



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ  
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ  
ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

# Ανάπτυξη Κυψελών Μνήμης Με Μη Πτητικό Χαρακτήρα

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
Παναγιώτης Θ. Τσιάβος

Επιβλέπων: Ευάγγελος Β. Χριστοφόρου  
Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Μάρτιος 2019





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ  
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ  
ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

# Ανάπτυξη Κυψελών Μνήμης Με Μη Πτητικό Χαρακτήρα

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
Παναγιώτης Θ. Τσιάβος

Επιβλέπων: Ευάγγελος Β. Χριστοφόρου  
Καθηγητής Ε.Μ.Π

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 29η Μαρτίου 2019.

.....  
Ε. Χριστοφόρου  
Καθηγητής Ε.Μ.Π

.....  
Δ. Τσαμάκης  
Καθηγητής Ε.Μ.Π

.....  
Π. Π. Σωτηριάδης  
Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π

Αθήνα, Μάρτιος 2019

.....  
Παναγιώτης Θ. Τσιάβος

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Παναγιώτης Θ. Τσιάβος, 2019  
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής 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.



# Περίληψη

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η δημιουργία διάταξης που θα χρησιμοποιηθεί ως βάση για την ανάπτυξη μη πτητικής μνήμης που εκμεταλλεύεται το φαινόμενο σήραγγας. Για το λόγο αυτό αναπτύχθηκαν δοκίμια λεπτών υμενίων τρι-στρωματικής δομής  $Al - Al_2O_3 - Al$  με την μέθοδο της θερμικής εξάχνωσης και φυσικής οξειδωσης. Στα δοκίμια έγιναν επαναληπτικές διεγέρσεις και μετρήσεις για να διαπιστωθεί η ικανότητα ανάγνωσης και εγγραφής τους. Παρουσιάζονται οι μετρήσεις τάσης - ρεύματος (V - I) και τάσης αντίστασης (V - R), τα αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά για χρήση των δομών σε μη πτητικές μνήμες. Επίσης αναπτύχθηκαν δείγματα μη πτητικών μνημών τεχνολογίας αιχμής και χαρακτηρισμός τους μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης. Συγκεκριμένα αναπτύχθηκαν δύο διατάξεις μνήμης αλλαγής φάσης χαλκογενίδων και μια διάταξη μαγνητικής μη πτητικής μνήμης, με τις μεθόδους της απόθεσης ατομικού στρώματος και εξάχνωσης με δέσμη ηλεκτρονίων.

**Λέξεις κλειδιά:** Λεπτά υμένια, Θερμική Εξάχνωση, Απόθεση ατομικού στρώματος, εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων, αλουμίνιο, οξειδίο αλουμινίου, μνήμη αλλαγής φάσης, φαινόμενο σήραγγας

# Abstract

The purpose of this thesis is to create a device to be used as a basis for the development of non-volatile memory that exploits the quantum tunnelling effect. For this reason, three-layer thin film specimens  $Al - Al_2O_3 - Al$  were developed using the thermal evaporation method and physical oxidation of aluminium. Repetitive excitations and measurements were performed on the samples to determine their read and write ability. The voltage-current (V-I) and voltage-to-resistance (V-R) measurements are presented, the results are encouraging to use these structures in non-volatile memories. Also, samples of state of the art non-volatile memories were developed and characterized by transmission electron microscopy. Specifically, two chalcogenide phase change memory devices and a magnetic non-volatile memory array were developed, via atomic layer deposition (ALD) and electron beam evaporation methods.

**key words:** Thin films, Thermal evaporation, ALD, electron beam evaporation, Aluminium, Aluminium Oxide, Phase Change Memory, Quantum Tunneling Effect,

# Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στον καθηγητή κ. Ευάγγελο Χριστοφόρου τόσο για το ενδιαφέρον θέμα διπλωματικής εργασίας που μου ανέθεσε, καθώς και για την καθοδήγηση και πολύτιμη βοήθεια του στην υλοποίηση αυτής της εργασίας. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Μαρία Ζάβαλη για την άψογη συνεργασία μας κατά την διάρκεια των πειραμάτων και της συγγραφής της εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου Ιάσονα Χαρδούβελι, Ευάγγελο Οικονόμου και Ιωάννη Στουρνάρα καθώς και την κοπέλα μου Ουρανία Μαλιγιάννη για την ψυχολογική υποστήριξη καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Τέλος να ευχαριστήσω και να αφιερώσω την εργασία αυτή στους γονείς μου και τα αδέρφια μου για την υποστήριξη και κυρίως την υπομονή που έδειξαν σε όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

# Περιεχόμενα

Περίληψη . . . . .	5
Abstract . . . . .	6
Ευχαριστίες . . . . .	7
Περιεχόμενα . . . . .	8
<b>1 Μη-Πτητικές Μνήμες . . . . .</b>	<b>11</b>
1.1 Γενικά στοιχεία . . . . .	11
1.2 Μνήμη EPROM - EEPROM . . . . .	12
1.3 Μνήμη FLASH . . . . .	12
1.4 Μνήμη με νανοκρυστάλλους στην αιωρούμενη πύλη . . . . .	14
1.5 Σιδηροηλεκτρική μνήμη τυχαίας προσπέλασης FeRAM . . . . .	17
1.6 Μαγνητική μνήμη τυχαίας προσπέλασης MRAM . . . . .	19
1.7 Μνήμη αλλαγής αντίστασης ReRAM . . . . .	19
1.8 Μνήμη νανοσωλήνων άνθρακα NRAM . . . . .	20
1.9 Μνήμη αλλαγής φάσης PCM . . . . .	21
<b>2 Μέθοδοι Ανάπτυξης Λεπτών Υμενίων . . . . .</b>	<b>25</b>
2.1 Λεπτά Υμένια . . . . .	25
2.2 Φυσική Απόθεση από Ατμό (PVD) . . . . .	27
2.2.1 Θερμική Εξάχνωση . . . . .	28
2.2.2 Εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων . . . . .	28
2.2.3 Επιμετάλλωση με Ιόντα (Ion Plating) . . . . .	29
2.2.4 Παλμική Εναπόθεση με Laser (PLD) . . . . .	30
2.2.5 Ιοντοβολή (Sputtering) . . . . .	32
2.3 Επιταξία Μοριακής Δέσμης (MBE) . . . . .	34
2.4 Χημική απόθεση από Ατμό (CVD) . . . . .	35
2.4.1 Θερμικά Ενεργοποιημένη CVD . . . . .	37
2.4.2 Οργανομεταλλική CVD . . . . .	38
2.4.3 CVD με Χρήση Πλάσματος . . . . .	38
2.4.4 Φωτοχημική CVD . . . . .	39

2.4.5	CVD με χρήση Laser . . . . .	39
2.4.6	Απόθεση Ατομικού Στρώματος . . . . .	39
2.4.7	CVD με Διείσδυση . . . . .	40
2.5	Spin Coating . . . . .	40
<b>3</b>	<b>Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Λεπτών Υμενίων . . . . .</b>	<b>42</b>
3.1	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) . . . . .	42
3.2	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης TEM . . . . .	46
3.3	Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) . . . . .	49
3.4	Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (AFM) . . . . .	50
<b>4</b>	<b>Το Κβαντικό Φαινόμενο Σήραγγας . . . . .</b>	<b>53</b>
4.1	Ορισμός . . . . .	53
4.2	Φυσική Αρχή . . . . .	54
4.3	Μαθηματική Ανάλυση . . . . .	54
4.3.1	Κλασική Προσέγγιση . . . . .	55
4.3.2	Κβαντική Προσέγγιση . . . . .	55
<b>5</b>	<b>Πειραματικό Μέρος . . . . .</b>	<b>58</b>
5.1	Πειραματικές Διατάξεις . . . . .	59
5.1.1	Σύστημα Εναπόθεσης Ατομικού Στρώματος . . . . .	59
5.1.2	Σύστημα Εξάχνωσης με Δέσμη Ηλεκτρονίων . . . . .	63
5.1.3	Σύστημα Λιθογραφίας Δέσμης Ηλεκτρονίων . . . . .	68
5.1.4	Σύστημα Θερμικής Εξάχνωσης . . . . .	69
5.2	Ανάπτυξη Μνημών Αλλαγής Φάσης . . . . .	71
5.2.1	Μνήμη Αλλαγής Φάσης Μεγέθους Κελιού $4F^2$ . . . . .	71
5.2.1.1	Χαρακτηριστικά της Διόδου Πολυπυριτίου . . . . .	71
5.2.1.2	Κατασκευή του κυττάρου Μνήμης . . . . .	72
5.2.2	Ανάπτυξη Πόρου Μνήμης Αλλαγής Φάσης . . . . .	77
5.2.2.1	Διαδικασία Κατασκευής . . . . .	77
5.3	Ανάπτυξη Μαγνητικής Μνήμης RAM . . . . .	82
5.4	Ανάπτυξη Μνήμης Βασιζόμενης Στο Φαινόμενο Σήραγγας . . . . .	83
5.4.1	Προετοιμασία Απόθεσης . . . . .	83
5.4.2	Διαδικασία Απόθεσης . . . . .	84
5.4.3	Ηλεκτρικές Μετρήσεις . . . . .	87
5.4.4	Σχολιασμός Μετρήσεων . . . . .	91
<b>6</b>	<b>Συμπεράσματα - Προοπτικές . . . . .</b>	<b>93</b>
	<b>Βιβλιογραφία . . . . .</b>	<b>95</b>

# Κεφάλαιο 1

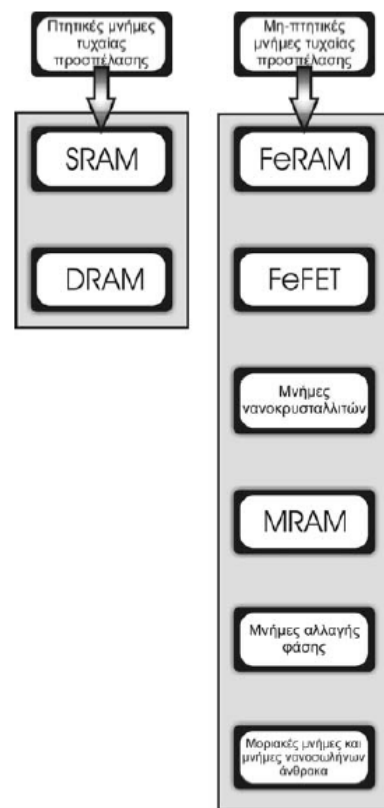
## Μη-Πτητικές Μνήμες

### 1.1 Γενικά στοιχεία

Από την αρχή της δεκαετίας του 1970, όταν η Intel εισήγαγε στην αγορά τις δυναμικές μνήμες τυχαίας προσπέλασης (DRAM - *Dynamic Random Access Memory*) η εξέλιξη της τεχνολογίας των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων είναι στενά συνδεδεμένη με την υλοποίηση διατάξεων μνημών.

Οι ημιαγώγιμες διατάξεις μνημών όπως έχουν εξελιχθεί μέχρι σήμερα, παρουσιάζουν συγκριτικά πλεονεκτήματα όσον αφορά το κόστος και τις επιδόσεις τους συγκρινόμενες με άλλους τρόπους αποθήκευσης όπως οι μαγνητικές ταινίες και δίσκοι, οδηγώντας στην αντικατάστασή τους όσον αφορά την κύρια μνήμη των υπολογιστικών συστημάτων.

Οι διατάξεις μνήμης διαχωρίζονται σε σχέση με το εάν για την συγκράτηση της πληροφορίας τους απαιτούν συνεχή τροφοδοσία με επαναλαμβανόμενους κύκλους φρεσκαρίσματος ή με το εάν παρέχουν τη δυνατότητα συγκράτησης της πληροφορίας για μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς την ανάγκη τροφοδοσίας. Αυτή η διαφοροποίηση ως προς την διάρκεια διατήρησης της πληροφορίας, οδηγεί στην κατηγοριοποίηση των μνημών σε πτητικές και μη-πτητικές. Στην κατηγορία των μη-πτητικών μνημών ανήκει μια πληθώρα διατάξεων που έχουν σκοπό την εγγραφή-διαγραφή δεδομένων και την διατήρησή τους όταν αφαιρεθεί η τάση τροφοδοσίας. (βλ. Σχήμα 1.1)

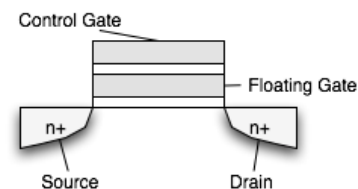


Σχήμα 1.1: κατηγοριοποίηση μνημών ανάλογα με την πτητικότητα τους

## 1.2 Μνήμη EPROM - EEPROM

Οι πρώτες μη-πτητικές μνήμες που αναπτύχθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά ήταν οι μνήμες EPROM (*EPROM - erasable programmable read-only memory*) και EEPROM (*EEPROM - electrically erasable programmable read-only memory*). Οι μνήμες αυτές στηρίζονται στην τεχνολογία αιωρούμενης πύλης (βλ. Σχήμα 1.2)

για να αποθηκεύσουν δεδομένα, εν γέννη έχουν την ίδια δομή και διαφοροποιούνται στον τρόπο διαγραφής τους όπου για την EPROM γίνεται με έκθεση σε υπεριώδες φως, ενώ για την EEPROM γίνεται ηλεκτρικά, το οποίο οδήγησε στην σχεδόν καθολική αντικατάσταση των EPROM από EEPROM.



Σχήμα 1.2: Τομή τρανζίστορ αιωρούμενης πύλης

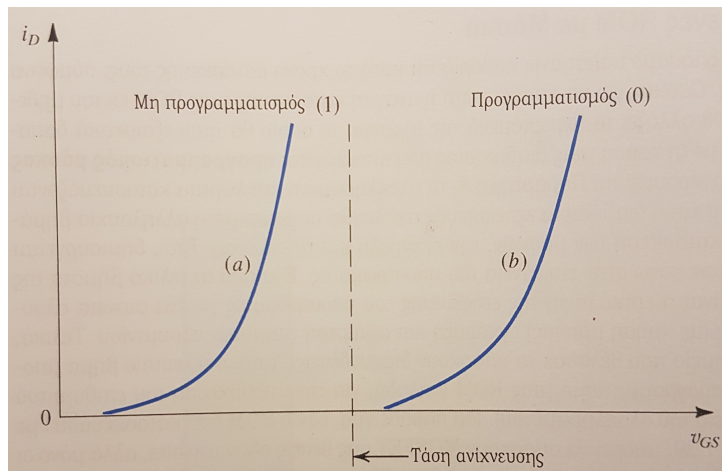
Οι αρχικές μνήμες αυτού του είδους περιορίζονταν σε λειτουργίες μόνο ενός byte το οποίο τις καθιστούσε αρκετά αργές, όμως οι σύγχρονες EEPROM επιτρέπουν λειτουργίες πολλαπλών byte, είναι μνήμες μικρής χωρητικότητας μερικών MB και χρησιμοποιούνται κυρίως για την αποθήκευση του BIOS στους ηλεκτρονικούς υπολογιστές και σε ενσωματωμένα συστήματα μικροεπεξεργαστών. Αν και ανακαλύφθηκαν την δεκαετία του 1970 χρησιμοποιούνται ακόμα και σήμερα λόγω του ελάχιστου κόστους παραγωγής και της ικανότητας τους να διατηρούν τα δεδομένα μέχρι και δέκα έτη σύμφωνα με τους κατασκευαστές.[1], [2]

## 1.3 Μνήμη FLASH

Η μνήμη flash έχει γνωρίσει μεγάλη πρόοδο την τελευταία δεκαετία κυρίως λόγω της αυξανόμενης ζήτησης αποθηκευτικών χώρων μεγάλης χωρητικότητας και μικρού μεγέθους από την ραγδαία ανάπτυξη φορητών συσκευών (smartphones, ipods, tablets). Σήμερα έχουμε μνήμες flash με χωρητικότητα εκατοντάδων GB και η πυκνότητα ολοκλήρωσης συνεχίζει να κλιμακώνεται, χωρίς ωστόσο να παρατηρείται αντίστοιχη βελτίωση στην απόδοσή τους (καθυστέρηση ανάγνωσης εγγραφής και διαγραφής)[3]. Η μνήμη flash είναι αθόρυβες, ανθεκτικές σε κρούσεις, και διαθέσιμες αμέσως αφού τροφοδοτηθούν και έχουν ταχύτερη απόκριση σε σχέση με τους κλασσικούς μαγνητικούς δίσκους περιστροφής τους οποίους έχουν αρχίσει να αντικαθιστούν [4].

Οι μνήμες τύπου flash ουσιαστικά είναι η βελτίωση της παλαιότερης τεχνολογίας EEPROM. Ονομάστηκαν έτσι γιατί προσφέρουν την δυνατότητα διαγραφής ολόκληρης της μνήμης είτε μέρους αυτής.[5] Οι μνήμες flash υλοποιούνται, όπως και οι EEPROM, με την τεχνολογία αιωρούμενης πύλης, δηλαδή την ύπαρξη ε-

νός αγώγιμου στρώματος στο διηλεκτρικό της πύλης ενός τρανζίστορ MOSFET, στο οποίο αποθηκεύεται μια μικρή ποσότητα φορτίου (π.χ. ηλεκτρονίων). Ας εξετάσουμε την λειτουργία του τρανζίστορ αιωρούμενης πύλης. Πριν προγραμ-



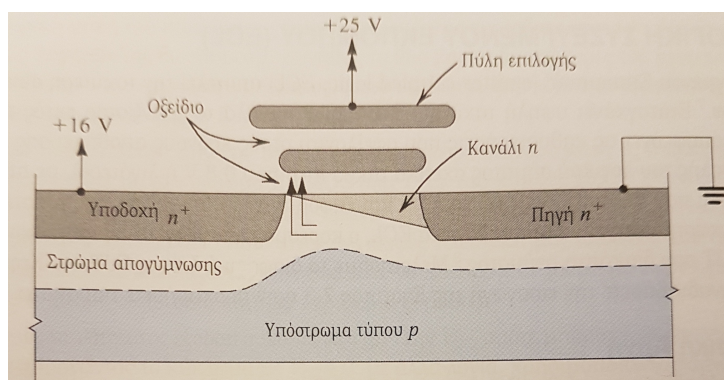
Σχήμα 1.3: Η αλλαγή της χαρακτηριστικής  $i_D - V_{GS}$  ενός τρανζίστορ αιωρούμενης πύλης

ματιστεί το κύτταρο δεν υπάρχει φορτίο στην αιωρούμενη πύλη και το στοιχείο λειτουργεί σαν κανονικό MOSFET n-καναλιού. Το τρανζίστορ έχει χαρακτηριστική  $i_D - V_{GS}$  που παρουσιάζεται ως καμπύλη (α) στο Σχήμα 1.3, στην κατάσταση αυτή η τάση κατωφλίου ( $V_t$ ) είναι χαμηλή. Αυτή η κατάσταση του τρανζίστορ είναι γνωστή ως κατάσταση μη-προγραμματισμού, όταν το τρανζίστορ βρίσκεται στην κατάσταση αυτή θεωρείται ότι αποθηκεύει ένα λογικό 1.

Για τον προγραμματισμό ενός τρανζίστορ, εφαρμόζεται μια τάση (16 – 20V) μεταξύ της υποδοχής και της πηγής του, ταυτόχρονα εφαρμόζεται μια μεγαλύτερη τάση (25V) στην πύλη επιλογής (βλ. Σχήμα 1.4). Δημιουργείται έτσι ένα κανάλι αντιστροφής τύπου n στην επιφάνεια του υποστρώματος σαν αποτέλεσμα της μεγάλης θετικής τάσης στην πύλη επιλογής, λόγω της επίσης υψηλής τάσης στην υποδοχή το κανάλι έχει κωνικό σχήμα. Η τάση υποδοχής-πύλης επιταχύνει τα ηλεκτρόνια που διέρχονται από το κανάλι. Τα ηλεκτρόνια αυτά αποκαλούνται θερμά ηλεκτρόνια λόγω της μεγάλης κινητικής ενέργειας τους όταν φτάνουν στην υποδοχή. Η υψηλή τάση στην πύλη επιλογής δημιουργεί ηλεκτρικό πεδίο στο μονωτικό οξειδίο το οποίο έλκει τα θερμά ηλεκτρόνια και διαμέσου του οξειδίου συσσωρεύονται στην αιωρούμενη πύλη (Μέθοδος έγχυσης θερμών φορέων). Η διαδικασία φόρτισης της αιωρούμενης πύλης σταματά μόνη της, το φορτίου που συσσωρεύεται στην πύλη μειώνει την ένταση του πεδίου με αποτέλεσμα να καθίσταται αδύνατη η επιτάχυνση περισσότερων ηλεκτρονίων. Η διαδικασία προγραμματισμού έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της τάσης κατωφλίου και την αλλαγή της χαρακτηριστικής  $i_D - V_{GS}$  σε αυτή που φαίνεται στην καμπύλη (β) του σχήματος (1.3). Στην κατάσταση αυτή το κύτταρο θεωρείται ότι αποθηκεύει το λογικό 0. Η ανάγνωση γίνεται με την εφαρμογή τάσης  $V_{GS}$  μεταξύ της



χαμηλής και της υψηλής τάσης κατωφλίου. Ένα προγραμματισμένο στοιχείο δεν θα άγει (λογικό 0) ενώ αντίθετα ένα μη-προγραμματισμένο θα άγει (λογικό 1). Η διαγραφή γίνεται με την επιστροφή του φορτίου από την πύλη στο υπόστρωμα μέσω του φαινομένου σήραγγας Fowler-Nordheim[1], [6].

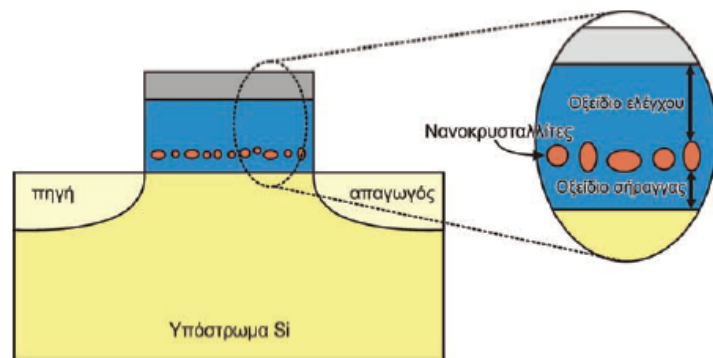


Σχήμα 1.4: Το τρανζίστορ αιωρούμενης πύλης κατά την διάρκεια του προγραμματισμού

## 1.4 Μνήμη με νανοκρυστάλλους στην αιωρούμενη πύλη

Η τεχνολογία των μνημών Flash αδυνατεί να ακολουθήσει στο μέλλον τους κανόνες σμίκρυνσης των ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, οι οποίοι ορίζουν μια αναλογική ελάττωση σε όλες τις διαστάσεις των τρανζίστορ κατά ένα πολλαπλασιαστικό παράγοντα 0.7 ανά τεχνολογικό κόμβο του οδικού χάρτη τεχνολογίας ημιαγωγών (ITRS). Η μετάβαση σε τεχνολογικό κόμβο κάτω των 100 nm, οδηγεί σε σοβαρά προβλήματα αξιοπιστίας των δομών αιωρούμενης πύλης και ουσιαστικά η προσέγγιση αυτή αποτυγχάνει να ανταπεξέλθει στις απαιτήσεις της βιομηχανίας των μη - πτητικών μνημών. Το πρόβλημα εστιάζεται στο πάχος του οξειδίου σήραγγας, αφού αυτό δεν μπορεί να μειωθεί κάτω από τα 7 nm, λόγω των επικείμενων διαρροών. Η άρση των περιορισμών στην ελάττωση του πάχους του οξειδίου σήραγγας μπορεί να επιτευχθεί με την αντικατάσταση της ηλεκτρικά συνεχούς αιωρούμενης πύλης από διακριτές νησίδες νανοκρυσταλλινών[7], [8] (Σχήμα 1.5). Η έννοια της εισαγωγής των νανοκρυσταλλινών βρίσκεται στην υλοποίηση παγίδων φορτίου μέσα στο διηλεκτρικό πύλης, όπου μπορούν να αποθηκεύονται φορτία με ελεγχόμενο τρόπο. Η πρόταση αυτή, οδηγεί σε μια δομή, η οποία είναι λιγότερο ευαίσθητη σε φαινόμενα διαρροής, μιας και το ενδεχόμενο ύπαρξης μιας ατέλειας στο οξειδίο σήραγγας οδηγεί σε απώλεια μικρού μέρους του φορτίου, κάτι το οποίο δεν συνεπάγεται την απώλεια της πληροφορίας από το κύτταρο.

Λύνοντας το πρόβλημα της ελάττωσης του πάχους του οξειδίου σήραγγας, ξεκινούν να αναδεικνύονται τα πλεονεκτήματα που επιφέρουν οι μικρότερες διαστάσεις των διατάξεων. Λεπτότερα οξείδια οδηγούν σε μικρότερες τάσεις λειτουργί-

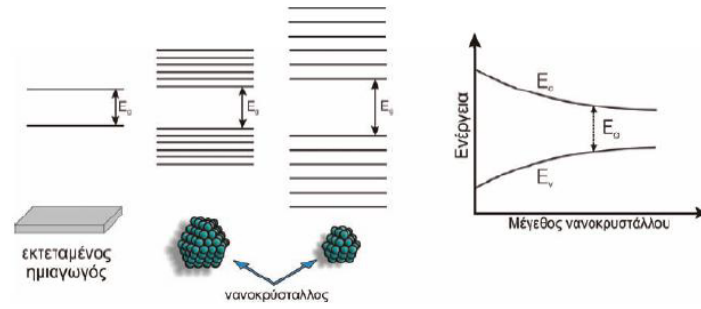


Σχήμα 1.5: Το κύτταρο των μνημών νανοκρυσταλλιτών. Η αιωρούμενη πύλη έχει αντικατασταθεί από ένα στρώμα διακριτών νανοκρυστάλλων που παίζουν το ρόλο παγίδων φορτίου το οποίο μεταφέρεται διαμέσου του οξειδίου σήραγγας

ας και σε ταχύτερες διαδικασίες εγγραφής-διαγραφής. Η επίτευξη μεγαλύτερης χωρητικότητας των μνημών ανά ψηφίδα μπορεί να επιτευχθεί με την αύξηση της πυκνότητας ολοκλήρωσης, κάτι το οποίο δεν είναι άμεσα εκμεταλλεύσιμο στις μνήμες Flash, αφού η χωρητικότητα ανά ψηφίδα έχει αυξηθεί κυρίως λόγω νέων αρχιτεκτονικών και όχι λόγω σμίκρυνσης, η οποία εξελίσσεται υπό αυστηρούς περιορισμούς.[6]

Τα χαρακτηριστικά των κβαντικών τελειών (quantum dots) ή νανοκρυσταλλιτών είναι σαφώς διαφορετικά από αυτά που εμφανίζουν τα ίδια υλικά όταν έχουν μεγάλο όγκο, εξαιτίας των πολύ μικρών διαστάσεων, οι οποίες προκαλούν την έγερση κβαντικών φαινομένων (κβαντικός εντοπισμός, quantum confinement) που τροποποιούν τις ιδιότητες των υλικών, όπως για παράδειγμα το ενεργειακό τους χάσμα, το διαχωρισμό των ενεργειακών καταστάσεων στις ζώνες αγωγιμότητας και σθένους και κατά συνέπεια της πυκνότητας των διαθέσιμων ενεργειακών καταστάσεων σε αυτές. Οι διαστάσεις των νανοκρυστάλλων είναι τέτοιες ώστε πρακτικά οι νανοκρυστάλλοι αντιμετωπίζονται ως συστήματα δύο ή και μίας διάστασης. Η ενεργός μάζα των ηλεκτρικών φορέων στους νανοκρυστάλλους υπολογίζεται θεωρώντας ότι αυτοί συμπεριφέρονται ως ελεύθερα σωματίδια μέσα σε ένα κουτί (particle in box, PB) του οποίου τα τοιχώματα προσδιορίζονται από το νανοκρυστάλλο. Ένα τέτοιο σύστημα [9], [10] είναι γνωστό ότι οδηγεί σε διακριτό φάσμα ιδιοκαταστάσεων για τα ηλεκτρόνια και τις οπές (βλ. Σχήμα 1.6), τα οποία σαν φερμιόνια κατανέμονται σύμφωνα με τη στατιστική Fermi – Dirac, υπακούοντας στην απαγορευτική αρχή του Pauli.

Ταυτόχρονα, η αποθήκευση ηλεκτρικών φορτίων στις διακριτές ιδιοενέργειες της ζώνης σθένους ή αγωγιμότητας έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση φραγμού ή αποκλεισμού Coulomb (Coulomb blockade). Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται μεγαλύτερη διάρκεια συγκράτησης του αποθηκευμένου φορτίου στον νανοκρυστάλλο και συνεπώς εξασφαλίζεται η διατήρηση της αποθηκευμένης στη μνήμη



Σχήμα 1.6: Η εμφάνιση του κβαντικού εντοπισμού και η διαμόρφωση του ενεργειακού χάσματος σύμφωνα με το μέγεθος της κβαντικής τελείας – νανοκρυστάλλου.

πληροφορίας για πάρα πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα, δίνοντας την δυνατότητα για κατασκευή διατάξεων μη-πτητικών μνημών.

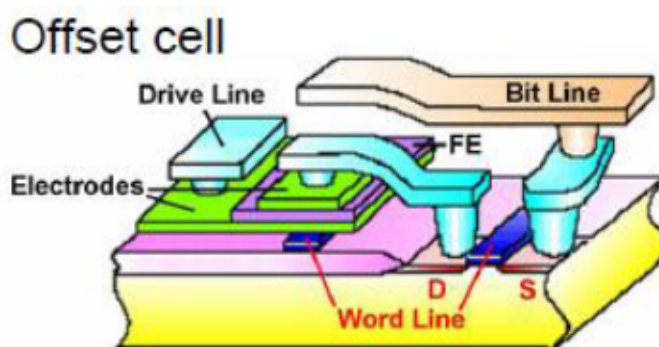
Η σχέση που συνδέει το παράθυρο της τάσης κατωφλίου  $V_{th}$  με την πυκνότητα  $n_{qd}$  και το μέγεθος  $t_{qd}$  των νανοκρυσταλλιτών[9] είναι:

$$V_{th} = \frac{q\nu n_{nc}}{\epsilon_{CO}} \left( t_{CO} + \frac{1}{2} \frac{\epsilon_{CO}}{\epsilon_{nc}} t_{nc} \right) \quad (1.1)$$

όπου  $n_{nc}$ ,  $t_{nc}$ ,  $\epsilon_{nc}$  είναι η επιφανειακή συγκέντρωση, η διάμετρος και η διηλεκτρική σταθερά των νανοκρυστάλλων αντίστοιχα και  $t_{CO}$ ,  $\epsilon_{CO}$  είναι το πάχος και η διηλεκτρική σταθερά του οξειδίου ελέγχου αντίστοιχως. Ο ακέραιος  $\nu$  δηλώνει τον αριθμό των ηλεκτρονίων που αποθηκεύονται σε κάθε νανοκρυστάλλο. Από τη σχέση αυτή παρατηρεί κανείς την αναλογία μεταξύ του παραθύρου της τάσης κατωφλίου και της πυκνότητας. Έτσι για τη λήψη μεγαλύτερου παραθύρου θα πρέπει να υψίσταται μεγαλύτερη πυκνότητα. Στο σημείο αυτό όμως τίθεται ζήτημα συγκερασμού, αφού η μεγάλη πυκνότητα, η οποία οδηγεί σε μεγάλο παράθυρο, μπορεί να οδηγήσει επίσης και σε ηλεκτρική επικοινωνία μεταξύ των νανοκρυσταλλιτών, κάτι το οποίο δεν είναι επιθυμητό. Η ηλεκτρική επικοινωνία μεταξύ των νανοκρυσταλλιτών (ενδοεπικοινωνία, cross - talk) ερμηνεύεται από την πιθανότητα να συμβεί άμεσο φαινόμενο σήραγγας μεταξύ των νανοκρυσταλλιτών. Για την αποφυγή του φαινομένου αυτού, μεταξύ γειτονικών νανοκρυσταλλιτών πρέπει να υπάρχει ένα στρώμα οξειδίου με πάχος 4 - 5 nm. Το γεγονός αυτό αποτελεί έναν περιορισμό σχετικά με την επιφανειακή πυκνότητα των νανοκρυστάλλων που μπορούμε να επιτύχουμε. Στις μνήμες νανοκρυσταλλιτών, υπάρχει μια πληθώρα από προσεγγίσεις όσον αφορά στον τρόπο ανάπτυξης των νανοκρυσταλλιτών σε μονωτικές μήτρες και στα υλικά που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν. Στη συντριπτική πλειοψηφία των μελετών οι νανοκρυστάλλοι παρασκευάζονται από ημιαγωγά υλικά (πυρίτιο [11], [12] ή γερμάνιο [13]), ώστε να υπάρχει συμβατότητα με την τεχνολογία CMOS. Γίνεται επίσης έρευνα και για νανοκρυστάλλους μετάλλων [14], [15], όμως η τεχνολογία αυτή δεν είναι συμβατή με την υπάρχουσα τεχνολογία ολοκληρωμένων κυκλωμάτων.

## 1.5 Σιδηροηλεκτρική μνήμη τυχαίας προσπέλασης FeRAM

Η FeRAM είναι μια μη πτητική μνήμη παρόμοιας κατασκευής με την DRAM με την διαφορά ότι χρησιμοποιεί σιδηροηλεκτρικό στρώμα αντί για διηλεκτρικό για να επιτύχει την μη-πτητικότητά της.[16] Οι μνήμες αυτές αντίθετα με το ονομά τους δεν χρησιμοποιούν σίδηρο αλλά PbZrTi (PZT). Κάθε κύτταρο μνήμης αποτελείται από ένα τρανζίστορ και ένα πυκνωτή (1 transistor 1 capacitor - 1T1C). (βλ. Σχήμα 1.7) Τα δεδομένα αποθηκεύονται στον πυκνωτή με την παρουσία ή όχι φορτίου. [17] Ο πυκνωτής από σιδηροηλεκτρικό υλικό παρουσιάζει υστέρηση

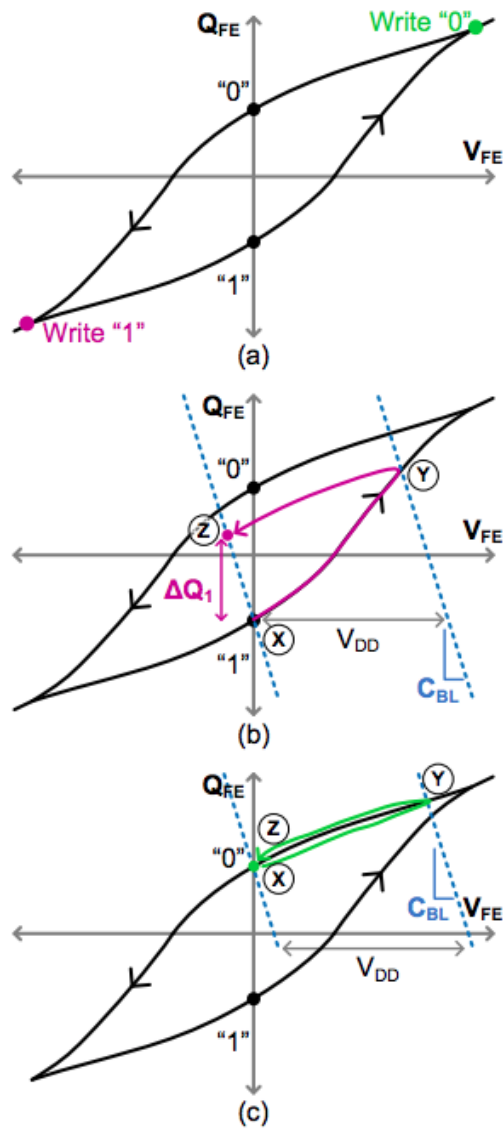


Σχήμα 1.7: Κύτταρο μνήμης FeRAM αρχιτεκτονικής 1T1C

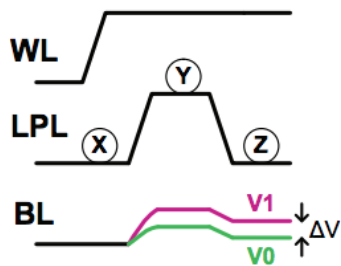
στο διάγραμμα φορτίου- τάσης όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.8(α). Όταν θέλουμε να γράψουμε το λογικό 0 τότε θέτουμε της τάση στη γραμμή λέξης (Word Line WL) του επιλεγμένου κυττάρου τουλάχιστον  $V_t$  πάνω από την τάση τροφοδοσίας  $V_{DD}$ , η γραμμή οδήγησης τίθεται στην τάση τροφοδοσίας  $V_{DD}$  και η γραμμή bit (Bit Line BL) τίθεται σε μηδενική τάση. Όταν θέλουμε να γράψουμε το λογικό 1 ακολουθούμε την αντίστροφη διαδικασία. Μετά το πέρας της διαδικασίας ο πυκνωτής διατηρεί το φορτίο του λόγω της υστέρησης.

Η ανάγνωση της μνήμης γίνεται θέτοντας την BL σε μηδενική τάση και αφήνοντας την να αιωρείται, ύστερα εφαρμόζουμε ένα παλμό στην γραμμή οδήγησης όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.9. Το αποτέλεσμα εξαρτάται από τις πορείες στο διάγραμμα της υστέρησης (Σχήμα 1.7)(β)(γ). Το παραπάνω οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μνήμες FeRAM χάνουν τα δεδομένα τους μετά από την ανάγνωση και απαιτούν αρχιτεκτονική write-after-read, το οποίο είναι πολύ σπάνιο.[18]

Η FeRAM είναι πιο γρήγορη από την μνήμη flash και παρουσιάζει εξαιρετική αντοχή (περίπου  $10^{14}$  κύκλους εγγραφής- διαγραφής) και πολύ μικρή κατανάλωση. Όμως έχει δύσκολη κατασκευή και μικρή πυκνότητα ολοκλήρωσης καθώς μέχρι σήμερα τα υλικά που χρησιμοποιούνται χάνουν τις σιδηροηλεκτρικές τους ιδιότητες όταν μειώνονται οι διαστάσεις. [19]



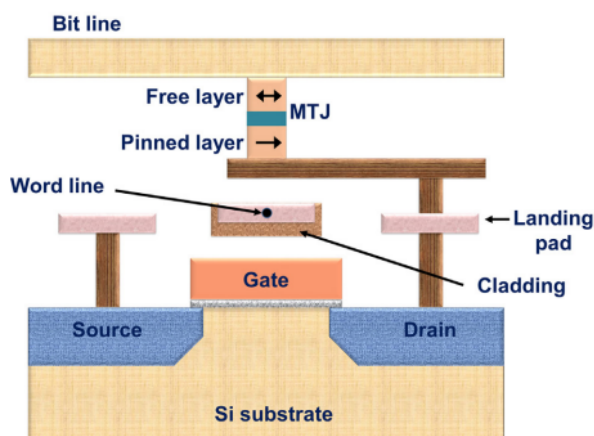
Σχήμα 1.8: Διάγραμμα υστέρησης σιδηροηλεκτρικού πυκνωτή (α) Εγγραφή, (β) Ανάγνωση λογικού 1, (γ) Ανάγνωση λογικού 0



Σχήμα 1.9: Διαδικασία ανάγνωσης

## 1.6 Μαγνητική μνήμη τυχαίας προσπέλασης MRAM

Στον τύπο αυτό μνήμης αξιοποιείται το φαινόμενο του σιδηρομαγνητισμού για να επιτευχθεί η αποθήκευση δεδομένων. Στα σιδηρομαγνητικά υλικά τα άτομα είναι μικροσκοπικοί μαγνήτες, οι οποίοι προσανατολιζόμενοι με το βόρειο πόλο τους προς μια κατεύθυνση δημιουργούν τις σιδηρομαγνητικές περιοχές. Η βασική διάταξη μιας μνήμης MRAM είναι η μαγνητική δίοδος σήραγγος (Magnetic tunnel junction, MTJ)[20], [21] η οποία υλοποιείται με την διαδοχική επίστρωση τριών υλικών: ένα σιδηρομαγνητικό υλικό σταθερής μαγνήτισης, ένα λεπτό μονωτικό στρώμα (tunneling barrier), και ένα σιδηρομαγνητικό υλικό (βλ.Σχήμα 1.10). Στο τελευταίο αυτό στρώμα η φορά της μαγνήτισης μεταβάλλεται ανάλογα με το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο, το οποίο δημιουργεί ευθύγραμμος αγωγός ο οποίος διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα (bit line). Η αποθήκευση της πληροφορίας «0» ή «1» εξαρτάται από το αν οι δύο μαγνητίσεις έχουν την ίδια ή αντίθετες φορές. Η ανάγνωση της αποθηκευμένης πληροφορίας γίνεται με την ανίχνευση της αντίστασης της MTJ, η οποία έχει μικρή αντίσταση όταν τα δύο υλικά έχουν παράλληλες μαγνητίσεις και μεγάλη όταν είναι αντιπαράλληλες.[20]



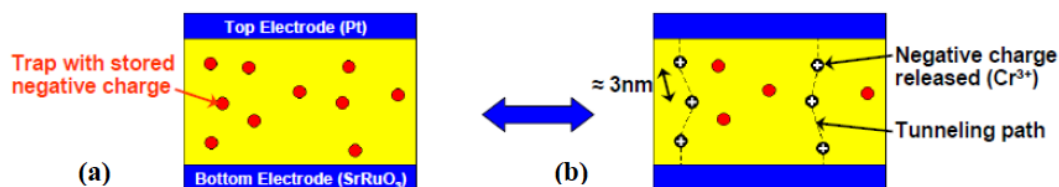
Σχήμα 1.10: Κύτταρο μνήμης MRAM

## 1.7 Μνήμη αλλαγής αντίστασης ReRAM

Η δομή του κυττάρου μιας μνήμης αλλαγής αντίστασης ενός μονωτικού στρώματος στηρίζεται στην ελεγχόμενη από την τάση μετάβαση από μια αγώγιμη κατάσταση σε μία μη αγώγιμη σε υλικά τα οποία εμφανίζουν δύο σταθερές καταστάσεις με διαφορετική αγωγιμότητα (bi-stable materials) ή τρεις σταθερές καταστάσεις (ternary materials). Τέτοια υλικά είναι οι περοβσκίτες. Οι περοβσκίτες είναι σύνθετες ενώσεις τύπου  $ABD_3$ , όπου το D είναι συνήθως οξυγόνο, το B συνήθως μεταβατικό στοιχείο και το A είναι συνήθως απλό μέταλλο (π.χ. αλκάλιο ή αλκα-



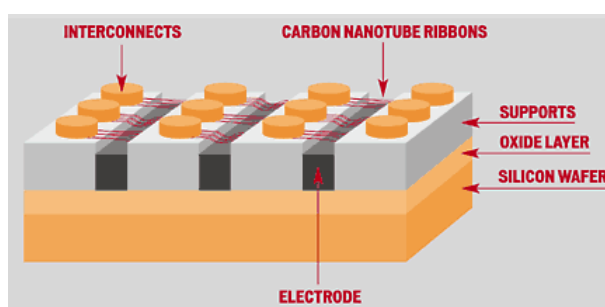
λική γαία). Οι τυπικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στις μνήμες είναι  $SrTiO_3$  ή  $SrZrO_3$ , ντοπαρισμένα με προσμείξεις μεταβατικών μετάλλων, όπως  $Cr_{+3}$ . Η λογική κατάσταση 1 ή 0 αποδίδεται στην πλήρωση ή στην κένωση παγίδων ( $Cr_{+3}$  ή ενδογενών ατελειών) λόγω κρούσεων ή ιονισμών από το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο (Σχήμα 1.11)[22]–[24].



Σχήμα 1.11: Λειτουργία Κυττάρου μνήμης ReRAM

## 1.8 Μνήμη νανοσωλήνων άνθρακα NRAM

Η μνήμη NRAM χρησιμοποιεί νανοσωλήνες άνθρακα ως στοιχεία μνήμης. Η τεχνολογία αυτή βασίζεται στην ιδιότητα των νανοσωλήνων άνθρακα πάνω σε μια επιφάνεια σύμφωνα με την οποία οι σωλήνες μπορούν είτε να ακουμπούν είτε να είναι ελάχιστα χωρισμένοι εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων Van der Waal's. Η κατασκευή της μνήμης αυτής είναι σχετικά απλή. Ένα κύτταρο αποτελείται από έναν αριθμό νανοσωλήνων οι οποίοι έχουν στο ένα άκρο τους μια επαφή από χρυσό και το άλλο αιωρείται πάνω από ένα μεταλλικό ηλεκτρόδιο.[25]Σχήμα (1.12)



Σχήμα 1.12: Κύτταρο μνήμης NRAM

Όταν οι σωλήνες αιωρούνται και εφαρμοστεί μια μικρή τάση μεταξύ του ηλεκτροδίου και της επαφής, δεν έχουμε ροή ηλεκτρικού ρεύματος η κατάσταση αυτή αντιπροσωπεύει το λογικό 0. Εάν τώρα εφαρμόσουμε υψηλότερη τάση τότε οι σωλήνες κάμπτονται προς το ηλεκτρόδιο, με αποτέλεσμα είτε να ακουμπούν σε αυτό είτε να ακουμπούν σε άλλους σωλήνες. Αν τώρα εφαρμόσουμε μια μικρή τάση έχουμε ροή ρεύματος καθώς οι σωλήνες είναι αγωγοί, η κατάσταση αυτή αντιπροσωπεύει το λογικό 1. Σχήμα (1.12) Μπορούμε να επιστρέψουμε στην αρχική κατάσταση αντιστρέφοντας την πολικότητα της τάσης.[25], [26]

Η μνήμη αυτή είναι μη-πτητική στηριζόμενη στο γεγονός ότι και οι δύο καταστάσεις των νανοσωλήνων είναι σταθερές. Όταν οι σωλήνες αιωρούνται δεν υπάρχουν μηχανικές τάσεις και μπορούν να παραμείνουν στην θέση αυτή επ' άπειρον ενώ όταν είναι καμπυλωμένες οι δυνάμεις Van der Waal's υπερτερούν των μηχανικών τάσεων και διατηρούν τους σωλήνες στην θέση τους αφού σταματήσει να εφαρμόζεται τάση.[25] Η τεχνολογία αυτή αν και βρίσκεται στο στάδιο της έρευνας, υπόσχεται ταχύτητες όμοιες με αυτές των σύγχρονων DRAM, ελάχιστη κατανάλωση ισχύος, πρακτικά μηδενική στην κατάσταση αναμονής, τεχνολογία ολοκλήρωσης μικρότερη των 5 nm και χρόνο συγκράτησης δεδομένων μεγαλύτερο των 10 ετών.[27]

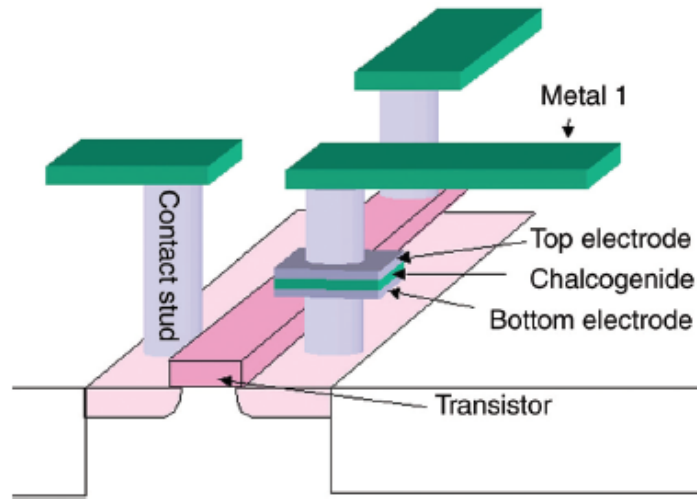
## 1.9 Μνήμη αλλαγής φάσης PCM

Οι μνήμες αλλαγής φάσης ( Phase Changing Memory - PCM) ανακαλύφθηκαν την δεκαετία του 1970 και συνεχίζουν να προσφέρουν ερευνητικό ενδιαφέρον μέχρι και σήμερα ως μια εναλλακτική προσέγγιση στις μη-πτητικές μνήμες. Οι σύγχρονες μνήμες αλλαγής φάσης χρησιμοποιούν κράματα της ομάδας των χαλκογενίδων, τα οποία αλλάζουν κατάσταση από άμορφη σε κρυσταλλική ανάλογα με την θερμοκρασία τους. Πολλά κράματα έχουν παρουσιαστεί αλλά κυρίως χρησιμοποιείται το κράμα  $Ge_2Sb_2Te_5$  (GST 225) το οποίο έχει θερμοκρασία τήξης  $\approx 610^\circ C$  και θερμοκρασία μετάβασης σε κρυσταλλική μορφή  $\approx 350^\circ C$ , για να κρυσταλλοποιηθεί πρέπει να θερμανθεί σε θερμοκρασία μικρότερη του σημείου τήξης και να διατηρηθεί σε αυτή για κάποιο χρονικό διάστημα, στις PCM που χρησιμοποιούν το κράμα GST 225 ο χρόνος αυτός είναι  $< 20ns$ . Στις PCM μεταλλεύομαστε την αλλαγή στην αντίσταση κατά την μετάβαση από την άμορφη στην κρυσταλλική μορφή για να αποθηκεύσουμε τα δεδομένα.[28]

Τα κράματα χαλκογενίδων έχουν δυο χαρακτηριστικές ιδιότητες οι οποίες είναι απαραίτητες για την χρήση τους στις μνήμες αλλαγής φάσης, η ισχυρή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από την δομική κατάσταση του υλικού και το φαινόμενο εναλλαγής κατωφλίου. Όταν το κράμα βρίσκεται στην κρυσταλλική κατάσταση παρουσιάζει αντίσταση  $\approx 25m\Omega * cm$  ενώ στην άμορφη η αντίσταση είναι τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη. ( βλ. Σχήμα (1.13))

Κατά την μετάβαση από την κρυσταλλική στην άμορφη κατάσταση τα επίπεδα ενέργειας που προέρχονται από της ζώνες σθένους και αγωγιμότητας καταλήγουν στην ζώνη κενής ενέργειας του κρυσταλλικού υλικού, όμως οι ζώνες αυτές είναι χωρικά εντοπισμένες και δεν εκτείνονται σε όλη την επιφάνεια του υλικού.[29] Κατά συνέπεια οι φορείς κινούνται στο άμορφο υλικό είτε μεταπηδώντας μεταξύ των χωρικών αυτών καταστάσεων είτε κινούνται με διαδοχική θερμική διέγερση σε χωρικά εκτεταμένες καταστάσεις ζώνης, για να παγιδευτούν ύστερα





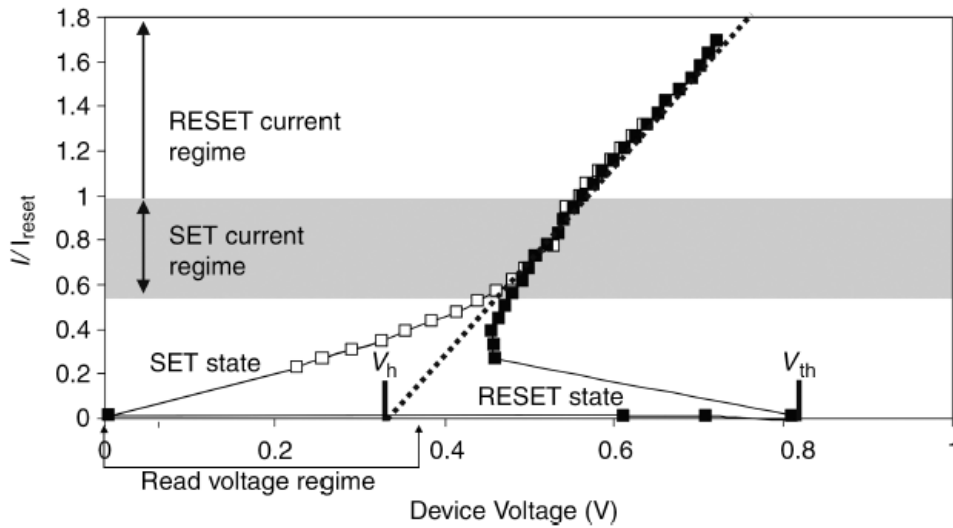
Σχήμα 1.13: Δομή ενός PCM κυττάρου μνήμης.

σε χωρικά εντοπισμένες καταστάσεις. Το χαρακτηριστικό αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση κενού κινητικότητας φορέων, ένα κενό ενέργειας μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας στο οποίο η κινητικότητα των φορέων είναι μικρή και περιορίζεται από τις χωρικά εντοπισμένες παγίδες οι οποίες εξαρτώνται από τις χωρικές ανωμαλίες του υλικού στην άμορφη κατάσταση. Συγκεκριμένα το υλικό στην άμορφη κατάσταση παρουσιάζει κινητικότητα οπών  $\approx 2 * 10^{-5} cm^2/Vs$  ενώ  $\approx 10 cm^2/Vs$  στην κρυσταλλική κατάσταση.[30]

Το φαινόμενο εναλλαγής κατωφλίου είναι επίσης αποτέλεσμα των ατελειών στην δομή του υλικού στην άμορφη κατάσταση. Τα κράματα χαλκογενιδών στην άμορφη κατάσταση παρουσιάζουν υψηλή ηλεκτρική αντίσταση σε μικρής έντασης ηλεκτρικά πεδία, όσο αυξάνουμε την τάση το υλικό παρουσιάζει ωμική συμπεριφορά αλλά η αγωγιμότητα αρχίζει να αυξάνεται εκθετικά όταν το πεδίο ξεπερνά τα  $10^5 V/cm$ . Όταν ξεπεράσουν μια τάση κατωφλίου το υλικό μεταβαίνει ταχύτατα σε κατάσταση υψηλής αγωγιμότητας ( Δυναμική κατάσταση ON) και παραμένει σε αυτή όσο συνεχίζουμε να παρέχουμε την απαιτούμενη ένταση ρεύματος. Αυτή η μεταβατική κατάσταση έχει ηλεκτρική φύση και δεν προκαλείται από την αλλαγή κατάστασης του υλικού σε κρυσταλλικό. Σχήμα(1.14)

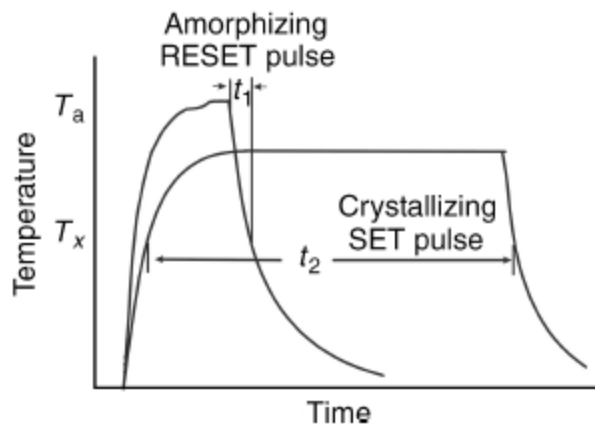
Στις μνήμες αλλαγής φάσης εκμεταλλευόμαστε το φαινόμενο για να μεταβούμε από την άμορφη κατάσταση (RESET) στην κρυσταλλική (SET), αναγκάζοντας το άμορφο υλικό να μεταβεί στην δυναμική κατάσταση ON και αφήνοντας το ρεύμα να περνά για όσο χρόνο απαιτείται για την κρυσταλλοποίηση του. Για να επιστρέψουμε στην κατάσταση RESET εφαρμόζουμε ένα μικρότερης διάρκειας και απότομης ακμής σβέσης παλμό με πλάτος μεγαλύτερο της τάσης κατωφλίου αφού το υλικό μπορεί να θερμανθεί σε σημείο τήξεως σε χρόνο της τάξης των ns. Σχήμα (1.15)

Η διαδικασία προγραμματισμού φαίνεται στο Σχήμα (1.16). Για τον προγραμμα-

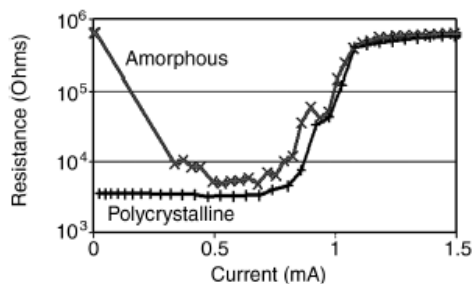


Σχήμα 1.14: I - V χαρακτηριστική ενός PCM κυττάρου μνήμης. Φαίνονται οι χαρακτηριστικές και των δύο καταστάσεων SET και RESET

τισμό ενός κυττάρου από RESET σε SET απαιτείται το ρεύμα της δυναμικής κατάστασης ON να είναι αρκετό έτσι ώστε να πετύχουμε την επιθυμητή θερμοκρασία κρυσταλλοποίησης, αντίθετα για να μεταβούμε από την κατάσταση SET στην RESET απαιτείται αρκετό ρεύμα ώστε να φτάσει το υλικό στην θερμοκρασία και την ψύξη του σε άμορφο.



Σχήμα 1.15: Σχέση θερμοκρασίας- χρόνου κατά την διάρκεια προγραμματισμού.  $T_a$  και  $T_x$  είναι οι απαιτούμενες θερμοκρασίες για την αλλαγή σε κρυσταλλική και άμορφη κατάσταση αντίστοιχα. Οι καταστάσεις SET και RESET αντιστοιχούν στο λογικό 1 και 0 αντίστοιχα.



Σχήμα 1.16: Αντίσταση κυττάρου PCM υπό τάση 0,4 V μετά από προγραμματισμό και το αντίστοιχο ρεύμα

Για να διαβάσουμε το περιεχόμενο εφαρμόζεται ένας παλμός πλάτους μικρότερος του κατωφλίου που μας δίνει ρεύμα μικρότερο από το ρεύμα μετάβασης στην κατάσταση SET.

Οι μνήμες PCM παρουσιάζουν εξαιρετική αντοχή καθώς αντέχουν μεταξύ  $10^9$  και  $10^{13}$  κύκλους εγγραφής-ανάγνωσης, πολύ ανώτερη της μνήμης flash ( $10^6$ ) και δυνατότητα αποθήκευσης δεδομένων μέχρι και δέκα χρόνια.

Επίσης η κλιμάκωση ολοκλήρωσής τους είναι εξαιρετική καθώς δεν υπάρχει φυσικός περιο-

ρισμός για το μέγεθος και είναι ανεξάρτητη από αυτή των τρανζίστορ, ακόμα είναι τεχνολογία χαμηλής τάσης και ελάχιστης κατανάλωσης ισχύος. Παρόλα τα θετικά τίθεται το θέμα της θερμικής απομόνωσης των κυττάρων μνήμης, αφού η απαιτούμενες θερμοκρασίες για την εναλλαγή των καταστάσεων είναι υψηλές και υπάρχει ο κίνδυνος θερμικής παρεμβολής μεταξύ γειτονικών κυττάρων.[28]

# Κεφάλαιο 2

## Μέθοδοι Ανάπτυξης Λεπτών Υμενίων

### 2.1 Λεπτά Υμένια

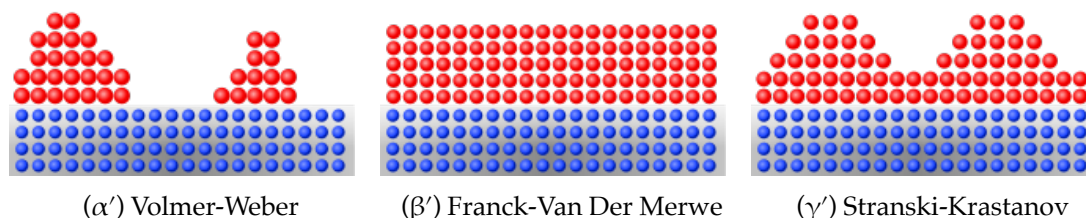
Λεπτό υμένιο ονομάζεται η μικροδομή που δημιουργείται από την απόθεση ενός υλικού, πάνω στην επιφάνεια ενός στερεού (bulk) υλικού, που η μια διάσταση του είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από τις άλλες δύο. Τα πάχη των λεπτών υμενίων κυμαίνονται από μερικά  $\text{\AA}$  έως μερικά  $\mu\text{m}$ . [31]

Τα λεπτά υμένια έχουν ιδιότητες, τόσο φυσικές όσο και μηχανικές, που είναι εν γένει πολύ διαφορετικές από αυτές των στερεών υλικών και των επιφανειών. Από αυτή την άποψη μπορούμε να πούμε ότι τα λεπτά υμένια δεν είναι ούτε διδιάστατες ούτε τρισδιάστατες δομές αλλά κάτι το ενδιάμεσο. Οι διαφοροποιήσεις αυτές στις ιδιότητες των υμενίων είναι ιδιαίτερα σημαντικές, είτε όταν τα πάχη τους είναι πολύ μικρά, είτε κατά τα πρώτα στάδια της ανάπτυξης τους. Αυτές οι διαφορές οφείλονται κυρίως στη μικροδομική συγκρότηση και τη συσσωμάτωση που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια του μετασχηματισμού των ελεύθερων ατόμων μιας αέριας φάσης. Τα άτομα αυτά εναποτίθενται σε μια επιφάνεια ενός στερεού, σχηματίζοντας μια στερεά φάση.

Στις περισσότερες τεχνικές εναπόθεσης, τα υμένια εναποτίθενται στην επιφάνεια ενός υλικού σε θερμοκρασίες οι οποίες είναι πολύ μικρότερες από το μισό της θερμοκρασίας τήξεως του αντίστοιχου bulk υλικού. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η ανάπτυξη των υμενίων να γίνεται κάτω από συνθήκες πολύ μακριά από αυτές της θερμοδυναμικής ισορροπίας. Αυτές ακριβώς οι συνθήκες είναι υπεύθυνες για το σχηματισμό διαφόρων μετασταθών φάσεων, άμορφων και νανοδομημένων (nanostructured) υλικών, το σχηματισμό πόρων, πλεγματικών ατελειών, κλπ.

Η ανάπτυξη των λεπτών υμενίων μπορεί να γίνει με τρεις μηχανισμούς. Οι μηχανισμοί αυτοί είναι :

1. **Η Ανάπτυξη σε νησίδες (ή ανάπτυξη τύπου Volmer-Weber).** Σε αυτή την περίπτωση τα εναποτιθέμενα άτομα αλληλεπιδρούν εντονότερα μεταξύ τους από ότι με τα επιφανειακά άτομα του υποστρώματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται νησίδες (islands) ατόμων του εναποθέτη οι οποίες καθώς περνά ο χρόνος μεγαλώνουν μέχρι να αρχίσει η συνένωσή τους (coalescence). (Σχήμα 2.1α')
2. **Η Ανάπτυξη σε στρώματα (ή ανάπτυξη τύπου Franck-Van Der Merwe).** Σε αυτή την περίπτωση τα εναποτιθέμενα άτομα αλληλεπιδρούν εντονότερα με τα επιφανειακά άτομα του υποστρώματος από ότι μεταξύ τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται ομοιογενή στρώματα του εναποθέτη πάνω στο υπόστρωμα. (Σχήμα 2.1β')
3. **Η Ανάπτυξη τύπου Stranski-Krastanov.** Σε αυτή την ενδιαμέση περίπτωση τα εναποτιθέμενα άτομα αρχικά αλληλεπιδρούν εντονότερα με τα επιφανειακά άτομα του υποστρώματος από ότι μεταξύ τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργηθεί ένα ομοιογενές ατομικό στρώμα (monolayer) του εναποθέτη και στη συνέχεια να δημιουργούνται πάνω του νησίδες που εξελίσσονται όπως στην πρώτη περίπτωση. (Σχήμα 2.1γ')



Σχήμα 2.1: Τρόποι ανάπτυξης λεπτών υμενίων

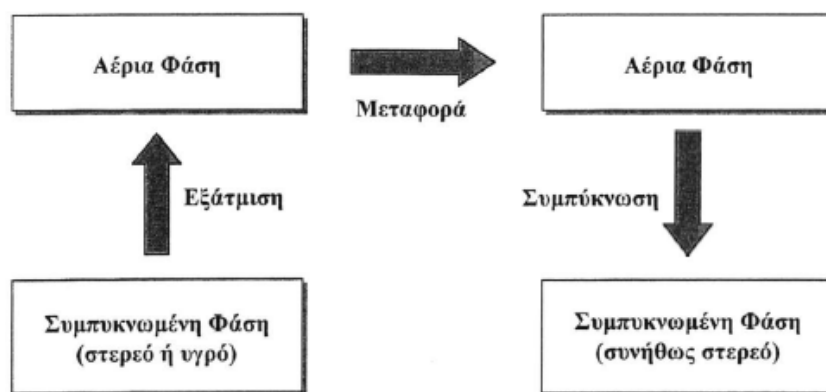
Στις περισσότερες τεχνολογίες ανάπτυξης λεπτών υμενίων που χρησιμοποιούνται στη μικροηλεκτρονική βιομηχανία, τα λεπτά υμένια σχηματίζονται από πρόδρομα υλικά (μόρια ή άτομα ή ιόντα) που βρίσκονται στην αέρια φάση. Τα επιμέρους χαρακτηριστικά αυτών των τεχνολογιών μας επιτρέπουν να τις διακρίνουμε σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τη Φυσική Απόθεση από Ατμό (*Physical Vapor deposition, PVD*) και τη Χημική Απόθεση από Ατμό (*Chemical Vapor deposition, CVD*). Η ουσιαστική διαφορά των δύο τεχνολογιών είναι ότι στη CVD το λεπτό υμένιο σχηματίζεται πάνω στο στερεό υπόστρωμα μέσω ετερογενών χημικών αντιδράσεων, ενώ στη PVD μέσω συμπύκνωσης.

Στη συνέχεια αναφέρονται οι σπουδαιότερες τεχνολογίες φυσικής και χημικής απόθεσης από την αέρια φάση, ενώ στο τέλος του κεφαλαίου γίνεται αναφορά και

σε κάποιες άλλες τεχνολογίες ανάπτυξης λεπτών υμενίων οι οποίες πραγματοποιούνται είτε στην υγρή είτε στη στερεή φάση.

## 2.2 Φυσική Απόθεση από Ατμό (PVD)

Η φυσική απόθεση από ατμό (*Physical Vapor Deposition, PVD*) στηρίζεται στην απόθεση του υλικού και το σχηματισμό του λεπτού υμενίου σε ατομική κλίμακα. Το προς απόθεση υλικό ατμοποιείται μέσω μιας φυσικής διεργασίας ενώ τα μόρια (ή άτομα ή ιόντα) που σχηματίζονται αποτίθενται στην επιφάνεια του υποστρώματος μέσω συμπύκνωσης [32]. Στις διεργασίες αυτής της κατηγορίας η ανάπτυξη του λεπτού υμενίου δεν περιλαμβάνει συνήθως καμιά χημική αντίδραση, εκτός από τις παραλλαγές της τεχνολογίας που χρησιμοποιούν κάποιο χημικά ενεργό αέριο (π.χ. οξυγόνο) για την απόθεση οξειδίου του μετάλλου. Πρόκειται ουσιαστικά για μια διεργασία εξάτμισης στην οποία ο βασικός μηχανισμός είναι η μεταφορά του υλικού σε ατομική κλίμακα από τη στερεή στην αέρια φάση και στη συνέχεια πίσω πάλι στη στερεή, σχηματίζοντας βαθμιαία ένα στρώμα πάνω στο δισκίο απόθεσης. Η αρχή της φυσικής απόθεσης από ατμό παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2 Συνοπτικά τυπικές τεχνολογίες φυσικής απόθεσης από ατμό είναι η



Σχήμα 2.2: Η αρχή της Φυσικής Απόθεσης από Ατμό

θερμική εξάχνωση (thermal evaporation), η εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (e-beam evaporation), η επιμετάλλωση με ιόντα (ion plating), η παλμική εναπόθεση με laser (PLD), καθώς και διάφορες παραλλαγές του θρυμματισμού (sputtering), όπως θρυμματισμός με συνεχές ρεύμα, με εναλλασσόμενο ρεύμα ή με χρήση μαγνητικού πεδίου. Οι τεχνολογίες φυσικής απόθεσης από ατμό περιλαμβάνουν τρία βασικά στάδια:

1. τη δημιουργία ατόμων, μορίων ή ιόντων,
2. τη μεταφορά των σωματιδίων αυτών στην αέρια φάση και

3. το σχηματισμό του λεπτού υμενίου με συμπύκνωση πάνω στην επιφάνεια του στερεού υποστρώματος

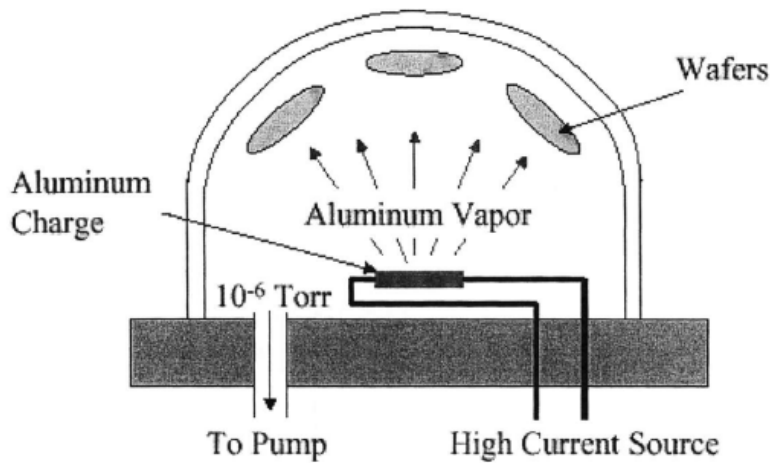
Οι τεχνολογίες φυσικής απόθεσης από ατμό διαφέρουν κυρίως στον τρόπο δημιουργίας των σωματιδίων στην αέρια φάση (1<sup>ο</sup> στάδιο), καθώς και σε λεπτομέρειες που αφορούν τη δημιουργία πλάσματος για τη μεταφορά του υλικού στην επιφάνεια απόθεσης[33]

### 2.2.1 Θερμική Εξάχνωση

Στη διεργασία αυτή, ατμοί προερχόμενοι από το θερμαινόμενο στερεό υλικό, συμπυκνώνονται πάνω στο ψυχρό υπόστρωμα, υπό συνθήκες χαμηλής πίεσης (μικρότερης από  $10^{-6}$  Torr), σχηματίζοντας το επιθυμητό υμένιο. Στην θερμική εξάχνωση το προς εναπόθεση υλικό τοποθετείται σε υποδοχέα από δύστηκτο υλικό (W, Mo, Ta), το οποίο τροφοδοτείται από πηγή υψηλού ρεύματος, με αποτέλεσμα να θερμαίνεται και έτσι το υλικό με μικρότερο σημείο τήξης εξαχνώνεται. Για να έχουμε ομοιόμορφη εξάχνωση σε ένα μεγάλο αριθμό υποστρωμάτων, μπορεί να είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθεί μια σειρά πηγών και ένας μηχανισμός που συγκρατεί το υπόστρωμα και έχει την δυνατότητα στροφής του στις δύο διαστάσεις. Πολλά υλικά όπως το αλουμίνιο, ο χρυσός, το χρώμιο και το νικέλιο, εναποτίθενται εύκολα με θερμική εξάχνωση. Τα κράματα είναι δύσκολο να εξαχνωθούν εξαιτίας των διαφορετικών ρυθμών εξάχνωσης των συστατικών τους. Η μέθοδος εξάχνωσης είναι χαμηλού κόστους αλλά παρουσιάζει το μειονέκτημα της μόλυνσης με προσμίξεις που λόγω των υψηλών θερμοκρασιών των χρησιμοποιούμενων δοχείων τήξης, εκπέμπονται και εισέρχονται στο λεπτό στρώμα της εναπόθεσης. Ο ρυθμός εναπόθεσης ενός φιλμ εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως : την απόσταση μεταξύ της πηγής και του υποστρώματος, τη σχετική κλίση της θέσης της πηγής ως προς το υπόστρωμα, τη γεωμετρία της πηγής και το συντελεστή συμπύκνωσης του εξαχνώμενου υλικού.[34]

### 2.2.2 Εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων

Στην εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων (*e-beam evaporation*) χρησιμοποιείται επίσης θάλαμος υψηλού κενού μέσα στον οποίο βρίσκεται το σύστημα εξάχνωσης. Το προς εναπόθεση υλικό θερμαίνεται και εξαχνώνεται. Την τήξη και εξάχνωση του υλικού προκαλεί δέσμη ηλεκτρονίων που παράγεται με θερμοϊονική εκπομπή από ένα νήμα (*filament*), συνήθως βολφραμίου. Στο νήμα εφαρμόζεται μια υψηλή τάση (>7kV), με αποτέλεσμα να εκπέμπει ηλεκτρόνια τα οποία συγκροτούν τη δέσμη. Η δέσμη εκτρέπεται (κατά 270<sup>ο</sup>) από ένα ταλαντούμενο μαγνητικό πεδίο και κατευθύνεται στην επιφάνεια του στόχου, όπου και προσκρούει μετατρέποντας



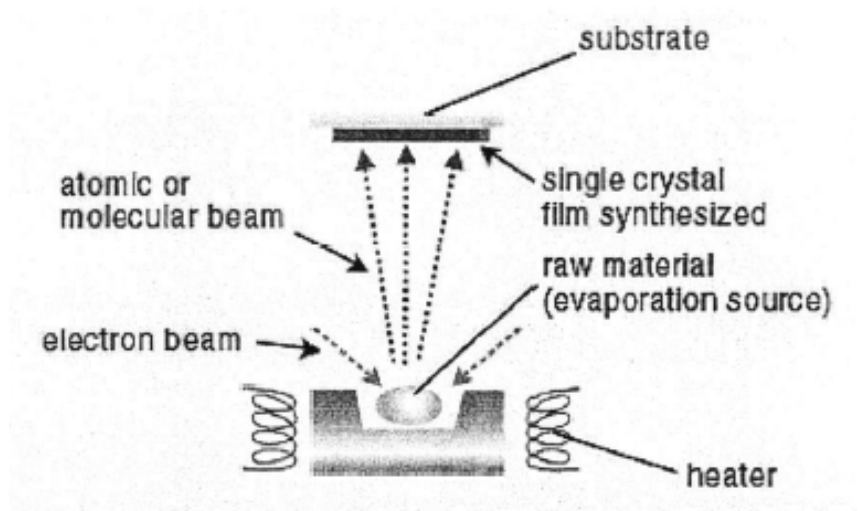
Σχήμα 2.3: Σύστημα τεχνολογίας PVD: Θερμική εξάχνωση υπό κενό

την κινητική ενέργεια σε θερμότητα προκαλώντας την τήξη και εξάχνωση του υλικού. Το μαγνητικό πεδίο δημιουργείται από δύο ζεύγη ηλεκτρομαγνήτων ενώ η ένταση και η συχνότητα ταλάντωσής του καθορίζουν την επιφάνεια σάρωσης της δέσμης των ηλεκτρονίων. Το προς εναπόθεση υλικό βρίσκεται τοποθετημένο σε ένα κατάλληλο σκαφίδιο (crucible) το οποίο ψύχεται. Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα όπως υψηλή καθαρότητα του φιλμ, ακρίβεια πάχους, υψηλούς ρυθμούς εναπόθεσης και σχετικά χαμηλότερες θερμοκρασίες λειτουργίας. Η εντοπισμένη θέρμανση του υλικού σε συνδυασμό με την απαγωγή θερμότητας λόγω της συνεχούς υδρόψυξης ελαττώνουν σημαντικά τις ανεπιθύμητες εκροές αερίων από τα περιβάλλοντα εξαρτήματα. Είναι επίσης δυνατή η συνεξάχνωση περισσότερων υλικών. Επίσης, η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλό ποσοστό προσμίξεων. Αυτό την έχει καταστήσει ως την κυρίαρχη τεχνική για τις επιμεταλλώσεις στη βιομηχανία της μικροηλεκτρονικής. Τα κύρια υλικά επιμεταλλώσεων στη μικροηλεκτρονική που παράγονται με e-beam evaporation είναι Pt, Al, Cu, Ti, Co.[34]

### 2.2.3 Επιμετάλλωση με Ιόντα (Ion Plating)

Η Ιοντική Επιμετάλλωση (Ion Plating) είναι μια υβριδική μέθοδος η οποία παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με τη θερμική εξάχνωση. Η διαφορά ανάμεσα στις δύο μεθόδους έγκειται στο γεγονός ότι μέρος των παραγόμενων σωματιδίων ιονίζεται πριν φθάσει στο υπόστρωμα. Ο ιονισμός των σωματιδίων επιτυγχάνεται είτε με εκκένωση αίγλης αερίου είτε συνηθέστερα με δημιουργία πλάσματος. Στην περίπτωση της ιοντικής επιμετάλλωσης με τη βοήθεια πλάσματος, τα ιόντα επιταχύνονται λόγω του υψηλού αρνητικού δυναμικού (5KV) που εφαρμόζεται στο υπόστρωμα. Τα επιταχυνόμενα ιόντα και τα υψηλής ενέργειας ουδέτερα άτομα λόγω των φαινομένων ανταλλαγής φορτίου μέσα στο πλάσμα εναποτίθενται





Σχήμα 2.4: Σύστημα τεχνολογίας PVD: Εξάχνωση με δέσμη ηλεκτρονίων

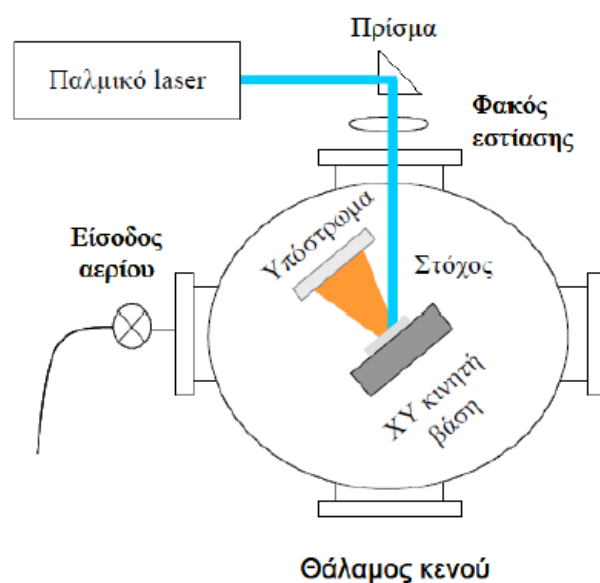
στην επιφάνεια του υποστρώματος με ένα εύρος ενεργειών. Σημαντική ιδιότητα των υμενίων που παράγονται με τη συγκεκριμένη τεχνική και παίζει σημαντικό ρόλο στις εφαρμογές είναι η καλή σύμφυση τους με το υπόστρωμα εξαιτίας του συνεχούς βομβαρδισμού από ιόντα που απομακρύνει πολλά άτομα της επιφάνειας του υποστρώματος. Η ιοντική επιμετάλλωση χρησιμοποιείται για την εναπόθεση μετάλλων και κραμάτων αυτών όπως του τιτανίου, αργιλίου, χαλκού, χρυσού και παλλαδίου.[35]

#### 2.2.4 Παλμική Εναπόθεση με Laser (PLD)

Με αυτή τη μέθοδο αναπτύσσονται λεπτά υμένια από την αποδόμηση ενός ή περισσότερων στόχων που ακτινοβολούνται από μια εστιασμένη δέσμη παλμικού laser. Αυτή η τεχνική χρησιμοποιήθηκε πρώτα από τους Smith και Turner το 1965 για την ανάπτυξη ημιαγωγικών και διηλεκτρικών λεπτών υμενίων, αλλά καθιερώθηκε το 1987 λόγω του έργου του Dijkkamp και των συνεργατών του στην προσπάθειά τους να παράξουν υπεραγωγούς. Η δουλειά τους ανέδειξε τα κύρια χαρακτηριστικά της μεθόδου και συγκεκριμένα, την μεταφορά της στοιχειομετρίας από το στόχο στο υμένιο, τη μεγάλη ταχύτητα εναπόθεσης ( 0,1 nm/παλμό) αλλά και τη δημιουργία σωματιδίων στην επιφάνεια του υποστρώματος. Πλέον αυτή η μέθοδος εναπόθεσης, χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη κάθε είδους υμενίου συμπεριλαμβανομένων των: οξειδίων, καρβιδίων, νιτριδίων καθώς και για τη δημιουργία, φουλερενίων, μεταλλικών αλλά και πολυμερικών δομών.

Η PLD είναι μια απλή τεχνική κατά την οποία χρησιμοποιείται η ενέργεια παλμών laser για την απομάκρυνση του υλικού από την επιφάνεια ενός στόχου. Το υλικό που εξαερώνεται περιέχει ουδέτερα άτομα, ιόντα, ηλεκτρόνια και είναι η 4η κατάσταση της ύλης που αποκαλείται πλάσμα. Το πλάσμα επάγεται από τη δέ-

σημη του laser, εκτονώνεται με ταχύτητες της τάξεως των, 106 cm/sec σε κενό, μακριά από την επιφάνεια του στόχου και συμπυκνώνεται πάνω σε τοποθετημένο υπόστρωμα, όπου και τελικά αναπτύσσεται το υμένιο. Σε μια τυπική διάταξη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.5, η δέσμη laser παράγεται εκτός του θαλάμου εναπόθεσης, ενώ τα οπτικά όργανα, όπως οι φακοί και τα κάτοπτρα, χρησιμοποιούνται για να κατευθύνουν και να εστιάσουν τη δέσμη και τοποθετούνται πριν την είσοδο του θαλάμου. Εντός του θαλάμου η δέσμη κατευθύνεται προς τον στόχο. Για την εξασφάλιση ομοιόμορφης αποδόμησης του στόχου, αυτός μετατοπίζεται, με τη βοήθεια του κατάλληλου μηχανισμού, κάθετα, οριζόντια ή περιστροφικά, ενώ η δέσμη παραμένει σταθερή. Το υπόστρωμα τοποθετείται απέναντι από τον στόχο σε απόσταση 2-10 cm [36]. Αν και σαν τεχνική είναι απλή, οι διεργασίες που



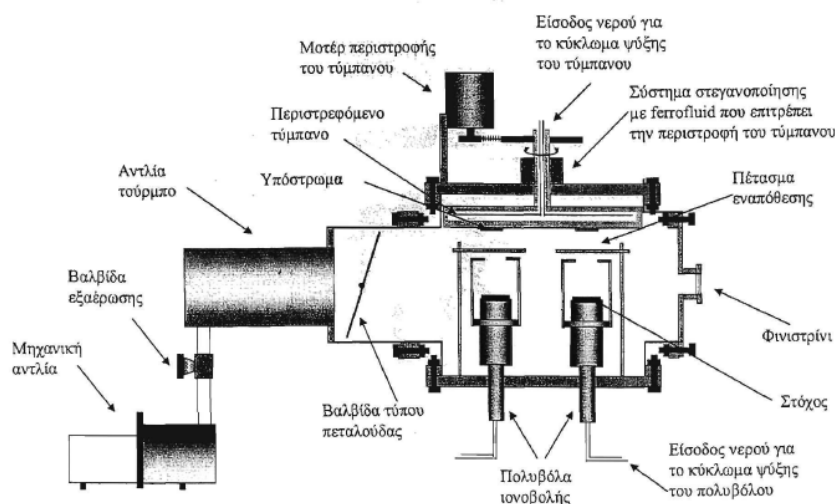
Σχήμα 2.5: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης εναπόθεσης υμενίων PLD

λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια της εναπόθεσης είναι αρκετά περίπλοκες κατά χρονική σειρά και σύμφωνα με το είδος της αλληλεπίδρασης, τα φαινόμενα αυτά κατατάσσονται ως:[35], [36]

1. Η δέσμη του laser αλληλεπιδράει με το στόχο φωτοαποδομώντας εκρηκτικά το επιφανειακό στρώμα του. Αυτή η διεργασία έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή του πλάσματος και πιθανά την αλληλεπίδρασή του με τη διερχόμενη δέσμη.
2. Το πλάσμα εκτονώνεται ανισοτροπικά, αδιαβατικά στο κενό ή σε περιβάλλον αερίου.
3. Τα παραγόμενα σωματίδια αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια του υποστρώματος, με αποτέλεσμα την εναπόθεση ενός λεπτού υμενίου.

## 2.2.5 Ιοντοβολή (Sputtering)

Η ιοντοβολή είναι μια ανώμαλη αυτοτελής εκκένωση αίγλης η οποία επιτυγχάνεται με μία συσκευή όπως αυτή του σχήματος 2.6. Αποτελείται από ένα θάλαμο υψηλού κενού, στον οποίο για τις εν λόγω συσκευές το κενό φθάνει στα  $10^{-7}$  torr, ώστε η παρουσία των ανεπιθύμητων αερίων να είναι απειροελάχιστη. Ο θάλαμος είναι γειωμένος και στο άνω μέρος του τοποθετείται το υπόστρωμα πάνω στο οποίο θα εναποτεθεί το υλικό. Στο εσωτερικό του θαλάμου είναι τοποθετημένες οι πηγές (guns), που είναι υπεύθυνες για την παραγωγή του προς εναπόθεση υλικού. Οι πηγές αποτελούνται από δύο σπλισμούς, την άνοδο η οποία περιλαμβάνει την γειωμένη βάση πάνω στην οποία βρίσκεται το υπόστρωμα, τα γειωμένα τοιχώματα του θαλάμου, το τύμπανο και τα διαφράγματα και την κάθοδο στην οποία εφαρμόζεται συνεχής ή εναλλασσόμενη τάση έχει κυκλική μορφή και πάνω της τοποθετείται το υλικό από το οποίο θα γίνει η εναπόθεση, γνωστό ως στόχος λόγω του ότι βάλλεται από θετικά ιόντα, τα οποία με μεταφορά της ορμής τους εκδιώκουν ουδέτερα άτομα προς την κατεύθυνση του υποστρώματος, όπου και εναποτίθενται.



Σχήμα 2.6: Σχηματική διάταξη του θαλάμου καθοδικής ιοντοβολής

### Ιοντοβολή συνεχούς τάσης (dc sputtering)

Η ιοντοβολή συνεχούς τάσης χρησιμοποιείται για την απόθεση αγωγικών λεπτών υμενίων, κυρίως μετάλλων. Η αρχή λειτουργίας είναι η εξής: Ο θάλαμος αρχικά είναι κενός, για την δημιουργία του πλάσματος εισάγεται πολύ μικρή ποσότητα ευγενούς αερίου, το οποίο στην πλειονότητα των περιπτώσεων είναι Ar. Μέσω της ρύθμισης μιας βαλβίδας τύπου πεταλούδας, ο ρυθμός άντλησης μειώνεται ώστε να επιτυγχάνεται πίεση της τάξης των mtorr και κατόπιν εφαρμόζονται οι τάσεις στις καθόδους από πηγές τροφοδοσίας πολύ μεγάλης σύνθεσης

αντίστασης. Αρχικά αναπτύσσεται ένα πολύ μικρό ρεύμα, λόγω εκκένωσης ενός μικρού αριθμού ηλεκτρονίων, τα οποία ιονίζουν τα άτομα του Ar. Καθώς η τάση αυξάνει, τα ηλεκτρόνια και τα ιόντα δημιουργούν περισσότερους φορείς φορτίου. Αυτό επιτυγχάνεται λόγω της αυξημένης ενέργειας που έχουν αφενός τα ηλεκτρόνια κατά την κρούση τους με τα ουδέτερα άτομα (οπότε αυξάνεται ο ιονισμός του Ar) και αφετέρου τα ιόντα του Ar κατά την κρούση τους με τον στόχο (οπότε και απελευθερώνονται περισσότερα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια). Με τον πολλαπλασιασμό των φορέων φορτίου το ρεύμα αυξάνεται, η τάση όμως, λόγω της μεγάλης σύνθετης αντίστασης της πηγής παραμένει σταθερή. Τελικά, όταν ο αριθμός των ηλεκτρονίων είναι τέτοιος ώστε να παράγονται αρκετά ιόντα Ar, τα οποία με την σειρά τους παράγουν τον ίδιο αριθμό δευτερευόντων ηλεκτρονίων, η διαδικασία γίνεται αυτοτελής και το πλάσμα αρχίζει να φωτοβολεί (αίγλη). Περαιτέρω αύξηση της ισχύος οδηγεί σε μεγαλύτερη τάση και πυκνότητα ρεύματος, τότε το πλάσμα βρίσκεται στην επιθυμητή κατάσταση λειτουργίας για την εναπόθεση του υλικού. Τα ουδέτερα άτομα που αποβάλλονται με την ιοντοβολή από τον στόχο διέρχονται των περιοχών του πλάσματος ανεμπόδιστα, λόγω του μηδενικού τους φορτίου και προσπίπτοντας στο ψυχόμενο υπόστρωμα δημιουργούν την αρχική κρυσταλλική δομή του υμενίου.

### **Ιοντοβολή εναλλασσόμενης τάσης (rf sputtering)**

Προκειμένου να επιτευχθεί εναπόθεση μη αγώγιμων υλικών με ιοντοβολή χρησιμοποιείται η μέθοδος ιοντοβολής εναλλασσόμενης τάσης. Ο λόγος είναι ότι, τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται από τον στόχο κατά το ιοντοβόλισμά του σε συνεχή τάση είναι ηλεκτρόνια αγωγιμότητας, τα οποία υφίστανται μόνο σε μεταλλικούς στόχους. Για συχνότητες πεδίου της τάξης των MHz, η ενέργεια των ηλεκτρονίων και το πλήθος τους στο πλάσμα διατηρούνται σε υψηλά επίπεδα. Σε αντίθεση με το συνεχές πεδίο, όπου τα ηλεκτρόνια μετά την επιτάχυνση και σύγκρουση τους με τα άτομα του Ar, χάνουν την ενέργεια τους και οδηγούνται προς την άνοδο, στο εναλλασσόμενο πεδίο εξακολουθούν να επιταχύνονται προς την αντίθετη φορά. Λόγω της υψηλής συχνότητας, η μέση διαδρομή τους κατά την εκάστοτε διεύθυνση του πεδίου είναι πολύ μικρότερη της απόστασης ανόδου καθόδου και τα ηλεκτρόνια παραμένουν μεγαλύτερο χρόνο στο πλάσμα. Αποτέλεσμα είναι ο ιονισμός περισσότερων του ενός ατόμων Ar από ένα και μόνο ηλεκτρόνιο και η σημαντική μείωση της ανάγκης δημιουργίας επιπλέον δευτερευόντων ηλεκτρονίων. Όταν ο στόχος είναι αρνητικά πολωμένος δέχεται βολές από τα ιόντα Ar. Εντούτοις σ' ένα μέρος του κύκλου ο στόχος είναι θετικά πολωμένος και θα μπορούσε να υποτεθεί ότι συμβαίνει ιοντοβολή του υποστρώματος. Τούτο δεν συμβαίνει, διότι το ηλεκτρόδιο του υποστρώματος αποτελείται από το

τύμπανο και τα τοιχώματα του θαλάμου, έχει δηλαδή πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια από ότι το ηλεκτρόδιο του στόχου. Το ισοδύναμο κύκλωμα του συστήματος αντιστοιχεί σε δύο εν σειρά πυκνωτές, όπου ο ένας με τους μικρών διαστάσεων οπλισμούς αντιστοιχεί στην γειτονική περιοχή του στόχου και ο άλλος με τους μεγάλων διαστάσεων οπλισμούς στην γειτονική του υποστρώματος. Καθώς η χωρητική αντίσταση είναι αντιστρόφως ανάλογη του μεγέθους των οπλισμών, η μεγαλύτερη διαφορά δυναμικού αναπτύσσεται στον πυκνωτή με την μικρότερη επιφάνεια. Το γεγονός αυτό εξασφαλίζει ότι η πτώση τάσης, στην περιοχή που είναι γειτονική στο ηλεκτρόδιο του υποστρώματος, είναι μικρή και δεν ευνοείται ο βομβαρδισμός του από ιόντα στην διάρκεια που παρουσιάζει δυναμικό χαμηλότερο αυτού της πηγής.

### **Μαγνητικά υποβοηθούμενη ιοντοβολή (Magnetron sputtering)**

Όταν υπάρχει συνιστώσα της ταχύτητας κάθετη στο μαγνητικό πεδίο, η δύναμη Lorentz έχει την τάση να εκτρέψει το ηλεκτρόνιο από την ευθύγραμμη κίνηση και να διαγράψει ελικοειδή τροχιά. Το φαινόμενο αυτό αξιοποιείται στις σύγχρονες συσκευές ιοντοβολής, προκειμένου τα ηλεκτρόνια να διαγράφουν μεγαλύτερες τροχιές εντός του πλάσματος και να είναι πιο αποτελεσματικά στον ιονισμό των ατόμων του Ar. Στην μαγνητικά υποβοηθούμενη ιοντοβολή τα ηλεκτρόνια δεν φθάνουν στην άνοδο, αλλά περιορίζονται στον χώρο κοντά στον στόχο έτσι ο ιονισμός και κατά συνέπεια ο βομβαρδισμός του στόχου να είναι εντονότερος. Αυτό επιτυγχάνεται με την τοποθέτηση μαγνήτη στο πίσω μέρος του στόχου, ο οποίος παράγει ένα πεδίο με συνιστώσα παράλληλη στην επιφάνεια του στόχου.[32], [37]

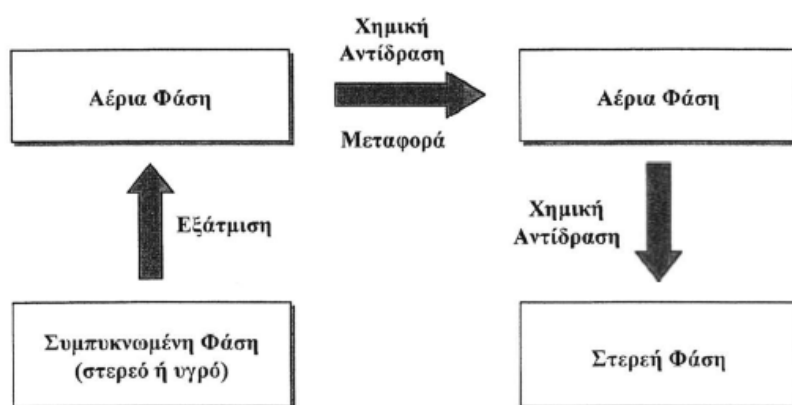
## **2.3 Επιταξία Μοριακής Δέσμης (MBE)**

Η μέθοδος επιταξίας μοριακής δέσμης (*Molecular Beam Epitaxy, MBE*) αναπτύχθηκε στις αρχές του 1970, κυρίως ως μέσο για την ανάπτυξη υψηλής καθαρότητας επιταξιακών ημιαγωγικών υμενίων. Έκτοτε έχει εξελιχθεί σε αρκετά δημοφιλή τεχνική για την ανάπτυξη τόσο III-V ημιαγωγικών ενώσεων αλλά και για άλλα υλικά. Υπό συνθήκες, μπορεί να δώσει υψηλής ποιότητας υμένια με καλό έλεγχο του πάχους, προσμίξεων και σύνθεσης. Στην επιταξία μοριακής δέσμης τα αρχικά υλικά αποτελούν τις “μοριακές δέσμες” που εναποτίθενται σε θερμαινόμενο υπόστρωμα και αναπτύσσεται επιταξιακά το υμένιο. Οι “μοριακές δέσμες” τυπικά είναι στερεά υλικά που εξαχνώνονται με θέρμανση αλλά μπορεί να είναι και στοιχεία σε αέρια φάση ή συνδυασμός. Το κύριο χαρακτηριστικό της μεθόδου, που είναι και σημαντικό για την ποιότητα των υμενίων είναι το υψηλό κενό

που απαιτεί,  $< 10^{-5}$  Torr. Ανάμεσα στα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η δυνατότητα, in-situ παρατήρησης, με περίθλαση ανακλώμενων ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (*Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED*), όπου από τις εικόνες περίθλασης μπορεί κανείς να έχει εκτίμηση για την ομαλότητα της επιφάνειας, τον προσανατολισμό του κρυστάλλου και την ποιότητα του καθώς και για τον ακριβή ρυθμό ανάπτυξης. Αντίθετα, στα μειονεκτήματα περιλαμβάνονται οι χαμηλοί ρυθμοί ανάπτυξης καθώς και το γεγονός ότι δύσκολα επιτυγχάνονται υψηλές θερμοκρασίες,  $> 1100^{\circ}\text{C}$ . [38]

## 2.4 Χημική απόθεση από Ατμό (CVD)

Στις τεχνολογίες της χημικής απόθεσης από ατμό (*Chemical Vapor Deposition, CVD*) ο σχηματισμός του άμορφου, μονοκρυσταλλικού ή πολυκρυσταλλικού στρώματος στηρίζεται σε χημικές αντιδράσεις, οι οποίες ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας του συστήματος μπορεί να πραγματοποιούνται είτε στην αέρια είτε στη στερεή φάση (ομογενείς ή ετερογενείς αντιδράσεις, αντίστοιχα), όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.7. Η ενέργεια που απαιτείται για την εκκίνηση των χημικών αντιδράσεων που θα οδηγήσουν στο σχηματισμό των προδρόμων συστατικών και στη συνέχεια στην ανάπτυξη του λεπτού υμενίου παρέχεται συνήθως θερμικά. Σε χαμηλές θερμοκρασίες τα αποτιθέμενα υλικά είναι άμορφα (π.χ. χαμηλότερες από  $600^{\circ}\text{C}$  για το πυρίτιο), υψηλότερες τείνουν να οδηγούν σε πολυκρυσταλλικά υλικά και πολύ υψηλές σε μονοκρυσταλλικά ( $900-1100^{\circ}\text{C}$  για το πυρίτιο). [32]

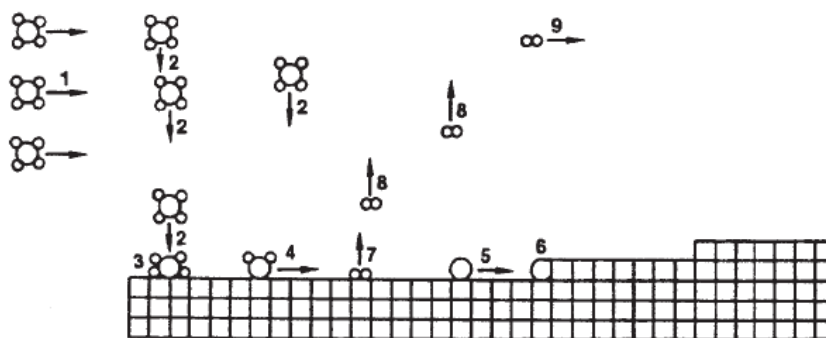


Σχήμα 2.7: Η αρχή της Χημικής Απόθεσης από Ατμό

Η χημική απόθεση από ατμό χρησιμοποιεί ενώσεις από την αέρια φάση για τη ανάπτυξη λεπτών επιστρώσεων πάνω σε θερμαινόμενα υποστρώματα. Τα συστατικά του προς απόθεση υμενίου, που προέρχονται από πρόδρομα υλικά (precursors), μεταφέρονται στην επιφάνεια απόθεσης, πάνω στην οποία το λεπτό υμένιο σχηματίζεται μέσω ετερογενών χημικών αντιδράσεων. Σε μια τυπική διεργασία χημικής απόθεσης από ατμό, το μίγμα των αντιδρώντων και του φέροντος αερίου

εισάγεται στο θάλαμο του αντιδραστήρα σε θερμοκρασία που δεν ξεπερνά συνήθως τους  $150^{\circ}\text{C}$ . Η θερμοκρασία του αερίου μίγματος αυξάνει καθώς πλησιάζει την επιφάνεια απόθεσης, η οποία θερμαίνεται είτε με ακτινοβολία είτε εξαιτίας του θερμαινόμενου υποδοχέα πάνω στο οποίο τοποθετείται το υπόστρωμα. Η ροή του μίγματος πάνω στην επιφάνεια απόθεσης οδηγεί στο σχηματισμό ενός οριακού στρώματος μέσα στο οποίο η ταχύτητα, η θερμοκρασία και η συγκέντρωση των συστατικών του αερίου μίγματος μεταβάλλονται απότομα. Σε κάποιες περιπτώσεις, ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν στο θάλαμο απόθεσης, τα αντιδρώντα συμμετέχουν σε αντιδράσεις αέριας φάσης οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό των προδρόμων συστατικών του στρώματος απόθεσης. Τα αντιδρώντα συστατικά μαζί με τα πρόδρομα συστατικά που σχηματίστηκαν διαχέονται μέσω του οριακού στρώματος και φθάνουν στην επιφάνεια του υποστρώματος. Εκεί διαχέονται επιφανειακά και προσροφώνται στα ενεργά σημεία της επιφάνειας. Επιφανειακές αντιδράσεις οδηγούν στο σχηματισμό των συστατικών του υμενίου τα οποία ενσωματώνονται στην επιφάνεια και σχηματίζουν το στρώμα απόθεσης, ενώ τα παραπροϊόντα εκροφώνται από την επιφάνεια, διαχέονται μέσω του οριακού στρώματος και μεταφέρονται μακριά από τη ζώνη απόθεσης προς την έξοδο του θαλάμου απόθεσης. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.8 που ακολουθεί, η ανάπτυξη του λεπτού υμενίου πάνω στο θερμαινόμενο δισκίο απόθεσης περιλαμβάνει επιμέρους διεργασίες οι οποίες συνοψίζονται στα ακόλουθα στάδια: [32], [33]

1. μεταφορά μάζας του αντιδρώντος μίγματος από την είσοδο του αντιδραστήρα προς τη ζώνη απόθεσης
2. διάχυση των προδρόμων συστατικών προς την επιφάνεια απόθεσης
3. προσρόφηση των προδρόμων συστατικών στην επιφάνεια απόθεσης
4. επιφανειακή αντίδραση που οδηγεί στο σχηματισμό των συστατικών του στερεού υμενίου (η αντίδραση μπορεί να συμβεί και στην περιοχή αερίου ακριβώς πάνω από την επιφάνεια απόθεσης)
5. επιφανειακή διάχυση
6. ενσωμάτωση των συστατικών στο στρώμα απόθεσης
7. εκρόφηση των παραπροϊόντων της επιφανειακής αντίδρασης
8. διάχυση των παραπροϊόντων μακριά από την επιφάνεια αντίδρασης
9. μεταφορά μάζας του μίγματος των παραπροϊόντων και της περίσσειας των αντιδρώντων μακριά από τη ζώνη απόθεσης προς την έξοδο του αντιδραστήρα



Σχήμα 2.8: Διαδοχικά στάδια στη διεργασία της χημικής απόθεσης από ατμό

Από τη στιγμή που το μίγμα των αντιδρώντων συστατικών εισάγεται στον αντιδραστήρα, αντιδράσεις μπορούν να λάβουν χώρα τόσο στην αέρια φάση όσο και πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος. Ένας από τους σημαντικούς παράγοντες που συντελούν σε μια επιτυχημένη διεργασία χημικής απόθεσης από ατμό είναι η προώθηση των ετερογενών αντιδράσεων στην επιφάνεια του υποστρώματος έναντι των ομογενών αντιδράσεων στην αέρια φάση. Οι ετερογενείς αντιδράσεις που συμβαίνουν επιλεκτικά πάνω στις θερμαινόμενες επιφάνειες οδηγούν στην παραγωγή υμενίων υψηλής ποιότητας, ενώ αντίθετα οι ομογενείς αντιδράσεις σχηματίζουν συστοιχίες μορίων στην αέρια φάση με αποτέλεσμα τη δημιουργία λεπτών στρωμάτων με χαμηλή πυκνότητα και μειωμένη πρόσφυση. Η διεργασία της χημικής απόθεσης από ατμό είναι αποτελεσματική όταν οδηγεί στην παραγωγή λεπτών υμενίων με ελεγχόμενες και αναπαραγωγίσιμες ιδιότητες, όπως, πάχος, σύσταση, καθαρότητα, κρυσταλλική δομή, επιφανειακή μορφολογία και πρόσφυση με το στερεό υπόστρωμα. Επιπλέον, πρέπει να οδηγεί σε λογικούς ρυθμούς απόθεσης, ενώ η δομή των στρωμάτων που έχουν ήδη αναπτυχθεί πάνω στο στερεό υπόστρωμα δεν πρέπει να μεταβάλλεται σημαντικά κατά την εξέλιξη της διεργασίας. Αυτό σημαίνει πως ο χρόνος απόθεσης πρέπει να είναι αρκετά μικρός και η θερμοκρασία σχετικά χαμηλή ώστε η διάχυση στη στερεή φάση να μην αλλοιώνει το αποτέλεσμα των σταδίων της διεργασίας που έχουν προηγηθεί. Η περίπτωση αυτή αποτελεί την κλασική μέθοδο της χημικής απόθεσης από ατμό ενώ για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων σε μικροηλεκτρονικές εφαρμογές χρησιμοποιείται μια μεγάλη ποικιλία διαφορετικών τεχνολογιών οι οποίες διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες.

### 2.4.1 Θερμικά Ενεργοποιημένη CVD

Στη θερμικά ενεργοποιημένη χημική απόθεση από ατμό (*Thermally Activated CVD, TACVD*), οι επιφάνειες απόθεσης θερμαίνονται με ηλεκτρικές αντιστάσεις, με επαγωγή ραδιοσυχνότητας ή με ακτινοβολία μέσω λαμπτήρων που θερμαίνουν τον υποδοχέα πάνω στον οποίο είναι τοποθετημένα τα δισκία απόθεσης. Η θέρ-



μανση με ηλεκτρικές αντιστάσεις έχει σαν αποτέλεσμα η διεργασία να πραγματοποιείται σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες αφού τόσο το υπόστρωμα όσο και τα τοιχώματα του θαλάμου έχουν την ίδια υψηλή θερμοκρασία. Τα πλεονεκτήματα των συστημάτων αυτών περιλαμβάνουν απλή λειτουργία σε μεγάλο εύρος πιέσεων και θερμοκρασιών, ταυτόχρονη απόθεση πολλών δισκίων καθώς και τοποθέτηση του δισκίου σε διάφορους προσανατολισμούς ως προς την κατεύθυνση της ροής. Το κύριο πρόβλημα που εμφανίζουν αυτά τα συστήματα είναι ότι η απόθεση πραγματοποιείται τόσο στην επιφάνεια του δισκίου όσο και στα τοιχώματα του αντιδραστήρα. Αυτό δημιουργεί την ανάγκη συχνού καθαρισμού του αντιδραστήρα προκειμένου να αποφευχθεί η εισαγωγή προσμίξεων στα παραγόμενα υμένα. Αντίθετα, η χρήση ραδιοσυχνοτήτων και ηλεκτρικών λαμπτήρων έχει σαν αποτέλεσμα την επιλεκτική θέρμανση του δισκίου απόθεσης. Σε αυτά τα συστήματα, τα τοιχώματα του αντιδραστήρα βρίσκονται σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία από το υπόστρωμα, οπότε η απόθεση λαμβάνει χώρα μόνο πάνω στην επιφάνεια του θερμού υποστρώματος.[33]

#### 2.4.2 Οργανομεταλλική CVD

Στην κατηγορία των διεργασιών χημικής απόθεσης από ατμό που ενεργοποιούνται θερμικά ανήκει και η οργανομεταλλική CVD (*Metallorganic CVD, MOCVD*), στην οποία οι πηγές των προς απόθεση υλικών είναι όργανο μεταλλικές ενώσεις σε αέρια ή υγρή μορφή. Η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιείται κυρίως σε οπτοηλεκτρονικές διατάξεις για τη δημιουργία σύνθετων ημιαγωγών από ενώσεις των ομάδων III-V και II-VI.[32] Εξαιτίας της μεγάλης διαθεσιμότητας καθαρών οργανομεταλλικών ενώσεων, η τεχνολογία αυτή πλεονεκτεί σημαντικά σε πρακτικά θέματα ομοιόμορφης κατανομής των αντιδρώντων στην επιφάνεια του υποστρώματος.

#### 2.4.3 CVD με Χρήση Πλάσματος

Στην περίπτωση που περιορισμοί που προκύπτουν από τις ιδιότητες κάποιων υλικών επιβάλλουν τη χρήση χαμηλών θερμοκρασιών, η ενέργεια που απαιτείται για την εκκίνηση των χημικών αντιδράσεων παρέχεται είτε με χρήση πλάσματος, είτε με ακτινοβολία σε συγκεκριμένο μήκος κύματος (φωτοχημική CVD και CVD με χρήση Laser). Στην CVD με χρήση πλάσματος (*Plasma enhanced CVD, PECVD*) το πλάσμα που χρησιμοποιείται στις εφαρμογές της μικροηλεκτρονικής είναι ελαφρώς ιονισμένο αέριο, αποτελούμενο από ηλεκτρόνια, ιόντα και ουδέτερα άτομα. Δημιουργείται συνήθως με χρήση ηλεκτροδίων τα οποία τοποθετούνται το ένα απέναντι από το άλλο στο εσωτερικό του θαλάμου απόθε-

σης. Το μείγμα που προκύπτει περιέχει θερμά ηλεκτρόνια, υψηλής ενέργειας  $1 - 10\text{eV}$ ,  $10^4 - 10^5\text{K}$  καθώς και ψυχρά ιόντα και ουδέτερες ενώσεις (300). Η υψηλή ενέργεια των ηλεκτρονίων σε σχέση με τη χαμηλή των υπολοίπων ειδών εξυπηρετεί την εκκίνηση των χημικών αντιδράσεων. Τα ιόντα, τα ηλεκτρόνια και τα ουδέτερα άτομα που δημιουργούνται συμμετέχουν στις επιφανειακές αντιδράσεις μειώνοντας το ρυθμό απόθεσης. Ο βομβαρδισμός των επιφανειών από τα θετικά ιόντα σε επαφή με το πλάσμα παίζει σημαντικό ρόλο, επηρεάζοντας σημαντικά τις ιδιότητες των υλικών κατά τη διάρκεια της απόθεσης.[33]

#### 2.4.4 Φωτοχημική CVD

Στις διεργασίες φωτοχημικής απόθεσης από ατμό (*Photochemical CVD, PCVD*), οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται με τη βοήθεια φωτονίων (π.χ. υπέρυθρο φως). Βασικό πλεονέκτημα είναι ότι η διεργασία πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες ( $150^\circ\text{C}$ ), γεγονός που επιτρέπει τη δημιουργία λεπτών υμενίων στην επιφάνεια δισκίων από υλικά ευαίσθητα στις υψηλές θερμοκρασίες, όπως οι ημιαγωγοί και τα πολυμερή. Τα φωτόνια μπορούν να προωθήσουν τις αντιδράσεις μέσω διαφορετικών διαδρομών. Ένα ή περισσότερα φωτόνια μπορούν να οδηγήσουν στη φωτόλυση ενός αντιδρώντος στην αέρια φάση. Επίσης, το φως μπορεί να απορροφηθεί από τα αντιδρώντα που βρίσκονται πάνω στην επιφάνεια του δισκίου τα οποία αποκτούν με τον τρόπο αυτό την απαραίτητη ενέργεια ενεργοποίησης. Εναλλακτικά, τα φωτόνια μπορούν να μεταβάλλουν την κατάσταση των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του δισκίου. Τέλος, το φως μπορεί να μετατραπεί σε θερμική ενέργεια στο ανώτερο στρώμα του δισκίου, συμβάλλοντας έτσι στην έναρξη της απόθεσης.[33]

#### 2.4.5 CVD με χρήση Laser

Η χημική απόθεση από ατμό με χρήση δέσμης ακτινών laser εξασφαλίζει την υψηλά εκλεκτική θέρμανση του δισκίου, και στη συνέχεια την ανάπτυξη του υμενίου μέσω επιφανειακών αντιδράσεων. Ο συνδυασμός των ιδιοτήτων του φάσματος με συγκεκριμένα χημικά αντιδρώντα περιορίζει την εφαρμογή της τεχνολογίας σε συγκεκριμένες χημικές αντιδράσεις και επομένως σε περιορισμένες κατηγορίες υμενίων.[35]

#### 2.4.6 Απόθεση Ατομικού Στρώματος

Στην απόθεση ατομικού στρώματος (*Atomic Layer Disposition, ALD*) τα αντιδρώντα τροφοδοτούνται διαδοχικά το ένα μετά το άλλο στο θάλαμο απόθεσης. Αυτό οδηγεί στον κορεσμό της επιφάνειας του δισκίου απόθεσης και στο σχηματισμό

ενός στρώματος που αποτελείται από το υλικό που τροφοδοτείται κάθε φορά. Το επιθυμητό πάχος του παραγόμενου λεπτού υμενίου προκύπτει ουσιαστικά από το άθροισμα του πάχους των διαδοχικών στρωμάτων που αναπτύσσονται πάνω στο στερεό υπόστρωμα. Η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιεί οργανομεταλλικές ενώσεις, όπως και η οργανομεταλλική χημική απόθεση από ατμό και εφαρμόζεται στο σχηματισμό οξειδίων, νιτριδίων και στοιχειακών ημιαγωγών.[32], [33]

#### **2.4.7 CVD με Διείσδυση**

Αντίθεση από την κλασική περίπτωση, όπου η απόθεση πραγματοποιείται στην επιφάνεια του δισκίου, στη CVD με διείσδυση (*Chemical Vapor Infiltration, CVI*) η απόθεση συμβαίνει στο εσωτερικό ενός προσχηματισμένου υλικού. Όταν η διεργασία λαμβάνει χώρα σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, η μεταφορά των αντιδρώντων συστατικών και των προϊόντων της επιφανειακής αντίδρασης προς και από το προσχηματισμένο υλικό πραγματοποιείται με το μηχανισμό της διάχυσης. Η τεχνολογία αυτή χρησιμοποιείται για την κατασκευή σύνθετων κεραμικών υλικών.[33]

### **2.5 Spin Coating**

Κατά την τεχνική αυτή το υπόστρωμα τοποθετείται επάνω σε ειδική βάση στην οποία εφαρμόζεται κενό από μια μηχανική αντλία ώστε το δείγμα να διατηρείται σε σταθερή θέση. Στη συνέχεια καλύπτεται όλη η επιφάνεια του δείγματος με το διάλυμα του υλικού που εναποτίθεται χρησιμοποιώντας είτε μικροπιπέτα είτε σύριγγα (στατική εναπόθεση). Έπειτα το υπόστρωμα περιστρέφεται με υψηλή γωνιακή ταχύτητα. Η περιστροφή του δείγματος μπορεί να γίνει σε πολλά στάδια αν και συνήθως ακολουθούνται τα εξής δύο: Σε ένα πρώτο στάδιο η ουσία απλώνεται ομοιόμορφα σε χαμηλές στροφές (300-700 rpm) σε όλη την έκταση του υμενίου για λίγα δευτερόλεπτα (6-9 sec) ενώ στο δεύτερο στάδιο αυξάνονται οι στροφές (1000-6000 rpm) και η διάρκεια περιστροφής. Η κεντρομόλος δύναμη που αναπτύσσεται ωθεί το ρευστό προς τα άκρα του υποστρώματος αναγκάζοντάς το να σχηματίσει ένα λεπτό και ομοιόμορφο υμένιο. Αν και κατά την διαδικασία αυτή ο διαλύτης απομακρύνεται με μεγάλη ταχύτητα, σε περιπτώσεις διαλυτών υψηλού σημείου ζέσεως σημαντική ποσότητα διαλύτη παραμένει στο υμένιο. Στην περίπτωση αυτή το δείγμα ξηραίνεται επάνω σε θερμαινόμενη πλάκα (βλ. Σχήμα 2.9). Η ποιότητα, το πάχος και οι ιδιότητες του τελικού υμενίου εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά του διαλύματος (ιξώδες, θερμοκρασία) τις συνθήκες spin coating (ταχύτητα, διάρκεια περιστροφής) και την ξήρανση που μπορεί να ακολουθεί. Μία δεύτερη παραλλαγή της παραπάνω διαδικασίας είναι η δυναμική

εναπόθεση του διαλύματος κατά την οποία το διάλυμα εναποτίθεται την χρονική στιγμή που το υπόστρωμα περιστρέφεται στο πρώτο στάδιο. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η εξοικονόμηση υλικού αφού δεν χρειάζεται να καλυφθεί όλο το υπόστρωμα όπως πρέπει να γίνει στην πρώτη περίπτωση. Πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής είναι η επαναλήψιμη παρασκευή δειγμάτων υψηλής ομοιομορφίας και ποιότητας με την απλή περιστροφή του δείγματος. Σημαντικές παράμετροι για καλή ποιότητα υμενίων είναι η καλή διαβροχή του υποστρώματος από το διάλυμα, κάτι που ισχύει για όλες τις τεχνικές ανάπτυξης από διαλύματα.[39]



Σχήμα 2.9: Διαδικασία spin coating

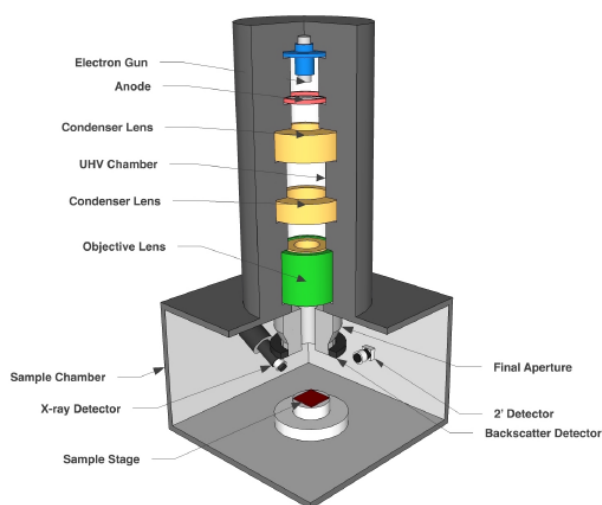
# Κεφάλαιο 3

## Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Λεπτών Υμενίων

### 3.1 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

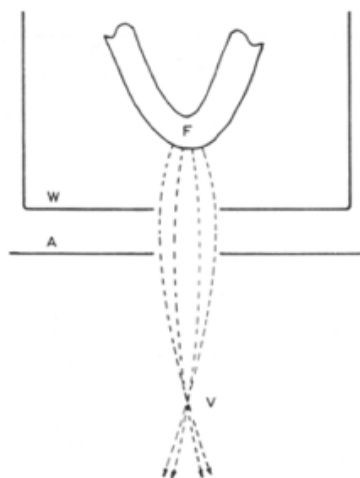
Σε ένα Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (*Scanning Electron Microscope, SEM*) το δείγμα σαρώνεται με ηλεκτρόνια και το παραγόμενο σήμα μετατρέπεται σε εικόνα με τη βοήθεια μιας φθορίζουσας οθόνης καθοδικού σωλήνα (*cathoderaytube, CRT*) καθώς αυτή σαρώνεται με τον ίδιο ρυθμό με το δείγμα. Η μεγέθυνση ορίζεται ως το εμβαδόν της οθόνης προς το εμβαδόν της περιοχής όπου σαρώνεται. Στα σύγχρονα SEM με θερμοκονικό κανόνι η διακριτική ικανότητα είναι  $\approx 3-5 \text{ nm}$ . Ένα τυπικό SEM μικροσκόπιο αποτελείται από τα εξής:[36]

- Μια πηγή ηλεκτρονίων.
- Ένα σύστημα ανίχνευσης ηλεκτρονίων ή και ακτίνων Χ καθώς και μια μονάδα απεικόνισης.
- Ένα σύστημα κενού.



Σχήμα 3.1: Διάγραμμα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης[40]

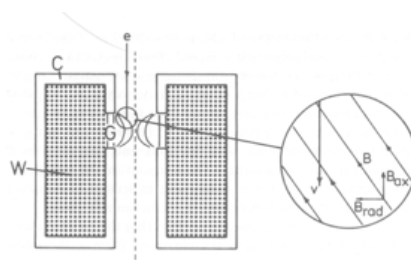
Η πιο διαδεδομένη διάταξη παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων είναι το ηλεκτρονικό κανόνι που βασίζεται στην θερμοϊονική εκπομπή ηλεκτρονίων ενός θερμαινόμενου νήματος (βλ. Σχήμα 3.2). Ένα λεπτό σύρμα βολφραμίου κάμπτεται ώστε να σχηματίσει φουρκέτα και διαρρέεται από ρεύμα το οποίο μέσω φαινομένου Joule το θερμαίνει σε μία θερμοκρασία  $\approx 2800K$ . Σε αυτή τη θερμοκρασία το σύρμα βολφραμίου παράγει, λόγω θερμοϊονικής εκπομπής, ηλεκτρόνια. Το νήμα W είναι πολωμένο σε αρνητικό δυναμικό πολλών kV σχετικά με την άνοδο και το υπόλοιπο μικροσκόπιο. Κατά συνέπεια τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται προς την άνοδο και μία δέσμη ηλεκτρονίων ενέργειας όσο η διαφορά δυναμικού νήματος-άνοδου εκπέμπεται μέσω της οπής της ανόδου. Η προσθήκη ενός καλύμματος, που ονομάζεται Wehnelt και το οποίο πολώνεται λίγο πιο αρνητικά από το νήμα, επιτρέπει τον έλεγχο της διαμέτρου της περιοχής του νήματος από την οποία παράγονται τα ηλεκτρόνια. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της διάταξης νήματος-Wehnelt-άνοδου είναι ότι οι τροχιές των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων συναντώνται σε ένα σημείο στον χώρο, δηλαδή η διάταξη λειτουργεί σαν φακός. Το μέγεθος της διαμέτρου της δέσμης στο σημείο αυτό εξαρτάται από την περιοχή του νήματος που εκπέμπονται τα ηλεκτρόνια, δηλαδή από την πόλωση του Wehnelt. Η δέσμη των ηλεκτρονίων που παράγεται έχει μήκος κύματος που εξαρτάται από την ενέργεια τους δηλαδή από τη τάση επιτάχυνσης. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι για τάση 100kV το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων είναι 0.0037nm. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να τονιστεί ότι επειδή τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται από τα μόρια του αέρα τόσο το ηλεκτρονικό κανόνι όσο και όλη η κολώνα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου βρίσκονται υπό υψηλό κενό ( $P < 10^{-3} Pa$ ). Τέλος αναφέρουμε ότι εκτός των ηλεκτρονικών κανονίων με βάση την θερμοϊονική εκπομπή, υπάρχουν κανόνια που έχουν σαν αρχή λειτουργίας την εκπομπή ηλεκτρονίων από ακίδα λόγω υψηλού ηλεκτρικού πεδίου. Τα κανόνια εκπομπής πεδίου έχουν με-



Σχήμα 3.2: Σχηματικό διάγραμμα ηλεκτρονικού κανονιού θερμοϊονικής εκπομπής[41]

γαλύτερη λαμπρότητα και μικρότερη ενεργειακή διασπορά ηλεκτρονίων συγκρινόμενα με τα κανόνια θερμονικής εκπομπής, αλλά απαιτούν υψηλότερο κενό και είναι πιο ευαίσθητα.[41]

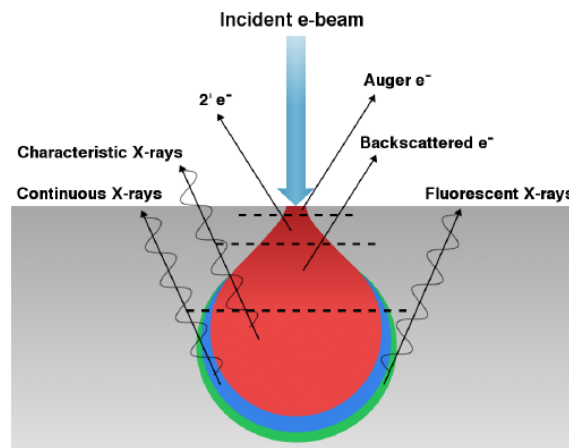
Η δέσμη ηλεκτρονίων εστιάζεται μέσω ηλεκτρομαγνητικών φακών. Ένας ηλεκτρομαγνητικός φακός αποτελείται από ένα πηνίο  $W$  τυλιγμένο γύρω από ένα πυρήνα μαλακού σιδήρου  $C$  το οποίο έχει ένα μικρό διάκενο  $G$  στο οποίο παράγεται το μαγνητικό πεδίο (βλ. Σχήμα 3.3). Το μαγνητικό πεδίο του φακού μπορεί να αναλυθεί σε μία ακτινική  $B_{rad}$  και μία αξονική  $B_{ax}$  συνιστώσα. Σε ένα ηλεκτρόνιο που εισέρχεται στο μαγνητικό πεδίο του φακού με ταχύτητα παράλληλη στον άξονα του φακού ασκείται μια δύναμη  $eB_{rad}v$ . Η δύναμη αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την ελικοειδή κίνηση του ηλεκτρονίου κατά μήκος του φακού. Όμως καθώς το ηλεκτρόνιο αρχίζει να κινείται ελικοειδώς αποκτά μία συνιστώσα ταχύτητας κάθετης στην αρχική  $v_{circ}$  και συνεπώς υφίσταται δύναμη  $eB_{ax}v_{circ}$  κατά την ακτινική διεύθυνση. Το ηλεκτρόνιο τελικά κινείται σε μια ελικοειδή τροχιά με ολόένα και μικρότερη ακτίνα. Το αποτέλεσμα των παραπάνω είναι ότι μία παράλληλη δέσμη ηλεκτρονίων που εισέρχεται στον φακό κατά μήκος του άξονά του εστιάζεται σε ένα σημείο ακριβώς όπως το φως από ένα κυρτό φακό. Σε ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό είναι δυνατή η μεταβολή της εστιακής του απόστασης μέσω της αλλαγής του ρεύματος που διαρρέει το πηνίο και άρα του μαγνητικού πεδίου φακού. Τέλος σημειώνουμε ότι είναι δυνατή η μετακίνηση ολόκληρης της δέσμης ηλεκτρονίων με την βοήθεια πηνίων που παράγουν μαγνητικά πεδία κάθετα στον άξονα της δέσμης. Τα πηνία αυτά ονομάζονται πηνία απόκλισης.[41]



Σχήμα 3.3: Διάγραμμα ηλεκτρομαγνητικού φακού[41]

Στις τεχνικές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης η δέσμη ηλεκτρονίων οδηγείται στην επιφάνεια του δείγματος, δημιουργώντας ποικίλα φαινόμενα συσχετισμένα με την ενέργεια της δέσμης, καθένα από τα οποία παρέχουν πληροφορίες σχετικά με το δείγμα και χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό των χαρακτηριστικών του. Αν και τα φαινόμενα αυτά συμβαίνουν σε όλο τον όγκο αλληλεπίδρασης, μπορούμε να ανιχνεύσουμε την παραγόμενη ακτινοβολία τους μόνο αν αυτή διαφύγει από το δείγμα. Τα σήματα αυτά λόγω της διαφορετικής απορρό-

φησής τους από το δείγμα προέρχονται από διαφορετικό όγκο του δείγματος όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.4



Σχήμα 3.4: Όγκος αλληλεπίδρασης δέσμης ηλεκτρονίων[40]

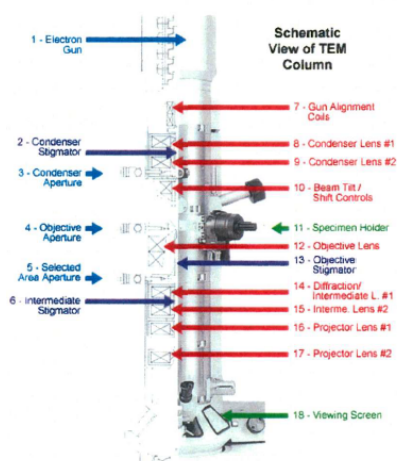
Στο SEM μας ενδιαφέρει η τοπογραφία των λεπτών υμενίων οπότε χρησιμοποιούμε την ανίχνευση κυρίως των δευτερογενών ηλεκτρονίων και δευτερευόντως των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και των ακτίνων X που δημιουργούνται στο δείγμα. Ονομάζουμε δευτερογενή (secondary) τα ηλεκτρόνια που διαφεύγουν από την πλευρά εισόδου της δέσμης και έχουν ενέργεια μικρότερη από 50eV. Μπορεί να είναι ηλεκτρόνια τα οποία στο τέλος της τροχιάς τους φτάνουν στην επιφάνεια με ενέργεια μερικά eV. Όμως είναι πιθανότερο να είναι ηλεκτρόνια του δείγματος στα οποία έχει μεταφερθεί μία μικρή ενέργεια μέσω ενός μηχανισμού ανελαστικής σκέδασης πολύ κοντά στην επιφάνεια. Επειδή έχουν μικρή ενέργεια είναι δυνατό να διαφύγουν από το δείγμα μόνο εάν βρίσκονται πολύ κοντά στην επιφάνεια. Όταν η δέσμη των ηλεκτρονίων σχηματίζει μικρή γωνία με την επιφάνεια του δείγματος τα παραγόμενα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι περισσότερα από την περίπτωση μεγάλης γωνίας. Κατά συνέπεια η εικόνα που παίρνουμε από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι μία εικόνα που παρουσιάζει το ανάγλυφο της επιφάνειας του δείγματος. Οι φωτεινές περιοχές αντιστοιχούν σε προεξοχές ενώ οι σκοτεινές σε εσοχές της επιφάνειας.

Τα οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια διαφεύγουν από την πλευρά εισόδου της δέσμης και έχουν μεγάλη ενέργεια. Τα ηλεκτρόνια αυτά μπορούν να προέρχονται από μεγαλύτερο βάθος μέσα στο δείγμα και μπορεί να έχουν υποστεί σκέδαση στον πυρήνα των ατόμων (Rutherford) κατά συνέπεια εξαρτώνται από τον ατομικό αριθμό του υλικού. Η ανίχνευσή τους λοιπόν μας παρέχει μια εικόνα της χημικής σύστασης του υλικού. Τέλος χρησιμοποιώντας το σήμα από το ανιχνευτή ακτίνων X είναι δυνατό είτε να προσδιορίσουμε την χημική σύσταση του απεικονιζόμενου δείγματος είτε να χαρτογραφήσουμε την κατανομή των στοιχείων από τα οποία αποτελείται.[40][41]



## 3.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης TEM

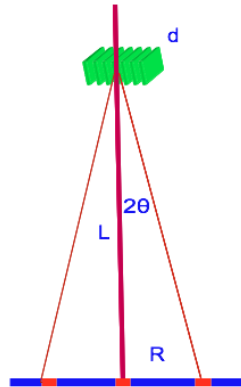
Ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης (*Transmission Electron Microscope, TEM*) έχει την ίδια αρχή λειτουργίας με το SEM με την διαφορά ότι η δέσμη περνά μέσα από το δείγμα. Οι φακοί εστιάζουν τη δέσμη πάνω στο δείγμα που βρίσκεται σε ένα επίπεδο το οποίο αποτελείται από πλέγματα. Καθώς η δέσμη ηλεκτρονίων περνάει μέσα από το δείγμα, μερικά ηλεκτρόνια σκεδάζονται, ενώ τα απομείοντα, εστιάζονται από τους αντικειμενικούς φακούς, σ' ένα φθορίζον πέτασμα ή πάνω σε φωτογραφικό φιλμ και σχηματίζεται μια εικόνα. Τα μη εστιασμένα ηλεκτρόνια μπλοκάρονται από την διάταξη των αντικειμενικών φακών, με αποτέλεσμα να λαμβάνεται μια ευκρινέστερη εικόνα. Οι φακοί του TEM είναι οι ενδιάμεσοι φακοί (intermediate lens) και οι φακοί προβολής (projector lens). Οι ενδιάμεσοι φακοί χρησιμοποιούνται για να ελέγχουν την μεγένθυση. Οι φακοί προβολής αντιστοιχούν με εκείνους τους οπτικούς φακούς του οπτικού μικροσκοπίου και σχηματίζουν το είδωλο στο φθορίζον πέτασμα, στη βάση του μεταλλικού σωλήνα, που αποτελείται το TEM. Το υπό εξέταση δείγμα, πρέπει να υποβληθεί σε κενό της τάξεως των περίπου  $10^{-5}$  με  $10^{-8}$  torr και να κρατηθεί στεγνό κατά ένα επίπεδο κατά την διαδικασία της παρασκευής του. Εξαιτίας της περιορισμένης ικανότητας εισχώρησης των ηλεκτρονίων (εξαιτίας του φορτίου τους) πρέπει το δείγμα να είναι πολύ λεπτό, ώστε να επιτρέπει το πέρασμα των ηλεκτρονίων. Συνεπώς τα περισσότερα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ελαστικά ή δεν σκεδάζονται καθόλου σε αντίθεση με το SEM όπου τα ηλεκτρόνια σταματούν μέσα στο δείγμα. (βλ. Σχήμα 3.5)



Σχήμα 3.5: Μια τυπική διάταξη του συστήματος TEM που διακρίνονται τα μέρη απο τα οποία αποτελείται[42]

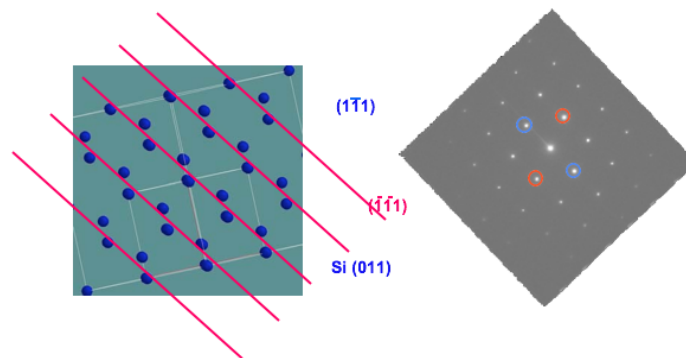
Για να γίνει κατανοητή η αρχή λειτουργίας ενός TEM θα πρέπει να ανατρέξουμε στους μηχανισμούς ελαστικής σκέδασης και συγκεκριμένα για κρυσταλλικά δείγματα στο νόμο του Bragg  $n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$ , Στο Σχήμα 3.6 παρουσιάζεται σχη-

ματικά η περίθλαση των ηλεκτρονίων της δέσμης από μία ομάδα κρυσταλλικών επιπέδων του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια που ικανοποιούν την συνθήκη Bragg σκεδάζονται κατά γωνία  $2\theta$  και το ίχνος τους είναι μία κηλίδα στην φθορίζουσα οθόνη που απέχει απόσταση  $R$  από τα μη σκεδασμένα ηλεκτρόνια. Η γωνία

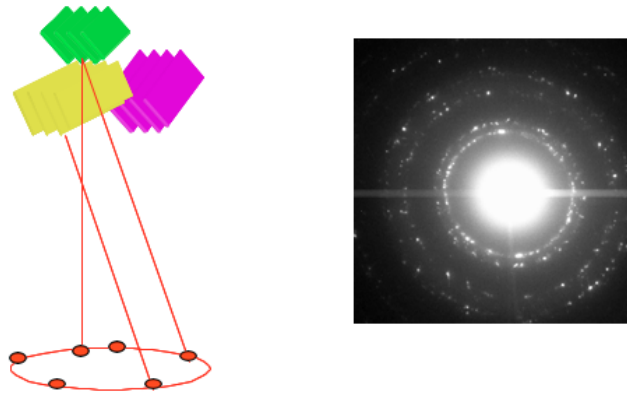


Σχήμα 3.6: Σχηματική περίθλαση Bragg στο TEM[41]

σκέδασης είναι πολύ μικρή ( $\approx mrad$ ) και κατά συνέπεια  $\sin\theta \approx \tan\theta \approx \theta$ , οπότε ο νόμος του Bragg γίνεται:  $Rd = \lambda L$  Γνωρίζοντας το μήκος  $L$ , το μήκος κύματος των ηλεκτρονίων  $\lambda$  και μετρώντας την απόσταση  $R$  από την παραπάνω σχέση είναι δυνατό να υπολογίσουμε την πλεγματική απόσταση  $d$  των επιπέδων του υλικού. Στο Σχήμα 3.7 παρουσιάζεται μια σχηματική παράσταση ενός μονοκρυστάλλου Si, όπως φαίνεται παράλληλα με την διεύθυνση  $[011]$  και η αντίστοιχη εικόνα περίθλασης ηλεκτρονίων λόγω των επιπέδων  $\{1 - 11\}$  και  $\{-1 - 11\}$  του Si. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατό να προσδιορίσουμε την κρυσταλλική δομή μιας περιοχής με διαστάσεις μερικά nm ενός υλικού ή την σχετική διάταξη διαφορετικών δομών μέσα σε ένα υλικό. Εάν το υλικό είναι πολυκρυσταλλικό αντί για κηλίδες περίθλασης έχουμε δακτυλίους εφόσον ομοειδή επίπεδα του υλικού έχουν τυχαίο προσανατολισμό όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.8.



Σχήμα 3.7: Σχηματική αναπαράσταση μονοκρυστάλλου Si και αντίστοιχη εικόνα περίθλασης ηλεκτρονίων[41]



Σχήμα 3.8: Σχηματισμός εικόνας περίθλασης ηλεκτρονίων από πολυκρυσταλλικό υλικό[41]

Για το σχηματισμό εικόνας περίθλασης εστιάζουμε τον ενδιαμέσο φακό στο πίσω εστιακό επίπεδο του αντικειμενικού φακού και επιλέγουμε την περιοχή του δείγματος που θέλουμε να αναλύσουμε με το διάφραγμα επιλογής περιοχής. Εάν ο ενδιαμέσος φακός εστιαστεί στο επίπεδο ειδώλου του αντικειμενικού φακού τότε παίρνουμε εικόνα του ειδώλου του δείγματος. Σημειωτέον ότι με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού επιλέγουμε αν και ποιά από τα ηλεκτρόνια που έχουν υποστεί σκέδαση συμμετέχουν στην δημιουργία της εικόνας. Η αντίθεση σε μία εικόνα φωτεινού πεδίου οφείλεται στην σκέδαση των ηλεκτρονίων στα διάφορα σημεία του δείγματος. Σκουρόχρωμες παρουσιάζονται οι περιοχές όπου τα ηλεκτρόνια σκεδάζονται ισχυρότερα. Σε ένα δείγμα που αποτελείται από διάφορα στοιχεία οι περιοχές που περιέχουν τα βαρύτερα στοιχεία σκεδάζουν εντονότερα τα ηλεκτρόνια και φαίνονται πιο σκούρες. Ακριβώς το ίδιο συμβαίνει και όταν το δείγμα έχει διαφορετικά πάχη. Σε ένα κρυσταλλικό δείγμα η σκέδαση Bragg είναι ο πιο σημαντικός παράγοντας για την εμφάνιση αντίθεσης γιατί είναι δυνατό με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού να αποκλείσουμε ηλεκτρόνια που έχουν σκεδαστεί κατά Bragg να συνεισφέρουν στην εικόνα. Αν αντίθετα με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού επιτρέψουμε μόνο στα ηλεκτρόνια που έχουν σκεδαστεί κατά Bragg να σχηματίσουν εικόνα, η οποία ονομάζεται εικόνα σκοτεινού πεδίου, τότε φωτεινοί φαίνονται οι κρυσταλλίτες που ικανοποιούν την συνθήκη περίθλασης. Εάν με το διάφραγμα του αντικειμενικού φακού επιτρέψουμε την αλληλεπίδραση ηλεκτρονίων που έχουν σκεδαστεί κατά Bragg σε διαφορετικά κρυσταλλικά επίπεδα είναι δυνατό να πάρουμε εικόνες στις οποίες η αντίθεση οφείλεται στην διαφορετική φάση των ηλεκτρονίων και ονομάζονται εικόνες υψηλής ευκρίνειας (*High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM*). [41], [42]

### 3.3 Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων Χ (*X - Ray diffraction, XRD*) είναι μια διαδικασία εκπομπής ακτίνων Χ κάτω από ορισμένες αλληλεπιδράσεις ύλης και ακτινοβολίας. Η περίθλαση συμβαίνει όταν ένα κύμα συναντά μια σειρά από εμπόδια τοποθετημένα σε τακτική διάταξη, τα οποία είτε είναι ικανά να σκεδάσουν το κύμα είτε έχουν αποστάσεις συγκρίσιμες με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Με την περίθλαση ακτίνων Χ μπορούμε να προσδιορίσουμε τη μικροσκοπική δομή της ύλης και τις κρυσταλλογραφικές ιδιότητες των υλικών. Η παραγωγή των ακτίνων Χ γίνεται μέσα σε ειδικές λυχνίες (ηλεκτρονικοί σωλήνες θερμοϊονικής εκπομπής) όπου ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια επιβραδύνονται απότομα κατά την πρόσπτωσή τους σε μεταλλικό στόχο (αντικάθοδο) και εκπέμπονται φωτόνια (ακτίνες Χ). Το φάσμα εκπομπής των ακτίνων Χ αποτελείται από μια συνεχή συνιστώσα που είναι ανάλογη της ακτινοβολίας του μέλανος σώματος. Προέρχεται από την πέδηση των ηλεκτρονίων για αυτό και λέγεται ακτινοβολία πέδησης. Ο Max von Laue το 1912 επιβεβαίωσε την κρυσταλλική δομή της ύλης μέσω περίθλασης ακτίνων Χ και βραβεύθηκε με το βραβείο Nobel το 1914. Ο Bragg το 1914 περιέγραψε την περίθλαση ακτίνων Χ σαν ισοδύναμο της ανάκλασης της προσπίπτουσας δέσμης από τα διάφορα δικτυωτά επίπεδα του κρυστάλλου και βραβεύθηκε με το βραβείο Nobel το 1915.

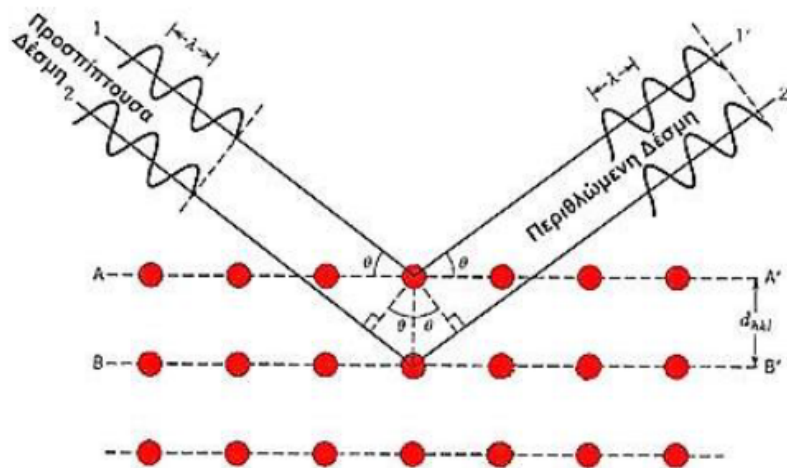
Στην περίπτωση που έχουμε κρυσταλλικά στερεά η απόσταση μεταξύ των κρυσταλλογραφικών επιπέδων  $d_{hkl}$ , είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Κατά την πρόσπτωση συγκεκριμένου μήκους κύματος  $\lambda$  σε ένα κρυσταλλικό στερεό διαχωρίζουμε δύο περιπτώσεις:

- οι διάφορες ανακλώμενες δέσμες να μην έχουν την ίδια φάση άρα δεν παρατηρούμε ενίσχυση της έντασης της εξερχόμενης ακτινοβολίας
- οι διάφορες ανακλώμενες δέσμες να έχουν συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης  $\theta$  (γωνία Bragg) να έχουν την ίδια φάση και να συμβάλουν, με αποτέλεσμα την ενίσχυση της εξερχόμενης ακτινοβολίας.[43]

Μπορούμε να προσδιορίσουμε τις αποστάσεις των ατομικών επιπέδων στις διάφορες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις, την πλεγματική σταθερά και την κρυσταλλογραφική δομή. Επιπλέον βλέπουμε την σχέση μεταξύ της γωνίας πρόσπτωσης  $\theta$ , του μήκους κύματος  $\lambda$ , των ακτίνων Χ καθώς και της πλεγματικής απόστασης  $d_{hkl}$ , από την εξίσωση του Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

όπου  $d_{hkl}$  είναι η απόσταση μεταξύ των επιπέδων (hkl) που ανακλούν,  $\theta$  η γωνία πρόσπτωσης όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.9,  $\lambda$  το μήκος κύματος της ακτινοβολίας



Σχήμα 3.9: Περιθλαση ακτίνων Χ από επίπεδα ατόμων Α-Α' και Β-Β'[43]

Χ και η τάξη της ανάκλασης όπου είναι ακέραιος αριθμός. Επίσης λαμβάνουμε υπόψιν την εξάρτηση του  $d_{hkl}$  από τους δείκτες Miller [hkl]

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

, όπου  $a$  είναι η ενδοπλεγματική σταθερά του κρυσταλλικού υλικού[44]

Η διαπλάτυνση των κορυφών της περίθλασης μας δίνει πληροφορίες σχετικά με το μέγεθος των κρυσταλλιτών που περιέχει το υλικό μας. Με τη χρήση της εξίσωσης Scherrer, είναι δυνατό να υπολογιστεί το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών του υλικού.

$$d_{diam} = \frac{K\lambda}{FWHM_{2\theta} \cos \theta}$$

όπου  $d_{diam}$  είναι το μέσο μέγεθος κόκκου,  $\lambda$  είναι το μήκος κύματος της ακτινοβολίας του περιθλασίμετρου,  $K$  η σταθερά του Scherrer και  $\theta$  η γωνία του μεγίστου στην κυριότερη διεύθυνση ανάπτυξης. Το  $FWHM_{2\theta}$  (Full Width at Half Maximum) είναι το εύρος της κορυφής στο ήμισυ του ύψους αυτής και εκφράζεται σε ακτίνια (rad). Επίσης, μπορούμε να υπολογίσουμε το πάχος των λεπτών υμενίων με την μέθοδο των κροσσών συμβολής, οι οποίοι οφείλονται σε συμβολή ακτίνων - Χ από την επιφάνεια του υμενίου και την ενδοεπιφάνεια με το υπόστρωμα (κροσσοί Kiessig). Το πάχος του υμενίου  $D$  μπορεί να υπολογιστεί από την προσεγγιστική σχέση:

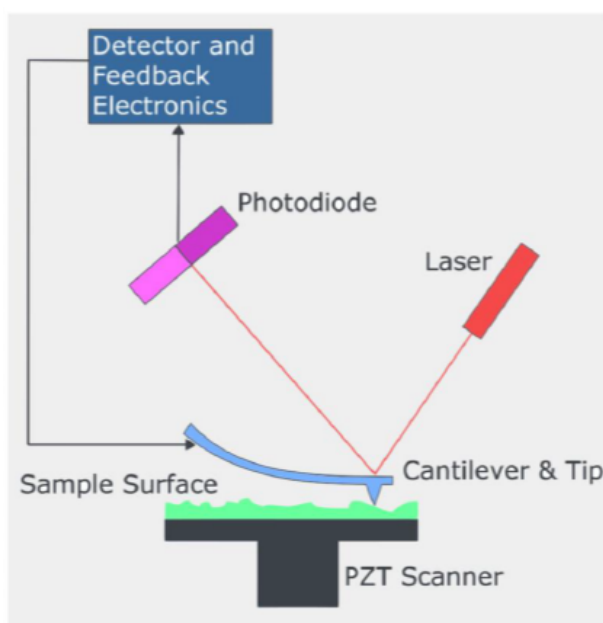
$$2D (\sin \theta_{n+1} - \sin \theta_n)$$

[43]

### 3.4 Μικροσκοπία Ατομικών Δυνάμεων (AFM)

Μια διάταξη Μικροσκοπίας Ατομικών Δυνάμεων (Atomic Force Microscopy, AFM), περιλαμβάνει αρχικά μια αιχμηρή ακίδα στερεωμένη στην άκρη ενός βραχίονα,

τόσο λεπτού και εύκαμπτου που προσομοιάζεται με ελατήριο. Η σχετική κίνηση του δείγματος ως προς την ακίδα στο επίπεδο  $xy$ , όσο και στον κατακόρυφο άξονα  $z$ , ελέγχεται μέσω ενός σαρωτή.[34] Η συγκράτηση της ακίδας στην επιφάνεια εξασφαλίζεται μέσω των δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ τους δηλαδή, ηλεκτροστατικών, μαγνητικών Van der Waals είτε άλλων, ανάλογα με τις ιδιότητες του προς εξέταση υλικού και τον επιλεγμένο τρόπο σάρωσης. Το επόμενο βασικό στοιχείο ενός οργάνου AFM είναι ο σαρωτής. Αποτελείται από κατάλληλα τοποθετημένους πιεζοηλεκτρικούς κρυστάλλους ώστε να μπορεί να κινείται αυτόνομα στις τρεις διαστάσεις. Το εύρος της περιοχής σάρωσης καθορίζεται από τους πιεζοηλεκτρικούς κρυστάλλους και ποικίλει ανάλογα το όργανο. Συνήθως υπάρχουν περισσότεροι από έναν σαρωτές, ώστε να επιλέγεται ο καταλληλότερος για κάθε μέτρηση. Το εύρος της κάθετης κίνησης είναι περιορισμένο, συνήθως της τάξης μερικών δεκάδων νανομέτρων, έτσι προκύπτει κίνδυνος καταστροφής της ακίδας, αν το εξεταζόμενο υλικό έχει ανωμαλίες μεγαλύτερες αυτού του εύρους. Ο περιορισμός εξέτασης σχετικά επίπεδων δομών αντισταθμίζεται από την εξαιρετική ακρίβεια, που στην κάθετη κίνηση είναι της τάξης του  $1 \text{ \AA}$  ή και μικρότερη.[45] Ο έλεγχος της διάταξης γίνεται μέσω δέσμης laser ( μέγιστης ισχύος  $5\text{mW}$  και μήκους κύματος  $\lambda \simeq 670\text{nm}$ ), η οποία προσπίπτει κατακόρυφα στην άνω πλευρά του βραχίονα και ανακλάται.[34]



Σχήμα 3.10: Τα βασικά στοιχεία μιας διάταξης AFM[34]

Η ανακλώμενη δέσμη προσπίπτει σε μια φωτοδίοδο που παίζει το ρόλο του ανιχνευτή. Συγκεκριμένα πρόκειται για έναν συνδυασμό τεσσάρων φωτοδίοδων ώστε να μπορεί ο ελεγκτής να καταλαβαίνει την κατεύθυνση της εκτροπής συγκρίνοντας την ένταση του φωτός στην καθεμία. Ο συνδυασμός τους είναι ένας

πολύ ευαίσθητος ανιχνευτής θέσης. Καθώς λοιπόν η ακίδα σαρώνει την επιφάνεια, οι δυνάμεις που ασκούνται σε αυτήν και προέρχονται από τις ανωμαλίες που συναντά, κάμπτουν τον πρόβολο. Το σύστημα ελέγχου καταλαβαίνει την κάμψη από την εκτροπή της δέσμης του laser, και αποφασίζει ποια θα είναι η τάση που θα εφαρμοστεί στους πιεζοηλεκτρικούς κρυστάλλους του σαρωτή. Η κάθε τάση που μετακινεί τον σαρωτή στον κάθετο άξονα, αντιστοιχεί σε μια πολύ καλά ορισμένη απόσταση, η οποία είναι το σήμα εξόδου του συστήματος. Αυτά τα σήματα στον άξονα z σε συνδυασμό με τις συντεταγμένες x,y κάθε σημείου, συνθέτουν την εικόνα AFM(βλ. Σχήμα 3.10). [45]

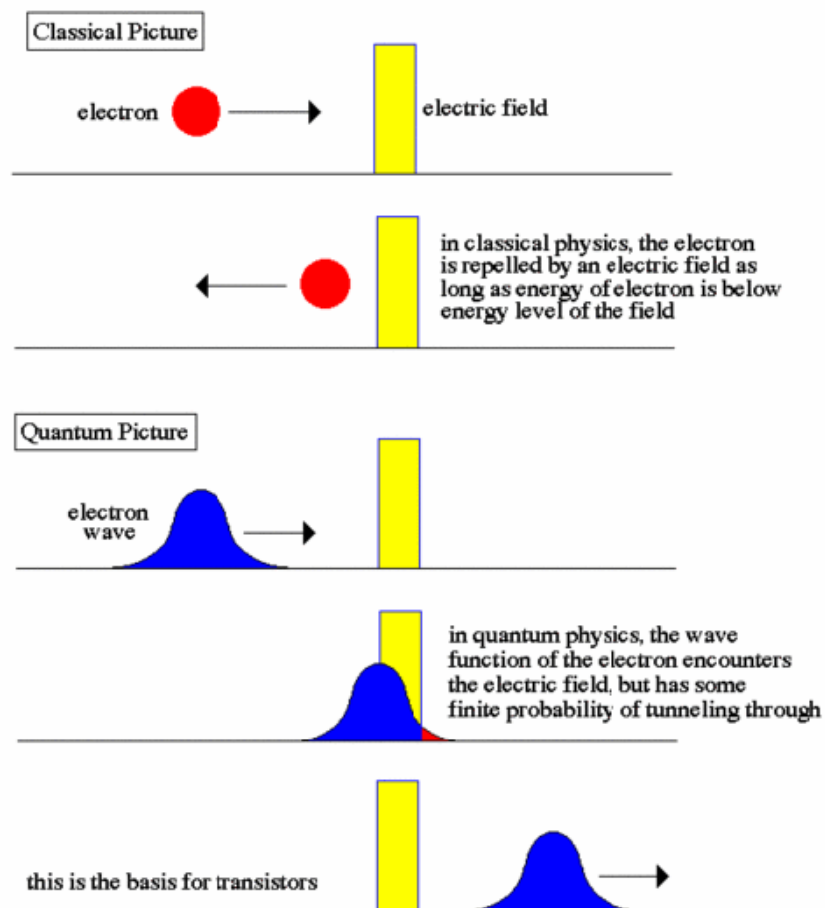
Στην περίπτωση που η σάρωση πραγματοποιείται διατηρώντας την απόσταση ακίδας - δείγματος σταθερή, η θέση του spot στη φωτοδίοδο παρέχει πληροφορίες για το μέγεθος των δυνάμεων που αναπτύσσονται. Από την άλλη, όταν η σάρωση πραγματοποιείται διατηρώντας τη δύναμη σταθερή, η μεταβολή της απόστασης μεταξύ δείγματος – ακίδας δίνει το μέγεθος των δομών της επιφάνειας. Οι τεχνικές σάρωσης διακρίνονται αφ' ενός σε στατικές ή δυναμικές και αφ' ετέρου με κριτήριο την επαφή (contact) ή μη (non-contact, tapping, semi-contact) της ακίδας με το δείγμα. Κατά τη στατική σάρωση, ο βραχίονας σύρεται κατά μήκος της επιφάνειας και η μορφολογία αποτυπώνεται όπως περιγράφηκε παραπάνω, ενώ κατά τη δυναμική σάρωση ο βραχίονας ταλαντώνεται πάνω από την επιφάνεια και η μορφολογία προκύπτει από τη μεταβολή του πλάτους, της συχνότητας ή της φάσης της ταλάντωσης. Στις εξ επαφής τεχνικές (contact modes) η ακίδα είναι σε συνεχή επαφή με την επιφάνεια ενώ στις τεχνικές non-contact και semi-contact η ακίδα είτε δεν έρχεται ποτέ σε επαφή με την επιφάνεια είτε η επαφή αυτή πραγματοποιείται περιοδικά.[44]

# Κεφάλαιο 4

## Το Κβαντικό Φαινόμενο Σήραγγας

### 4.1 Ορισμός

Το φαινόμενο σήραγγας είναι το φαινόμενο κατά το οποίο ένα κβαντικό σωματίδιο διασχίζει ένα φράγμα σωματιδίων το οποίο φαίνεται απίθανο να ξεπεραστεί σύμφωνα με την κλασική φυσική. (βλ. Σχήμα 4.1) Το φαινόμενο είναι πολύ σημαντικό για τις νανοηλεκτρονικές διατάξεις και χρησιμοποιείται με ποικίλους τρόπους σε ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών.[46] [47]



Σχήμα 4.1: Το φαινόμενο σήραγγας



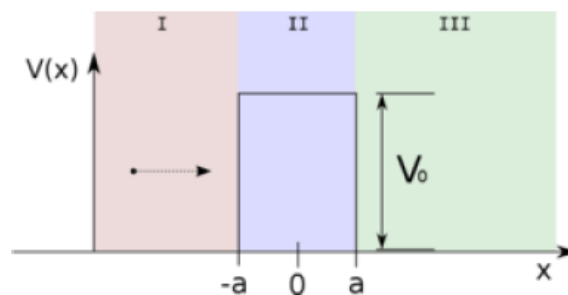
## 4.2 Φυσική Αρχή

Σύμφωνα με την κβαντομηχανική κάθε σωματίδιο παρουσιάζει και κυματική φύση. Οι λύσεις της εξίσωσης Schrodinger συνδέονται με την πυκνότητα πιθανότητας της θέσης ενός σωματιδίου, δηλαδή την πιθανότητα το σωματίδιο να βρεθεί σε μια συγκεκριμένη θέση μια χρονική στιγμή. Σύμφωνα με την κλασική το σωματίδιο δεν μπορεί να διαβεί μια περιοχή που απαιτεί μεγαλύτερη ενέργεια από αυτήν που διαθέτει, μια τέτοια περιοχή ονομάζεται φράγμα δυναμικού. Μια τέτοια μορφή περιγράφει το δυναμικό μιας επαφής μετάλλου – μονωτή – μετάλλου. Υπάρχουν και άλλοι παρόμοιοι τύποι δυναμικής ενέργειας που περιγράφουν διατάξεις περιορισμένες στο χώρο όπως την προσάρτηση ενός ηλεκτρονίου στο άτομο ή ενός ατόμου στο μόριο ή ακόμη τη δέσμευση ενός ηλεκτρονίου εντός των ορίων μιας κβαντικής τελείας. Όταν το φράγμα δυναμικού δεν έχει άπειρο μήκος και στην απέναντι πλευρά υπάρχει περιοχή που απαιτεί μικρότερη ενέργεια από αυτή που έχει το σωματίδιο η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger μας δίνει λύσεις σύμφωνα με τις οποίες το σωματίδιο έχει πιθανότητα να βρεθεί στην κλασικά απαγορευμένη περιοχή αυτή και να ξεπεράσει το φράγμα. Όταν ένα κύμα συναντήσει ένα ενεργειακό φράγμα, το μεγαλύτερο μέρος του θα ανακλαστεί προς τα πίσω, αλλά ένα μικρό μέρος θα διαρρεύσει μέσα στο φράγμα. Εάν το φράγμα είναι μικρού μήκους το κύμα θα συνεχίσει να διαδίδεται στην απέναντι πλευρά του φράγματος, ακόμα και αν δεν έχει αρκετή ενέργεια για να το ξεπεράσει.

## 4.3 Μαθηματική Ανάλυση

Αν θεωρήσουμε ένα ηλεκτρόνιο που προσπίπτει στο φράγμα δυναμικού στην εικόνα (4.2). Η δυναμική ενέργεια δίνεται από τη σχέση

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{if } x \in D := [-a, a] \\ 0 & \text{if } x \notin D \end{cases}$$



Σχήμα 4.2: Ένα ηλεκτρόνιο που προσπίπτει σε φράγμα δυναμικού.

Η δυναμική ενέργεια χωρίζει τον χώρο σε τρεις περιοχές:

- Περιοχή (I) (αριστερά του φράγματος)
- Περιοχή (II) (εσωτερικά του φράγματος)
- Περιοχή (III) (δεξιά του φράγματος)

### 4.3.1 Κλασική Προσέγγιση

Σύμφωνα με την κλασική φυσική το ηλεκτρόνιο που προσκρούει στο φράγμα, στην θέση  $x = -a$ , θα ανακλαστεί και θα κινηθεί αντίστροφα. Γνωρίζουμε από την αρχή διατήρησης της ενέργειας, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η κινητική ενέργεια είναι πάντα θετική, δεν επιτρέπεται σε ένα σωματίδιο ολικής ενέργειας ( $E$ ) να διεισδύσει σε εκείνες τις περιοχές του χώρου όπου η δυναμική ενέργεια  $V(x)$  είναι μεγαλύτερη της ολικής του ενέργειας ( $E$ ).

$$\frac{m * u^2}{2} + V(x) = E$$

Η κίνηση του ηλεκτρονίου περιορίζεται μόνο σε θέσεις ( $x$ ) για τις οποίες ισχύει  $V(x) < E$ , ενώ οι περιοχές του άξονα  $x$  όπου ισχύει η συνθήκη  $V(x) > E$  είναι κλασικά απαγορευμένες. Έτσι όταν ένα ηλεκτρόνιο πλησιάσει από αριστερά το φράγμα δυναμικού της εικόνας (4.2), θα μπορέσει να φτάσει μέχρι το σημείο  $x = -a$  όπου  $V(a) = E$ , στο οποίο η ταχύτητά του θα μηδενισθεί, θα αλλάξει πρόσημο και η κίνηση του ηλεκτρονίου θα αντιστραφεί. Η κλασική θεώρηση αποκλείει οπωσδήποτε την διέλευση του ηλεκτρονίου στην άλλη πλευρά του φράγματος και να συνεχίσει την κίνησή του στην περιοχή (III).

### 4.3.2 Κβαντική Προσέγγιση

Σύμφωνα με τις αρχές της κβαντικής μηχανικής η συμπεριφορά του σωματιδίου είναι πιο πολύπλοκη. Ας ξεκινήσουμε από την στατική εξίσωση του Schrödinger για την κυματοσυνάρτηση ενός σωματιδίου μάζας ( $m$ ) και ενέργειας ( $E$ ) που βρίσκεται υπό την επίδραση πεδίου δυναμικού ( $V$ ):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (4.1)$$

Παρατηρούμε ότι είναι δύσκολο να επιλύσουμε την (4.1) όταν η ενέργεια  $V(x)$  μεταβάλλεται ως συνάρτηση της απόστασης  $x$  (Πρόκειται για μια διαφορική εξίσωση με μη σταθερούς συντελεστές). Ωστόσο όταν η  $V(x)$  έχει σταθερή τιμή κατά διαστήματα (όπως δηλαδή συμβαίνει στην περίπτωση μας), η εξίσωση μπορεί να

επιλυθεί τμηματικά για κάθε περιοχή εντός της οποίας η  $V$  είναι σταθερή. Η τελική λύση θα προκύψει από το συνδυασμό των επιμέρους λύσεων με χρήση των οριακών συνθηκών της κυματοσυνάρτησης.

Ακολουθώντας αυτή τη μέθοδο αναδιατυπώνουμε για την περιοχή I, την εξίσωση Schrödinger, ως ακολούθως:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi_I(x) = E \Psi_I(x)$$

Οι λύσεις της είναι:

$$\Psi_I(x) = A e^{i\kappa_1 x} + B e^{-i\kappa_1 x} \text{ όπου } \kappa_1^2 = 2m * \frac{E}{\hbar^2}$$

Για την περιοχή II η εξίσωση του Schrödinger αναδιατυπώνεται ως εξής:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 \right) \Psi_{II}(x) = E \Psi_{II}(x)$$

Οι λύσεις της είναι:

$$\Psi_{II}(x) = C e^{i\kappa_2 x} + D e^{-i\kappa_2 x} \text{ όπου } \kappa_2^2 = 2m * \frac{E - V_0}{\hbar^2}$$

Τέλος για την περιοχή III η εξίσωση του Schrödinger αναδιατυπώνεται ως ακολούθως:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi_{III}(x) = E \Psi_{III}(x)$$

Οι λύσεις της είναι:

$$\Psi_{III}(x) = F e^{i\kappa_3 x} + G e^{-i\kappa_3 x} \text{ όπου } \kappa_3^2 = \kappa_1^2$$

Εφόσον δεν υπάρχει στην περιοχή III φράγμα δυναμικού που να προκαλεί την ανάκλαση του σωματιδίου είναι  $G=0$ . Έτσι καταλήγουμε στις λύσεις:

$$\Psi_I(x) = A e^{i\kappa_1 x} + B e^{-i\kappa_1 x}$$

$$\Psi_{II}(x) = C e^{i\kappa_2 x} + D e^{-i\kappa_2 x}$$

$$\Psi_{III}(x) = F e^{i\kappa_3 x}$$

Παρατηρούμε ότι στην περιοχή III, η  $\psi_{III}^2$  είναι σταθερή και άρα η πιθανότητα ανίχνευσης του σωματιδίου είναι η ίδια για κάθε σημείο της περιοχής.

Ορίζουμε την πιθανότητα διάβασης της σήραγγας ως,

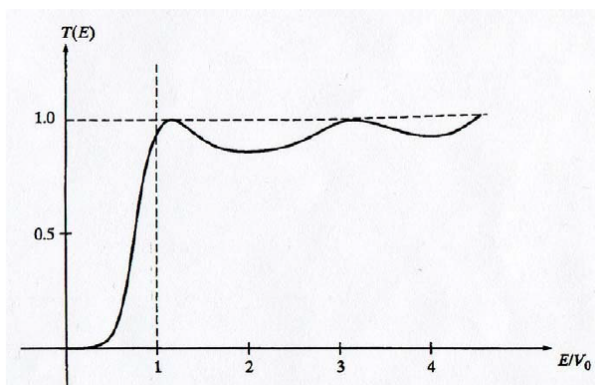
$$T = \left| \frac{F}{A} \right|^2 = \frac{E(E - V_0)}{V_0^2 \sin^2 k_2 a + 4E(E - V_0)} = \frac{1}{1 + D \sinh^2(ak)}$$

, όπου  $D = \frac{V_0^2}{4E(V_0 - E)}$ . Για ένα πολύ ευρύ και υψηλό φράγμα δυναμικού έχουμε  $ak \gg 1$  και  $\sinh^2(ak) \approx (1/2) \exp(ak)$  έτσι  $T = T_0 \exp(-2ak)$  όπου  $T_0 = \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2}$

Η παραπάνω εξίσωση αναπαριστά το μέτρο (υψωμένο στο τετράγωνο) του λόγου της κυματοσυνάρτησης που αναπαριστά τη διέλευση του σωματιδίου, προς την κυματοσυνάρτηση που αναπαριστά την πρόσπτωση του στο φράγμα δυναμικού. Αντίστοιχα η πιθανότητα ανάκλασης είναι:

$$R = \left| \frac{B}{A} \right|^2 = \frac{V_0^2 \sin^2 k_2 a}{V_0^2 \sin^2 k_2 a + 4E(E - V_0)}$$

Η εξίσωση αναπαριστά το μέτρο του λόγου της κυματοσυνάρτησης ανάκλασης του σωματιδίου προς την κυματοσυνάρτηση πρόσπτωσης του στο φράγμα δυναμικού. Αν  $E < V$  τότε κατά την κλασική εκδοχή το σωματίδιο ανακλάται



Σχήμα 4.3: Βλέπουμε την πιθανότητα ανάκλασης ενός σωματιδίου από το φράγμα δυναμικού σύμφωνα με την κβαντομηχανική.

από το φράγμα δυναμικού ( $T = 0, R = 1$ ). Αν  $E > V$  σύμφωνα πάλι με την κλασική φυσική το σωματίδιο κινείται ανεμπόδιστα δια μέσου του φράγματος ( $T = 1, R = 0$ ). Η κβαντομηχανική αναλύει διαφορετικά το ίδιο φαινόμενο. Βλέποντας το σχήμα παρατηρούμε ότι οι κλασικές προβλέψεις αφορούν οριακές καταστάσεις. Ισχύουν δηλαδή όταν είναι  $E \ll V$  και  $E \gg V$ . Σε γενικές γραμμές για τις περισσότερες τιμές ενέργειας ισχύει  $0 < T < 1$  δηλαδή υπάρχει κάποια μη μηδενική πιθανότητα το ηλεκτρόνιο να διαπεράσει το φράγμα δυναμικού. Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα (Σχήμα 4.3) μεγάλες τιμές ενέργειας εξασφαλίζουν μεγάλες αντίστοιχα πιθανότητες διάβασης χωρίς όμως να μπορούν να αποκλείσουν εντελώς την πιθανότητα ανάκλασης του σωματιδίου από το φράγμα δυναμικού.

Αν το ηλεκτρόνιο υπερβεί το φράγμα δυναμικού στην περίπτωση  $E < V$  αναδύεται το φαινόμενο σήραγγας το οποίο ερμηνεύεται ως ακολούθως: η συνολική ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι το άθροισμα της κινητικής και της δυναμικής του ενέργειας.

$$E = E_{KE} + E_{PE} = E + V_0, \text{ εντός της περιοχής του φράγματος}$$

$$E = E_{KE} + 0, \text{ εκτός της περιοχής φράγματος.}$$

# Κεφάλαιο 5

## Πειραματικό Μέρος

Το πειραματικό μέρος αυτής της εργασίας αφορά την κατασκευή δοκιμίων για τρεις διαφορετικούς τύπους μη πτητικής μνήμης που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Πρόκειται για τις μνήμες : Αλλαγής Φάσης, Αλλαγής αντίστασης και τέλος τις μαγνητικές μη πτητικές μνήμες. Το πειραματικό μέρος αποτελείται από δύο σκέλη.

Στο πρώτο σκέλος κατασκευάστηκαν δοκίμια μνήμης αλλαγής φάσης και δοκίμια μαγνητικής μη πτητικής μνήμης, σε συνεργασία με την Σλοβακική Ακαδημία Επιστημών. Για την δημιουργία τους χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι της Εναπόθεσης Ατομικού Στρώματος (*Atomic Layer Deposition, ALD*) και της Εξάχνωσης με Δέσμη Ηλεκτρονίων (*Electron Beam Evaporation, EBE*) καθώς και η Λιθογραφία Δέσμης Ηλεκτρονίων (*Electron Beam Lithography, EBL*). Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης (*Transmission Electron Microscope, TEM*). Παρακάτω θα γίνει περιγραφή των διατάξεων απόθεσης, το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης έχει αναλυθεί στο κεφάλαιο 3.2. Στο δεύτερο σκέλος κατασκευάστηκαν δοκίμια μνήμης αλλαγής αντίστασης στο ΕΜΠ. Για την δημιουργία τους χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της Φυσικής απόθεσης από Ατμό μέσω θερμικής εξάχνωσης. Στα δοκίμια αυτά έγιναν ηλεκτρικές μετρήσεις με σκοπό τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό τους και της εκτίμησης λειτουργίας τους ως κυψέλες μνήμης αλλαγής αντίστασης.

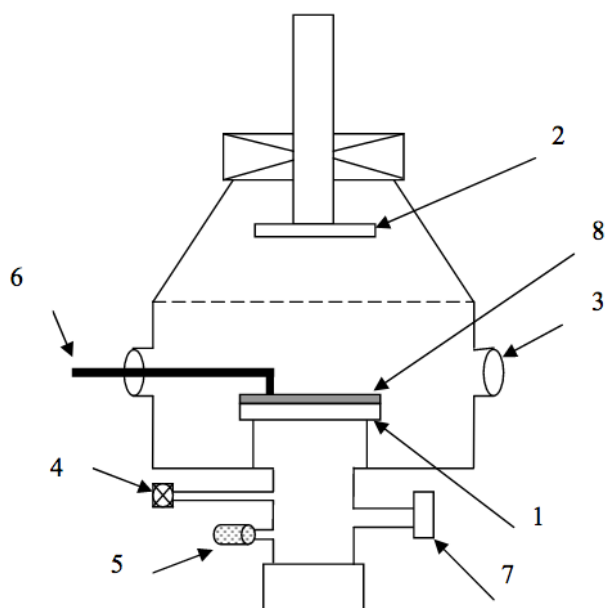
## 5.1 Πειραματικές Διατάξεις

### 5.1.1 Σύστημα Εναπόθεσης Ατομικού Στρώματος

Το σύστημα που χρησιμοποιούμε είναι ένας αντιδραστήρας εναπόθεσης ατομικού στρώματος με την βοήθεια πλάσματος. Οι αντιδραστήρες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες : αντιδραστήρες ροής αδρανούς αερίου που λειτουργούν υπό συνθήκες ιξώδους ροής σε πιέσεις μεγαλύτερες ή ίσες με 0.13mbar και αντιδραστήρες κενού ή υπερευαετού κενού που λειτουργούν υπό συνθήκες μοριακής ροής. Το σύστημα είναι ικανό και για τις δύο περιπτώσεις.

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τα τοιχώματα του αντιδραστήρα μπορεί να είναι θερμά ή ψυχρά. Οι αντιδραστήρες θερμού τοιχώματος διατηρούν ολόκληρο τον θάλαμο αντίδρασης στην ή κοντά στη θερμοκρασία απόθεσης. Το κύριο πλεονέκτημα των αντιδραστήρων θερμού τοιχώματος είναι ότι δεν υπάρχει πιθανότητα πρόδρομης συμπύκνωσης στα τοιχώματα και οι δευτερογενείς αντιδράσεις δεν είναι δυνατές. Αντίθετα, στον θάλαμο ψυχρού τοιχώματος η πιθανότητα πρόδρομης συμπύκνωσης είναι υψηλή και μπορεί να προκύψει δευτερογενής αντίδραση, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό σωματιδίων στην ψυχρές επιφάνειες του θαλάμου. Ο θάλαμος μας μπορεί να χωριστεί ως δύο ζώνες, θερμού και ψυχρού. Η θερμοκρασία της θερμής ζώνης παράγεται από έναν θερμαντήρα που θερμαίνεται με αντίσταση και κυμαίνεται από τη θερμοκρασία δωματίου έως τους 500 °C. Ο υποδοχέας υποστρώματος τοποθετείται στην επιφάνεια του θερμαντήρα. Το εξωτερικό τοίχωμα του θαλάμου ψύχεται με νερό και δημιουργεί μια περιοχή χαμηλής θερμοκρασίας που αναφέρεται ως ψυχρή ζώνη. Η θερμοκρασία της ψυχρής αυτής ζώνης μπορεί να κυμαίνεται από τη θερμοκρασία δωματίου έως τους 150 °C.

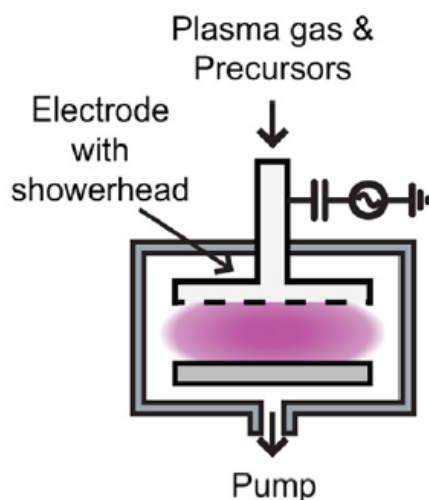
Το σύστημα αποτελείται από έναν κυλινδρικό θάλαμο εναπόθεσης, κατασκευασμένο από ανθεκτικό στη διάβρωση ανοξείδωτο χάλυβα 316L. Ο όγκος του θαλάμου είναι περίπου τρία λίτρα. Τα τοιχώματα του θαλάμου ψύχονται με νερό. Διάφορα είδη τροφοδοσίας συνδέονται με τα τοιχώματα του θαλάμου για είσοδο αερίου, μετρητές κενού, ζεύξης θερμοστοιχείων, παροχή υψηλής τάσης AC ή DC και ανιχνευτή Langmuir. Το σχήμα (5.1) δείχνει μια λεπτομερή απεικόνιση του θαλάμου αντίδρασης ALD. Ο πυθμένας του θαλάμου του αντιδραστήρα συνδέεται με μια βαλβίδα στραγγαλισμού και την αντλία διάχυσης. Η αντλία διάχυσης είναι συνδεδεμένη με μια δευτερεύουσα βοηθητικής αντλία για την δημιουργία κενού. Η κορυφή του θαλάμου κλείνεται με ένα επίπεδο καπάκι από ανοξείδωτο ατσάλι με στεγανωτικό δακτύλιο κατά τη διάρκεια της ALD.



Σχήμα 5.1: Σχηματικό διάγραμμα του θαλάμου αντίδρασης ALD (1-θερμαντήρας, 2-ηλεκτρόδιο για την δημιουργία πλάσματος, 3-θύρα προβολής, 4-βαλβίδα βελόνας, 5-εισόδους αέρα, 6-ζεύξη θερμοστοιχείων, 7-αντλία, 8-υποδοχή υποστρώματος

Ο αντιδραστήρας χρησιμοποιεί πλάσμα ως βοηθητικό στις αντιδράσεις. Στην περίπτωση αυτή, δημιουργείται ένα χωρητικό συζευγμένο πλάσμα σε ραδιοσυχνότητα (RF, τυπικά 13,56 MHz), μεταξύ δύο παράλληλων ηλεκτροδίων σε μια αποκαλούμενη παράλληλη πλάκα RF ή αντιδραστήρα διόδου RF, (βλ. Σχήμα 5.2). Σε αυτή την περίπτωση, τυπικά ένα ηλεκτρόδιο τροφοδοτείται ενώ το άλλο είναι γειωμένο και, γενικά, το υπόστρωμα είναι τοποθετημένο στο γειωμένο ηλεκτρόδιο. Ως εκ τούτου, αυτή η διαμόρφωση του αντιδραστήρα ALD αναφέρεται ως "άμεση ALD πλάσματος" επειδή το δισκίο τοποθετείται απευθείας σε ένα από τα ηλεκτρόδια που συμβάλλουν στην παραγωγή πλάσματος. Τα αέρια εισάγονται στον αντιδραστήρα μέσω μιας κεφαλής τύπου ντους στο υπό τάση ηλεκτρόδιο. Η τυπική απαιτούμενη πίεση για τις αντιδράσεις άμεσης ALD πλάσματος είναι 0.1 mTorr σε αντιδραστήρες με παράλληλες πλάκες RF. Κατά τη διάρκεια της άμεσης ALD με τη βοήθεια πλάσματος, οι ροές των ιόντων προς την επιφάνεια εναπόθεσης μπορεί να είναι πολύ υψηλές, καθώς τα είδη πλάσματος δημιουργούνται σε πολύ κοντινή απόσταση από την επιφάνεια του υποστρώματος. Κατ' αρχήν, αυτό καθιστά δυνατή την ομοιόμορφη απόθεση σε ολόκληρη την περιοχή των πλακιδίων με μικρά βήματα έκθεσης στο πλάσμα.

Η ALD είναι αυτοπεριοριζόμενη. Δηλαδή, οι αντιδράσεις της ALD προχωρούν μέχρι να εξαντληθούν οι διαθέσιμες θέσεις αντίδρασης, μετά από τις οποίες δεν αντιδρούν πλέον οι πρόδρομες ενώσεις. Με τον τρόπο αυτό, η επιφανειακή κατάλυση της ALD εξασφαλίζει ότι το αποτιθέμενο στρώμα είναι απολύτως ομοιόμορφο σε πάχος. Η ALD επιτυγχάνει συμβατική εναπόθεση με χαρακτηριστικά



Σχήμα 5.2: Άμεση ALD με τη βοήθεια πλάσματος

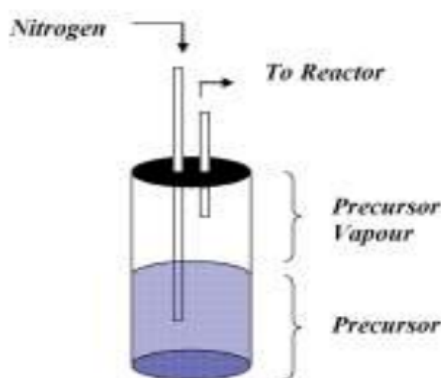
υψηλού λόγου διαστάσεων, επειδή οι θέσεις στις οποίες συμβαίνουν οι επιφανειακές αντιδράσεις είναι συστατικό της αντίδρασης και καταναλώνονται από την αντίδραση. Συνεπώς, δεν είναι απαραίτητες ομοιόμορφες και ομοιογενείς συγκεντρώσεις προδρόμων στον χώρο αντίδρασης για να επιτευχθεί ομοιογενής εναπόθεση. Είναι απλώς απαραίτητο να παρέχεται επαρκής ποσότητα της εκάστοτε προδρόμου ένωσης για κατανάλωση όλων των διαθέσιμων επιφανειακών θέσεων.

Οι διαδικασίες ALD πρέπει να διευθύνονται προσεκτικά. Είναι επιθυμητό οι πρόδρομοι να αντιδρούν στην επιφάνεια του υποστρώματος, όχι στο χώρο πάνω από το υπόστρωμα, για να επιτύχουν μια αυτοπεριοριζόμενη επιφανειακή αντίδραση. Έτσι, ένας πρόδρομος πρέπει να απομακρυνθεί εντελώς από το θάλαμο προτού εισέλθει ο επόμενος στον θάλαμο. Οι ποσότητες ιχνοστοιχείων των προδρόμων που παραμένουν στις γραμμές τροφοδοσίας και στις πλευρές του θαλάμου αντιδρούν για την παραγωγή ενώσεων που εναποτίθενται στο τοίχωμα του θαλάμου και των σωληνώσεων, με πιθανό αποτέλεσμα τη μόλυνση της επιφάνειας του υποστρώματος με ακαθαρσίες ή ατέλειες. Οι ακαθαρσίες υγρασίας ή οξυγόνου σε οποιαδήποτε υλικά που χρησιμοποιούνται ως πρόδρομοι ή αέρια καθαρισμού είναι ιδιαίτερα ανεπιθύμητες σε μια διαδικασία ALD. Περιπλέκοντας ακόμη περισσότερο την διαχείριση αυτών των προκλήσεων είναι ότι εξαρτήματα όπως βαλβίδες και σφραγίδες διαρρέουν, και οι μικρότερες διαρροές σε μια διαδικασία ALD μπορούν να υποβαθμίσουν τα αποτελέσματα. Επομένως, η διαδικασία και το σύστημα παροχής πρέπει να είναι σε θέση να διαχειριστεί αυτές τις προκλήσεις. Για τους υγρούς πρόδρομους, υπάρχουν δύο επιλογές: (i) η παροχή μέσω αερίου φορέα και (ii) η παροχή μέσω πτητικών εκχυλίσεων. Το σύστημα που χρησιμοποιήσαμε έχει την ικανότητα και των δύο τύπων παροχής.

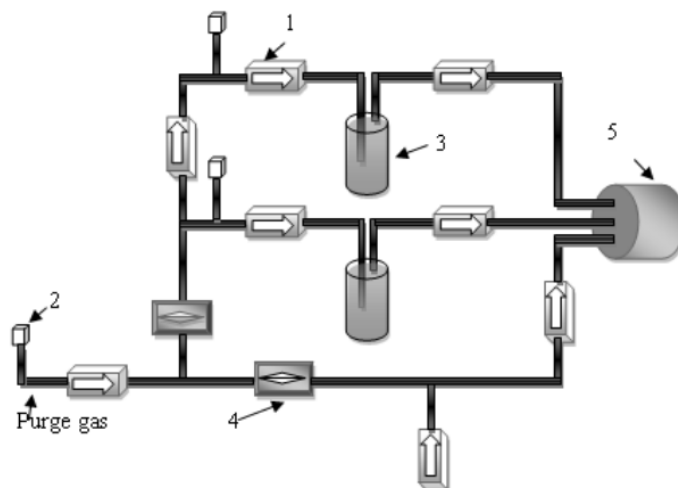
Η παροχή προδρόμου υγρού βοηθητικού αερίου επιτυγχάνεται με τη βοήθεια φυ-



σαλίδων. Το σύστημα παροχής μέσω φυσαλίδων λειτουργεί με τη διοχέτευση αερίου φορέα υψηλής καθαρότητας (συνήθως αζώτου) σε πίεση χαμηλότερη από την ατμοσφαιρική πίεση μέσω πτητικού προδρόμου υγρού. (Εικόνα 5.3) Ο ατμός του προδρόμου μεταφέρεται με την ροή αερίου αζώτου στον θάλαμο εναπόθεσης. Δεδομένου ότι η πίεση του αερίου-φορέα είναι υψηλότερη από αυτή του θαλάμου, η διαφορά της πίεσης επαρκεί για να προκαλέσει την ροή του μείγματος αερίου στον αντιδραστήρα. Υπό συνθήκες όπου διατηρείται η πίεση ισορροπίας ατμών του πρόδρομου, η ροή μάζας του προδρόμου μέσα στον αντιδραστήρα είναι ανάλογη με του ρυθμού ροής του φέροντος αερίου και της πίεσης ατμών του πρόδρομου στοιχείου. Το σύστημα παροχής φαίνεται στο σχήμα 5.4.



Σχήμα 5.3: Σύστημα παροχής μέσω φυσαλίδων



Σχήμα 5.4: Σύστημα Παροχής (1-ηλεκτρομαγνητική βαλβίδα, 2-βαλβίδα βελόνας, 3-Σύστημα παροχής μέσω φυσαλίδων, 4-μετρητής ροής μάζας, 5-είσοδος θαλάμου)

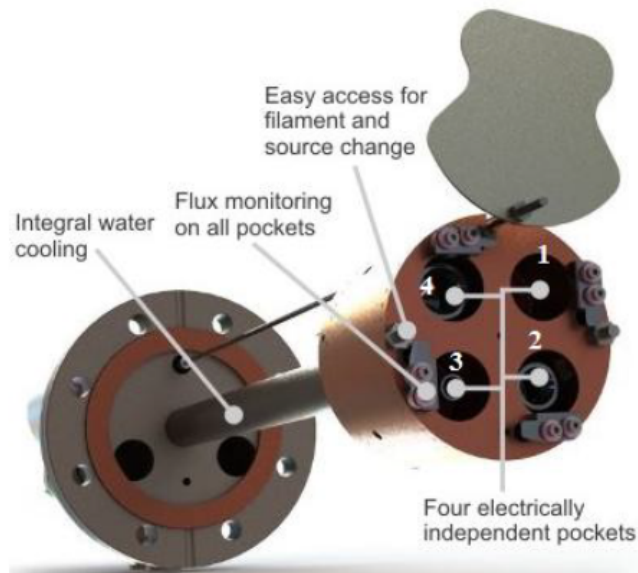
Ο έλεγχος της ροής του εκάστοτε αερίου γίνεται μέσω ηλεκτρομαγνητικών βαλβίδων οι οποίες ελέγχονται από το κατάλληλο πρόγραμμα ηλεκτρονικού υπολογιστή. Οι βαλβίδες βελόνας χρησιμοποιούνται για ακριβή έλεγχο των ρυθμών ροής του αερίου φορέα.

### 5.1.2 Σύστημα Εξάχνωσης με Δέσμη Ηλεκτρονίων

Το σύστημα περιλαμβάνει δυο ξεχωριστές μονάδες, τον θάλαμο υπερευνηλού κενού και την μονάδα ελέγχου. Ο θάλαμος είναι εφοδιασμένος με τέσσερα κανόνια ηλεκτρονίων (e-guns). Το πάχος του υλικού που εξαχνώνεται μετράται με τη βοήθεια πιεζοηλεκτρικού κρυστάλλου. Η θερμοκρασία του υποστρώματος μεταβάλλεται με τη βοήθεια ηλεκτρικής αντίστασης. Η εισαγωγή των υποστρωμάτων στο θάλαμο γίνεται μέσω μιας αεροστεγούς πόρτας. Το δείγμα τοποθετείται πάνω στον υποδοχέα του υποστρώματος με την επιφάνεια που πρόκειται να γίνει η εξάχνωση να "κοιτάει" προς τα κάτω. Η άντληση του αέρα από το θάλαμο πραγματοποιείται με τη χρήση μιας αντλίας κενού χωρίς λάδι. Η αντλία αυτή μειώνει την πίεση από ατμοσφαιρική σε  $6,6 \cdot 10^{-2}$  mbar (ή  $5 \cdot 10^{-2}$  Torr). Η μείωση της συνολικής πίεσης σε  $3 \cdot 10^{-8}$  mbar επιτυγχάνεται με τη χρήση της στροβιλομοριακής αντλίας. Η άντληση επιτυγχάνεται μέσω μιας τουρμπίνας που περιστρέφεται με μεγάλη ταχύτητα (56.000 στροφές ανά λεπτό).

Στο θάλαμο εξάχνωσης είναι προσαρμοσμένος ένας εξαχνωτής ηλεκτρονικής δέσμης. Διαθέτει τέσσερις θέσεις εξάχνωσης για την ελεγχόμενη εξάχνωση υλικών κάτω από συνθήκες υψηλού κενού. Οι θέσεις (rocket) αυτές προορίζονται για εφαρμογές στις οποίες το πάχος των υμενίων κυμαίνεται από ένα κλάσμα μονομοριακού υμενίου έως και περίπου 100 nm και εναποτίθενται πάνω σε υποστρώματα με διάμετρο μερικών εκατοστών. Η δημιουργία υμενίων με πάχος μεγαλύτερο από 100 nm είναι εφικτή, προϋποθέτει όμως συχνότερο ανεφοδιασμό των πηγών με το προς εναπόθεση υλικό. Οι πηγές χρησιμοποιούνται για να θερμαίνουν τα υλικά που πρόκειται να εναποτεθούν σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 3000 C (αν η πηγή είναι σε μορφή ράβδου). Η κλίμακα θερμοκρασιών για τον έλεγχο της εξάχνωσης κυμαίνεται από 200 έως και >3000 C. Επιπρόσθετα, οι πηγές είναι σχεδιασμένες ώστε να λειτουργούν κάτω από συνθήκες πολύ υψηλού κενού με την ελάχιστη μόλυνση προς το σύστημα. Σαν αποτέλεσμα, ο εξαχνωτής έχει κατασκευαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να παρέχει επαρκή ψύξη σε όλα τα δομικά στοιχεία του επιτρέποντας έτσι στο κύριο σώμα του οργάνου να παραμένει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ακόμα και όταν παρέχεται μέγιστη ισχύς. Διαθέτει δύο υποδοχές, μία για την εφαρμογή υψηλής τάσης στα crucibles και μία για τα νήματα και flux rods. Η θέση του σκέπαστρου (shutter), το οποίο εμποδίζει ή επιτρέπει τη ροή των ατόμων προς το υπόστρωμα, ρυθμίζεται με τη βοήθεια ενός μεταλλικού δακτυλίου. Ακόμη, το συγκεκριμένο σύστημα του μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ταυτόχρονη εξάχνωση έως τεσσάρων υλικών (co-evaporation). (Σχήμα 5.5)

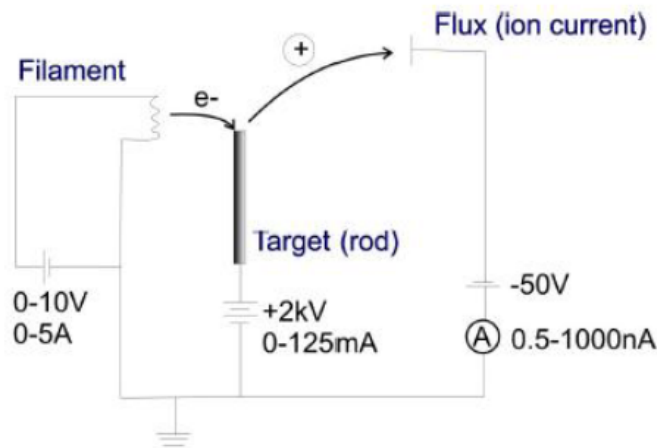
Εντός του rod/crucible τοποθετείται το προς εξάχνωση υλικό, το οποίο βρίσκε-



Σχήμα 5.5: Σχηματικό διάγραμμα e-gun evaporator

ται κοντά σε νήμα (filament) όπου εφαρμόζεται τάση  $2\text{ kV}$ . Όταν επαρκές ρεύμα περάσει από το νήμα, προκαλείται θερμοϊονική εκπομπή ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα από το νήμα να απελευθερώνονται ηλεκτρόνια. Αυτά επιταχύνονται προς την τάση στην κάθοδο (τάση στο crucible/rod). Η δέσμη ηλεκτρονίων προσκρούει στην επιφάνεια με υψηλή ενέργεια και προκαλεί θέρμανση, η οποία στη συνέχεια οδηγεί σε εξάχνωση. Στο κανόνι ηλεκτρονίων υπάρχει και τρίτο ηλεκτρόδιο, υπό τάση  $-50\text{V}$ , το οποίο συλλέγει τα θετικά ιόντα του προς εξάχνωση υλικού. Με τη βοήθεια ευαίσθητου αμπερομέτρου μετριέται το ρεύμα (nA) που δημιουργούν αυτά τα ιόντα. Ο αριθμός των ιόντων αυτών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη βαθμονόμηση του οργάνου. Η βαθμονόμηση γίνεται ως εξής: για συγκεκριμένο ρεύμα ιόντων, μετράται το πάχος του εναποτιθέμενου υλικού καθώς επίσης και ο χρόνος που διήρκεσε η εξάχνωση. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για διάφορες τιμές του ρεύματος. Ο ρυθμός ισούται με το πηλίκο του πάχους του υλικού που μετρήθηκε με τη διάρκεια της εξάχνωσης. Έτσι, προκύπτει η καμπύλη του ρυθμού εξάχνωσης σε συνάρτηση με το ρεύμα ιόντων, η οποία χρησιμοποιείται προκειμένου να γνωρίζουμε για την κάθε τιμή του ρεύματος ιόντων, το ποιος θα είναι ο ρυθμός εξάχνωσης. Η συνολική ισχύς ισούται με το γινόμενο του ρεύματος εκπομπής (mA) επί την τάση (σταθερή και ίση με  $2\text{ kV}$ ). (Σχήμα 5.6)

Το κανόνι ηλεκτρονίων είναι σχεδιασμένο για διαδοχική ή ταυτόχρονη εξάχνωση υλικών από τέσσερις ανεξάρτητες μεταξύ τους πηγές. Η ενεργοποίηση / απενεργοποίηση της κάθε θέσης επιτυγχάνεται μέσω του τροφοδοτικού. Όταν απενεργοποιείται μια θέση, αποσυνδέεται από την τάση τόσο το νήμα όσο και το crucible της αντίστοιχης θέσης. Εναλλακτικά, μπορεί να χρησιμοποιηθεί το



Σχήμα 5.6: Αρχή λειτουργίας διάταξης κανονιού ηλεκτρονίων

σκέπαστρο για να ελέγχονται οι θέσεις από τις οποίες εξαχνώνεται υλικό. Για ευκολία του χρήστη, το σκέπαστρο μπορεί να τοποθετηθεί σε έξι διαφορετικές θέσεις, επιτρέποντας έτσι τη μεταφορά των προϊόντων της εξάχνωσης από διαφορετικούς στόχους. Με τη χρήση του σκεπάστρου μπορεί να επιτραπεί η μεταφορά των εξαχνώμενων ατόμων προς το υπόστρωμα όταν έχει επιτευχθεί ένας συγκεκριμένος ρυθμός εξάχνωσης. Αυτό σημαίνει ότι το συνολικό εναποτιθέμενο πάχος μπορεί να ελέγχεται με ακρίβεια. Το τροφοδοτικό είναι σχεδιασμένο να λειτουργεί με έναν από τους παρακάτω τρόπους:

- Με έλεγχο του ρεύματος που διέρχεται από το νήμα (Filament Current Control) : Ο χρήστης ρυθμίζει απευθείας το ρεύμα που διέρχεται από το νήμα.
- Με έλεγχο της ισχύος (HV Power Control) : Ο χρήστης ρυθμίζει την ισχύ που επιθυμεί και το τροφοδοτικό ρυθμίζει το ρεύμα του νήματος για να επιτευχθεί το επιθυμητό ρεύμα εκπομπής και κατά συνέπεια η επιθυμητή ισχύς. Η τάση είναι σταθερή στα 2 kV.
- Με έλεγχο της ροής (Flux Control) : Ο χρήστης ρυθμίζει την επιθυμητή ροή εξαχνώμενου υλικού και το τροφοδοτικό προσαρμόζει στα επιθυμητά επίπεδα το ρεύμα του νήματος για να την επιτύχει.

Κατά την εξάχνωση, το τροφοδοτικό συνίσταται να λειτουργεί σε HV Power Control ή σε Flux Current Control. Η λειτουργία σε Filament Control χρησιμοποιείται για απαέρωση της μονάδας μετά από τροποποιήσεις που μπορεί να έχουν γίνει στην κεφαλή του εξαχνωτή, για παράδειγμα αλλαγή των νημάτων ή καθαρισμός της κεφαλής. Στην παρούσα εργασία, για την εξάχνωση των υλικών, χρησιμοποιήθηκε η λειτουργία HV Power Control.

Για να μετράται με ακρίβεια το πάχος και ο ρυθμός εξάχνωσης είναι απαραίτητη η εισαγωγή στο Thickness Monitor, ορισμένων παραμέτρων του υλικού που

πρόκειται να εναποτεθεί επάνω στο υπόστρωμα. οι παράμετροι αυτές, είναι η πυκνότητα, το tooling factor και το z-ratio.

Επειδή εντός του θαλάμου εξάχνωσης ο πιεζοηλεκτρικός κρύσταλλος δεν βρίσκεται στην ίδια γεωμετρική θέση με το υπόστρωμα, αυτό έχει ως αποτέλεσμα να 'μετρά' διαφορετικό ρυθμό εναπόθεσης σε σχέση με τον πραγματικό αριθμό μορίων που πέφτουν πάνω στο υπόστρωμα. Για το λόγο αυτό εισάγεται στη συσκευή Thickness Monitor, ο tooling factor, ο οποίος είναι ένας διορθωτικός παράγοντας μέτρησης του πάχους του εναποτιθέμενου υλικού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο thickness monitor να μετράει το πραγματικό πάχος που εναποτίθεται στο υπόστρωμα. Ο προσδιορισμός του tooling factor γίνεται ως εξής, αρχικά εισάγεται η πυκνότητα και το z-ratio του υλικού που πρόκειται να εναποτεθεί. οι παράμετροι αυτές αντλούνται από βιβλιογραφικούς πίνακες. Στη συνέχεια, τίθεται tooling factor=100 % και πραγματοποιείται εξάχνωση πάχους 1000 – 5000 Å με βάση το monitor. Μετράται το πραγματικό εναποτιθέμενο πάχος πάνω στο υπόστρωμα με τη βοήθεια συσκευής stepper και προσδιορίζεται ο παράγοντας tooling factor με βάση τη σχέση:

$$ToolingFactor(\%) = TF_{initial} * \frac{TF_{meas}}{TF_{displayed}}$$

Η συχνότητα με την οποία ταλαντώνεται ο πιεζοηλεκτρικός κρύσταλλος μεταβάλλεται καθώς εναποτίθεται υλικό πάνω σε αυτόν, όπως θα δούμε και στη συνέχεια. Επειδή το υλικό που εναποτίθεται είναι διαφορετικό από τον κρύσταλλο χρειάζεται να εισάγουμε μία παράμετρο που θα διορθώνει την αναντιστοιχία μεταξύ της ακουστικής σύνθετης αντίστασης του εναποτιθέμενου υλικού και του κρυστάλλου quartz. Η παράμετρος αυτή είναι ο z-factor, ο οποίος ορίζεται ως το πηλίκο της σύνθετης αντίστασης του πιεζοηλεκτρικού κρυστάλλου ( $Z_q$ ) προς τη σύνθετη αντίσταση του υλικού που πρόκειται να εξαχνωθεί ( $Z_m$ ) Στην ουσία, ο παράγοντας Z είναι αυτός που διορθώνει το σήμα, όταν ο κρύσταλλος quartz χρησιμοποιείται για να ανιχνεύει πάχος ή ρυθμό εναπόθεσης. Οι τιμές για τα διάφορα υλικά βρίσκονται σε βιβλιογραφικούς πίνακες.

Για τον έλεγχο του πάχους του εναποτιθέμενου υλικού χρησιμοποιείται το όργανο Thickness Monitor και κρύσταλλοι χαλαζία. Ο ένας κρύσταλλος χαλαζία είναι τοποθετημένος εντός του θαλάμου εξάχνωσης ενώ ο δεύτερος είναι εκτός του θαλάμου. Εφαρμογή ηλεκτρικού δυναμικού στον κρύσταλλο χαλαζία (Σχήμα5.7), στις επιφάνειες του οποίου έχουμε τοποθετήσει ηλεκτρόδια χρυσού, εισάγει μηχανική τάση στον κρύσταλλο. Εάν η πόλωση αυτού του δυναμικού αντιστραφεί, αντιστρέφεται και η φορά της παραγόμενης τάσης.

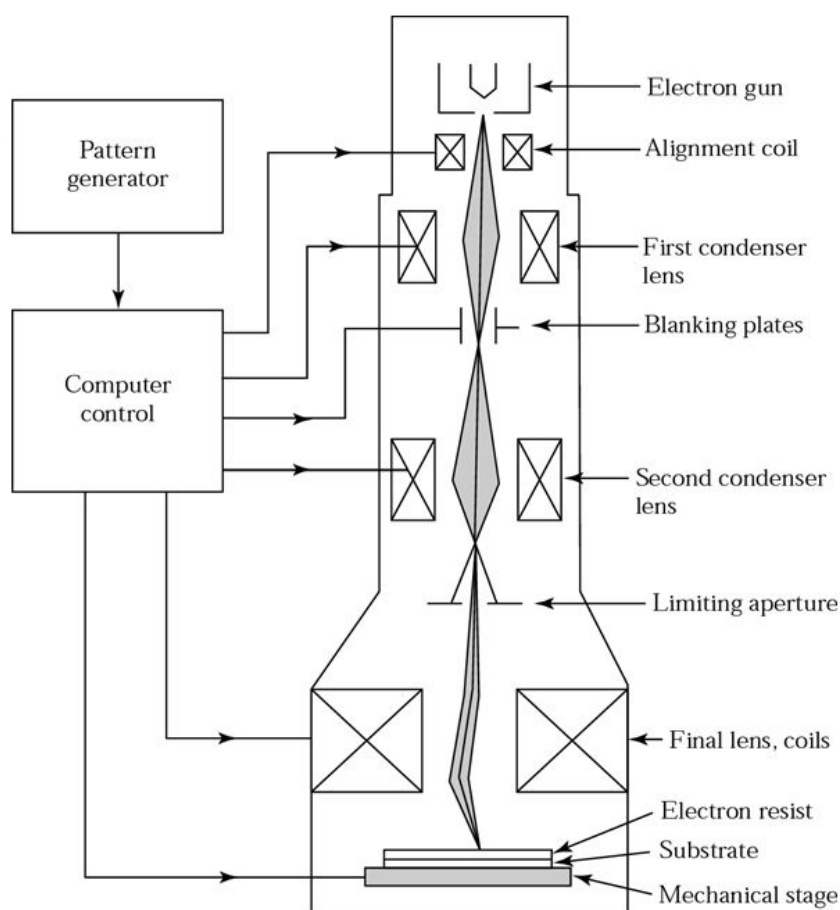


Σχήμα 5.7: Κρύσταλλος χαλαζία

Αν συνδέσουμε τα ηλεκτρόδια σε μια ας πηγή, τότε δημιουργούμε μηχανικές ταλαντώσεις στον κρύσταλλο. Όταν η συχνότητα της ας τάσης που εφαρμόζουμε γίνει ίση με την ιδιοσυχνότητα του κρυστάλλου, τότε έχουμε συντονισμό. Η συχνότητα συντονισμού είναι ανάλογη του πάχους του κρυστάλλου χαλαζία. Εάν ένα υλικό εναποτεθεί ομοιόμορφα πάνω στην επιφάνεια του κρυστάλλου, το επιπλέον πάχος του υμενίου θα μειώσει τη συχνότητα συντονισμού. Αυτή η μετατόπιση της συχνότητας εξαιτίας της εναπόθεσης στον κρύσταλλο μπορεί να συσχετιστεί με τη μάζα του εναποτιθέμενου υμενίου. Στην ουσία, το εναποτιθέμενο υμένιο δρα με τρόπο σαν ο κρύσταλλος να αυξάνεται σε πάχος. Όσο παχύτερος είναι ο κρύσταλλος τόσο μειώνεται η συχνότητα συντονισμού. Αυτό παρουσιάζεται ως μετατόπιση της συχνότητας κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης.

### 5.1.3 Σύστημα Λιθογραφίας Δέσμης Ηλεκτρονίων

Ένα σύστημα λιθογραφίας με δέσμη ηλεκτρονίων χρησιμοποιεί υλικό παρόμοιο με ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Σχήμα 5.8) για να καθοδηγήσει μια εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων με σκοπό τον σχηματισμό μιας λανθάνουσας εικόνας σε ένα δείγμα καλυμμένο με τον κατάλληλο στρώμα φωτοευαίσθητου υλικού. Το αποτέλεσμα αυτής της έκθεσης είναι να καταστήσει το φωτοευαίσθητο υλικό είτε πιο διαλυτό (καλούμενη σχεδίαση θετικού τόνου) είτε λιγότερο διαλυτό (σχεδίαση αρνητικού τόνου) σε ένα κατάλληλο διάλυμα ανάπτυξης. Το προκύπτον μοτίβο μεταφέρεται μέσω χάραξης ή με απόθεση άλλων υλικών στο δείγμα. Με την αναγωγή σειράς βημάτων αυτού του τύπου μπορούν να δημιουργηθούν πολύπλοκες κατασκευές πολύ μικρής κλίμακας.



Σχήμα 5.8: Σχηματική Αναπαράσταση Συστήματος Λιθογραφίας Δέσμης Ηλεκτρονίων

Τα εργαλεία λιθογραφίας δέσμης ηλεκτρονίων έχουν μια ορισμένη μέγιστη περιοχή που μπορούν να σχεδιάσουν δεδομένης της σταθερής θέσης του δείγματος γνωστή ως πεδίο εγγραφής. Συνήθως, η περιοχή αυτή κυμαίνεται από μερικές δεκάδες  $\mu\text{m}$  έως 1-2 mm. Εάν το μοτίβο που πρόκειται να εκτεθεί είναι μεγαλύτερο από το μέγεθος του πεδίου εγγραφής, η δέσμη ηλεκτρονίων παρεμποδίζεται,

το δείγμα κινείται σε απόσταση ενός πεδίου εγγραφής και η σχεδίαση συνεχίζεται. Για να αποφευχθούν ασυνέχειες ή αλληλεπικαλύψεις μεταξύ των πεδίων γραφής (γνωστά ως σφάλματα συρραφής πεδίου), ένα σύστημα λιθογραφίας δέσμης ηλεκτρονίων περιλαμβάνει ένα βοηθητικό σύστημα θέσης δείγματος με παρεμβολόμετρο λέιζερ το οποίο επιτρέπει τη ραφή των πεδίων με ακρίβεια κλίμακας νανομέτρου.

Υπάρχει σχεδόν πάντα μια διαφορά μεταξύ του πλάτους ψηφιακής γραμμής σε ένα μοτίβο και του πραγματικού αναπτυγμένου μεγέθους του τεχνικού χαρακτηριστικού μετά την επεξεργασία. Αυτό προκαλείται από τη διάχυση ηλεκτρονίων στο φωτοευαίσθητο υλικό. Για μια καλά καθορισμένη διαδικασία, υπάρχει γενικά μια σταθερή διαφορά μεταξύ του ψηφιακού μεγέθους και του πραγματικού μεγέθους, γνωστή ως συστηματικό λάθος. Αυτό μπορεί να διορθωθεί μεταβάλλοντας όλα τα μεγέθη στο σχέδιο ανάλογα με την περίπτωση.

Η πιστότητα των μοτίβων περιορίζεται από αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονικής ύλης, ειδικά σε διατάξεις με υψηλή πυκνότητα χαρακτηριστικών. Η διασπορά ηλεκτρονίων μέσα στο φωτοευαίσθητο υλικό και το υπόστρωμα οδηγεί σε ανεπιθύμητες εκθέσεις του φωτοευαίσθητου σε περιοχές παρακείμενες στην πρωτογενή προσπίπτουσα δέσμη. Αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό ως Επίδραση Εγγύτητας (*Effect Proximity*) σε λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων. Λόγω των επιδράσεων εγγύτητας, οι γωνίες στα επιθυμητά μοτίβα είναι στρογγυλεμένες, τα διαστήματα κενού και τα γραμμικά εύρη τροποποιούνται και ορισμένα χαρακτηριστικά μπορούν ακόμη να συγχωνευθούν ή να εξαφανιστούν εντελώς.

#### 5.1.4 Σύστημα Θερμικής Εξάχνωσης

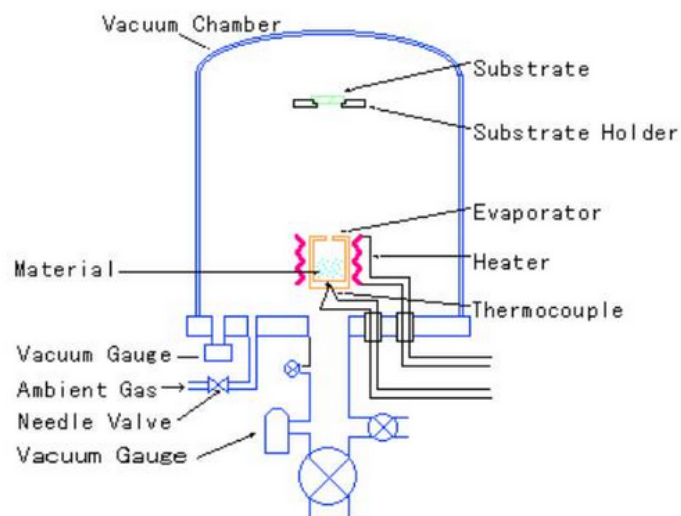
Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για της αποθέσεις είναι ο θερμικός εξαχνωτής MED 010 Balzers

Το σύστημα περιλαμβάνει δύο ξεχωριστές μονάδες, τον θάλαμο υψηλού κενού και την μονάδα ελέγχου. Το σύστημα που δημιουργεί το απαραίτητο κενό, αποτελείται από δύο αντλίες κενού η πρώτη αντλία αυτή μειώνει την πίεση από ατμοσφαιρική σε περίπου  $10^{-2}$  mbar. Η μείωση της συνολικής πίεσης στην τάξη των  $3 * 10^{-8}$  mbar επιτυγχάνεται με τη χρήση της στροβιλομοριακής αντλίας. Εντός του θαλάμου βρίσκεται το νήμα βολφραμίου το οποίο χρησιμοποιείται για την εξάχνωση του προς απόθεση υλικού, ο υποδοχέας του δείγματος στο οποίο θα γίνει η απόθεση και ο κρύσταλλος χαλαζία για τον έλεγχο του πάχους απόθεσης. Στο κάτω μέρος του θαλάμου καταλήγουν οι παροχές αέρα για την αποσυμπίεση του μετά το πέρας της διαδικασίας και η παροχή της αντλίας. (Σχήμα5.10) Μέσω της μονάδας ελέγχου, ενεργοποιούμε και απενεργοποιούμε το σύστημα





Σχήμα 5.9: Θερμικός Εξαχνωτής MED 010 Balzers



Σχήμα 5.10: Σχηματικό διάγραμμα Θερμικού αποθέτη

αντλιών, ελέγχουμε την παροχή ρεύματος στο νήμα βολφραμίου και ελέγχουμε το πάχος της απόθεσης του λεπτού υμενίου.

## 5.2 Ανάπτυξη Μνημών Αλλαγής Φάσης

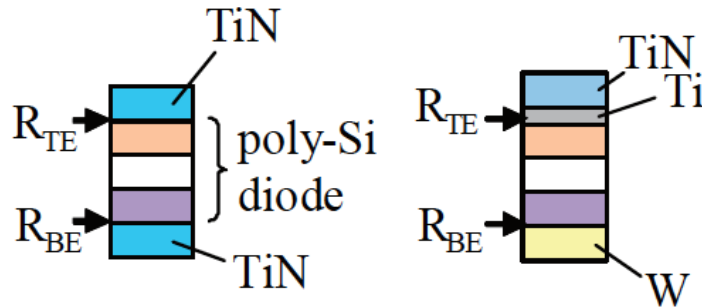
### 5.2.1 Μνήμη Αλλαγής Φάσης Μεγέθους Κελιού $4F^2$

Οι μνήμες τεχνολογίας αλλαγής φάσης βρίσκονται εκτενώς υπό μελέτη τα τελευταία χρόνια αφού παρουσιάζουν μεγάλες προοπτικές στην δημιουργία πολυεπίπεδων υπέρπυκνων διατάξεων μνήμης, κατάλληλων για χρήση στους δίσκους στερεάς κατάστασης ή και ως μνήμες τυχαίας προσπέλασης. Σε αυτή την πειραματική διαδικασία δημιουργήσαμε κελιά μνήμης μεγέθους  $4F^2$  με κανόνα σχεδίασης 80 nm. Το μεγαλύτερο πρόβλημα που αντιμετωπίζουν οι μνήμες αλλαγής φάσης αυτής της κλίμακας είναι το μεγάλο ρεύμα επαναφοράς (*RESET current*). Για να λειτουργήσει ένα τέτοιο κελί χρειάζεται ένα σύστημα επιλογής ικανό να παρέχει πυκνότητα ρεύματος μεγαλύτερη από  $8MA/cm^2$  όταν βρίσκεται σε κατάσταση on. Όμως η πυκνότητα ρεύματος που παρέχουν τα συμβατικά συστήματα επιλογής είναι πολύ μικρότερη, οπότε το σύστημα επιλογής πρέπει να είναι μεγαλύτερο από την μνήμη με αποτέλεσμα μεγαλύτερο μέγεθος κελιού. Εμείς κατασκευάσαμε μια δίοδο πολυπυριτίου ως σύστημα επιλογής, ικανή να παρέχει πυκνότητα ρεύματος  $8 MA/cm^2$  και  $100 A/cm^2$  για τις καταστάσεις on και off αντίστοιχα. Η επιλογή αυτή δίνει την δυνατότητα να κατασκευαστεί η συστοιχία μνήμης στο ανώτερο στρώμα πάνω από το υπόστρωμα του πυριτίου, επομένως μέρος του περιφερειακού κυκλώματος μπορεί να κατασκευαστεί κάτω από την συστοιχία μνήμης.

#### 5.2.1.1 Χαρακτηριστικά της Διόδου Πολυπυριτίου

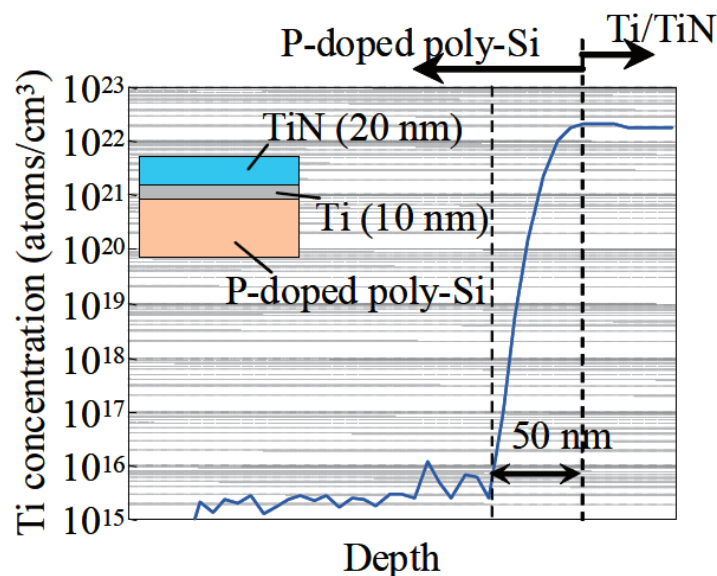
Η ανάπτυξη της πυκνότητας ρεύματος που απαιτείται για την ορθή λειτουργία της κυψέλης στην κατάσταση on, επιβάλλει την μείωση της αντίστασης επαφής της διόδου με το πάνω ηλεκτρόδιο  $R_{TE}$  και το κάτω ηλεκτρόδιο  $R_{BE}$  αντίστοιχα. Έτσι ειδικά για το κάτω ηλεκτρόδιο, δηλαδή την γραμμή λέξης (*word line*) χρειαζόμαστε ένα μέταλλο μικρής αντίστασης για να επιτρέψει την λειτουργία της συστοιχίας μνήμης και χρησιμοποιήσαμε το Βολφράμιο (W). Λόγω της μεγάλης θερμοκρασίας τήξης του Βολφραμίου, η απόθεση του έγινε με την μέθοδο της θερμικής εξάχνωσης μέσω δέσμης ηλεκτρονίων (*Electron Gun Evaporation*). Για να πετύχουμε πυκνότητα ρεύματος  $8 MA/cm^2$  πρέπει το άθροισμα των αντιστάσεων  $R_{TE}$  και  $R_{BE}$  να είναι μικρότερο από  $10^{-7} \Omega cm^2$ . Οι δομές των συμβατικών διόδων πολυπυριτίου όμως παρουσιάζουν αντιστάσεις μεγαλύτερες από τις απαιτούμενες. Για να μειώσουμε την αντίσταση του κάτω ηλεκτροδίου, εκτός από την αντικατάσταση του νιτριδίου τιτανίου από βολφράμιο, αποθέτουμε το πυρίτιο με νόθευση βορίου απευθείας πάνω στο βολφράμιο[48]. Για να μειώσουμε την αντίσταση του πάνω ηλεκτροδίου, εισάγουμε τιτάνιο μεταξύ του πυριτίου με νόθευση

φωσφόρου και του συμβατικού ηλεκτροδίου από νιτρίδιο του τιτανίου. Οι διαφορές μεταξύ της συμβατικής δομής μιας διόδου πολυπυριτίου και της διόδου που κατασκευάσαμε φαίνεται στο σχήμα (5.11). Το αποτέλεσμα των αλλαγών αυτών είναι η μείωση της συνολικής αντίστασης σε  $(3.5 * 10^{-8} \Omega cm^2)$ .



Σχήμα 5.11: Διαφορές μεταξύ συμβατικής και βελτιωμένης διόδου πολυπυριτίου

Η διάχυση *B*, *P*, *Ti* και *W* στο εσωτερικό στρώμα πολυπυριτίου είναι απαραίτητο να μειωθεί στο ελάχιστο καθώς προκαλεί αύξηση στο ρεύμα ανάστροφης πόλωσης της διόδου. Για να το πετύχουμε αυτό έγινε κρυσταλλοποίηση του πυριτίου με χαμηλή θερμική πυκνότητα (*low thermal budget crystallization*) στην επαφή με το βολφράμιο και το τιτάνιο. Η διάχυση τιτανίου περιορίστηκε σε βάθος μικρότερου των 50 nm όπως φαίνεται και στην δευτερεύουσα φασματομετρία μάζας ιόντων της εικόνας (5.12).

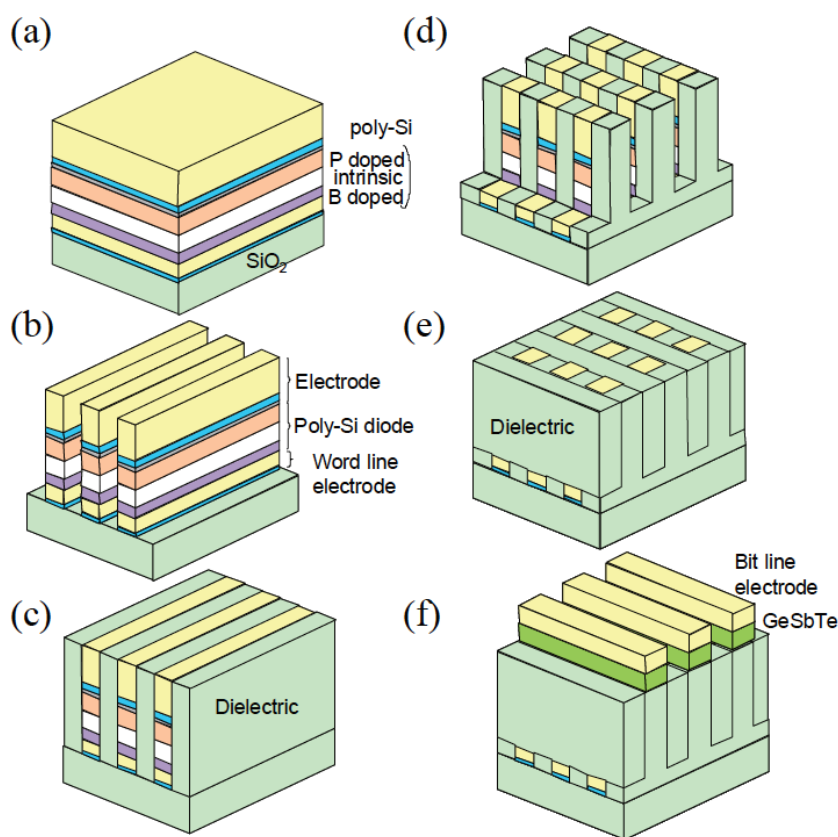


Σχήμα 5.12: SIMS του τιτανίου στο πολυπυρίτιο

### 5.2.1.2 Κατασκευή του κυττάρου Μνήμης

Τα βήματα της διαδικασίας κατασκευής της συστοιχίας μνήμης παρουσιάζεται στο σχήμα (5.13). Το πολυπυρίτιο κατασκευάστηκε χρησιμοποιώντας διαδικασία

αυτο-ευθυγράμμισης, η οποία εμποδίζει την αύξηση της αντίστασης επαφής που προκαλείται από κακή ευθυγράμμιση μεταξύ του πολυπυριτίου και των ηλεκτροδίων. Μετά την εναπόθεση των υλικών της διόδου (Σχήμα 5.13 (a)), σχεδιάζεται το μοτίβο με λιθογραφία δέσμης ηλεκτρονίων (Σχήμα 5.13 (b)). Ακολούθως, το διηλεκτρικό ενδιάμεσο στρώμα αποτίθεται και επιπεδοποιείται (Σχήμα 5.13 (c)). Το ηλεκτροδίο και η διόδος πολυπυριτίου είναι διαμορφωμένα και έτσι κατασκευάζεται μία διόδος πολυπυριτίου μεγέθους  $4F^2$  (Σχήμα 5.13 (d)). Εν συνεχεία το διηλεκτρικό ενδιάμεσο στρώμα εναποτίθεται και επιπεδοποιείται (Σχήμα 5.13 (e)) και τέλος, το GeSbTe και το βολφράμιο αποτίθενται και σχηματοποιούνται (Σχήμα 5.13 (f)).



Σχήμα 5.13: Βήματα κατασκευής της συστοιχίας μνήμης αλλαγής φάσης

### Απόθεση GeSbTe με την μέθοδο ALD

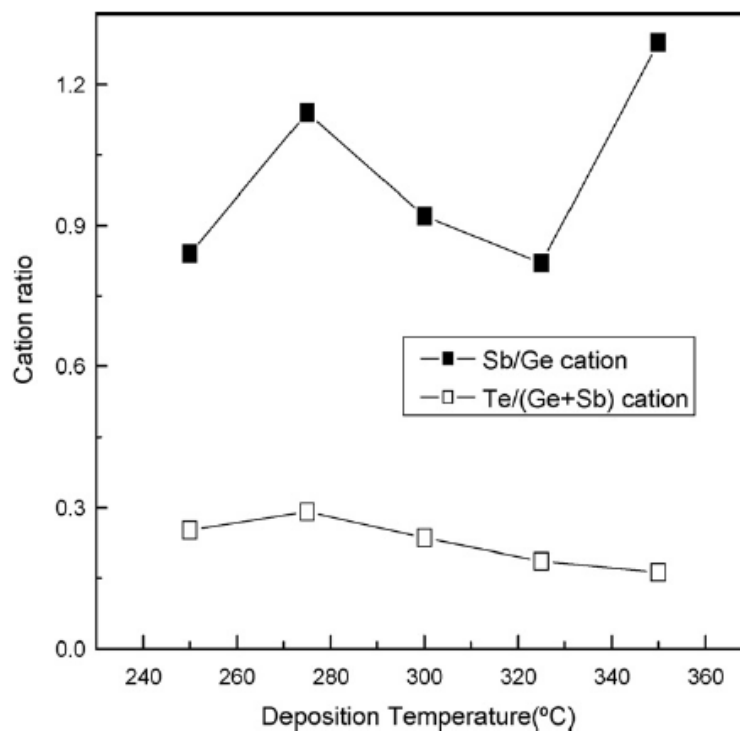
Τα λεπτά υμένια GeSbTe (GST) αποτέθηκαν με την μέθοδο ALD. Προκειμένου να εναποτεθούν λεπτά λεπτά υμένια GST, συντέθηκαν οι πρόδρομοι των υλικών Ge, Sb και Te και η διαδικασία ALD πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της υποβοηθούμενης από πλάσμα ALD, συγκεκριμένα έγινε χρήση πλάσματος  $H_2$ . Οι πρόδρομες ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν είναι :

- Τετρα(διμεθυλαμινο)γερμάνιο  $Ge(N(CH_3)_2)_4$
- Τρι(διμεθυλαμινο)αντιμόνιο  $Sb(N(CH_3)_2)_3$

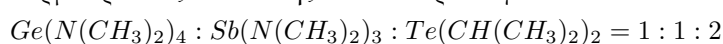
- Διυσοπροπύλιο του τελλουρίου  $Te(CH(CH_3)_2)_2$

Οι πρόδρομες ουσίες επιλέχθηκαν με βάση την βιβλιογραφία [49]. Αρχικά έγιναν δοκιμαστικές αποθέσεις πάνω σε δισκίο  $Si/SiO_2$  πάχους 100 nm και θερμοκρασία απόθεσης 200 – 300 °C. Οι πρόδρομοι των Ge και Sb εξατμίστηκαν μέσω ενός εξατμιστή σε θερμοκρασία εξατμίσεως 120 °C με ρυθμό ροής αερίου φορέα 300 sccm και οι πρόδρομοι του Te εξατμίστηκαν μέσω φυσαλίδων σε θερμοκρασία δωματίου με ρυθμό ροής αερίου φορέα 100 sccm λόγω της υψηλής τάσης ατμών τους.

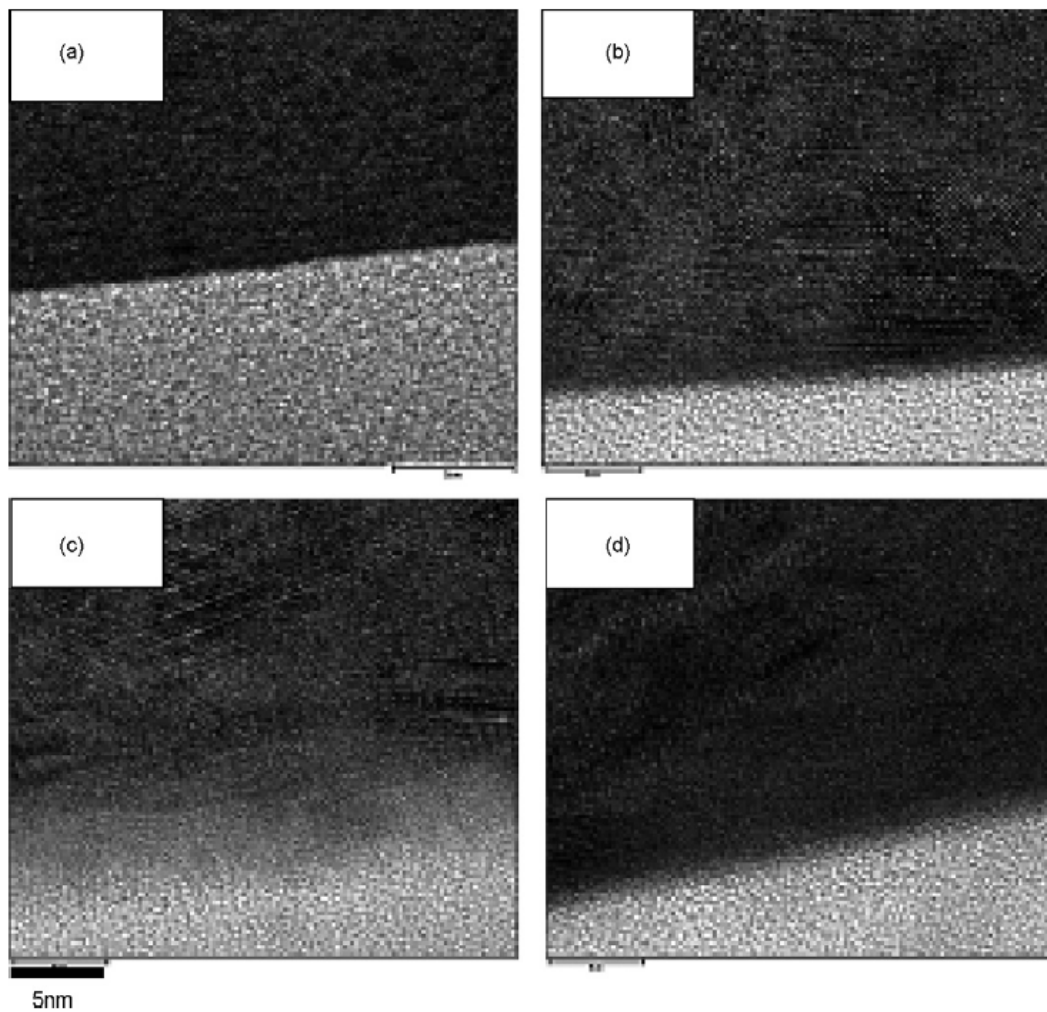
Για να αποφευχθεί η συμπύκνωση ατμοποιημένων προδρόμων στη γραμμή τροφοδοσίας, η γραμμή θερμάνθηκε στους 120 °C. Κάθε κύκλος εναπόθεσης προδρόμων για τις διαδικασίες Ge, Sb και Te αποτελείται από τέσσερις διαδοχικούς παλμούς: (i) έναν παλμό πρόδρομου ατμού, (ii) έναν παλμό καθαρισμού, (iii) έναν παλμό για έκθεση στο πλάσμα  $H_2$ , και (iv) έναν άλλο παλμό καθαρισμού. Για να αναφλεγεί και να σταθεροποιηθεί το πλάσμα  $H_2$  και να είναι συγχρονισμένο με τον κύκλο εναπόθεσης, εφαρμόστηκε ορθογώνιος παλμός μεταξύ των ηλεκτροδίων. Για την ομοιόμορφη παροχή τόσο των προδρόμων όσο και των αντιδρώντων αερίων χρησιμοποιήθηκε κεφαλή τύπου ντουζ. Η συσκευή δημιουργίας του πλάσματος λειτουργεί στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων (13.56 MHz) με ισχύ 500 W, ως το άνω ηλεκτρόδιο.



Σχήμα 5.14: Συμπεριφορά ενσωμάτωσης κατιόντων σε λεπτές μεμβράνες GST ως συνάρτηση της θερμοκρασίας απόθεσης σε σταθερό λόγο



Το σχήμα 5.14 δείχνει τη συμπεριφορά ενσωμάτωσης κατιόντων λεπτών υμενίων GST ως συνάρτηση της θερμοκρασίας απόθεσης με σταθερό παλμικό λόγο Ge: Sb: Te = 1: 1: 2. Ο ρυθμός ενσωμάτωσης Ge ήταν παρόμοιος με αυτόν του Sb λόγω της ίδιας δομής συνδέτη των προδρομών Ge και Sb. Ωστόσο, η ταχύτητα ενσωμάτωσης Te ήταν σημαντικά χαμηλότερη από αυτή των Ge και Sb. Για να αποκτήσουμε μια βελτιστοποιημένη αναλογία κατιόντων, Ge: Sb: Te = 1: 1: 2, οι παλμοί του Te ήταν επτά φορές μεγαλύτερης διάρκειας από εκείνους του Ge ή του Sb. Χρησιμοποιώντας τις παραπάνω διεργασίες κατασκευάστηκαν λεπτά υμένια GeSbTe, και μελετήθηκαν.

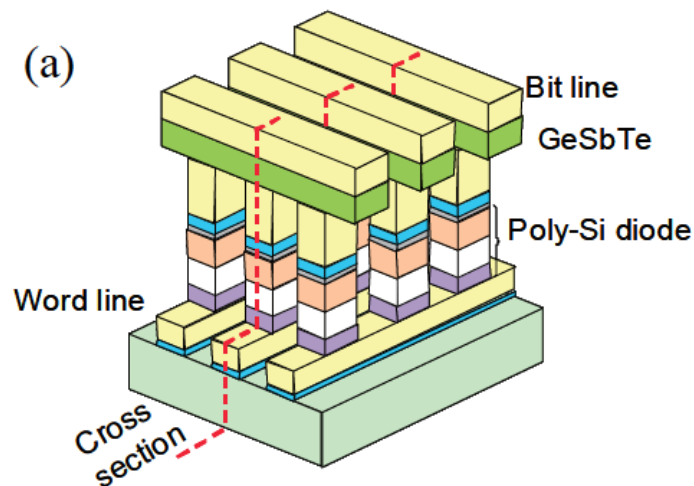


Σχήμα 5.15: Εικόνα TEM υψηλής ανάλυσης της διατομής μεταξύ διεπαφών SiO<sub>2</sub> και GST. (a) Μετά την απόθεση, (b) 300 °C, (c) 350 °C, και (d) 400 °C θερμικά επεξεργασμένα δείγματα

Το σχήμα 5.15 δείχνει τη διεπαφή μεταξύ λεπτού φιλμ SiO<sub>2</sub> και GST. Οι τυχαία προσανατολισμένοι κόκκοι που δημιουργήθηκαν επί του SiO<sub>2</sub>, υποδεικνύουν ότι ο τρόπος αναπτύξεως του GST είναι η ανάπτυξη μέσω νησίδων και ότι ο προσανατολισμός του κρυστάλλου αλλάζει τυχαία κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης. Μερικά συσσωματωμένα άτομα δεν παρουσιάζουν κρυσταλλική δομή, δηλαδή

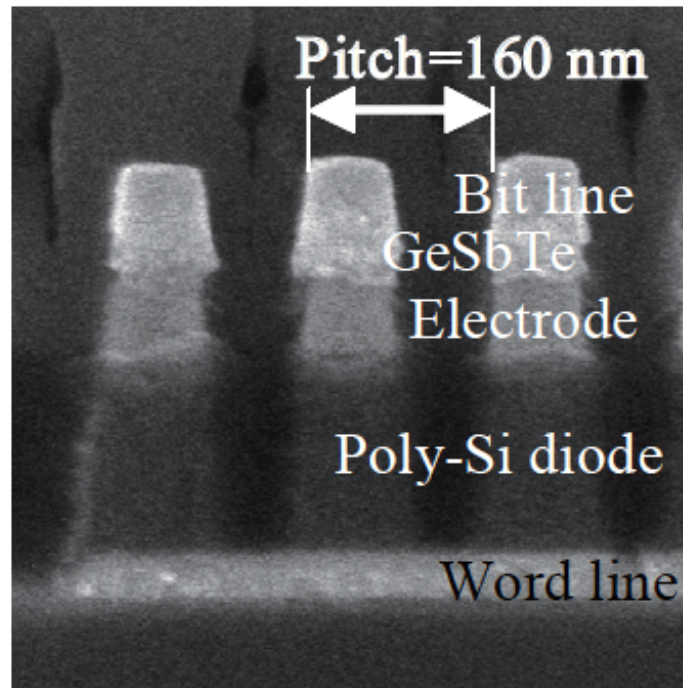
βρίσκονται στην άμορφη φάση. Μετά τη θερμική επεξεργασία, το μέγεθος των κόκκων αυξάνεται με κρυσταλλική διεύθυνση. Αυτό σημαίνει ότι μικροί κόκκοι με ασταθείς καταστάσεις συγχωνεύθηκαν στους κόκκους με σταθερές καταστάσεις, δηλαδή κόκκους  $Ge_2Sb_2Te_4$  και Te, και η αύξηση της θερμοκρασίας μεγεθύνει το μέγεθος κόκκων. Η δημιουργία κόκκων σταθερής κατάστασης, κρυσταλλικής δομής Te, πιθανώς να μειώνει την συνολική ηλεκτρική αντίσταση του υλικού λόγω της χαμηλότερης αντίστασης του Te, εν συγκρίσει με την κρυσταλλική δομή GST. Τα αποτελέσματα της δοκιμαστικής απόθεσης θεωρούνται ικανοποιητικά έτσι οι παραπάνω μέθοδοι χρησιμοποιήθηκαν για την απόθεση του GeSbTe στο δοκίμιο συστοιχίας μνήμης αλλαγής φάσης.

Οι όψεις εγκάρσιας τομής της κατασκευασμένης συστοιχίας PCM φαίνονται στο σχήμα (5.16). Η μικρογραφία TEM της διατομής της διάταξης φαίνεται στο σχήμα (5.17) αντιστοιχεί στη διακεκομμένη γραμμή στο Σχήμα (5.16). Με βάση την μικρογραφία αυτή επιβεβαιώσαμε ότι έχει επιτευχθεί ένα κύτταρο μνήμης μεγέθους  $4F^2$  ακολουθώντας τον κανόνα σχεδιασμού 80 nm.



Σχήμα 5.16: Εγκάρσια τομή της συστοιχίας PCM





Σχήμα 5.17: Μικρογραφία TEM εγκάρσιας τομής της συστοιχίας PCM

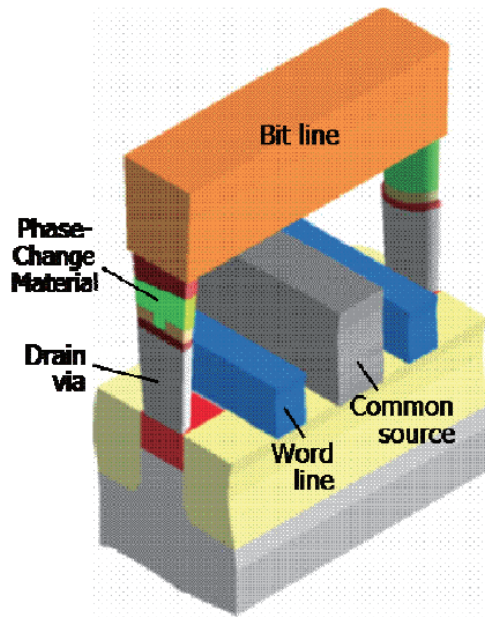
## 5.2.2 Ανάπτυξη Πόρου Μνήμης Αλλαγής Φάσης

Σε αυτή την πειραματική διαδικασία αντιμετωπίζουμε την πρόκληση της μείωσης του ρεύματος επαναφοράς (*RESET Current*) στις μνήμες αλλαγής φάσης με διαφορετικό τρόπο. Προκειμένου να μειώσουμε το ρεύμα επαναφοράς, προσπαθήσαμε οι διαστάσεις της κυψέλης να είναι μικρότερες από την κρίσιμη διάσταση ενός στοιχείου της λιθογραφίας (*Critical Dimension, CD*). Έτσι δημιουργήσαμε μια μέθοδο η οποία διαχωρίζει πλήρως τις διακυμάνσεις που σχετίζονται με την λιθογραφία, εάν επιχειρήσουμε να κατασκευάσουμε ένα στοιχείο μικρότερο από την κρίσιμη διάσταση που υποστηρίζει. Για να το πετύχουμε αυτό κατασκευάσαμε ένα πόρο υλικού αλλαγής φάσης του οποίου η διάμετρος είναι μικρότερη από την κρίσιμη διάσταση της λιθογραφίας, αντ' αυτού, η διάμετρος του πόρου ορίζεται με ακρίβεια δημιουργώντας σκόπιμα μια "κλειδαρότρυπα" με συμβατική εναπόθεση. Αν και αυτό το κύτταρο "πόρου" απαιτεί μία λιθογραφικά καθορισμένη οπή, ο συνδυασμός μιας ακριβούς χάραξης και συμβατικής εναπόθεσης δημιουργεί μια "κλειδαρότρυπα" με υπολιθογραφική κρίσιμη διάσταση που ουσιαστικά είναι ανεξάρτητη από την αρχική ελάχιστη διάσταση στοιχείου της λιθογραφίας.

### 5.2.2.1 Διαδικασία Κατασκευής

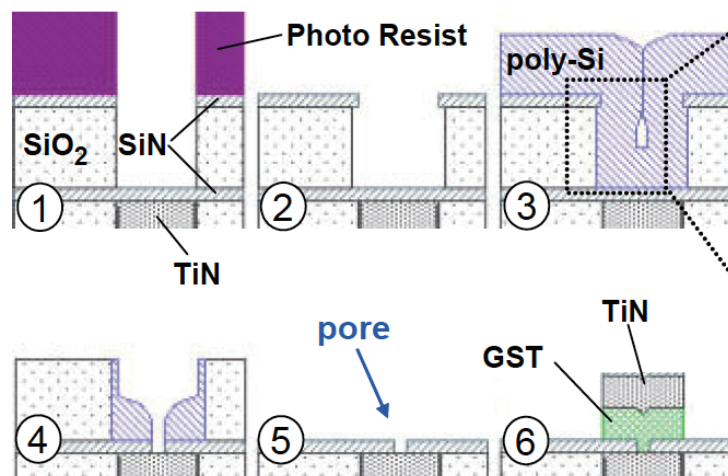
Κάθε κύτταρο μνήμης πόρων αποτελείται από το στοιχείο αλλαγής φάσης (*Phase Change Element, PCE*) σε σειρά με ένα nMOSFET (Σχήμα 5.18, με βάση την τυπική τεχνολογία CMOS 180nm).



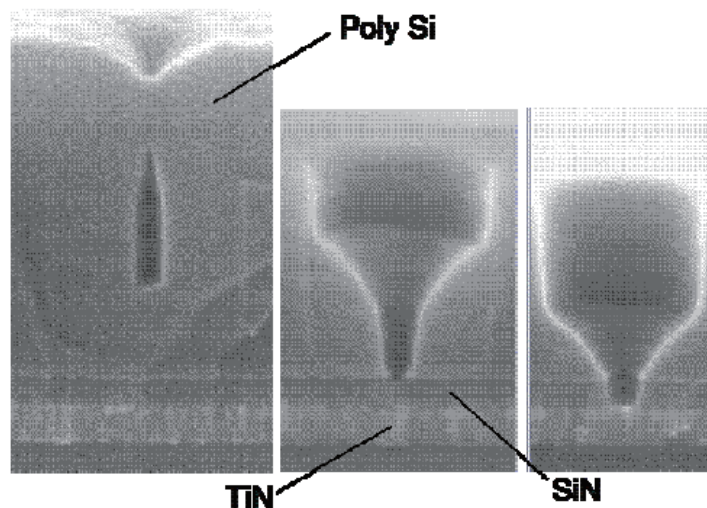


Σχήμα 5.18: Σχηματική Αναπαράσταση δύο γειτονικών κυψελών

Όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 5.19, το στοιχείο αλλαγής φάσης κατασκευάζεται ως εξής: 1) μια καθορισμένη από λιθογραφία οπή χαράσσεται σε μια στοίβα  $SiN - SiO_2 - SiN$  που σταματά στο πυθμένα  $SiN$ . 2) Υγρή χάραξη χρησιμοποιείται για την δημιουργία μιας εσοχής του στρώματος  $SiO_2$ , δημιουργώντας μια προεξοχή στο  $SiN$ . και 3) αποτίθεται ένα εξαιρετικά σύμμορφο υμένιο πολυπυριτίου το οποίο αποκόπτεται στο άνω στρώμα  $SiN$ , δημιουργώντας ένα σχηματισμό κλειδαρότρυπας στο πολυπυρίτιο. Αφού ο σχηματισμός κλειδαρότρυπας μεταφερθεί στο υποκείμενο στρώμα  $SiN$  για να καθορίσει τον πόρο (βήμα 4 στο σχήμα (5.19), βλέπε επίσης σχήμα (5.20)). τότε 5) το στρώμα  $SiO_2$  και το πολυπυρίτιο απομακρύνονται με υγρή χάραξη. 6) το  $Ge_2Sb_2Te_5$  εναποτίθεται με την μέθοδο της απόθεσης ατομικού στρώματος, καλύπτεται με  $TiN$  και τελικά, το κύτταρο καλύπτεται για την απαραίτητη απομόνωση.

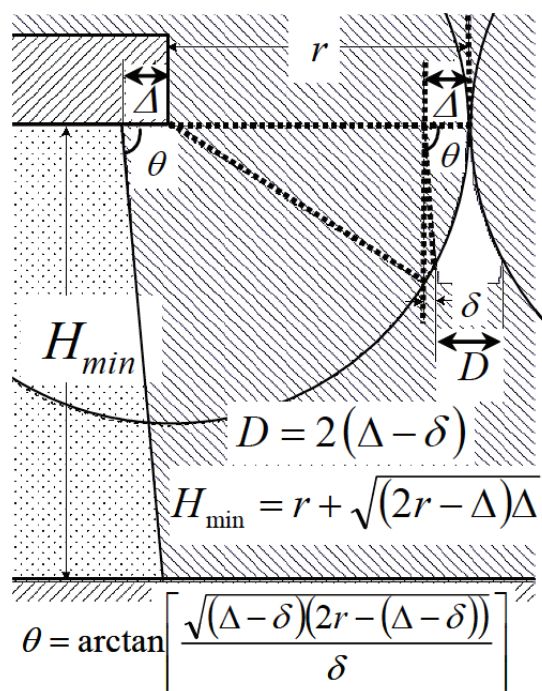


Σχήμα 5.19: Διαδικασία δημιουργίας πόρου μνήμης αλλαγής φάσης



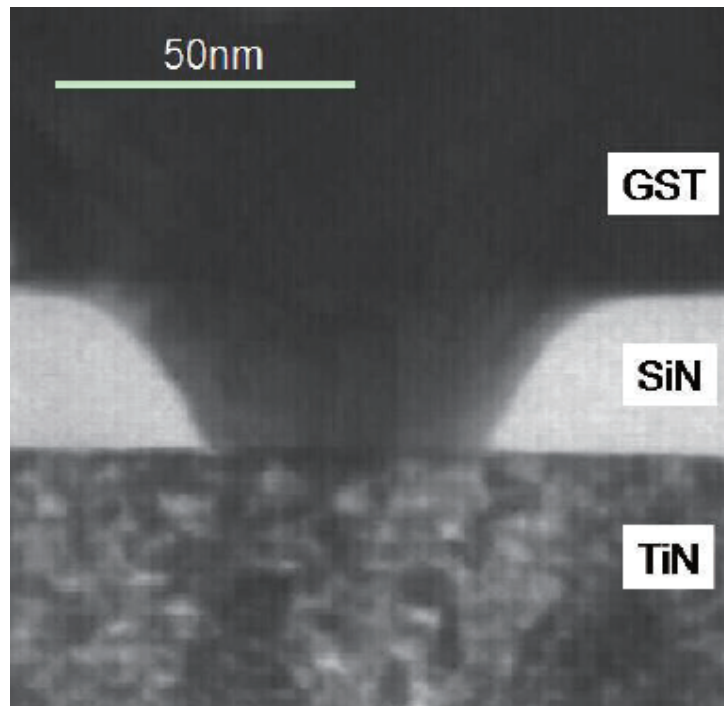
Σχήμα 5.20: Ακολουθία εικόνων TEM όπου φαίνεται η μεταφορά του σχηματισμού κλειδαρότρυπας στο SiN

Η σύμμορφη φύση του υμενίου πολυπυριτίου έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό κλειδαρότρυπας η διάμετρος της οποίας είναι ίση με την εσοχή του στρώματος  $SiO_2$ . Προκειμένου να αποσυνδεθεί πραγματικά η διάμετρος της κλειδαρότρυπας από την αρχική διάμετρο της οπής, όπως απεικονίζεται στο σχήμα (5.21), το οποίο αποτελεί μεγέθυνση του διαγραμμισμένου μέρους του σχήματος (5.19.(3)), το πάχος του στρώματος  $SiO_2$  πρέπει να είναι μεγαλύτερο από  $H_{min}$  και η γωνία πλευρικού τοιχώματος πρέπει να είναι περίπου 90 μοίρες έτσι ώστε οι επιδράσεις της προεξοχής του SiN και του πλευρικού τοιχώματος να μην κλείνουν πρόωρα την κλειδαρότρυπα.



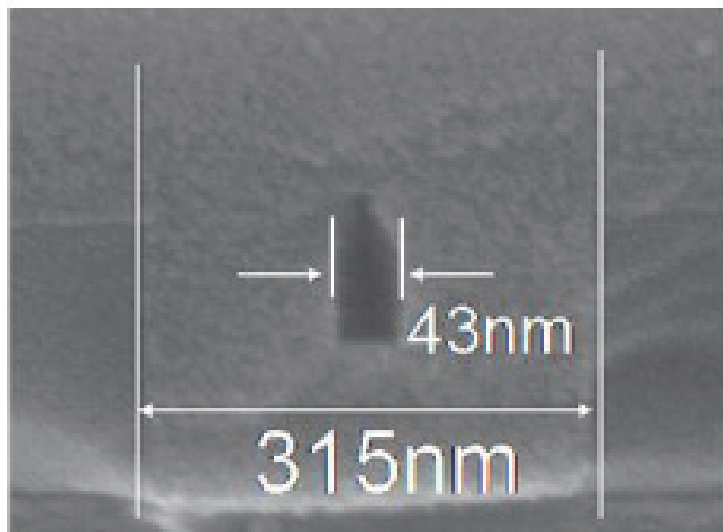
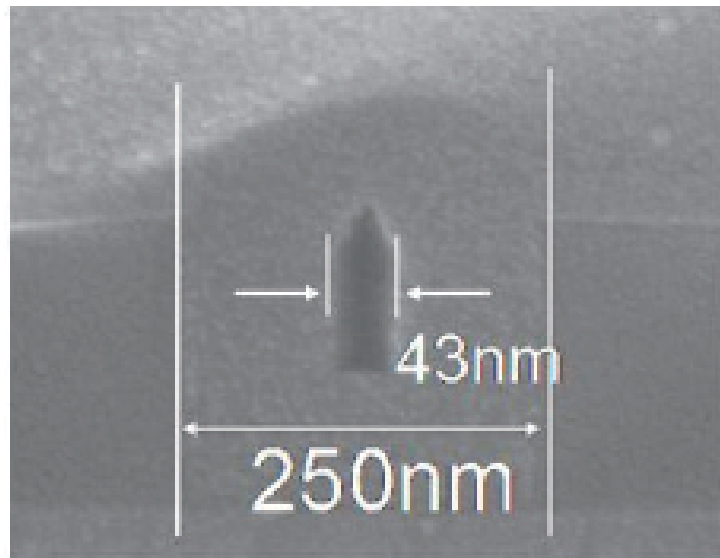
Σχήμα 5.21: Παράμετροι μεγέθους για τον σχηματισμό της κλειδαρότρυπας

Ο πόρος αποτελείται από ένα άνοιγμα μικρότερο της κρίσιμης διάστασης της λιθογραφίας όπως φαίνεται στο σχήμα (5.22), η διάμετρος του οποίου εξαρτάται από τον σχηματισμό της κλειδαρότρυπας όπως φαίνεται στο σχήμα (5.23). Στο σχήμα (5.23) ο μέγιστος λόγος μεταξύ της διαμέτρου της λιθογραφικής οπής και του μεγέθους της κλειδαρότρυπας που επιτύχαμε ο οποίος είναι ίσος με 7. Στο σχήμα (5.24) φαίνεται η εικόνα μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης μιας κυψέλης της μνήμης πάνω από το τρανζίστορ πρόσβασης.

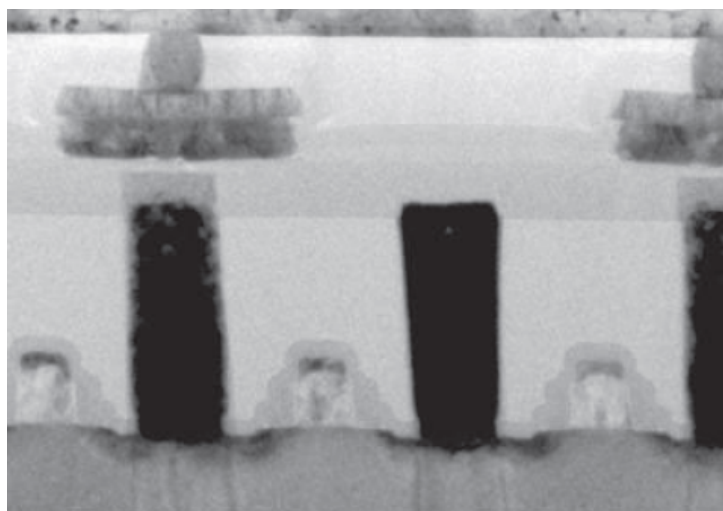


Σχήμα 5.22: Εικόνα ενός πόρου από μικροσκόπιο TEM

Τελικά καταφέραμε να κατασκευάσουμε ένα κύτταρο μνήμης αλλαγής φάσης μέσω ενός πόρου που έχει εισαχθεί δημιουργώντας σκόπιμα μια "κλειδαρότρυπα" με σύμμορφη εναπόθεση πολυπυριτίου. Ο πόρος αυτός έχει διάμετρο μικρότερη και ανεξάρτητη από την κρίσιμη διάσταση της λιθογραφίας.



Σχήμα 5.23: Το μέγεθος της κλειδαρότρουπα είναι ανεξάρτητο της λιθογραφίας



Σχήμα 5.24: Εικόνα μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης μιας κυψέλης μνήμης και του FET πρόσβασης

### 5.3 Ανάπτυξη Μαγνητικής Μνήμης RAM

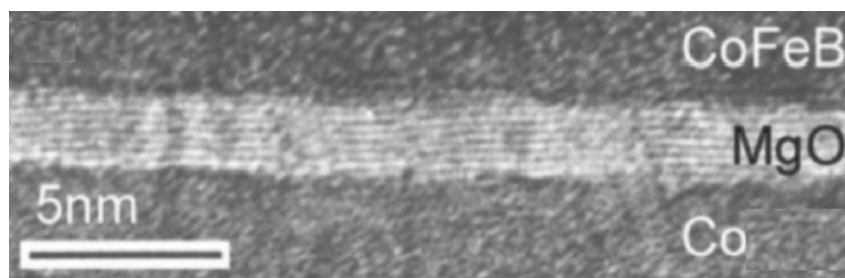
Το φαινόμενο μαγνητοαντίστασης σήραγγας (*Tunneling magnetoresistance, TMR*) στις μαγνητικές διεπαφές σήραγγας (*Magnetic tunnel junction, MTJ*) έχει μελετηθεί εκτενώς την τελευταία δεκαετία λόγω των μεγάλων δυνατοτήτων εφαρμογής των MTJ σε μαγνητικές μνήμες τυχαίας προσπέλασης (*MRAM*) και μαγνητικούς αισθητήρες. Οι MTJs που χρησιμοποιούν ως φράγμα σήραγγας ένα άμορφο στρώμα οξειδίου του αλουμινίου έχουν μελετηθεί εκτενώς. Χρησιμοποιώντας αυτό το υλικό φραγμού, έχει επιτευχθεί μια αναλογία μαγνητοαντίστασης έως περίπου 70 % σε θερμοκρασία δωματίου. Εδώ, ο λόγος μαγνητοαντίστασης (*magnetoresistance, MR*) ορίζεται ως :  $MR = \frac{(R_{ap} - R_{pd})}{R_p}$ , όπου τα  $R_{ap}$  και  $R_p$  είναι η αντίσταση της σήραγγας όταν οι μαγνητίσεις των δύο ηλεκτροδίων ευθυγραμμίζονται σε αντιπαράλληλες και παράλληλες, αντίστοιχα. Ο λόγος MR σε τέτοιες συμβατικές MTJ με φράγμα σήραγγας AI-O μπορεί να εξηγηθεί σχετικά καλά από το μοντέλο του Julliere.[50]

Πρόσφατα πειράματα[51], [52], έχουν δείξει ότι η TMR, σε κρυσταλλικές επαφές σήραγγας  $Fe(001) - MgO(001) - Fe(001)$ , έχει πολύ μεγάλη τιμή (αρκετές εκατοντάδες τοις εκατό)σε θερμοκρασία δωματίου, όπως είχε προβλεφθεί θεωρητικά [53]. Δηλαδή, στις MTJ η διάκριση μεταξύ των καταστάσεων 0' και 1' είναι πολύ ευκρινής και αυτό έχει μεγάλη τεχνολογική σημασία. Ωστόσο, όλες αυτές οι μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί με τη χρήση υποστρωμάτων μονοκρυσταλλικής επιφάνειας, πράγμα που περιορίζει τη δυνατότητα πρακτικής χρήσης. Σε αυτή την πειραματική διαδικασία θα δημιουργήσουμε μία MJT χρησιμοποιώντας ως φράγμα δυναμικού ένα στρώμα MgO ανάμεσα σε δύο στρώματα άμορφων φερομαγνητικών ηλεκτροδίων από Co και κράμα CoFeB. Το ηλεκτρόδιο από Co θα είναι το ηλεκτρόδιο σταθερής μαγνήτισης και το ηλεκτρόδιο CoFeB το ηλεκτρόδιο μεταβαλλόμενης. Επιλέξαμε την κατασκευή του ηλεκτροδίου από CoFeB καθώς τα ηλεκτρόδια από άμορφο CoFeB έχουν μεγάλο πλεονέκτημα συγκριτικά με τα πολυκρυσταλλικά FeCo ηλεκτρόδια στην επίτευξη υψηλής ομοιογένειας σε μικρές MTJ μεγέθους 100 nm.

Τα λεπτά υμένα MTJ εναποτέθηκαν πάνω σε θερμικά οξειδωμένο δίσκο πυριτίου με την μέθοδο της εξάχνωσης με δέσμη ηλεκτρονίων σε κατάσταση υπερυψηλής πίεσης  $5 * 10^{-9}$  Torr. Η δομή της MJT είναι : Υπόστρωμα  $Co(3nm) / MgO(1.8nm) / Co_{60}Fe_{20}B_{20}(3nm)$ .

Τα MTJ υποβλήθηκαν σε ανόπτηση σε θάλαμο κλιβάνου υψηλού κενού στους 360 °C για 2 ώρες μέσα σε μαγνητικό πεδίο 636.619 kA/m. Διεξήχθη ανάλυση εγκάρσιας τομής μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου υψηλής ευκρίνειας για την

παρατήρηση της μικροδομής του υμενίου.



Σχήμα 5.25: Εικόνα HRTEM διατομής  $Co - MgO - CoFeB$  MTJs.

Το σχήμα (5.25) δείχνει μια εικόνα HRTEM των MTJs. Από το Σχήμα (5.25) μπορούμε να δούμε ότι η μορφολογία των MTJs ήταν πολύ ομαλή και ότι οι διασυνδέσεις μεταξύ του στρώματος  $CoFeB$  και  $MgO$  ήταν πολύ ακριβής. Διαπιστώσαμε ότι τα στρώματα του  $CoFeB$  ήταν ουσιαστικά άμορφα, αν και ορισμένα στρώματα  $CoFeB$  κρυσταλλώθηκαν. Η μερική κρυστάλλωση μπορεί να προκλήθηκε από την υψηλή θερμοκρασία ανόπτησης. Παραδόξως, η στρώση  $MgO$ , που αναπτύχθηκε στην άμορφη στρώση  $Co$ , έδειξε καλή κρυσταλλική δομή με προσανατολισμό (001). Η εικόνα πλέγματος του  $MgO$  (001) μπορεί να αναγνωριστεί σαφώς από την κατώτερη διεπαφή στην ανώτερη διεπαφή, υποδεικνύοντας ότι η δομή του  $MgO$  (001) αναπτύχθηκε από το αρχικό στάδιο ανάπτυξης, δηλαδή από το στάδιο πυρήνωσης.

## 5.4 Ανάπτυξη Μνήμης Βασιζόμενης Στο Φαινόμενο Σήραγγας

Σκοπός αυτής της πειραματικής διαδικασίας είναι η δημιουργία μιας διάταξης  $Al - Al_2O_3 - Al$  η οποία θα χρησιμοποιηθεί ως βάση για την ανάπτυξη μιας μνήμης που βασίζεται στο φαινόμενο σήραγγας. Η μνήμη αυτή εκμεταλλεύεται την αλλαγή κατάστασης του οξειδίου του αλουμινίου μέσω θερμότητας από την άμορφη φάση στην κρυσταλλική. Όταν εφαρμόζεται τάση στα ηλεκτρόδια από αλουμίνιο τότε υπάρχει η πιθανότητα λόγω κβαντικού φαινομένου σήραγγας κάποια από τα ελεύθερα ηλεκτρόνια να διαβούν το φράγμα δυναμικού που δημιουργεί το οξείδιο με αποτέλεσμα την εμφάνιση ηλεκτρικού ρεύματος. Η πιθανότητα αυτή είναι μεγαλύτερη όταν το οξείδιο βρίσκεται στην κρυσταλλική φάση και μικρότερη όταν βρίσκεται στην άμορφη, λόγω της αλλαγής του συντελεστή  $\alpha$  του εκθέτη της συνάρτησης πιθανότητας διάβασης  $T = T_0 \exp(-2ak)$ .

### 5.4.1 Προετοιμασία Απόθεσης

Η πρώτη απαραίτητη εργασία είναι η προσεκτική κατασκευή των μασκών που θα χρειαστούν για την απόθεση των υλικών που αποτελούν το δείγμα. Έτσι δη-

μιουργούμε τέσσερις διαφορετικές μάσκες, δύο για τις αποθέσεις το χαλκού με σκοπό τον σχηματισμό αγώγιμων περιοχών για τις ηλεκτρικές μετρήσεις, και δύο για τις αποθέσεις του αλουμινίου. Η ανάπτυξη των υμενίων έγινε σε υπόστρωμα γυαλιού μήκους 75 χιλιοστών και πλάτους 25 χιλιοστών. Πριν την απόθεση των υμενίων το υπόστρωμα καθαρίστηκε προσεχτικά με αιθανόλη για την απομάκρυνση σκόνης και ακαθαρσιών.

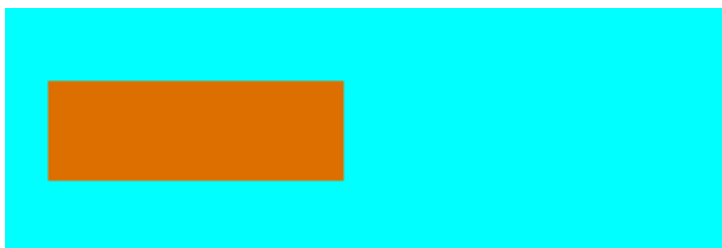
#### 5.4.2 Διαδικασία Απόθεσης

Αρχικά παρουσιάζεται η διαδικασία που ακολουθείται κάθε φορά που γίνεται απόθεση κάποιου υλικού στο δείγμα. Το υπόστρωμα καλύπτεται με την εκάστοτε μάσκα και τοποθετείται εντός του θαλάμου απόθεσης ακριβώς απέναντι από το στόχο για να έχουμε ομοιόμορφη απόθεση. Στη συνέχεια τοποθετούμε πάνω στην νήμα βολφραμίου το υλικό που θα εναποθέσουμε και κλείνουμε τον θάλαμο. Αφού έχουν γίνει οι παραπάνω ενέργειες θέτουμε το σύστημα σε λειτουργία και μέσω της αντλίας κενού του συστήματος δημιουργούμε τις κατάλληλες συνθήκες κενού για την απόθεση, στην περίπτωση των υλικών που χρησιμοποιούμε στο συγκεκριμένο πείραμα αρκεί η δημιουργία κενού της τάξης των  $10^{-5} \text{ mbar}$ , το οποίο επιτυγχάνεται μετά από μισή ώρα. Όταν επιτευχθεί το απαιτούμενο κενό ξεκινά η διαδικασία απόθεσης. Μέσω του ποτενσιόμετρου αυξάνουμε σταδιακά την παροχή ρεύματος στο νήμα βολφραμίου μέχρι να φτάσουμε στα 5 A. Παρατηρούμε στην αρχή το βολφράμιο να πυρακτώνεται. Καθώς η τάση αυξάνεται και ο χρόνος περνάει, το γυάλινο περίβλημα γίνεται μη διαφανές γιατί εναποτίθεται σε αυτό υλικό. Σε αυτό το σημείο συμπεραίνουμε ότι η εξάχνωση έχει επιτευχθεί και η εναπόθεση έχει ολοκληρωθεί. Στη συνέχεια κλείνουμε την αντλία κενού και εισάγουμε σταδιακά ατμοσφαιρικό αέρα στην διάταξη, όταν ο θάλαμος αποσυμπιεστεί ανοίγουμε τον θάλαμο και απομακρύνεται το δείγμα. Η διαδικασία απόθεσης έχει ολοκληρωθεί, το δείγμα είναι έτοιμο για επόμενη απόθεση, καθαρίζουμε το γυάλινο περίβλημα και το στεγνώνουμε έτσι και το σύστημα είναι έτοιμο για την επόμενη απόθεση.

Παρακάτω θα αναλύσουμε την διαδικασία δημιουργίας του δείγματος. Στα σχήματα που ακολουθούν το γυάλινο υπόστρωμα συμβολίζεται με γαλάζιο χρώμα, ο χαλκός με καφέ, το αλουμίνιο με ανοικτό γκρι, το οξείδιο του αλουμινίου με σκούρο γκρι και το μονωτικό βερνίκι με μαύρο χρώμα.

Το πρώτο υμένιο που εναποθέτουμε είναι χαλκός διαστάσεων: 30 mm μήκους και 10 mm πλάτος. ( Σχήμα 5.26 )





Σχήμα 5.26: Η διάταξη μετά την πρώτη απόθεση χαλκού

Στη συνέχεια εναποθέτουμε το πρώτο υμένιο αλουμινίου διαστάσεων: 17,5 mm μήκος και 20 mm πλάτος. Συνδέουμε με ασημόκολλα το υμένιο του χαλκού με ένα λεπτό φύλλο χαλκού για να γίνεται σωστά η σύνδεση με τα όργανα μετρήσεων. Για να είμαστε σίγουροι ότι δεν θα υπάρξει βραχυκύκλωση μεταξύ του πρώτου και δεύτερου υμενίου αλουμινίου ή του δεύτερου υμενίου χαλκού, καλύπτουμε μια μικρή επιφάνεια μετά το πέρας του υμενίου με μονωτικό βερνίκι. Στη συνέχεια αφήνουμε το δείγμα για μία ώρα σε προθερμασμένο φούρνο στους 80°C. ( Σχήμα 5.27 )



Σχήμα 5.27: Η διάταξη μετά την πρώτη απόθεση αλουμινίου

Για την δημιουργία του υμενίου  $Al_2O_3$  θα αφήσουμε την φυσική οξειδωση του αλουμινίου να δημιουργήσει το υμένιο. Το αλουμίνιο όταν έρχεται σε επαφή με τον αέρα σχηματίζει ταχύτατα στην επιφάνεια του ένα λεπτό στρώμα οξειδίου το οποίο έχει μέγιστο όριο πάχους 4 nm έπειτα από 10 λεπτά έκθεσης. Μεγαλύτερη έκθεση έχει σαν αποτέλεσμα την αργή ανάπτυξη οξειδίου μέχρι το μέγιστο των 5 nm μετά από 3 μήνες.[54] Το πάχος των 4 έως 5 nm θεωρείται κατάλληλο για τον πείραμα. ( Σχήμα 5.28 )



Σχήμα 5.28: Η διάταξη μετά την διαδικασία οξειδωσης

Εναποθέτουμε το δεύτερο υμένιο χαλκού ίδιων διαστάσεων με το πρώτο και συμμετρικά με αυτό. ( Σχήμα 5.29 )





Σχήμα 5.29: Η διάταξη μετά την δεύτερη απόθεση χαλκού

Στη συνέχεια εναποθέτουμε το δεύτερο υμένιο αλουμινίου διαστάσεων: 27,5 mm μήκος και 15 mm πλάτος. Συνδέουμε με ασημόκολλα το δεύτερο υμένιο του χαλκού με ένα λεπτό φύλλο χαλκού για να γίνεται σωστά η σύνδεση με τα όργανα μετρήσεων. Στη συνέχεια αφήνουμε το δείγμα για μία ώρα σε προθερμασμένο φούρνο στους 80°C. ( Σχήμα 5.30 )



Σχήμα 5.30: Η διάταξη μετά την δεύτερη απόθεση αλουμινίου

Το αποτέλεσμα της παραπάνω διαδικασίας είναι η δημιουργία τριστρωματικής περιοχής  $Al - Al_2O_3 - Al$  στο κέντρο της διάταξης όπως φαίνεται στην παρακάτω τομή ( Σχήμα 5.31 ):



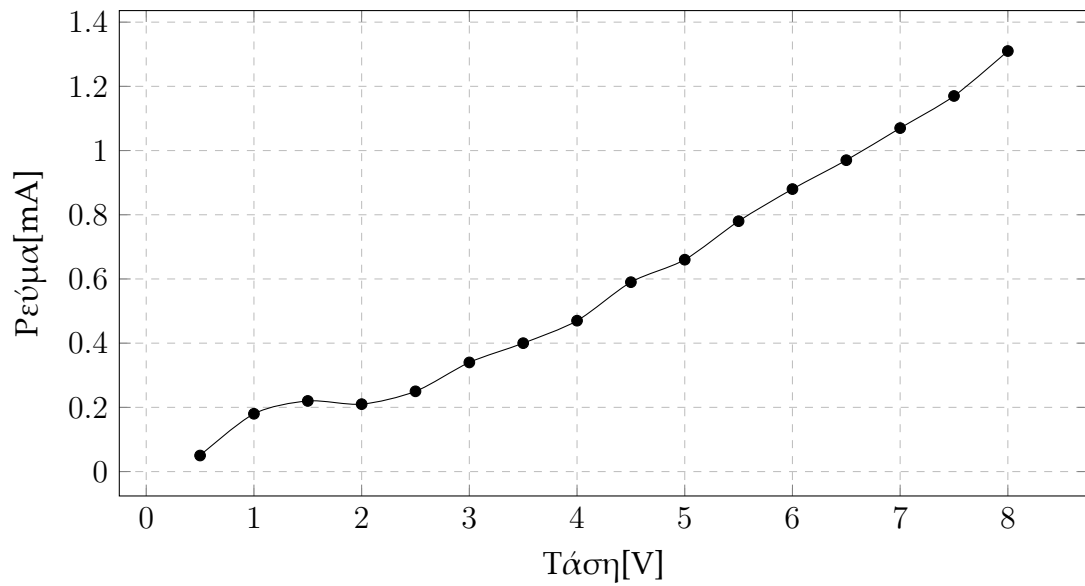
Σχήμα 5.31: Τομή διάταξης

### 5.4.3 Ηλεκτρικές Μετρήσεις

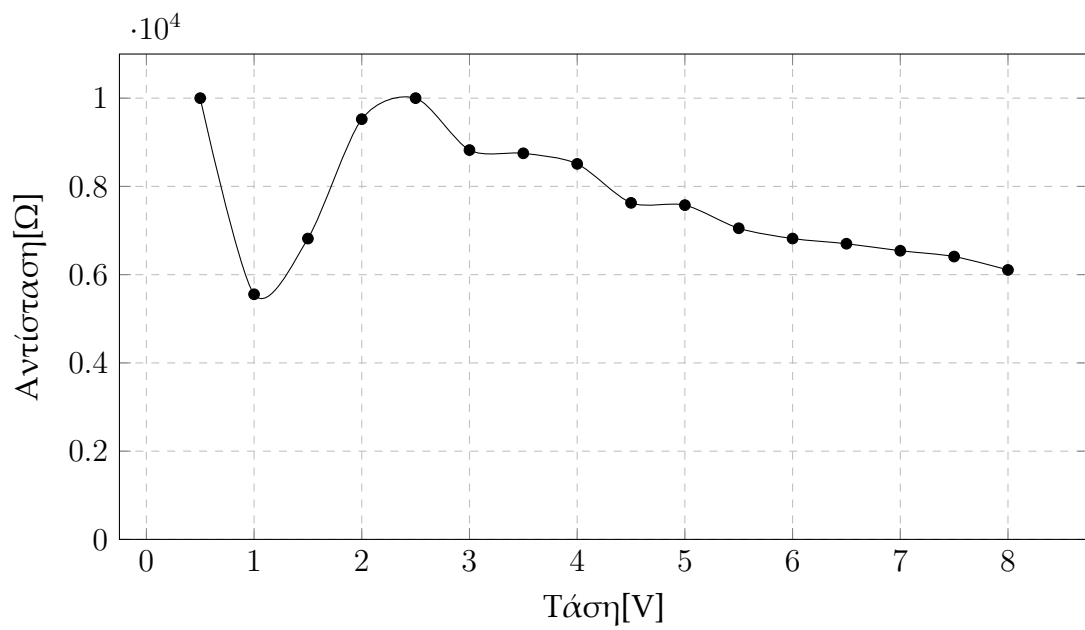
#### Πρώτη Σειρά Μετρήσεων

Πρώτη Σειρά Πειραμάτων		
Τάση(V)	Ρεύμα(mA)	Αντίσταση( $\Omega$ )
0.50	0.05	10000.00
1.00	0.18	5555.56
1.50	0.22	6818.18
2.00	0.21	9523.81
2.50	0.25	10000.00
3.00	0.34	8823.53
3.50	0.40	8750.00
4.00	0.47	8510.64
4.50	0.59	7627.12
5.00	0.66	7575.76
5.50	0.78	7051.28
6.00	0.88	6818.18
6.50	0.97	6701.03
7.00	1.07	6542.06
7.50	1.17	6410.26
8.00	1.31	6106.87

Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα πρώτης σειράς μετρήσεων



Σχήμα 5.32: Διάγραμμα Ρεύματος - Τάσης

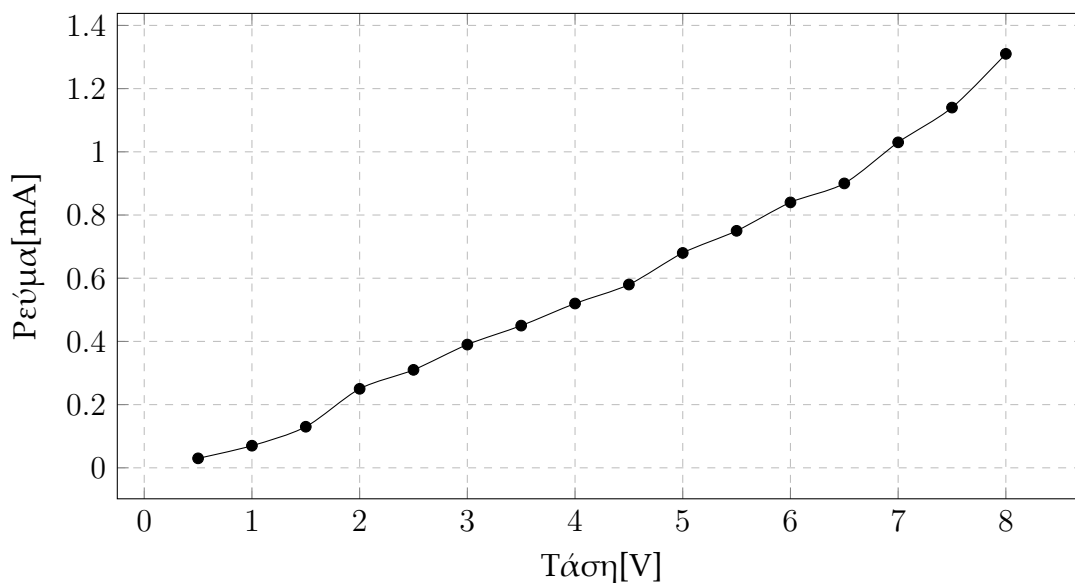


Σχήμα 5.33: Διάγραμμα Αντίστασης - Τάσης

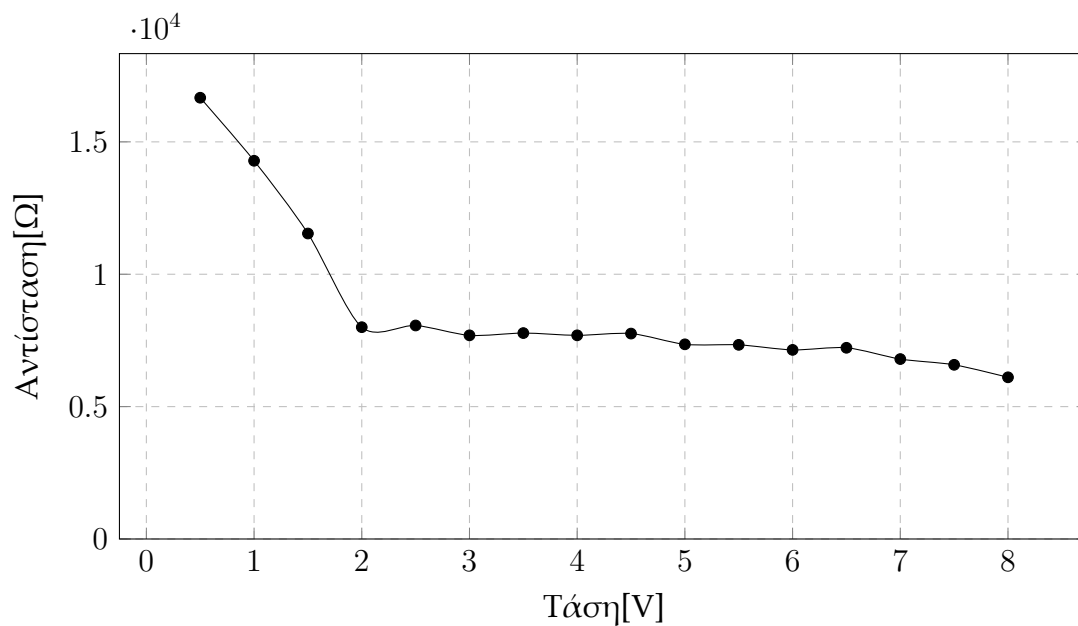
## Δεύτερη Σειρά Μετρήσεων

Δεύτερη Σειρά Πειραμάτων		
Τάση(V)	Ρεύμα(mA)	Αντίσταση( $\Omega$ )
0.50	0.03	16666.67
1.00	0.07	14285.71
1.50	0.13	11538.46
2.00	0.25	8000.00
2.50	0.31	8064.52
3.00	0.39	7692.31
3.50	0.45	7777.78
4.00	0.52	7692.31
4.50	0.58	7758.62
5.00	0.68	7352.94
5.50	0.75	7333.33
6.00	0.84	7142.86
6.50	0.90	7222.22
7.00	1.03	6796.12
7.50	1.14	6578.95
8.00	1.31	6106.87

Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα δεύτερου κύκλου μετρήσεων



Σχήμα 5.34: Διάγραμμα Ρεύματος - Τάσης

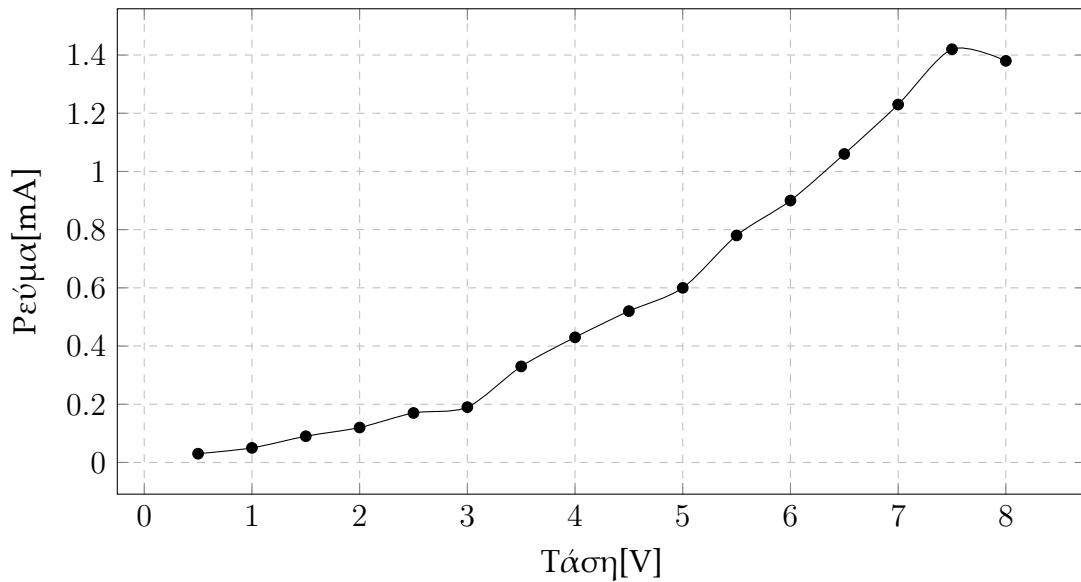


Σχήμα 5.35: Διάγραμμα Αντίστασης - Τάσης

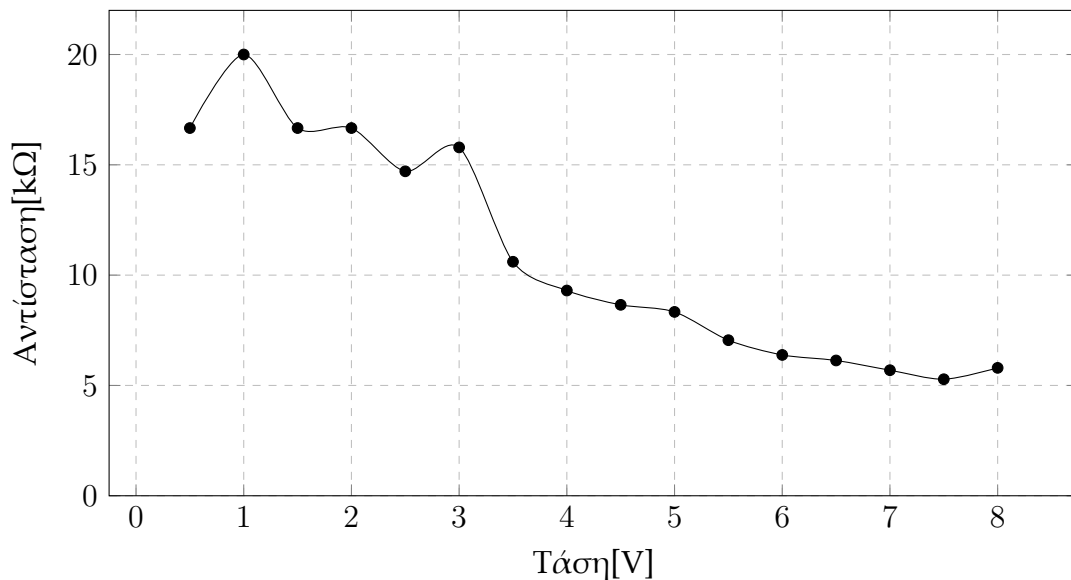
### Τρίτη Σειρά Μετρήσεων

Τρίτη Σειρά Πειραμάτων		
Τάση(V)	Ρεύμα(mA)	Αντίσταση(Ω)
0.50	0.03	16666.67
1.00	0.05	20000.00
1.50	0.09	16666.67
2.00	0.12	16666.67
2.50	0.17	14705.88
3.00	0.19	15789.47
3.50	0.33	10606.06
4.00	0.43	9302.33
4.50	0.52	8653.85
5.00	0.60	8333.33
5.50	0.78	7051.28
6.00	0.94	6382.98
6.50	1.06	6132.08
7.00	1.23	5691.06
7.50	1.42	5281.69
8.00	1.38	5797.10

Πίνακας 5.3: Αποτελέσματα τρίτου κύκλου μετρήσεων



Σχήμα 5.36: Διάγραμμα Ρεύματος - Τάσης



Σχήμα 5.37: Διάγραμμα Αντίστασης - Τάσης

#### 5.4.4 Σχολιασμός Μετρήσεων

Το δοκίμιο συνδέθηκε με τροφοδοτικό, μέσω ωμικής αντίστασης για ελάττωση του ρεύματος σε περίπτωση βραχυκυκλώματος, σε σειρά με μικρο-αμπερόμετρο. Η τροφοδοτούμενη τάση αυξανόταν σταδιακά και παίρναμε μετρήσεις του ρεύματος που διέρρεε το κύκλωμα και της πτώσης τάσης πάνω στο δοκίμιο. Οι μετρήσεις αυτές φαίνονται παραπάνω. Ο τρόπος τροφοδοσίας της διάταξης αντιστοιχεί σε διαδικασία ανάγνωσης της μνήμης, τυπικά οι μνήμες των ηλεκτρονικών υπολογιστών λειτουργούν υπό τάση μικρότερη των 2V, οπότε σε αυτό το επί-

πεδο τάσης λαμβάνουμε ρεύμα ικανοποιητικό για την διαδικασία ανάγνωσης της μνήμης. Επίσης αφού το δοκίμιο εξετάστηκε σε κατάσταση ανάγνωσης δεν θα ήταν επιθυμητή η αλλαγή φάσης του οξειδίου καθώς θα είχαμε αλλοίωση των δεδομένων. Όπως φαίνεται και από τις μετρήσεις αυτό επιτευχθεί καθώς οι αλλαγές στην αντίσταση διαδοχικών μετρήσεων είναι μικρές και δεν δικαιολογούν την αλλαγή φάσης του οξειδίου.

Εξετάστηκε επίσης το ενδεχόμενο να αλλάζει η κατάσταση του οξειδίου με διαδικασία παρόμοια των μνημών αλλαγής φάσης χαλκογενιδών. Δηλαδή να θερμανθεί το υλικό μέσω του ρεύματος που το διαπερνά. Για τον λόγο αυτό η τάση τροφοδοσίας αυξήθηκε πάνω από τα 2V και έως τα 8V με σκοπό την αλλαγή φάσης από άμορφη σε κρυσταλλική. Διαπιστώθηκε μείωση της αντίστασης, αλλά μικρή που δεν δικαιολογεί αλλαγή στην φάση του οξειδίου. Επιπλέον σε επόμενες μετρήσεις η τιμή της αντίστασης η αντίσταση που παρουσίαζε το δοκίμιο ήταν στην ίδια τάξη μεγέθους με την αρχική άμορφη φάση. Κατά συνέπεια δεν κατορθώσαμε με αυτόν τον τρόπο να αλλάξουμε την φάση του οξειδίου, το οποίο θα ισοδυναμούσε με την διαδικασία εγγραφής της μνήμης. Για την επίλυση του προβλήματος αυτού προτείνεται η αλλαγή της διάταξης ως εξής: Αντικατάσταση του ενός ηλεκτροδίου αλουμινίου από υλικό μεγαλύτερης αντίστασης. Ως τέτοιο προτείνεται πυρίτιο με νόθευση n. Στην καινούργια αυτή διάταξη η ανάγνωση θα γίνεται κατά παρόμοιο τρόπο με την παρούσα εργασία, δηλαδή με μέτρηση της αντίστασης που παρουσιάζει η διάταξη  $Si(n) - Al_2O_3 - Al$ . Η διαδικασία εγγραφής θα γίνεται με διέλευση ρεύματος μόνο από το στρώμα του ημιαγωγού, λόγω της αντίστασης που θα παρουσιάζει θα θερμαίνεται με αποτέλεσμα την θέρμανση και του οξειδίου και αλλαγής φάσης του.

# Κεφάλαιο 6

## Συμπεράσματα - Προοπτικές

### Συμπεράσματα

Η δοκίμιο που αναπτύχθηκε αποτελεί τριστρωματική διάταξη λεπτών υμενίων. Συγκεκριμένα ένα λεπτό υμένιο οξειδίου του αλουμινίου ανάμεσα σε δύο υμένια αλουμινίου. Με την εφαρμογή τάσης στα μεταλλικά ηλεκτρόδια η διάταξη διαρρέεται από ρεύμα λόγω κβαντικού φαινομένου σήραγγας. Η ένταση του ρεύματος αυτού εξαρτάται από την φάση στην οποία βρίσκεται το οξείδιο του αλουμινίου. Όταν βρίσκεται σε άμορφη φάση η πιθανότητα διάβασης των ηλεκτρονίων είναι μικρότερη κατά συνέπεια μικρότερο είναι και το ρεύμα που διαρρέει την διάταξη. Το οξείδιο μπορεί να μεταβεί από την μια φάση στην άλλη μέσω θέρμανσης. Για να λειτουργήσει ως μνήμη πρέπει να είμαστε σε θέση με παλμούς να μεταβάλλουμε την κατάσταση του οξειδίου, δηλαδή να έχουμε μια διαδικασία εγγραφής της μνήμης, και με παλμό μικρότερου πλάτους να μετρούμε την αντίσταση που παρουσιάζει η διάταξη χωρίς να την μεταβάλλουμε, δηλαδή να έχουμε μια διαδικασία ανάγνωσης της μνήμης.

Στην εργασία αυτή καταφέραμε να δείξουμε ότι το οξείδιο που αναπτύσσεται φυσικά στις επιφάνειες αλουμινίου κατά την έκθεση τους στον ατμοσφαιρικό αέρα καλύπτει όλη την επιφάνεια του αλουμινίου ( αλλιώς θα είχαμε βραχυκύκλωμα και θα μετρούσαμε αντίσταση της τάξης των  $m\Omega$ ) και είναι κατάλληλου πάχους για την εμφάνιση του φαινομένου σήραγγας. Μέσω των ηλεκτρικών μετρήσεων φαίνεται η ορθή ανταπόκριση της διάταξης σε διαδικασία ανάγνωσης, αφού καταφέραμε να μετρήσουμε επαρκές ρεύμα και ταυτόχρονα δεν συνέβη αλλαγή φάσης του υλικού εφόσον σε επαναληπτικές μετρήσεις στο ίδιο δείγμα η αντίσταση παρέμενε στην ίδια τάξη μεγέθους. Αντίθετα δεν πετύχαμε απόκριση της διάταξης σε διαδικασία εγγραφής, καθώς ακόμα και πολύ υψηλότερες τάσεις διέγερσης από τις απαιτούμενες για την ανάγνωση δεν έγινε αλλαγή φάσης του οξειδίου. Αν συνέβαινε κάτι τέτοιο θα παρατηρούσαμε απότομη πτώση της αντίστασης στις ακολουθούμενες διαδικασίες ανάγνωσης. Για τον λόγο αυτό προτείνεται η αλλαγή της διάταξης σε μελλοντικές έρευνες. Τελικά η διάταξη που αναπτύχθηκε στο εργαστήριο κρίνεται ικανοποιητική ως βάση για την ανάπτυξη



μιας νέας μνήμης που βασίζεται στο κβαντικό φαινόμενο σήραγγας.

## Προοπτικές

Σε περίπτωση συνέχισης της έρευνας για την ανάπτυξη διατάξεων που χρησιμοποιούν το οξειδίο του αλουμινίου για την μετέπειτα εφαρμογή τους σε μη πτητικές μνήμες προτείνονται τα εξής:

- Αντικατάσταση ενός μεταλικού αγωγού από ημιαγωγό νόθευσης n ή p με σκοπό την δημιουργία αγώγιμου στρώματος που θα λειτουργεί ως θερμομαντικό σώμα για την αλλαγή φάσης του οξειδίου του αλουμινίου. Δηλαδή η δημιουργία τριστρωματικής διάταξης : / ημιαγωγού (n ή p) / μονωτή ( $Al_2O_3$ ) / μετάλλου *Al*
- Ανάπτυξη ηλεκτρονικής διάταξης για την διέγερση της διάταξης με παλμούς κατάλληλους για την λειτουργία της ως μνήμη. Συγκεκριμένα παλμό μικρής διάρκειας της τάξης των 2 έως 3 ns για την αμορφοποίηση του οξειδίου, και παλμό μεγαλύτερης διάρκειας της τάξης 30 έως 40 ns για την κρυστάλλωση του οξειδίου, δηλαδή ανάπτυξη του συστήματος εγγραφής της μνήμης.
- Διεξαγωγή πειραμάτων κυκλικής διέγερσης και μέτρησης για τον προσδιορισμό ή και βελτιστοποίηση των κύκλων εγγραφής και ανάγνωσης πληροφορίας.

# Βιβλιογραφία

- [1] A. S. Sedra και K. C. Smith, *Microelectronic Circuits, Fifth Edition*. 2004.
- [2] V. G. Oklobdzija, *Digital Design and Fabrication*. 2008.
- [3] L. M. Caulfield, "Symbiotic Solid State Drives: Management of Modern NAND Flash Memory", PhD Thesis, University of California, 2013.
- [4] D. Parthey, "Analyzing Real-Time Behavior of Flash Memories", Diploma Thesis, Chemnitz University of Technology, 2007.
- [5] F. Masuoka, M. Asano, H. Iwahashi, T. Komuro και S. Tanaka, *A new flash E2PROM cell using triple polysilicon technology*. 1984.
- [6] Α. Φ. Ολζιέρσκυ, "Μελέτη και Ανάπτυξη Συστοιχιών Νανοκρυσταλλιτών Ημιαγωγών σε Μήτρα Μονωτικού για Εφαρμογές σε Μνήμες", Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Θετικών Επιστημών Τμήμα Πληροφορικής και Τηλεπικοινωνιών ΕΚΠΑ, 2006.
- [7] S. Tiwari, F. Rana, K. Chan, H. Hanafi, W. Cha και D. Buchanan, "Volatile and non - volatile memories in silicon with nano - crystal storage", *Electron Devices Meeting*, 1995.
- [8] E. Kapetanakis, P. Normand, K. Beltsios και D. Tsoukalas, "Nanocrystal Memories", στο *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. 2004.
- [9] S. Gasirowicz, *Quantum Physics-3rd Edition*. 2003.
- [10] A. Williamson και edited by E. Borovitskaya, "Energy states in quantum dots", *Selected Topics in Electronics and Systems – Vol. 25 World Scientific*, 2002.
- [11] A. G. Nassiopoulou, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. 2004.
- [12] E. Tsoi, P. Normand, A. G. Nassiopoulou, V. Ioannou-Sougleridis, A. Salonidou και K. Giannakopoulos, "Silicon nanocrystal memories by LPCVD of amorphous silicon, followed by solid phase crystallization and thermal oxidation", *Journal of Physics: Conference Series*, 2005.
- [13] W. K. Choi, W. K. Chim, C. L. Heng, L. W. Teo, V. Ho, V. Ng, D. A. Antoniadis και E. A. Fitzgerald, "Observation of memory effect in germanium nanocrystals embedded in an amorphous silicon oxide matrix of a metal-insulator-semiconductor structure", *Applied Physics Letters*, 2002.

- [14] C. L. Z. Liu, V. Narayanan, G. Pei και E. C. Kan, "Metal nanocrystal memories- Part I: Device design and fabrication", *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2002.
- [15] Z. Liu, C. Lee, V. Narayanan, G. Pei και E. C. Kan, "Metal nanocrystal memories- Part II: Electrical characteristics", *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2002.
- [16] Π. Μπούσουλας, "Ανάπτυξη Χαρακτηρισμός και Επίδραση Ακτινοβολίας σε Μη-Πτητικές Μνήμες Μεταλλικών και Ημιαγώγιμων Νανοκρυστάλλων", Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών ΕΜΠ, 2012.
- [17] A. Orlando, P. d. A. Carlos A. και C. Jolanta, "Review of the Science and Technology for Low- and High-Density Nonvolatile Ferroelectric Memories", *ResearchGate*, 2014.
- [18] M. Qazi, "Circuit Design for Embedded Memory in Low-Power Integrated Circuits", PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2012.
- [19] J. S. Meena, S. M. Sze, U. Chand και T.-Y. Tseng, "Overview of Emerging Non-volatile Memory Technologies", *Nanoscale Research Letters* 9, 2014.
- [20] J. P. Vasilevaand και S. I. Kasatkin, "Magnetic Random Access Memory", *Automation and remote control*, 2003.
- [21] S. Bhatti, R. Sbiaa, A. Hirohata, H. Ohno, S. Fukami και S. Piramanayagam, "Spintronics based random access memory: A review", *Materials Today Elsevier*, 2017.
- [22] Y. Watanabe, J. G. Bednorz, A. Bietsch, C. Gerber και D. W. A. Beck, "Current - driven insulator – conductor transition and nonvolatile memory in chromium - doped  $SrTiO_3$  single crystals", *Applied Physics Letters*, 2001.
- [23] C. Rossel, G. I. Meijer, D. Bremaud και D. Widmer, "Electrical current distribution across a metal – insulator – metal structure during bistable switchin", *Journal of Applied Physics*, 2001.
- [24] R. Waser, "Resistive non - volatile memory devices", *Microelectronic Engineering* 86, 2009.
- [25] S. Rao, "Seminar Report of Nano-ram", Dept. of Electronics και Communications SDMIT, Technical, 2015.
- [26] T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Y. Tseng, C.-L. Cheung και C. M. Lieber, "Carbon Nanotube-Based Nonvolatile Random Access Memory for Molecular Computing", *science magazine*, 2000. διεύθυν.: [www.sciencemag.org](http://www.sciencemag.org).
- [27] Nantero, *Advancements in Nanotechnology*, 2016. διεύθυν.: <http://nantero.com/technology/>.

- [28] S. Hudgens και B. Johnson, "Overview of Phase-Change Chalcogenide Nonvolatile Memory Technology", *Materials Research Society Bulletin*, 2004.
- [29] N. Mott και E. David, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", *Oxford University Press*, 1971.
- [30] M. Kastner, D. Adler και H. Fritzsche, "Valence-Alternation Model for Localized Gap States in Lone-Pair Semiconductors", *Phys. Rev. Lett.*, τόμ. 37, σσ. 1504–1507, 22 Νοέ. 1976. DOI: 10 . 1103 / PhysRevLett . 37 . 1504. διεύθν.: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.37.1504>.
- [31] Β. Π. Τσικουρικούδη, "Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός Λεπτών Υμενίων Κοβαλτίου Και Οξειδίου του Κοβαλτίου με Τεχνικές Χημικής Εναπόθεσης Ατμών", Μεταπτυχιακή Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2012.
- [32] G. E. McGuire, S. M. Rossnagel και R. F. Bunshah, *HANDBOOK OF THIN-FILM DEPOSITION PROCESSES AND TECHNIQUES*, K. Seshan, επιμελητής. 2002.
- [33] Θ. Ξενίδου, "Σχεδιασμός αντιδραστήρων χημικής απόθεσης από ατμό. Εφαρμογή στη απόθεση βολφραμίου και στην απόθεση οξειδίου του κασσιτέρου", Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, 2003.
- [34] Ε. Χ. Κατσιούλα, "Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός διατάξεων MOS με Μεταλλικούς Νανοκρυστάλλους", Διπλωματική Εργασία, Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών ΕΜΠ, 2011.
- [35] Μ. Σταματάκη, "Ανάπτυξη Λεπτών Υμενίων NiO με τη Μέθοδο Της Πυλμικής Εναπόθεσης με LASER (PLD) Και Χαρακτηρισμός τους", Διδακτορική Διατριβή, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Π.Μ.Σ) ΕΜΠ, Αθήνα, 2006.
- [36] Μ. Αλεξιάδου, "Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός αισθητήρων ακετόνης βασισμένων σε νανοσύνθετα λεπτά υμένα: ZnO:Au και ZnO:Pd", Μεταπτυχιακή Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2014.
- [37] Ε. Π. Καρανάσος, "Παρασκευή Χαρακτηρισμός και Μελέτη Νανοσύνθετων Υμενίων CoPt/B και CoPt/Ag για Μαγνητικά Μέσα Εγγραφής Υπερουψηλής Πυκνότητας", Διδακτορική Διατριβή, ΣΕΜΦΕ Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2002.
- [38] Α. Ανδρεάδου, "Μελέτη Δομικών Ιδιοτήτων Λεπτών Υμενίων 3C-SiC Ανεπτυγμένων σε Υπόβαθρο Si", Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Φυσικής ΑΠΘ, 2008.
- [39] Π. Καραγιαννίδης, "Ανάπτυξη και Μελέτη Λεπτών Υμενίων και Κατασκευή Οργανικών Φωτοβολταϊκών Διατάξεων", Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Φυσικής, της Σχολής Θετικών Επιστημών ΑΠΘ, 2013.

- [40] P. J. Whiteside, J. A. Chininis και H. K. Hunt, "Techniques and Challenges for Characterizing Metal Thin Films with Applications in Photonics", Review, Department of Bioengineering, University of Missouri, Columbia, USA, 2016.
- [41] "Σημειώσεις Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας", Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Π.Μ.Σ) ΕΜΠ, 2017.
- [42] Α. Κ. Σωτηρόπουλος, "Εναπόθεση με MBE και Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Λεπτών Υμενίων Διηλεκτρικών  $CeO_2$  και  $HfO_2$ : Εφαρμογή στα MOSFET", Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών ΕΜΠ, 2009.
- [43] Σ. Δ. Γραμματικόπουλος, "Μελέτη χαρακτηρισμός και ιδιότητες νέων υλικών υψηλής τεχνολογίας", Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών και Πληροφορικής Πολυτεχνική Σχολή Πανεπιστήμιο Πατρών, 2013.
- [44] Ε. Ι. Φαρσάρη, "Εναπόθεση και Χαρακτηρισμός Νανοδομημένου Πυριτίου για Οπτοηλεκτρονικές Εφαρμογές", Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πολυτεχνική Σχολή Πανεπιστήμιο Πατρών, 2015.
- [45] Ι. Γιαννόπουλος, "Χαρακτηρισμός και Ανάπτυξη Μνημών Εναλλαγής Αγωγιμότητας (ReRAM)", Διπλωματική Εργασία, Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών ΕΜΠ, 2014.
- [46] Β. Φράγκου, "Εφαρμογές των Νανοϋλικών σε Ημιαγωγούς και Υπεραγωγούς", Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών ΕΜΠ, 2010.
- [47] S. O. Kasap, *Principles of Electronic Materials and Devices*. 2001.
- [48] N. Yamamoto, U.S. Pat. No. 7221056.
- [49] H. B. Profijt, S. E. Potts, M. C. M. van de Sanden και W. M. M. Kessels, "Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition: Basics, Opportunities and Challenges", *Department of Applied Physics, Eindhoven University of Technology*, 2011.
- [50] M. Jullière, "Tunneling between ferromagnetic films", *Physics Letters* 54A,225, 1975.
- [51] W. Wulffhekel, M. Klaua, D. Ullmann, F. Zavaliche και J. Kirschner, "Single-crystal magnetotunnel junctions", *Appl. Phys. Lett.* 78, 2001.
- [52] H. Yuasa, A. Fukushima, T. Nagahama, K. Ando και Y. Suzuki, "High Tunnel Magnetoresistance at Room Temperature in Fully Epitaxial Fe/MgO/Fe Tunnel Junctions due to Coherent Spin-Polarized Tunneling", *The Japan Society of Applied Physics*, 2004.

- [53] W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess και J. M. MacLaren, "Spin-dependent tunneling conductance of Fe-MgO-Fe sandwiches", *Physical Review B*, 2001.
- [54] P. Dumas, J. Dubarry-Barbe, D. Rivière και Y. L. J. Corset, "GROWTH OF THIN ALUMINA FILM ON ALUMINIUM AT ROOM TEMPERATURE : A KINETIC AND SPECTROSCOPIC STUDY BY SURFACE PLASMON EXCITATION", *Journal de Physique Colloques*, 1983.