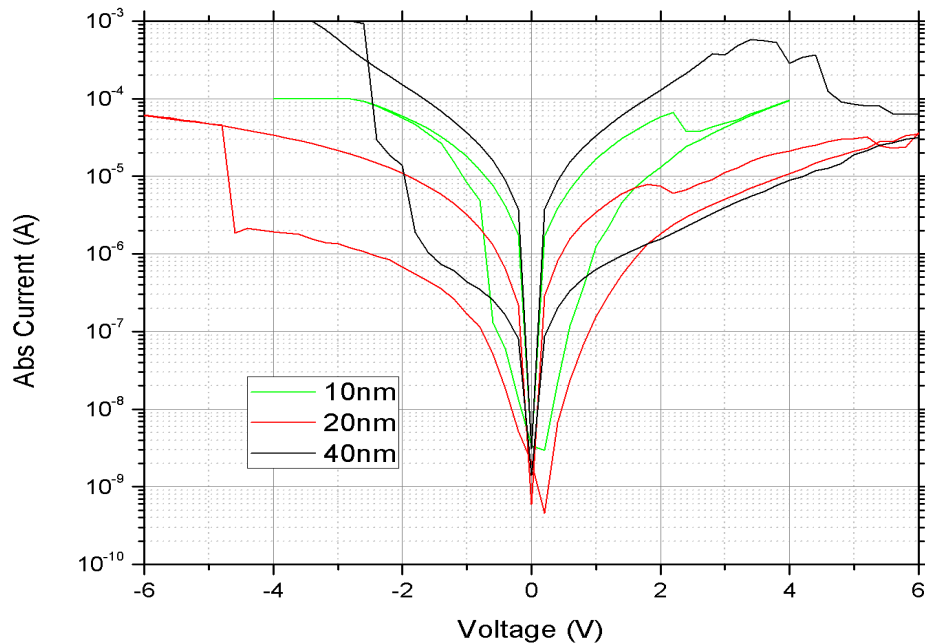


Σχήμα 4.8: Η καμπύλη ρεύματος-τάσης, του δείγματος D2, σε σάρωση από  $-8V$  έως  $8V$  και αντίστροφα με βήμα  $200mV$  και  $I_{cc} = 10^{-3}A$ .

Το ανώτατο όριο στην τιμή του ρεύματος ρυθμίστηκε στα  $I_{cc} = 10^{-3}A$ . Το electroforming πραγματοποιήθηκε με σάρωση από τα  $0V$  έως τα  $20V$  και αντίστροφα με βήμα  $200mV$ . Παρατηρούμε ότι στο διάγραμμα την παρουσία του φαινομένου μεταβλητής αγωγιμότητας. Το παράθυρο μνήμης για τάση ίση με  $1V$  υπολογίστηκε ίσο με  $187,97$ . Εδώ βλέπουμε ότι το παράθυρο είναι μεγαλύτερο από τα προηγούμενα δύο δείγματα. Η μεταβολή της αγωγιμότητας από την LRS στην HRS φαίνεται να πραγματοποιείται μεταξύ  $4V$  και  $6V$ .

Στο σχήμα 4.9 δίνεται ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα με τις χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος - τάσης των τριών δειγμάτων D1, D2 και D3 ( $10nm$ ,  $20nm$  και  $40nm$  αντίστοιχα). Όπως παρατηρήσαμε και προηγουμένως, η διάταξη όπου το πάχος του διηλεκτρικού ήταν  $40nm$  εμφανίζει μεγαλύτερο παράθυρο μνήμης από τις άλλες δύο. Η ασυμμετρία που εμφανίζεται ανάμεσα στους θετικούς και αρνητικούς κλάδους των τάσεων φαίνεται να είναι συστηματική σε όλες τις διατάξεις. Όπως θα δούμε και στις επόμενες ενότητες, το δείγμα D3 παρουσιάζει συνολικά καλύτερη συμπεριφορά από τα άλλα δύο. Ωστόσο, όσον αφορά το παράθυρο μνήμης, και οι τρεις διατάξεις παραμένουν μέσα στα αποδεκτά όρια.

Στο σχήμα 4.10, εμφανίζονται συγκεντρωμένα τα αποτελέσματα για τις αντιστάσεις στη τάση  $1V$  στις καταστάσεις HRS και LRS ( $\alpha$ ) καθώς και για τη μέγιστη τιμή του παραθύρου μνήμης που μετρήθηκε και για τα τρία δείγματα ( $\beta$ ). Παρατηρώντας το διάγραμμα ( $\beta$ ) βλέπουμε ότι το παράθυρο μνήμης είναι περίπου ίδιο στις δύο πρώτες τιμές του πάχους του διηλεκτρικού ( $10nm$  και  $20nm$ ) ενώ στην συνέχεια αυξάνεται κατά μία περίπου τάξη μεγέθους, στο δείγμα των  $40nm$ , προσεγγίζοντας την τιμή 200.



Σχήμα 4.9: Οι καμπύλες ρεύματος-τάσης, των τριών δειγμάτων.

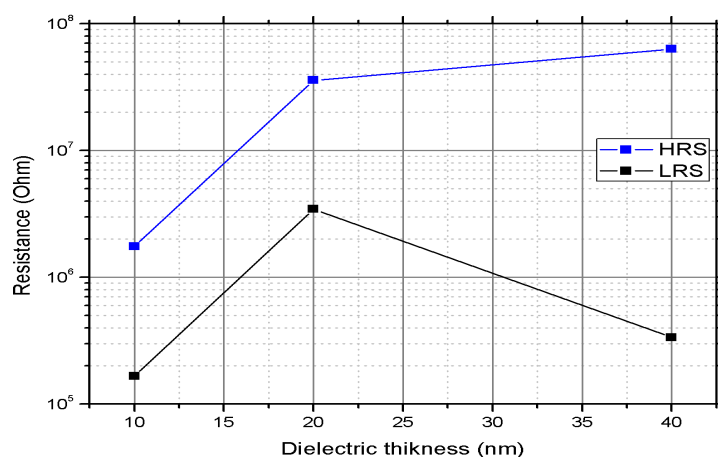
#### 4.3.2 Μετρήσεις παλμών

Πραγματοποιήθηκαν επίσης μετρήσεις με παλμούς τα χαρακτηριστικά των οποίων (η χρονική διάρκεια και το ύψος της τάσης) μεταβάλλονταν για κάθε δείγμα. Πρέπει να αναφέρουμε πως οι βασικές λειτουργίες των μνημών γίνονται με παλμούς συγκεκριμένης τάσης και διάρκειας. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι καθοριστικά για τις εφαρμογές των διατάξεων. Τα είδη των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν ήταν ο έλεγχος τόσο της αντοχής κάθε διάταξης σε επαναλαμβανόμενους κύκλους (Endurance), όσο και της ικανότητας να διατηρεί την αποθηκευμένη πληροφορία στο χρόνο (Retention).

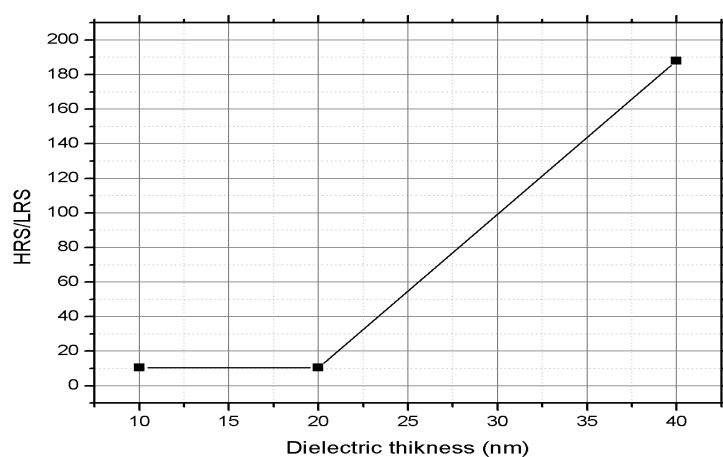
#### 4.3.3 Αντοχή σε επαναλαμβανόμενους κύκλους (Endurance)

Κάθε διάταξη μνήμης οφείλει να εκτελεί τις λειτουργίες WRITE και ERASE στις οποίες αποθηκεύεται και διαγράφεται αντίστοιχα μια πληροφορία. Στην περίπτωση των διατάξεων RRAM η πληροφορία είναι η τιμή της αντίστασης. Κατά σύμβαση το SET της διάταξης αντιστοιχεί στην εγγραφή, ενώ το RESET στην διαγραφή της πληροφορίας. Στο δυαδικό σύστημα αρκεί να διακρίνονται ξεκάθαρα οι δύο καταστάσεις. Κάθε κύκλος λειτουργίας αποτελείται από δύο παλμούς, έναν θετικό SET και έναν αρνητικό RESET παλμό. Κατά την διάρκεια των μετρήσεων, οι δύο παλμοί είχαν την ίδια απόλυτη τιμή τάσης. Τόσο η χρονική διάρκεια όσο το ύψος των παλμών είναι παράμετροι που καθορίζουν την λειτουργία των διατάξεων.

Στο σχήμα 4.11 παρουσιάζονται οι αντιστάσεις στις δύο καταστάσεις HRS και LRS για



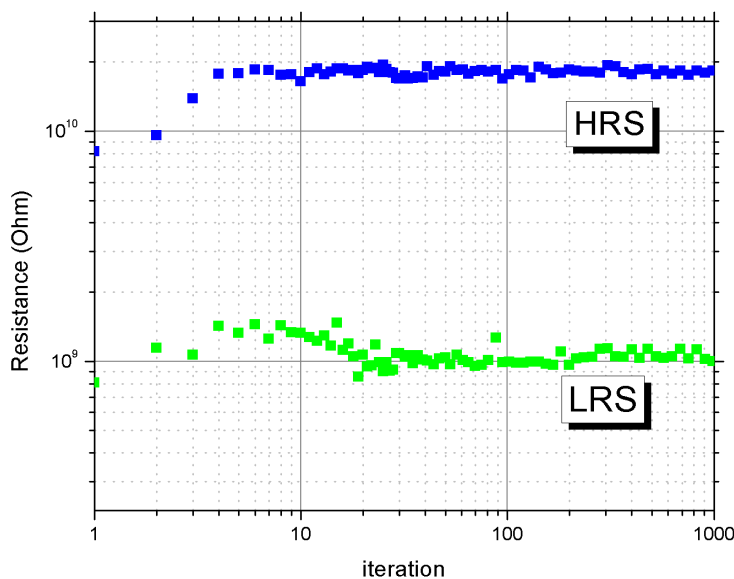
(α')



(β)

Σχήμα 4.10: Μεταβολή των αντιστάσεων στις καταστάσεις HRS και LRS, (α') καθώς και του λόγου HRS/LRS συναρτήσει του πάχους του διηλεκτρικού (β'). Οι τιμές των αντιστάσεων υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας τον νόμο του Ohm για τάση ίση με 1V.

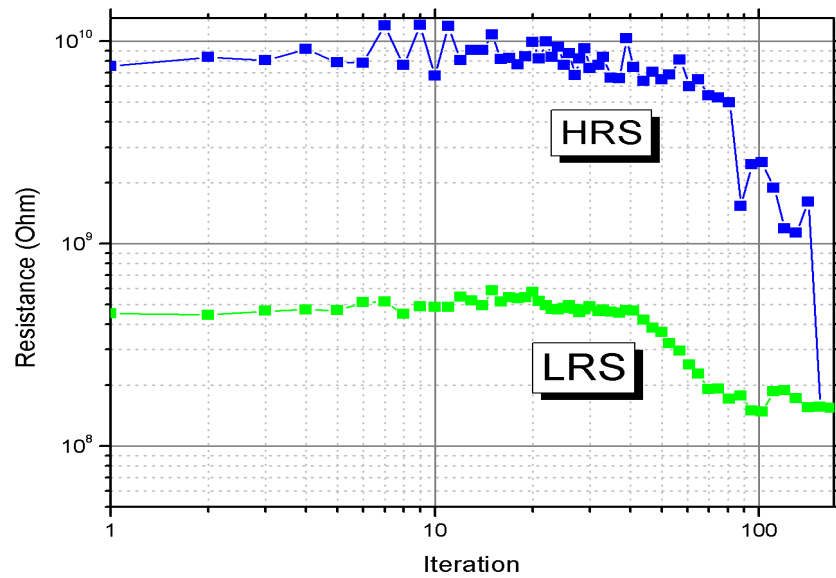
τους 1000 πρώτους κύκλους λειτουργίας στο δείγμα D3. Η διάταξη παρέμεινε συνδεδεμένη με το μετρητικό σύστημα και πραγματοποιήθηκαν 1000 κύκλοι λειτουργίας με την χρήση παλμών. Η χρονική διάρκεια των παλμών ήταν  $1\mu s$ , το ύψος τους  $8V$  και το χρονικό διάστημα ανάμεσα στους παλμούς (αρνητικό και θετικό)  $10\mu s$ . Τέλος, το ρεύμα συμμόρφωσης τέθηκε ίσο με  $I_{cc} = 10^{-4} A$ . Η διαδικασία του electroforming πραγματοποιήθηκε με την χρήση θετικών παλμών διάρκειας  $1s$  και ύψους  $20V$ . Βλέπουμε ότι μετά τις 10 πρώτες επαναλήψεις, οι τιμές των αντιστάσεων στις καταστάσεις HRS και LRS αρχίζουν να σταθεροποιούνται στις τιμές  $10^9 Ohm$  και  $2 \times 10^{10} Ohm$  αντίστοιχα. Μέχρι και τον χιλιοστό κύκλο λειτουργίας το παράθυρο μνήμης είναι σταθερά ίσο με την τιμή 20. Οι τιμές τόσο των



Σχήμα 4.11: Οι αντιστάσεις στις δύο καταστάσεις αγωγιμότητας, για τους πρώτους 1000 κύκλους λειτουργίας στο δείγμα D3.

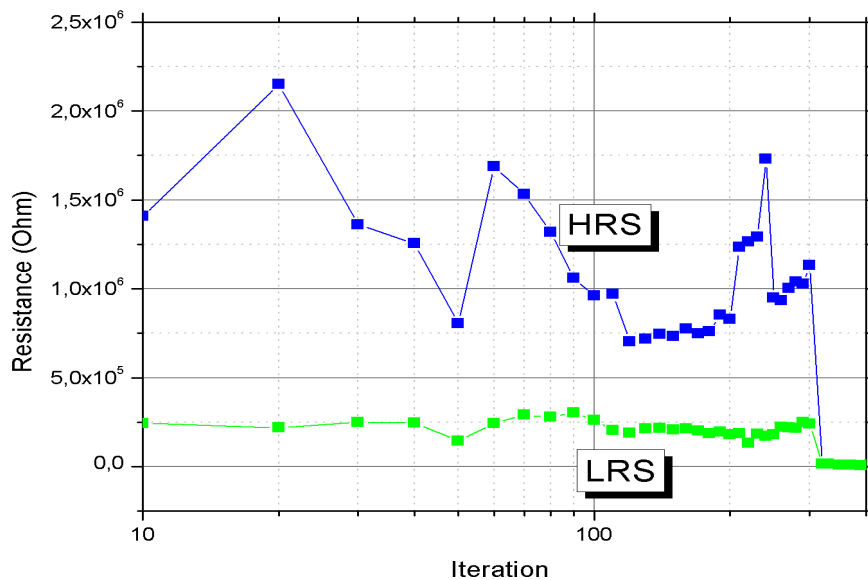
αντιστάσεων όσο και του παράθυρου μνήμης φαίνεται να διαφέρουν από τις αντίστοιχες τιμές του διαγράμματος συνεχούς τάσης (σχήμα 4.8). Κάτι τέτοιο πιθανόν να είναι αποτέλεσμα των “συντηρητικών” συνθηκών τάσης, ρεύματος συμμόρφωσης και χρονικής διάρκειας παλμών, κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις endurance. Παρόλα αυτά, η συμπεριφορά της διάταξης παραμένει μέσα στα ανεκτά όρια επιδεικνύοντας μια αξιοσημείωτη αντοχή σε επαναλαμβανόμενους κύκλους λειτουργίας.

Στο σχήμα 4.12 παρουσιάζονται οι αντιστάσεις στις δύο καταστάσεις HRS και LRS για τους πρώτους 150 κύκλους λειτουργίας στο δείγμα D2. Η διάταξη παρέμεινε συνδεδεμένη με το μετρητικό σύστημα και πραγματοποιήθηκαν 150 κύκλοι λειτουργίας με την χρήση παλμών. Η χρονική διάρκεια των παλμών ήταν  $1\mu s$ , το ύψος τους  $8V$  και το χρονικό διάστημα ανάμεσα στους παλμούς (αρνητικό και θετικό)  $10\mu s$ . Τέλος, το ρεύμα συμμόρφωσης τέθηκε ίσο με  $I_{cc} = 10^{-4}A$ . Η διαδικασία του electroforming πραγματοποιήθηκε με την χρήση θετικών παλμών διάρκειας  $1s$  και ύψους  $15V$ . Παρατηρώντας το διάγραμμα διαπιστώνουμε ότι η αντοχή του δείγματος σε επαναλαμβανόμενους κύκλους λειτουργίας είναι μικρή, καθώς μετά τους 150 πρώτους κύκλους λειτουργίας προκαλείται κατάρρευση του διηλεκτρικού. Αν και οι αντιστάσεις μεταβάλλονται ελαφρώς, σε γενικές γραμμές, το παράθυρο μνήμης διατηρείται μέσα στα ανεκτά όρια (μεγαλύτερο της μιας τάξης μεγέθους) σε όλη την διάρκεια των μετρήσεων. Όπως και με το δείγμα D3, οι τιμές των αντιστάσεων HRS και LRS διαφέρουν από τις αντίστοιχες τιμές του διαγράμματος συνεχούς τάσης. Κάτι τέτοιο πιθανόν να οφείλεται και πάλι στις “συντηρητικές” συνθήκες κατά την διάρκεια των μετρήσεων ή στην μη ολοκλήρωση της διαδικασίας του ηλεκτροσχηματισμού (κάτι που πιθανόν συνεπάγεται



Σχήμα 4.12: Οι αντιστάσεις στις δύο καταστάσεις αγωγιμότητας, για τους πρώτους 150 κύκλους λειτουργίας στο δείγμα D2.

και μικρότερο αριθμό αγωγίμων δρόμων με μεγαλύτερη ηλεκτρική αντίσταση).



Σχήμα 4.13: Οι αντιστάσεις στις δύο καταστάσεις αγωγιμότητας, για τους πρώτους 300 κύκλους λειτουργίας στο δείγμα D1.

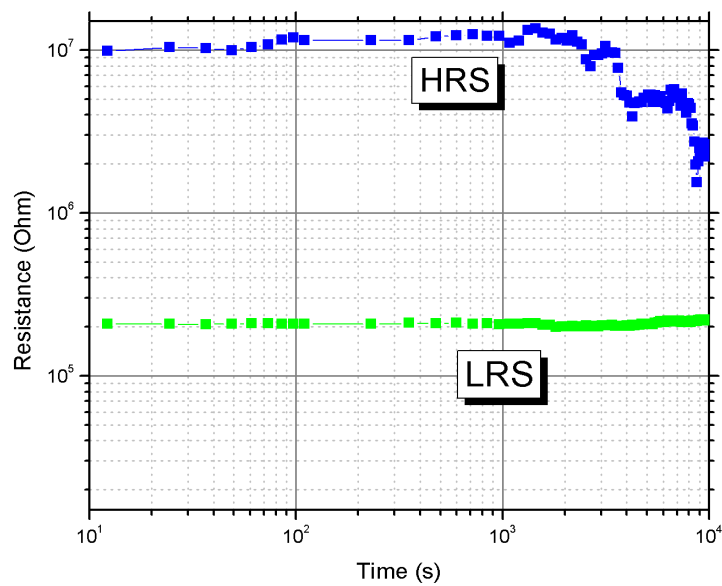
Στο σχήμα 4.13 παρουσιάζονται οι αντιστάσεις στις δύο καταστάσεις HRS και LRS για

τους πρώτους 400 κύκλους λειτουργίας στο δείγμα D1. Η διάταξη παρέμεινε συνδεδεμένη με το μετρητικό σύστημα και πραγματοποιήθηκαν 400 κύκλοι λειτουργίας με την χρήση παλμών. Η χρονική διάρκεια των παλμών ήταν  $100ns$ , το ύψος τους  $6V$  και το χρονικό διάστημα ανάμεσα στους παλμούς (αρνητικό και θετικό)  $1\mu s$ . Το ρεύμα συμμόρφωσης τέθηκε ίσο με  $I_{cc} = 10^{-4}A$ . Η διαδικασία του electroforming πραγματοποιήθηκε με την χρήση θετικών παλμών διάρκειας  $1s$  και ύψους  $10V$ . Παρατηρώντας το διάγραμμα βλέπουμε ότι οι αντιστάσεις στην κατάσταση HRS μεταβάλλονται απότομα προκαλώντας μεταβολές στην τιμή του παράθυρου μνήμης. Η αστάθεια της κατάστασης HRS εμφανίζεται και σε μελέτες διαφορετικών διατάξεων, όσον αφορά την στοιχειομετρία του οξειδίου του πυριτίου και την σύσταση των ηλεκτροδίων [62]. Επιπλέον, μετά τους 300 πρώτους κύκλους λειτουργίας το διηλεκτρικό καταρρέει. Αυτή η συμπεριφορά είναι μη ικανοποιητική και σημαντικά κατώτερη από αυτή του δείγματος D3. Βλέπουμε δηλαδή ότι όταν το πάχος του διηλεκτρικού είναι  $40nm$ , το δείγμα παρουσιάζει σημαντικά καλύτερη αντοχή σε επαναλαμβανόμενους κύκλους λειτουργίας και μεγαλύτερο παράθυρο μνήμης. Τα παραπάνω δεδομένα επιβεβαιώνουν την ανωτερότητα του δείγματος D3.

#### 4.3.4 Διατήρηση πληροφορίας στο χρόνο (retention)

Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό των μη-πτητικών μνημών είναι να διατηρούν την αποθηκευμένη πληροφορία για μεγάλα χρονικά διαστήματα, χωρίς την ανάγκη επανεγγραφής. Για τον έλεγχο της συγκεκριμένης ιδιότητας στις διατάξεις της εργασίας, έγιναν οι αντίστοιχες μετρήσεις retention. Οι λειτουργίες READ και ERASE έγιναν με την χρήση παλμών. Οι βέλτιστες τιμές διάρκειας και ύψους των παλμών διέφεραν από διάταξη σε διάταξη. Μετά την μετάβαση του οξειδίου σε μια από τις δύο καταστάσεις, η αντίσταση μετρήθηκε με παλμούς ανάγνωσης  $1V$  για περίπου τρεις ώρες. Και τα τρία δείγματα παρέμειναν σε θερμοκρασία δωματίου σε όλη την διάρκεια των μετρήσεων.

Στο σχήμα 4.14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων retention του δείγματος D1. Βλέπουμε ότι το δείγμα παρουσιάζει σταθερότερη συμπεριφορά στην κατάσταση LRS. Επιπλέον, μετά τα 100 πρώτα δευτερόλεπτα, η αντίσταση στην HRS αρχίζει να μειώνεται, δείχνοντας μια τάση μείωσης του παραθύρου μνήμης σε επίπεδα όπου η αποθηκευμένη πληροφορία να μην είναι πλέον διατηρήσιμη. Πρέπει να αναφέρουμε ότι η συγκεκριμένη συμπεριφορά της διάταξης πιθανόν να οφείλεται είτε στο μικρό πάχος της (μόνο  $10nm$ ), είτε σε εξωτερικούς παράγοντες (όπως η θερμοκρασία) η επίδραση των οποίων ήταν δύσκολο να μελετηθεί στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.



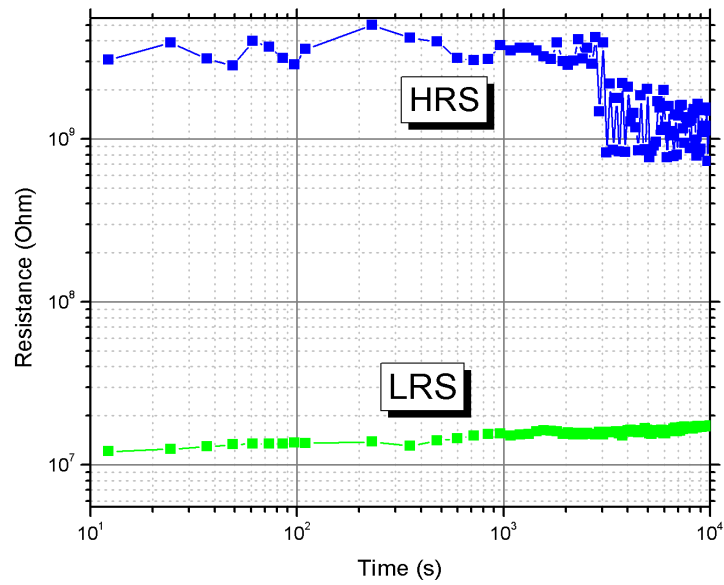
Σχήμα 4.14: Οι τιμές των αντιστάσεων HRS και LRS ως συνάρτηση του χρόνου, μετά την μετάβαση των διατάξεων μέσω παλμών στις αντίστοιχες καταστάσεις, για το δείγμα D1.

Στο σχήμα 4.15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων του δείγματος D2. Και πάλι βλέπουμε ότι το δείγμα παρουσιάζει σταθερότερη συμπεριφορά στην κατάσταση LRS. Μετά τα 1000 πρώτα δευτερόλεπτα, η αντίσταση στην LRS αρχίζει να αυξάνεται ελαφρώς, μικραίνοντας το παράθυρο. Η αντίσταση HRS εμφανίζει μία πτώση κοντά στα 3000s χωρίς να παρουσιάζει κάποια τάση περαιτέρω μείωσης.

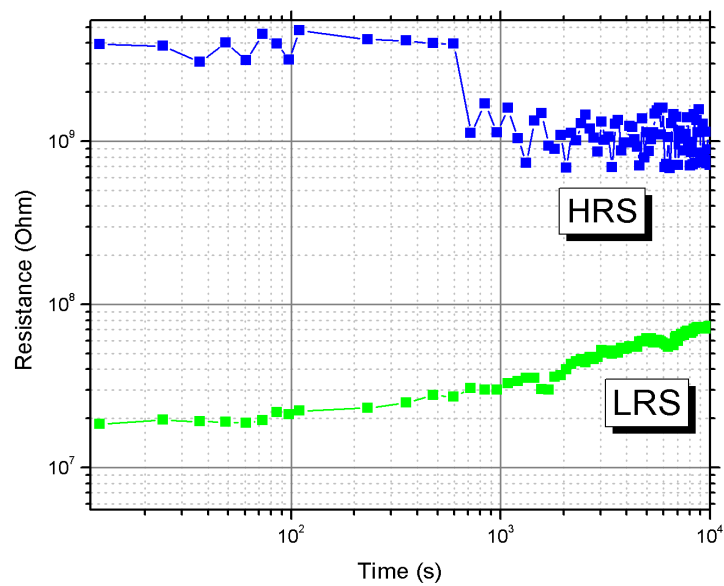
Στο σχήμα 4.16 βλέπουμε τα αποτελέσματα των μετρήσεων του δείγματος D3. Και πάλι βλέπουμε ότι το δείγμα παρουσιάζει σταθερότερη συμπεριφορά στην κατάσταση LRS. Παρατηρούμε ότι το παράθυρο μνήμης τείνει να μειώνεται καθώς ο χρόνος αυξάνεται λόγω της αύξησης της αντίστασης της LRS. Τέλος, βλέπουμε ότι η τιμή της αντίστασης HRS εμφανίζει μία πτώση κοντά στα 700s.

#### 4.3.5 Εξάρτηση της συμπεριφοράς από το εμβαδόν της επιφάνειας των διατάξεων

Σε αυτή την ενότητα θα σχολιάσουμε την εξάρτηση της επίδοσης των διατάξεων από το εμβαδόν του επάνω ηλεκτροδίου. Όπως αναφέρεται στο προηγούμενο κεφάλαιο, οι δομές που σχηματίστηκαν στην επιφάνεια των δειγμάτων ήταν επαναλαμβανόμενες ομάδες από τρία τετράγωνα διαφορετικών μεγεθών (πλευράς μήκους 100μm, 200μm και 400μm) καθώς και έναν κύκλο. Κατά την διάρκεια των ηλεκτρικών μετρήσεων, πάρθηκαν μετρήσεις συνεχούς ρεύματος για τα τρία διαφορετικά μεγέθη των τετραγωνικών pads προκειμένου να διαπιστωθεί αν υπάρχει εξάρτηση των αντιστάσεων στις δύο καταστάσεις από το εμβαδόν των διατάξεων. Σε όλες τις μετρήσεις κάθε δείγματος εφαρμόστηκαν οι ίδιες συνθήκες τόσο κατα



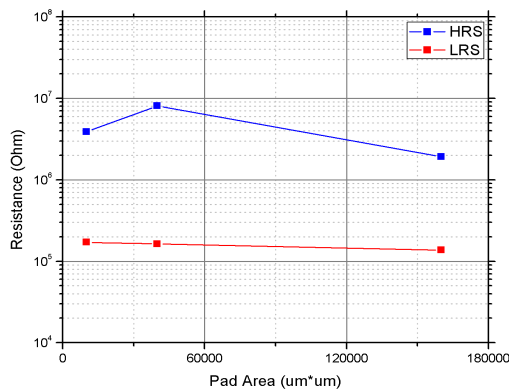
Σχήμα 4.15: Οι τιμές των αντιστάσεων HRS και LRS ως συνάρτηση του χρόνου, μετά την μετάβαση των διατάξεων μέσω παλμών στις αντίστοιχες καταστάσεις, για το δείγμα D2.



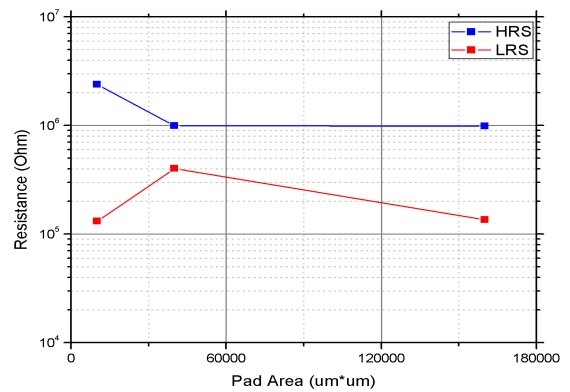
Σχήμα 4.16: Οι τιμές των αντιστάσεων HRS και LRS ως συνάρτηση του χρόνου, μετά την μετάβαση των διατάξεων μέσω παλμών στις αντίστοιχες καταστάσεις, για το δείγμα D3.

την διάρκεια της διαδικασίας ηλεκτρομορφοποίησης όσο και για την λήψη των χαρακτηριστικών ρεύματος - τάσης.

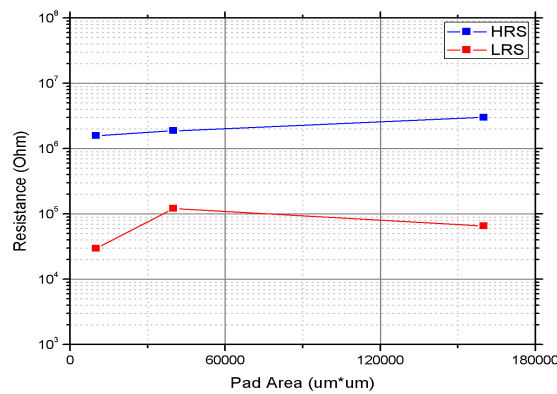




(α) Δείγμα D1



(β) Δείγμα D2



(γ) Δείγμα D3

Σχήμα 4.17: Μεταβολή των αντιστάσεων στις καταστάσεις HRS και LRS, για τα τρία δείγματα D1, D2 και D3, συναρτήσει του εμβαδού.

Στο σχήμα 4.17 παρουσιάζονται οι τιμές των αντιστάσεων HRS και LRS για τα τρία διαφορετικά εμβαδά τετραγώνων και για κάθε δείγμα ξεχωριστά. Βλέπουμε πως οι τιμές παραμένουν σε γενικές γραμμές στις ίδιες τιμές και δεν εξαρτώνται σημαντικά από το εμβαδόν της διάταξης. Διακυμάνσεις μικρότερες της μιας τάξης μεγέθους ενδεχομένως να οφείλονται σε στατιστικά ή εξωτερικά φαινόμενα. Για την ερμηνεία των παραπάνω παρατηρήσεων θα πρέπει και πάλι να ανατρέξουμε στην θεωρία των αγώγιμων νημάτων. Όπως περιγράψαμε προηγουμένως, κατά την διάρκεια της διαδικασίας ηλεκτρομορφοποίησης, η εφαρμοζόμενη ηλεκτρική τάση επάγει την δημιουργία νηματοειδών περιοχών όπου η πυκνότητα των ατόμων οξυγόνου είναι μικρότερη. Στις περιοχές αυτές, η ηλεκτρική αντίσταση είναι σημαντικά χαμηλότερη με αποτέλεσμα να δημιουργούνται "μονοπάτια" μικρότερης αντίστασης στο εσωτερικό του διηλεκτρικού από όπου το ηλεκτρικό ρεύμα μπορεί να διέλθει με μεγαλύτερη ευκολία. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων μπορούμε να υποθέσουμε ότι από την στιγμή που δημιουργηθεί ένας αριθμός CFs στο εσωτερικό του διηλεκτρικού, η επιπλέον ενέργεια

που θα δοθεί στο διηλεκτρικό μέχρι το τέλος του electroforming χρησιμοποιείται για την περαιτέρω αύξηση της διαμέτρου στις ήδη υπάρχοντες νηματοειδής αγώγιμες περιοχές (οδηγώντας στην επιπλέον μείωση της ηλεκτρικής τους αντίστασης) και όχι για την δημιουργία και άλλων τέτοιων περιοχών. Έτσι ο αριθμός των CFs δεν επηρεάζεται από το εμβαδόν της διάταξης. Η παραπάνω ερμηνεία αποτελεί μια πρώτη απλοϊκή προσπάθεια περιγραφής των παρατηρήσεων. Σε κάθε περίπτωση είναι αναγκαία η περαιτέρω διερεύνηση του φαινομένου προκειμένου να εξαχθούν ασφαλέστερα και πιο ολοκληρωμένα συμπεράσματα.

#### 4.4 Μελέτη της εξάρτησης των επιδόσεων από την θερμοκρασία εναπόθεσης

Κατασκευάστηκαν δύο επιπλέον διατάξεις με διηλεκτρικό πάχους  $10\text{nm}$  όπου η εναπόθεση του διοξειδίου του πυριτίου (με την τεχνική RF sputtering) έγινε σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα η θερμοκρασία κατά την διάρκεια της ανάπτυξης του διηλεκτρικού στρώματος έπερνε τις τιμές  $150^{\circ}\text{C}$  και  $220^{\circ}\text{C}$ . Τα πάχια των δύο ηλεκτροδίων καθώς και του ενδιάμεσου στρώματος τιτανίου ήταν σταθερά και στις τρεις διατάξεις που θα μελετήσουμε ( $50\text{nm}$  (TiN),  $4\text{nm}$  (Ti) και  $40\text{nm}$  (Au)). Όπως θα διαπιστώσουμε στις επόμενες υποενότητες, η συγκεκριμένη κατασκευαστική παράμετρος δεν επηρεάζει την σύσταση του διηλεκτρικού και συνεπώς δεν μεταβάλλει τις ιδιότητες των διατάξεων. Αυτό στην περίπτωση μας είναι αναμενόμενο, αφού όπως είδαμε και στα αποτελέσματα των μετρήσεων XPS, (κεφάλαιο 2) η θερμοκρασία εναπόθεσης δεν επηρεάζει την στοιχειομετρία του διοξειδίου του πυριτίου. Τα χαρακτηριστικά κάθε δείγματος παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί.

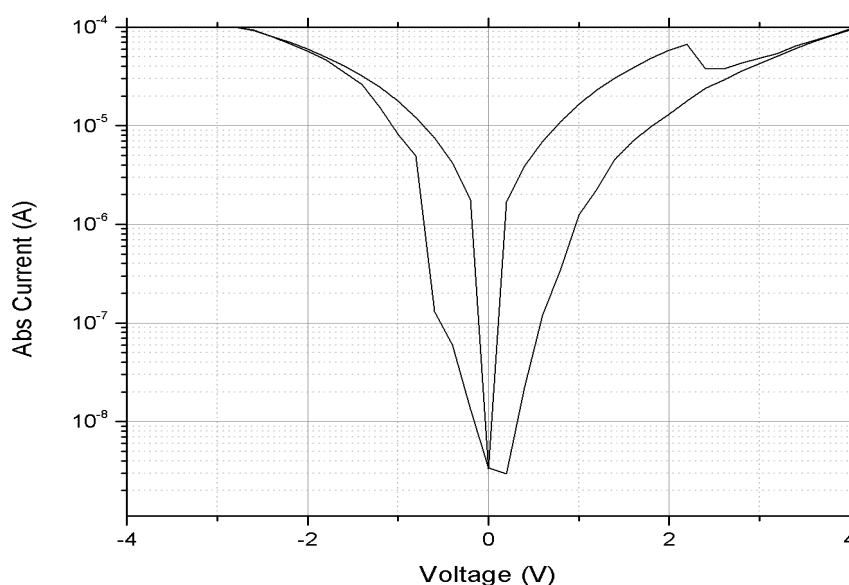
Δείγμα	Πάχος οξειδίου ( $\text{nm}$ )	Θερμοκρασία εναπόθεσης
T1	10	RT
T2	10	$150^{\circ}\text{C}$
T3	10	$220^{\circ}\text{C}$

Πίνακας 4.2: Τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων στα οποία η εναπόθεση του διηλεκτρικού έγινε σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

##### 4.4.1 Μετρήσεις συνεχούς ρεύματος

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων θα ξεκινήσει και πάλι από τα αποτελέσματα των DC ηλεκτρικών μετρήσεων. Αρχικά παρατίθενται σε ξεχωριστά διαγράμματα οι I-V καμπύλες των τριών δειγμάτων (σχήματα 4.18, 4.19, 4.20) και στην συνέχεια θα δοθεί ένα κοινό διάγραμμα (σχήμα 4.21) με τις χαρακτηριστικές των τριών δειγμάτων. Σε όλα τα δείγματα εφαρμόστηκε αρχικά η διαδικασία του electroforming.

Στο σχήμα 4.18 δίνεται η εξάρτηση της απόλυτης τιμής του ρεύματος από την τάση για το δείγμα T1. Το συγκεκριμένο δείγμα είναι το ίδιο με το δείγμα D1 της προηγούμενης



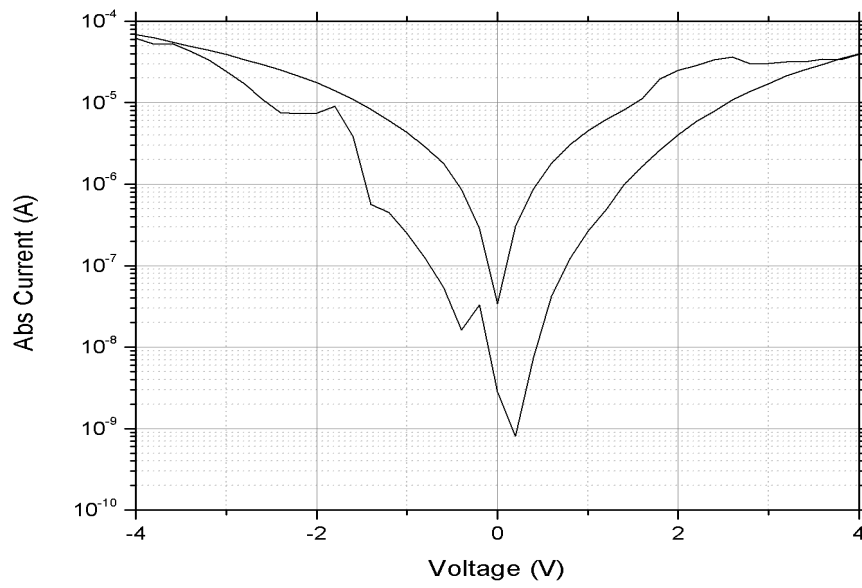
Σχήμα 4.18: Η καμπύλη ρεύματος-τάσης, του δείγματος T1, σε σάρωση από  $-4V$  έως  $4V$  και αντίστροφα με βήμα  $200mV$  και  $I_{cc} = 10^{-4}A$ .

ενότητας. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων θα δοθούν και εδώ για λόγους πληρότητας. Το electroforming πραγματοποιήθηκε με σάρωση από τα  $0V$  έως τα  $10V$  και αντίστροφα με βήμα  $200mV$ .

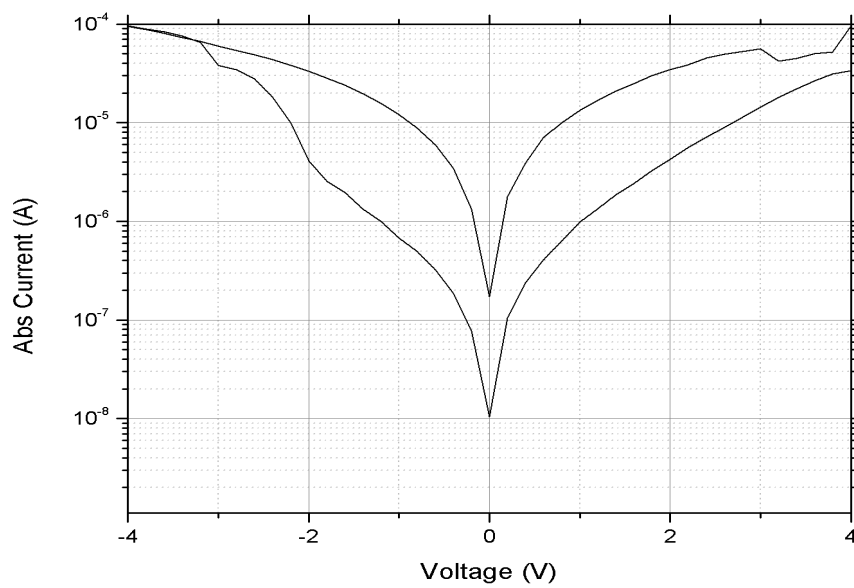
Στο 4.19 σχήμα βλέπουμε την εξάρτηση της απόλυτης τιμής του ρεύματος από την τάση για το δείγμα T2. Η τάση μεταβλήθηκε από  $-4V$  έως  $4V$  και αντίστροφα με βήμα  $200mV$ . Το ρευμα συμμόρφωσης ρυθμίστηκε στα  $I_{cc} = 10^{-4}A$ . Το electroforming πραγματοποιήθηκε με σάρωση από τα  $0V$  έως τα  $10V$  και αντίστροφα με βήμα  $200mV$ . Το παράθυρο μνήμης για τάση ίση με  $1V$  είναι ίσο με 17,28. Η μεταβολή της αγωγιμότητας από την LRS στην HRS πραγματοποιείται μεταξύ  $2V$  και  $3V$ .

Στο σχήμα 4.20 δίνεται η εξάρτηση της απόλυτης τιμής του ρεύματος από την τάση για το δείγμα T3. Η τάση μεταβλήθηκε από  $-4V$  έως  $4V$  και αντίστροφα με βήμα  $200mV$ . Το ρευμα συμμόρφωσης ρυθμίστηκε στα  $I_{cc} = 10^{-4}A$ . Το electroforming πραγματοποιήθηκε με σάρωση από τα  $0V$  έως τα  $10V$  και αντίστροφα με βήμα  $200mV$ . Το παράθυρο μνήμης για τάση ίση με  $1V$  είναι ίσο με 12,12. Η μεταβολή της αγωγιμότητας από την LRS στην HRS φαίνεται να πραγματοποιείται μεταξύ  $3V$  και  $4V$ .

Στο σχήμα 4.21 δίνεται ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα με τις χαρακτηριστικές καμπύλες ρεύματος - τάσης των τριών δειγμάτων T1, T2 και T3. Σε γενικές γραμμές, οι καμπύλες των τριών δειγμάτων είναι όμοιες. Για τάση ίση με  $1V$  οι τιμές των ρευμάτων δεν διαφέρουν σημαντικά και το παράθυρο μνήμης παραμένει στα ίδια επίπεδα. Η όμοια συμπεριφορά των τριών δειγμάτων επαληθεύει την υπόθεση ότι η θερμοκρασία εναπόθεσης δεν επηρεάζει τη στοιχειομετρία του διοξειδίου. Έχουμε δηλαδή το ίδιο οξείδιο - διηλεκτρικό και στα τρία

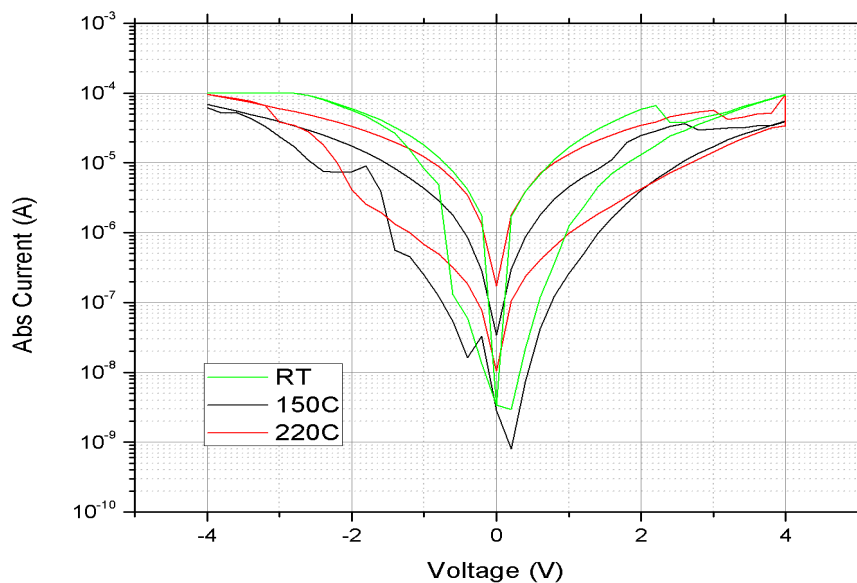


Σχήμα 4.19: Η καμπύλη ρεύματος-τάσης, του δείγματος T2, σε σάρωση από  $-4V$  έως  $4V$  και αντίστροφα με βήμα  $200mV$  και  $I_{cc} = 10^{-4}A$ .



Σχήμα 4.20: Η καμπύλη ρεύματος-τάσης, του δείγματος T3, σε σάρωση από  $-4V$  έως  $4V$  και αντίστροφα με βήμα  $200mV$  και  $I_{cc} = 10^{-4}A$ .

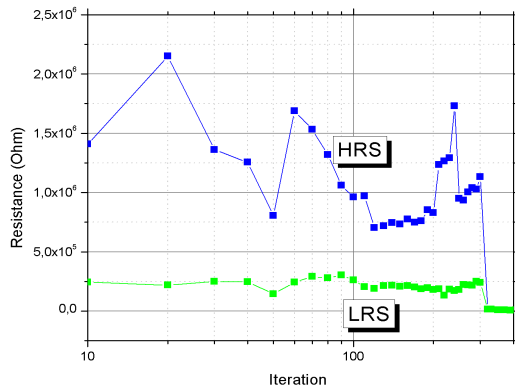
δείγματα.



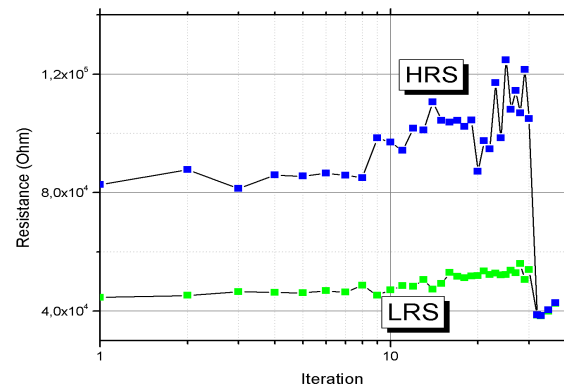
Σχήμα 4.21: Οι καμπύλες ρεύματος-τάσης, των τριών δειγμάτων.

#### 4.4.2 Αντοχή σε επαναλαμβανόμενους κύκλους (Endurance)

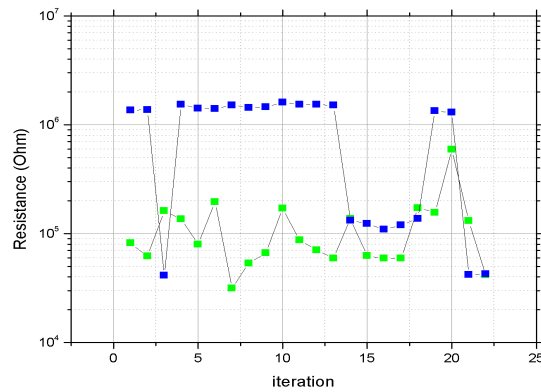
Στα πάνω διαγράμματα δίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων Endurance και για τα τρία δείγματα (T1, T2 και T3). Και στις τρεις περιπτώσεις, η χρονική διάρκεια των παλμών ήταν  $100ns$ , το ύψος τους  $6V$  και το χρονικό διάστημα ανάμεσα στον θετικό και αρνητικό παλμό κάθε κύκλου  $1\mu s$ . Το ρεύμα συμμόρφωσης τέθηκε ίσο με  $I_{cc} = 10^{-4}A$ . Η διαδικασία του electroforming πραγματοποιήθηκε με την χρήση θετικών παλμών διάρκειας  $1s$  και ύψους  $10V$ . Βλέπουμε ότι το δείγμα T1 (εναπόθεση σε θερμοκρασία δωματίου) παρουσιάζει σημαντικά καλύτερη συμπεριφορά από τα άλλα δύο τόσο όσον αφορά το παράθυρο μνήμης όσο και την αντοχή σε επαναλαμβανόμενους κύκλους. Κάτι τέτοιο δεν είναι αναμενόμενο καθώς, όπως είδαμε από τα προηγούμενα αποτελέσματα, η θερμοκρασία κατά την οποία πραγματοποιείται η εναπόθεση του διηλεκτρικού, δεν επηρεάζει την στοιχειομετρία του. Έτσι με βάση τα προηγούμενα θα περιμέναμε και τα τρία δείγματα να παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά και σε αυτό το είδος των μετρήσεων. Ωστόσο κάτι τέτοιο δεν παρατηρείται οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι πιθανόν να υπήρξε κάποιο πρόβλημα κατά την διάρκεια της εναπόθεσης του διηλεκτρικού στρώματος στις διατάξεις. Ενδεχομένως, το πάχος των στρωμάτων (τόσο του διηλεκτρικού όσο και υπολοίπων στρωμάτων) να διέφερε (κατά ελάχιστα  $nm$ ) από διάταξη σε διάταξη με αποτέλεσμα να παρατηρούμε τις διαφορές στις μετρήσεις μας. Η παραπάνω υπόθεση είναι λογική μιας και η ένδειξη του QCM κρυστάλλου του θαλάμου εναπόθεσης επηρεάζεται από την θερμοκρασία.



(α) Δείγμα T1



(β) Δείγμα T2



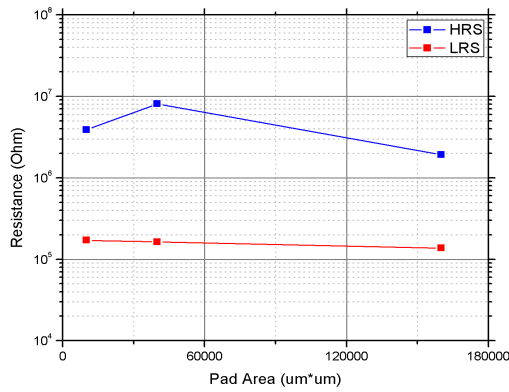
(γ) Δείγμα T3

Σχήμα 4.22: Οι αντιστάσεις στις καταστάσεις HRS και LRS, για τα τρία δείγματα T1, T2 και T3.

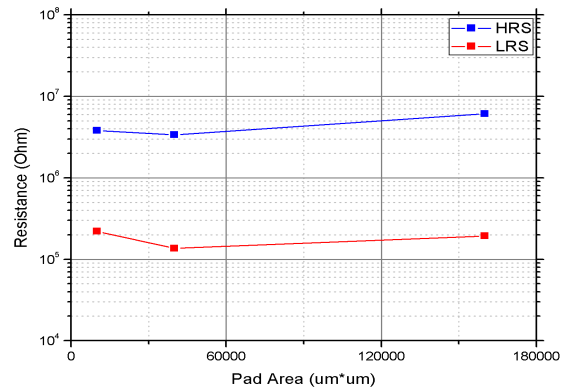
#### 4.4.3 Εξάρτηση της συμπεριφοράς από το εμβαδόν της επιφάνειας των διατάξεων

Σε αυτή την υποενότητα θα σχολιάσουμε την εξάρτηση της επίδοσης των διατάξεων από το εμβαδόν του επάνω ηλεκτροδίου. Κατά την διάρκεια των ηλεκτρικών μετρήσεων, πάρθηκαν μετρήσεις συνεχούς ρεύματος για τα τρία διαφορετικά μεγέθοι των τετραγωνικών pads προκειμένου να διαπιστωθεί αν υπάρχει εξάρτηση των αντιστάσεων στις δύο καταστάσεις από το εμβαδόν των διατάξεων. Σε όλες τις μετρήσεις κάθε δείγματος εφαρμόστηκαν οι ίδιες συνθήκες τόσο κατά την διάρκεια της διαδικασίας ηλεκτρομορφοποίησης όσο και για την λήψη των χαρακτηριστικών ρεύματος - τάσης.

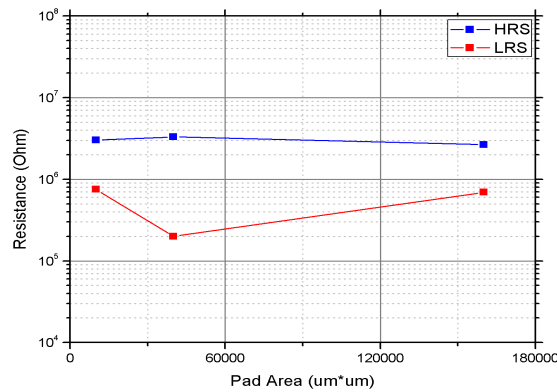
Στο σχήμα 4.23 παρουσιάζονται οι τιμές των αντιστάσεων HRS και LRS για τα τρία διαφορετικά εμβαδά τετραγώνων και για κάθε δείγμα ξεχωριστά. Βλέπουμε πως οι τιμές παραμένουν σε γενικές γραμμές στις ίδιες τιμές και δεν εξαρτώνται από το εμβαδόν της διάταξης. Όμοια με τις αντίστοιχες μετρήσεις της προηγούμενης ενότητας, διακυμάνσεις μικρότερες



(α) Δείγμα T1



(β) Δείγμα T2



(γ) Δείγμα T3

Σχήμα 4.23: Μεταβολή των αντιστάσεων στις καταστάσεις HRS και LRS, για τα τρία δείγματα T1, T2 και T3, συναρτήσει του εμβαδού.

της μιας τάξης μεγέθους ενδεχομένως να οφείλονται σε στατιστικά ή εξωτερικά φαινόμενα. Επίσης, οι τιμές των δύο αντιστάσεων δεν διαφέρουν σημαντικά στα τρία δείγματα. Η συγκεκριμένη παρατήρηση επαληθεύει εκ νέου την υπόθεση ότι η θερμοκρασία εναπόθεσης δεν επηρεάζει τη στοιχειομετρία του διοξειδίου.

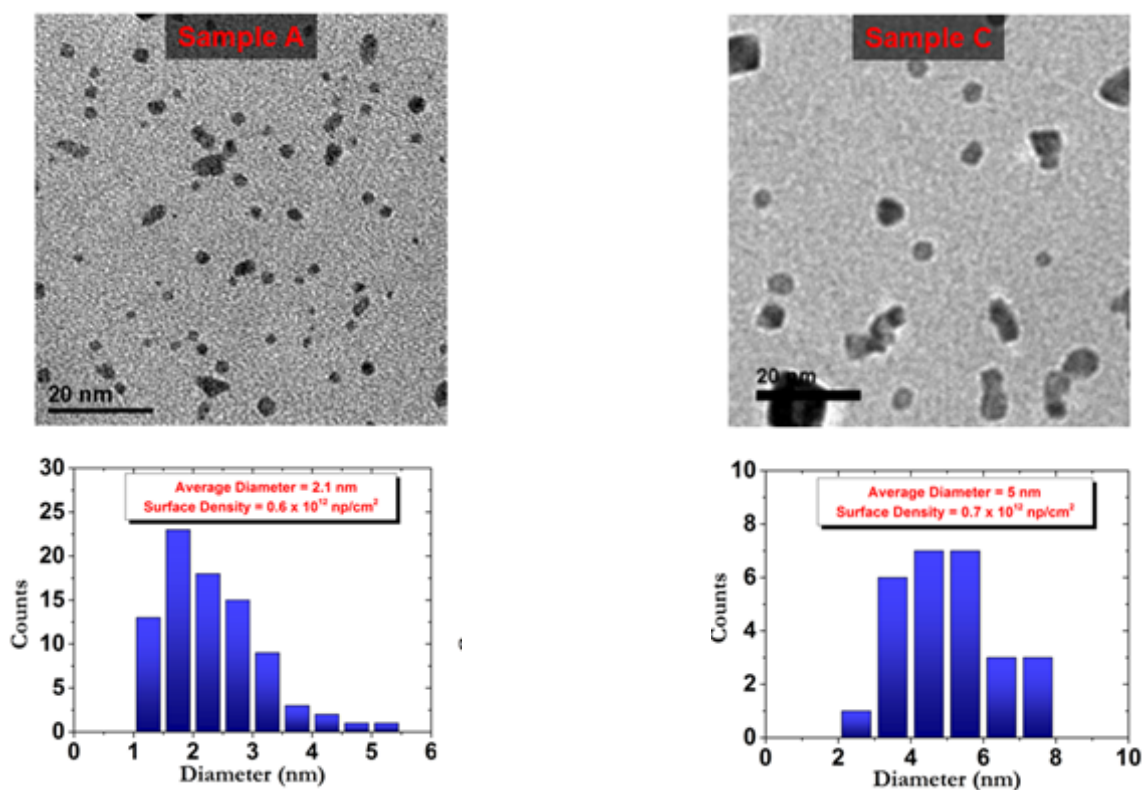
## 4.5 Μελέτη διατάξεων με νανοσωματίδια πλατίνας (Pt) - εξάρτηση από τη διάμετρο των νανοκρυστάλλων

Κατασκευάστηκαν δύο επιπλέον διατάξεις με νανοσωματίδια πλατίνας (Pt) διαφορετικών διαμέτρων (2nm και 5nm), προκειμένου να εξεταστεί αν η ύπαρξη τους επηρεάζει τα χαρακτηριστικά των διατάξεων. Η παραγωγή των νανοσωματιδίων έγινε με την μέθοδο Magnetron Sputtering όπως περιγράφηκε στο κεφάλαιο 3. Το πάχος του διηλεκτρικού και στα δύο δείγματα ήταν 40nm. Τα πάχη των δύο ηλεκτροδίων καθώς και του ενδιάμεσου στρώματος

τιτανίου ήταν σταθερά και στις τρεις διατάξεις που θα μελετήσουμε (50nm (TiN), 4nm (Ti) και 40nm (Au)). Τα νανοσωματίδια τοποθετήθηκαν στην μέση του διηλεκτρικού, απέχοντας ίση απόσταση και από τα δύο ηλεκτρόδια (20nm). Στις εικόνες 4.24 και 4.25 παρουσιάζονται εικόνες TEM επίπεδης τομής νανοσωματιδίων Πλατίνας μέσης διαμέτρου 2nm και 5nm, καθώς και μία στατιστική ανάλυση της κατανομής του μεγέθους τους [2]. Η διαδικασία εναπόθεσης των νανοσωματιδίων στα εικονιζόμενα δείγματα ήταν ίδια με την διαδικασία εναπόθεσης των δικών μας δειγμάτων. Έτσι, για να έχουμε μία καλύτερη εικόνα της διασποράς και του μέσου μεγέθους των νανοσωματιδίων, παραθέτουμε τις εικόνες εδώ. Όπως μπορούμε να δούμε, το μέγεθος και σχήμα των νανοσωματιδίων δεν είναι παντού το ίδιο. Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των διατάξεων έγινε μέσω μετρήσεων συνεχούς ρεύματος και παλμών (endurance και retention). Τα βασικά δομικά χαρακτηριστικά κάθε δείγματος παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί.

Δείγμα	Πάχος οξειδίου (nm)	Μέση διάμετρος νανοσωματιδίων (nm)
SN	40	2
LN	40	5

Πίνακας 4.3: Τα βασικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων με νανοσωματίδια Πλατίνας.



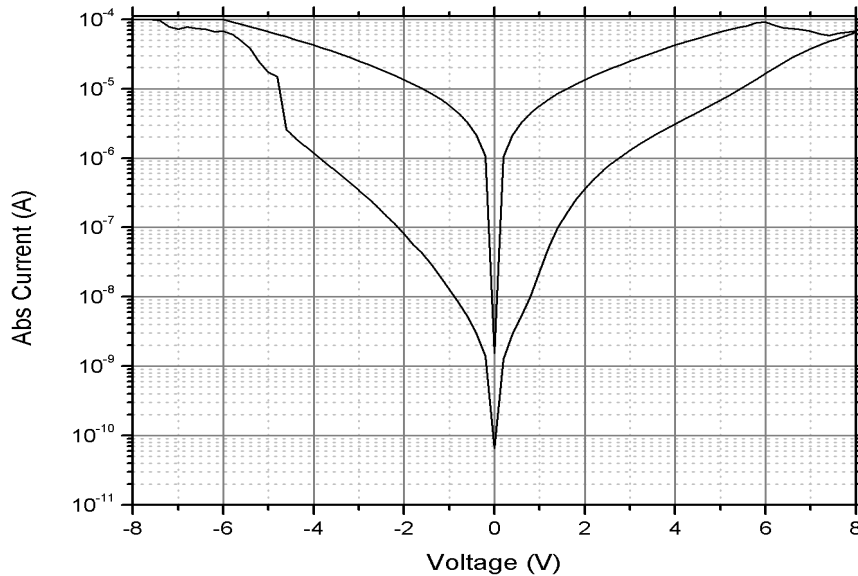
Σχήμα 4.24

Σχήμα 4.25



### 4.5.1 Μετρήσεις συνεχούς ρεύματος

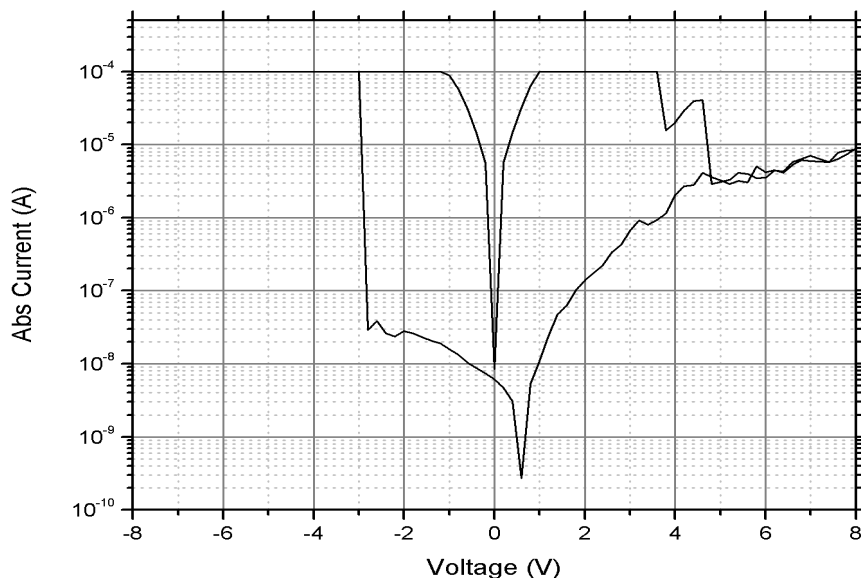
Θα ξεκινήσουμε την ανάλυση με τα αποτελέσματα των DC ηλεκτρικών μετρήσεων. Αρχικά παραθέτουμε σε ξεχωριστά διαγράμματα τις I-V καμπύλες των δύο δειγμάτων (σχήματα 4.26 και 4.27) και στην συνέχεια θα δοθεί και πάλι ένα κοινό διάγραμμα (σχήμα 4.28) προκειμένου να γίνουν εμφανείς οι διαφορές στην συμπεριφορά τους. Σε όλα τα δείγματα εφαρμόστηκε αρχικά η διαδικασία του electroforming.



Σχήμα 4.26: Η καμπύλη ρεύματος-τάσης, του δείγματος SN, σε σάρωση από  $-8V$  έως  $8V$  και αντίστροφα με βήμα  $200mV$  και  $I_{cc} = 10^{-4}A$ .

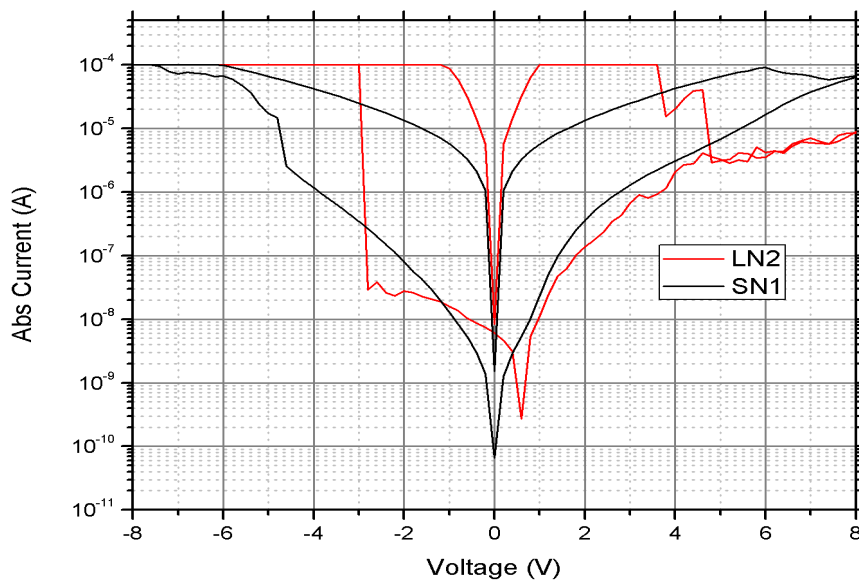
Στο σχήμα 4.26 δίνεται η εξάρτηση της απόλυτης τιμής του ρεύματος από την τάση για το δείγμα SN. Η τάση μεταβλήθηκε από  $-8V$  έως  $8V$  και αντίστροφα με βήμα  $200mV$ . Το ανώτατο όριο στην τιμή του ρεύματος ρυθμίστηκε στα  $I_{cc} = 10^{-4}A$ . Το electroforming πραγματοποιήθηκε με σάρωση από τα  $0V$  έως τα  $20V$  και αντίστροφα με βήμα  $200mV$ . Το παράθυρο μνήμης για τάση ίση με  $1V$  υπολογίστηκε ίσο με  $2,48 \times 10^2$ . Η μεταβολή της αγωγιμότητας από την LRS στην HRS φαίνεται να πραγματοποιείται μεταξύ  $6V$  και  $7V$ . Μπορούμε να πούμε ότι η συμπεριφορά του συγκεκριμένου δείγματος είναι όμοια με αυτή του δείγματος D3 το οποίο είχε το ίδιο πάχος διηλεκτρικού χωρίς όμως την παρουσία νανοσωματιδίων.

Στο σχήμα 4.27 δίνεται η εξάρτηση της απόλυτης τιμής του ρεύματος από την τάση για το δείγμα LN. Η τάση μεταβλήθηκε από  $-8V$  έως  $8V$  και αντίστροφα με βήμα  $200mV$ . Το ανώτατο όριο στην τιμή του ρεύματος ρυθμίστηκε στα  $I_{cc} = 10^{-4}A$ . Το electroforming πραγματοποιήθηκε με σάρωση από τα  $0V$  έως τα  $18V$  και αντίστροφα με βήμα  $200mV$ . Το παράθυρο μνήμης για τάση ίση με  $1V$  υπολογίστηκε ίσο με  $10^4$ . Η μεταβολή της αγωγιμότητας από την LRS στην HRS φαίνεται να πραγματοποιείται μεταξύ  $3V$  και  $5V$ . Η αντίστροφη

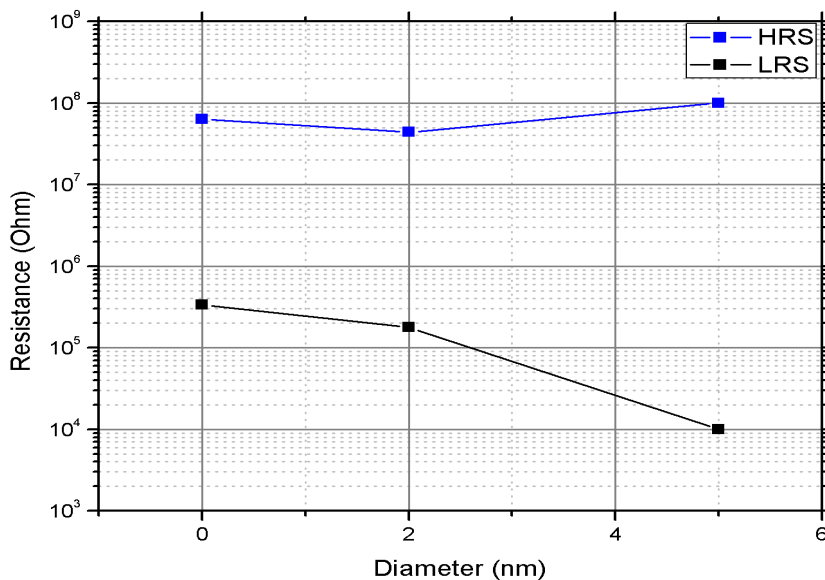


Σχήμα 4.27: Η καμπύλη ρεύματος-τάσης, του δείγματος LN, σε σάρωση από  $-8V$  έως  $8V$  και αντίστροφα με βήμα  $200mV$  και  $I_{cc} = 10^{-4}A$ .

μεταβολή (δηλαδή από την HRS στην LRS) φαίνεται να γίνεται μεταξύ  $-2V$  και  $-3V$ . Όπως μπορούμε να δούμε και από τα σχήματα 4.28 και 4.29, η συμπεριφορά του δείγματος LN, όσον αφορά το παράθυρο μνήμης, είναι σημαντικά καλύτερη από αυτή του δείγματος SN. Με άλλα λόγια, η ύπαρξη νανοσωματιδίων μεγαλύτερου μεγέθους, στο εσωτερικό του διηλεκτρικού, επηρεάζει τον λόγο των αντιστάσεων των δύο καταστάσεων. Μία πιθανή εξήγηση της παραπάνω παρατήρησης είναι ότι τα νανοσωματίδια στο εσωτερικό του διηλεκτρικού παίζουν τον ρόλο επιπλέον ατελειών βοηθώντας έτσι στην δημιουργία και άλλων αγώγιμων νημάτων. Η παρουσία τους στο εσωτερικό του διηλεκτρικού διευκολύνει την μετάβαση από την μονωτική στην αγώγιμη κατάσταση, καθώς η τοπική ενίσχυση του ηλεκτρικού πεδίου γύρω από τα νανοσωματίδια μπορεί να διευκολύνει τη μετάβαση από την κατάσταση υψηλής αντίστασης σε αυτή της χαμηλής, μιας και η τοπική ενίσχυση του ηλεκτρικού πεδίου μπορεί να αυξήσει τη συγκέντρωση οπών οξυγόνου και συνεπώς να διευκολύνει τη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος [8]. Με άλλα λόγια, μέσω της εισαγωγής νανοσωματιδίων μας δίνεται η δυνατότητα να επηρεάσουμε συγκεκριμένες περιοχές και να οριοθετήσουμε την στοχαστική φύση σχηματισμού των αγώγιμων νημάτων. Έτσι ενώ σε διατάξεις όπου δεν υπάρχουν νανοσωματίδια, αναμένεται η τυχαία ανάπτυξη αγώγιμων νημάτων τα οποία θα οδηγούν σε ανομοιομορφία των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών του διηλεκτρικού, αντιθέτως, η παρουσία των νανοσωματιδίων περιορίζει τα διαθέσιμα αγώγιμα μονοπάτια, με αποτέλεσμα να βελτιώνεται η συνολική απόδοση της μνήμης [8]. Τέλος, παρατηρούμε ότι στα δύο δείγματα οι διαδικασίες SET και RESET πραγματοποιούνται σε διαφορετικές τιμές τάσεων.



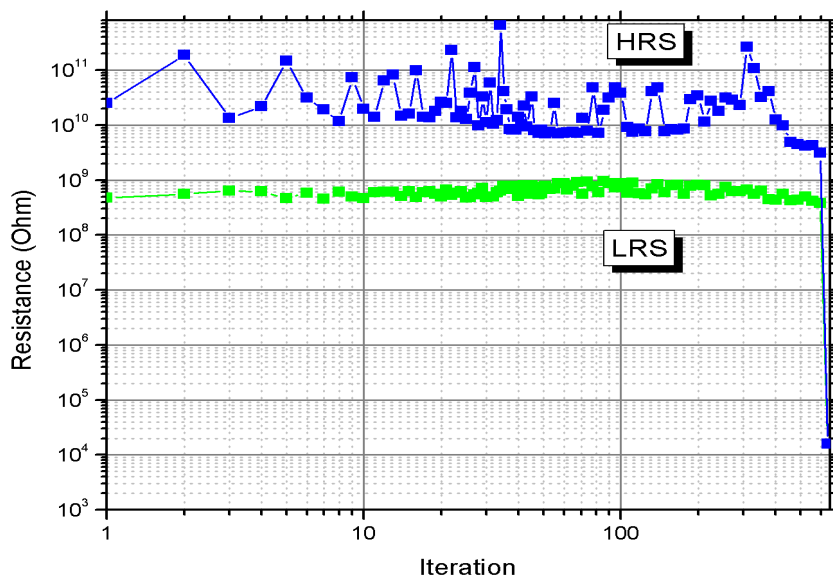
Σχήμα 4.28: Οι καμπύλες ρεύματος-τάσης, των δύο δειγμάτων.



Σχήμα 4.29: Οι μεταβολές στις τιμές των αντιστάσεων στις καταστάσεις HRS και LRS συναρτήση της μέσης διαμέτρου των νανοσωματιδίων.

#### 4.5.2 Αντοχή σε επαναλαμβανόμενους κύκλους (Endurance)

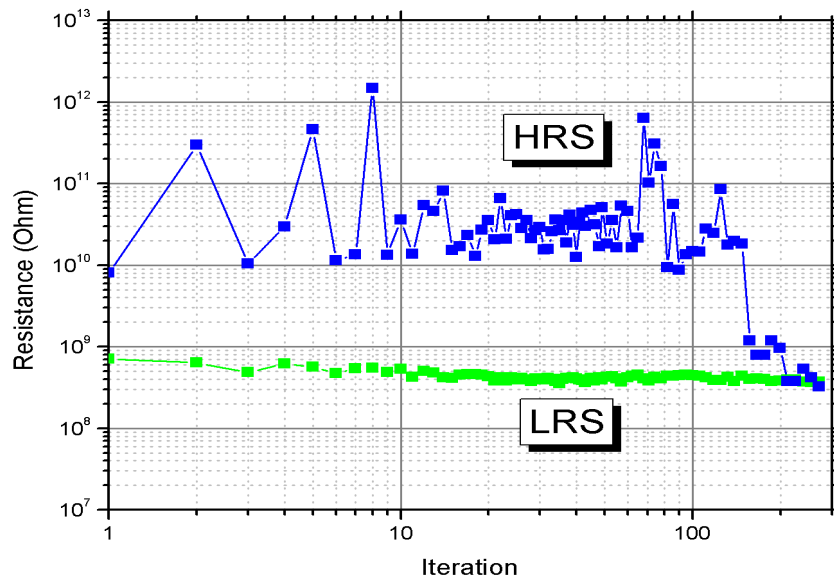
Στο σχήμα 4.30 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων Endurance του δείγματος SN. Η χρονική διάρκεια των παλμών ήταν 100ns, το ύψος τους 8V και το χρονικό



Σχήμα 4.30: Οι αντιστάσεις στις δύο καταστάσεις αγωγιμότητας, για τους πρώτους 597 κύκλους λειτουργίας στο δείγμα SN. Η αντίσταση υπολογίζεται με το νόμο του Ohm μετρώντας το ρεύμα με τάση ανάγνωσης 1V.

διάστημα ανάμεσα στον θετικό και αρνητικό παλμό κάθε κύκλου  $1\mu s$ . Το ρεύμα συμμόρφωσης τέθηκε ίσο με  $I_{cc} = 10^{-4} A$ . Η διαδικασία του electroforming πραγματοποιήθηκε με την χρήση θετικών παλμών διάρκειας 1s και ύψους 20V. Βλέπουμε ότι οι τιμές των αντιστάσεων στην κατάσταση LRS είναι πιο σταθερές από αυτές της HRS. Ο λόγος των αντιστάσεων HRS/LRS δεν είναι σταθερός. Αν και στις περισσότερες περιπτώσεις είναι μεγαλύτερος του 10, πολλές φορές πέφτει κάτω από το συγκεκριμένο όριο δημιουργώντας πιθανός προβλήματα στην ανάγνωση των δύο καταστάσεων. Το δείγμα φαίνεται να αντέχει μέχρι περίπου 600 κύκλους επαναλαμβανόμενης λειτουργίας πριν καταρρεύσει το διηλεκτρικό. Η συγκεκριμένη αντοχή αν και είναι ικανοποιητική, είναι κατώτερη του δείγματος D3.

Στο σχήμα 4.31 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων Endurance του δείγματος LN. Η χρονική διάρκεια των παλμών ήταν  $100ns$ , το ύψος τους 6V και το χρονικό διάστημα ανάμεσα στον θετικό και αρνητικό παλμό κάθε κύκλου  $1\mu s$ . Το ρεύμα συμμόρφωσης τέθηκε ίσο με  $I_{cc} = 10^{-4} A$ . Η διαδικασία του electroforming πραγματοποιήθηκε με την χρήση θετικών παλμών διάρκειας 1s και ύψους 18V. Βλέπουμε ότι οι τιμές των αντιστάσεων στην κατάσταση LRS είναι και πάλι πιο σταθερές από αυτές της HRS. Ο λόγος των αντιστάσεων HRS/LRS είναι τις περισσότερες περιπτώσεις μεγαλύτερος του 10, ωστόσο πολλές φορές πέφτει κάτω από το συγκεκριμένο όριο δημιουργώντας προβλήματα στην ανάγνωση των δύο καταστάσεων. Στον 212 κύκλο λειτουργίας, η τιμή της αντίστασης της HRS πέφτει στα επίπεδα της LRS. Η συμπεριφορά αυτή πιθανόν να οφείλεται στην μερική κατάρρευση του διηλεκτρικού. Στην μετατροπή δηλαδή ορισμένων αγωγίμων δρόμων σε μόνιμα αγωγίμες



Σχήμα 4.31: Οι αντιστάσεις στις δύο καταστάσεις αγωγιμότητας, για τους πρώτους 212 κύκλους λειτουργίας στο δείγμα LN.

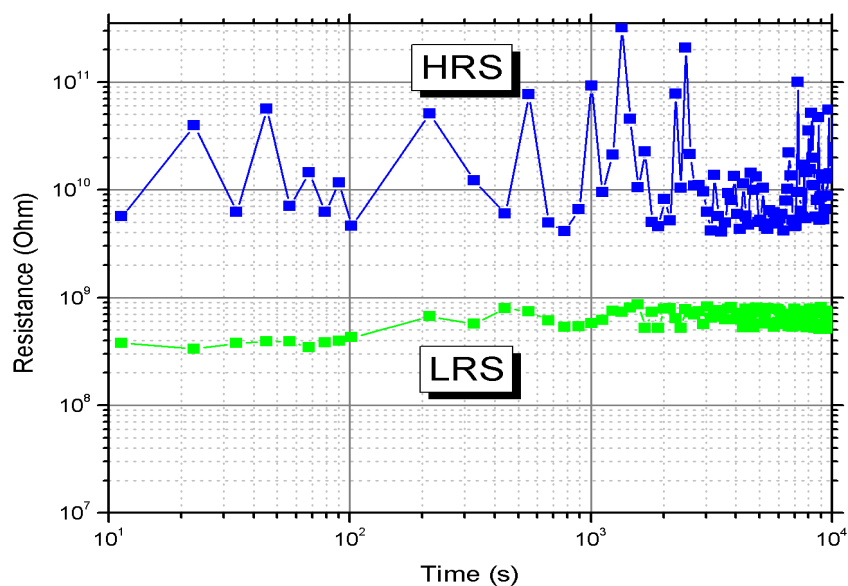
περιοχές που επιτρέπουν την διέλευση του ρεύματος μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων.

### 4.5.3 Διατήρηση πληροφορίας στο χρόνο (retention)

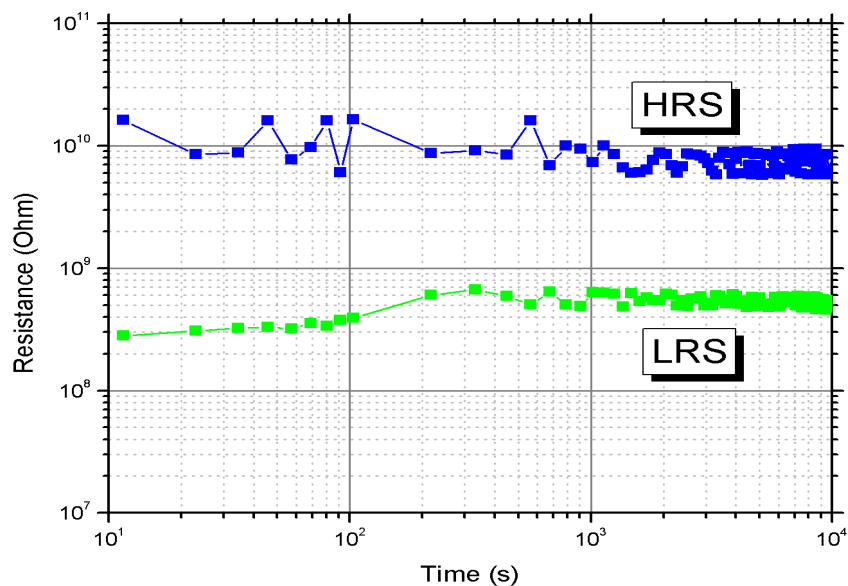
Για τον έλεγχο της ιδιότητας των διατάξεων να διατηρούν την καταγεγραμμένη πληροφορία σε βάθος χρόνου, έγιναν οι αντίστοιχες μετρήσεις retention. Οι λειτουργίες READ και ERASE έγιναν με την χρήση παλμών. Οι βέλτιστες τιμές διάρκειας και ύψους των παλμών διέφεραν από διάταξη σε διάταξη. Μετά την μετάβαση του οξειδίου σε μια από τις δύο καταστάσεις, η αντίσταση μετρήθηκε με παλμούς ανάγνωσης 1V για περίπου τρεις ώρες. Και τα δύο δείγματα παρέμειναν σε θερμοκρασία δωματίου σε όλη την διάρκεια των μετρήσεων.

Στο σχήμα 4.32 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων retention του δείγματος SN. Βλέπουμε ότι το δείγμα παρουσιάζει σταθερότερη συμπεριφορά στην κατάσταση LRS. Η τιμή του λόγου των αντιστάσεων HRS/LRS μεταβάλλεται συνεχώς, φτάνοντας σε πολλές περιπτώσεις να παίρνει τιμές μικρότερες του 10. Η συμπεριφορά του δείγματος στις συγκεκριμένες μετρήσεις είναι κατώτερη αυτής του δείγματος D3 (δείγμα χωρίς την προσθήκη νανοσωματιδίων - δείγμα αναφοράς) και πιθανόν μη ικανοποιητική για εφαρμογές. Η ασταθής αυτή συμπεριφορά πιθανός να οφείλεται στον μη πλήρη σχηματισμό ορισμένων αγώγιμων νημάτων.

Στο σχήμα 4.33 δίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων retention του δείγματος LN. Η συμπεριφορά των δύο καταστάσεων είναι σταθερότερη από αυτή του δείγματος SN. Η τιμή του λόγου των αντιστάσεων HRS/LRS φαίνεται να παραμένει μέσα στα ανεκτά όρια καθό-



Σχήμα 4.32: Οι τιμές των αντιστάσεων HRS και LRS ως συνάρτηση του χρόνου για το δείγμα SN, μετά την μετάβαση των διατάξεων μέσω παλμών στις αντίστοιχες καταστάσεις.



Σχήμα 4.33: Οι τιμές των αντιστάσεων HRS και LRS ως συνάρτηση του χρόνου για το δείγμα LN, μετά την μετάβαση των διατάξεων μέσω παλμών στις αντίστοιχες καταστάσεις.

λη την διάρκεια των μετρήσεων. Επιπλέον δεν υπάρχει κάποια εμφανής τάση μείωσης του λόγου καθώς ο χρόνος αυξάνεται. Συνολικά βλέπουμε ότι η ύπαρξη των νανοσωματιδίων

μέσης διαμέτρου  $5nm$  βελτιώνει την συμπεριφορά της διάταξης όσον αφορά την διατήρηση της πληροφορίας στο χρόνο. Τα αίτια της διαφορετικής συμπεριφοράς μπορούν αρχικά να αποδοθούν στον σχηματισμό σταθερότερων αγώγιμων νημάτων στα δείγματα με τα νανοσωματίδια Pt.





## Κεφάλαιο 5

# Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική έρευνα

### 5.1 Συμπεράσματα

Παρακάτω θα δοθούν τα γενικά συμπεράσματα της εργασίας:

- Είδαμε ότι στις διατάξεις RRAM της εργασίας, όπου το διηλεκτρικό ήταν το διοξείδιο του πυριτίου, εμφανίζεται το φαινόμενο της μεταβαλλόμενης αντίστασης μετά από την διαδικασία του electroforming (ηλεκτρομορφοποίηση). Κατά την διάρκεια αυτής της διαδικασίας, εφαρμόσαμε μία υψηλή τάση στο επάνω ηλεκτρόδιο αφήνοντας το κάτω γειωμένο. Η εφαρμογή γινόταν είτε με παλμούς ορισμένης χρονικής διάρκειας (για τις μετρήσεις endurance και retention) είτε με συνεχώς αυξανόμενη τάση. Οι τιμές των τάσεων διέφεραν ανάλογα με το πάχος του διηλεκτρικού και την ύπαρξη ή όχι νανοσωματιδίων στο εσωτερικό του. Γενικά σε μεγαλύτερα πάχη χρησιμοποιήθηκαν υψηλότερες τάσεις ενώ η ύπαρξη νανοσωματιδίων διευκόλυε την διαδικασία. Σαν μια πρώτη προσπάθεια φυσικής ερμηνείας της διαδικασίας, θεωρούμε ότι κατά την διάρκεια του electroforming η υψηλή τάση που εφαρμόζεται στο πάνω ηλεκτρόδιο προκαλεί την μετακίνηση ιόντων οξυγόνου και την δημιουργία νηματοειδών περιοχών χαμηλότερης αντίστασης. Η ανάγκη για την εφαρμογή της παραπάνω διαδικασίας καταπονούν σημαντικά τα δείγματα, οδηγώντας ενδεχομένως σε μικρότερη αντοχή των διατάξεων σε επαναλαμβανόμενους κύκλους λειτουργίας. Αυτό αποτελεί ένα από τα βασικότερα μειονεκτήματα του συγκεκριμένου διηλεκτρικού.
- Από την συμπεριφορά των δειγμάτων στις μετρήσεις συνεχούς τάσης, είδαμε ότι οι διατάξεις εμφανίζουν δύο διακριτές καταστάσεις αντίστασης λόγω του φαινομένου της μεταβαλλόμενης αντίστασης. Η συγκεκριμένη παρατήρηση επαληθεύεται και από σχετικές μελέτες στην διεθνή βιβλιογραφία. Η παραπάνω παρατήρηση σε συνδυασμό με την δυνατότητα ενσωμάτωσης των διατάξεων στις διαδικασίες CMOS ανοίγει τον δρόμο για την τεχνολογική αξιοποίηση του συγκεκριμένου είδους διατάξεων.
- Έγιναν μετρήσεις σε δείγματα διαφορετικού πάχους προκειμένου να γίνει σύγκριση

των επιδόσεων τους και να δοθεί μία πρώτη εκτίμηση για την βέλτιστη τιμή του πάχους του διηλεκτρικού. Είδαμε ότι οι διατάξεις στις οποίες το διηλεκτρικό πάχος ήταν  $40\text{nm}$  (μέγιστη τιμή) παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά τόσο όσον αφορά το παράθυρο μνήμης όσο και την αντοχή σε επαναλαμβανόμενους κύκλους λειτουργίας. Ωστόσο, τα αποτελέσματα των μετρήσεων retention έδειξαν την ύπαρξη μιας τάσης μείωσης του παράθυρου μνήμης στα δείγματα D2 και D3 (20 και  $40\text{nm}$  διηλεκτρικού αντίστοιχα). Αν και οι τιμές παραμένουν μέσα στα ανεκτά όρια, προτείνεται η περαιτέρω διερεύνηση της ικανότητας των διατάξεων να διατηρούν την πληροφορία σε βάθος χρόνου.

- Μέσω των μετρήσεων XPS είδαμε ότι η θερμοκρασία εναπόθεσης δεν επηρεάζει την στοιχειομετρία του οξειδίου του πυριτίου. Σε όλες τις διατάξεις της εργασίας το διηλεκτρικό ήταν το διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) ανεξάρτητα από το πάχος και την θερμοκρασία εναπόθεσης του. Το παραπάνω συμπέρασμα επηκρωθήκε και από τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων στα οποία η εναπόθεση του διηλεκτρικού έγινε σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Εκεί είδαμε ότι κατά την διάρκεια των μετρήσεων συνεχούς ρεύματος η συμπεριφορά των τριών δειγμάτων ήταν όμοια.
- Είδαμε ότι το εμβαδόν των διατάξεων μνήμης δεν επηρεάζει σημαντικά τις τιμές των αντιστάσεων στις δύο καταστάσεις. Αυτό, όπως αναφέραμε, πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι από την στιγμή που δημιουργηθεί ένας αριθμός αγωγίμων νημάτων στο εσωτερικό του διηλεκτρικού, η επιπλέον ενέργεια που θα δοθεί στο διηλεκτρικό μέχρι το τέλος του electroforming χρησιμοποιείται για την περαιτέρω αύξηση της διαμέτρου στις ήδη υπάρχοντες νηματοειδής αγωγίμες περιοχές (οδηγώντας στην επιπλέον μείωση της ηλεκτρικής τους αντίστασης) και όχι για την δημιουργία και άλλων τέτοιων περιοχών. Όπως είπαμε, είναι αναγκαία η περαιτέρω διερεύνηση του φαινομένου προκειμένου να εξαχθούν ασφαλέστερα συμπεράσματα.
- Η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων πλατίνας μέσης διαμέτρου  $5\text{nm}$  στο εσωτερικό του διηλεκτρικού βελτίωσε σημαντικά το παράθυρο μνήμης των διατάξεων, κάνοντας ευκολότερη την διακρισιμότητα των δύο καταστάσεων. Επιπλέον, από τα αποτελέσματα των μετρήσεων retention βλέπουμε ότι η ύπαρξη νανοσωματιδίων βελτιώνει την διατήρηση της πληροφορίας σε βάθος χρόνου.

## 5.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- Μία πρόταση μελλοντικής έρευνας είναι ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός διατάξεων όπου η σύσταση και το πάχος των δύο ηλεκτροδίων μεταβάλλεται. Μια τέτοια μελέτη θα μπορούσε να συνεισφέρει στην περαιτέρω κατανόηση των μηχανισμών με τους οποίους πραγματοποιείται το φαινόμενο της μεταβαλλόμενης αντίστασης.
- Προτείνουμε την διερεύνηση του τρόπου με τον οποίο το ρεύμα συμμόρφωσης  $I_{cc}$  επηρεάζει την απόδοση των διατάξεων. Πιο συγκεκριμένα, προτείνουμε την αναζήτηση

της σχέσης μεταξύ της τιμής του  $I_{cc}$  και της τιμής του λόγου των αντιστάσεων HRS/LRS. Επίσης, μπορεί να γίνει μελέτη του τρόπου με τον οποίο το  $I_{cc}$  επηρεάζει την διαδικασία ηλεκτρομορφωποίησης.

- Η μελέτη της συμπεριφοράς δειγμάτων στα οποία η εναπόθεση του διηλεκτρικού έγινε με διαφορετικές τιμές ροής αερίου στο εσωτερικό του θαλάμου είναι ένα ακόμα ενδιαφέρον πεδίο μελλοντικής έρευνας.
- Η εύρεση του τρόπου με τον οποίο εξωτερικοί παράγοντες (όπως για παράδειγμα η θερμοκρασία και η υγρασία) επηρεάζουν την απόδοση των διατάξεων μνήμης κατά την διάρκεια της λειτουργίας τους. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη του τρόπου με τον οποίο οι εξωτερικές συνθήκες επηρεάζουν την ικανότητα των διατάξεων να διατηρούν την αποθηκευμένη πληροφορία.
- Τέλος, προτείνεται η περαιτέρω διερεύνηση του τρόπου με τον οποίο το μέγεθος και η σύσταση των νανοσωματιδίων επηρεάζει την απόδοση των ηλεκτρικών μετρήσεων. Μέσω της κατασκευής δειγμάτων με νανοσωματίδια από διαφορετικά αγώγιμα υλικά (για παράδειγμα από χρυσό ή χαλκό) καθώς και με ενδιάμεσες τιμές μέσω διαμέτρων ( $3nm$  και  $4nm$ ) είναι δυνατόν να εξαχθούν ποιο ολοκληρωμένα συμπεράσματα για τους τρόπους με τους οποίους επηρεάζουν την συμπεριφορά του διηλεκτρικού υλικού.



## Κεφάλαιο 6

# Βιβλιογραφικές αναφορές

1. Παναγιώτης Σ. Δημητράκης, "Νανοσωματίδια ως δομικά στοιχεία ηλεκτρονικών διατάξεων", Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ (2012)
2. Παναγιώτης Μπούσουλας, "Νανοηλεκτρονικές διατάξεις μνήμης", Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, 2017
3. Fairchild, Application Note 77, "CMOS, the Ideal Logic Family" Archived 2015-01-09 at the Wayback Machine, 1983.
4. Tanenbaum Andrew S., Goodman James R., "Αρχιτεκτονική Υπολογιστών: Μια Δομημένη Προσέγγιση", Εκδ. Κλειδάριθμος, 2000
5. H.-S. P. Wong and S. Salahuddin, "Memory leads the way to better computing," Nature Nanotechnology, vol.10, pp. 191-194, 2015.
6. R. Freitas and W. Wilcke, "Storage-class memory: The next storage system technology," IBM J. Res. Dev., vol. 52, no. 4/5, pp. 439-447, 2008.
7. "Memory Hierarchy", Available: <http://tvtropes.org/pmwiki/pmwiki.php/UsefulNotes/MemoryHierarchy>
8. "Flash cell structure", Available: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Flash\\_cell\\_structure.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Flash_cell_structure.svg)
9. Andre, T. W., J. J. Nahas, C. K. Subramanian, B. J. Garni, H. S. Lin, A. Omair, and W. L. Martino. A 4-Mb 0.18  $\mu\text{m}$  1T1MTJ toggle MRAM with balanced three input sensing scheme and locally mirrored unidirectional write drivers
10. "Magnetoresistive random-access memory", Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Magnetoresistive\\_random-access\\_memory](https://en.wikipedia.org/wiki/Magnetoresistive_random-access_memory)
11. J.F. Scott, C.A. Paz-de-Araujo, "Ferroelectric memories" Science, 246, 1989
12. M. Boniardi and D. Ielmini, "Physical origin of the resistance drift in amorphous phase-change materials," Appl. Phys. Lett., vol. 98, pp. 243506, 2011

13. Jason Mick, "Flash successor technology may be the one Intel's been cooking up under the names "Purley" and "Apache Pass"", Available: <https://archive.li/lpDke>
14. "Ferroelectric RAM", Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Ferroelectric\\_RAM](https://en.wikipedia.org/wiki/Ferroelectric_RAM)
15. "Static random-access memory", Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Static\\_random-access\\_memory](https://en.wikipedia.org/wiki/Static_random-access_memory)
16. H. J. Reich, W. A. Depp, Applied Physics Journal 9, 421, (1938)
17. J.F.Gibbons and W.E.Beadle, "Switching properties of thin NiO films?", Solid- State Electronics, Pergamon Press, Vol. 7, pp. 785-797, (1964)
18. L. Chua, ((Memristor-The missing circuit element,)) IEEE Transactions on Circuit Theory, 18, 5, 1971.
19. Brian Hayes, "The memristor", Available: <https://www.americanscientist.org/article/the-memristor>
20. Parcly Taxel, Own work, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=28617189>
21. "Memristor", Available: <https://en.wikipedia.org/wiki/Memristor>
22. Marios Barlas, Master Thesis, "Development and Characterization of metal oxide RRAM memory cells", EPFL, 2015
23. Dmitri B. Strukov, Gregory S. Snider, Duncan R. Stewart and R. Stanley Williams, "The missing memristor found?", Nature, (2008)
24. A Chaotic Oscillator Based on HP Memristor Model - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: [https://www.researchgate.net/Structure-of-the-HP-TiO2-memristor\\_fig12\\_28397](https://www.researchgate.net/Structure-of-the-HP-TiO2-memristor_fig12_28397) [accessed 14 Jun, 2018]
25. Ambrogio, S., Magyari-K?pe, B., Onofrio, N. et al. J Electroceram (2017) 39: 39. <https://doi.org/10.1007/s10832-017-0093-y>
26. Eleonora Testa, Master Thesis, "A novel method for chip level ReRAM - CMOS integration", EPFL, 2015
27. Fu-Chien Chiu, "A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films?", Advances in Materials Science and Engineering Volume 2014, Article ID 578168, 18 pages.
28. B.L. Yang, P.T. Lai, H. Wong, "Conduction mechanisms in MOS gate dielectric films", Microelectronics Reliability 44 (2004) 709-718

- 
29. Herbert Schroeder, "Poole-Frenkel-effect as dominating current mechanism in thin oxide films?An illusion?!", *Journal of Applied Physics* 117, 215103 (2015); doi: 10.1063/1.4921949
  30. Μπούσουλας Παναγιώτης, "Ανάπτυξη, χαρακτηρισμός και επίδραση ακτινοβολίας σε μη πτητικές μνήμες, μεταλλικών και ημιαγωγικών νανοκρυστάλλων", Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, (2012)
  31. J.G. Simmons, "Conduction in thin dielectric films?", *J. Phys. D* 5 (1971) p.613
  32. Herring, Conyers; Nichols, M. (1949). "Thermionic Emission". *Reviews of Modern Physics*. 21 (2): 185-270.
  33. "Silicon", Available: <https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon>
  34. "Silicon Crystal Structure", Available: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/sili2.html>
  35. Hull, Robert (1999) "Properties of crystalline silicon", ISBN 978-0-85296-933-5.
  36. Holleman, Arnold Frederik; Wiberg, Egon (2001), Wiberg, Nils, ed., *Inorganic Chemistry*, translated by Eagleson, Mary; Brewer, William, San Diego/Berlin: Academic Press/De Gruyter, ISBN 0-12-352651-5
  37. "Silicon dioxide", Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon\\_dioxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon_dioxide)
  38. Available: <https://www.mindat.org>
  39. "X-ray photoelectron spectroscopy", Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray\\_photoelectron\\_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_photoelectron_spectroscopy)
  40. Finster J., Schulze D., Bechstedt F., and Meisel, A. (1985). Interpretation of XPS core level shifts and structure of thin silicon oxide layers. *Surface Science*, 152-153(PART 2), 1063-1070. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(85\)90521-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(85)90521-7)
  41. Choi J. G., and Thompson L. T. (1996). XPS study of as-prepared and reduced molybdenum oxides. *Applied Surface Science*, 93(2), 143-149. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(95\)00317-7](https://doi.org/10.1016/0169-4332(95)00317-7)
  42. Τεχνολογία λεπτών υμενίων, Available: [nn.physics.auth.gr/pms/tft.htm](http://nn.physics.auth.gr/pms/tft.htm)
  43. Chemical vapor deposition, Available: [en.wikipedia.org/wiki/Chemical\\_vapor\\_deposition](https://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_vapor_deposition)
  44. Pulsed laser deposition, Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Pulsed\\_laser\\_deposition](https://en.wikipedia.org/wiki/Pulsed_laser_deposition)
  45. Molecular beam epitaxy, Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Molecular\\_beam\\_epitaxy](https://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_beam_epitaxy)

46. Molecular beam epitaxy, John R. Arthur, Surface science vol 500, (2002)
47. Thin Film Deposition Processes, Dler Adil Jameel, International Journal of Modern Physics and Applications, Vol. 1, No. 4, 2015, pp. 193-199
48. Challenges for Non-Ideal Atomic Layer Deposition Processes and Systems, (2016), Available: <https://www.lesker.com/newweb/blog/post.cfm/challenges-for-non-ideal-atomic-layer-deposition-processes-systems>
49. R.W. Johnson, et al., Mater. Today (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2014.04.026>
50. AJA ATC Orion 8 Sputtering System, Available: <http://nabis.fisi.polimi.it/equipments/aja-atc-orion-8-sputtering-system/>
51. Sputter deposition, Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Sputter\\_deposition](https://en.wikipedia.org/wiki/Sputter_deposition)
52. Bosco Ruggero, van den Beucken Jeroen, Leeuwenburgh Sander, Jansen John, "Surface Engineering for Bone Implants: A Trend from Passive to Active Surfaces", Coatings, 2012/12/01
53. A.H. Kean and L. Allers, "The Analysis of Coatings Produced by Accelerated Nanoparticles", Mantis Deposition Ltd, Thame, Oxfordshire. OX9 3BX. UK.
54. Terminated Gas Condensation source, Available: <http://plasma.lbl.gov>
55. Ειρήνη Μιχελάκη, "Εναπόθεση Νανοσωματιδίων καθώς και συμπαγών λεπτών στρωμάτων αποτελούμενων από νανοσωματίδια και οι εφαρμογές τους σε ηλεκτρονικές διατάξεις", Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, (2017)
56. Model 4200-SCS Semiconductor Characterization System User'As Manual 4200-900-01 Rev. H / February 2013
57. Electroforming and resistive switching in silicon dioxide resistive memory devices, Burt W. Fowler, Yao-Feng Chang, Fei Zhou, Yanzhen Wang, Pai-Yu Chen, Fei Xue, Yen-Ting Chen, Brad Bringham, Scott Pozder c and Jack C. Lee, RSC Adv., 2015, 5, 21215
58. Filament Formation in an Electrochemical SiO<sub>2</sub> -Based Memory Device During the Forming Process, Chih-Yi Liu and Chao-Han Lin, IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS, VOL. 35, NO. 8, August 2014
59. Journal of Applied Physics 117, 124505 (2015); doi: 10.1063/1.4916259
60. J. Yao, Z. Sun, L. Zhong, D. Natelson, and J. M. Tour, Nano Lett. 10, 4105 (2010).
61. Yao-Feng Chang, Pai-Yu Chen, Yen-Ting Chen, Fei Xue, Yanzhen Wang, Fei Zhou, Burt Fowler and Jack C. Lee, Study of polarity effect in SiO<sub>x</sub> -based resistive switching memory, APPLIED PHYSICS LETTERS 101, 052111 (2012)



62. Jun Yao • Lin Zhong • Douglas Natelson • James M. Tour, Intrinsic resistive switching and memory effects in silicon oxide, *Appl Phys A* (2011) 102: 835-839 DOI 10.1007/s00339-011-6267-6
63. Jun Yao, Zhengzong Sun, Lin Zhong, Douglas Natelson, and James M. Tour, Resistive Switches and Memories from Silicon Oxide, DOI: 10.1021/nl102255r *Nano Lett.* 2010, 10, 4105-4110
64. Bipolar resistive switching and charge transport in silicon oxide memristor, *Materials Science and Engineering B* 194 (2015) 48-54

