



# ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΠΜΣ : « Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις »

Τμήμα Φυσικής

Χαρακτηρισμός μη πτητικών διατάξεων μνήμης μεταβλητής  
αντίστασης CBRAM πάνω σε εύκαμπτο υπόστρωμα PEN

## ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

Κωνσταντίνου Μουστάκα

Α.Μ. 17017

Επιβλέπων

**Τσουκαλάς Δημήτριος**

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Τριμελής Επιτροπή

Τσουκαλάς Δημήτριος    Ράπτης Ιωάννης    Δημητράκης Παναγιώτης



# Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Τμήμα Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Για το πόνημα αυτό, θα ήθελα να αποδώσω ευχαριστίες, αρχικά στον επιβλέποντά μου κ. Δημήτριο Τσουκαλά που δέχθηκε να πραγματοποιήσω τη διπλωματική μου εργασία υπό την καθοδήγησή του, καθώς επίσης για την υπομονή και την κατανόηση που έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της διεξαγωγής της. Ακόμη, τον ευχαριστώ για τις συμβουλές και τις υποδείξεις μου έκανε για τη βελτιστοποίηση και ολοκλήρωση της εργασίας αυτής.

Θέλω επίσης να ευχαριστήσω θερμά τον υποψήφιο διδάκτορα Χαράλαμπο Παπακωνσταντινόπουλο, για την αμέριστη προσοχή, βοήθεια και καθοδήγηση που μου έδειξε, καθώς υπήρξε στενός συνεργάτης καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής μου. Διέθεσε τεράστιο κομμάτι από τον προσωπικό του χρόνο για να με συμβουλευσει, να μου λύσει απορίες και να βρίσκεται σε καθημερινή επικοινωνία για όσο καιρό χρειάστηκε. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Διονύσιο Σακελλαρόπουλο, για τη βοήθεια που μου προσέφερε όταν τη χρειάστηκα.

Τέλος ευχαριστώ όλους εκείνους τους ανθρώπους που με κράτησαν να αγωνίζομαι στην καθημερινότητα και μου δώσαν κίνητρο να συνεχίζω.

*Κ. Π. Καβάφης*

*Όσο μπορείς*

*Κι αν δεν μπορείς να κάμεις την ζωή σου όπως την θέλεις,*

*τούτο προσπάθησε τουλάχιστον*

*όσο μπορείς· μην την εξευτελίζεις*

*μες στην πολλή συνάφεια του κόσμου,*

*μες στες πολλές κινήσεις κι ομιλίες.*

*Μην την εξευτελίζεις πηαίνοντάς την,*

*γυρίζοντας συχνά κ' εκθέτοντάς την*

*στων σχέσεων και των συναναστροφών*

*την καθημερινήν ανοησία,*

*ώς που να γίνει σα μια ξένη φορτική.*

*Αθήνα, Μάρτιος 2021*

Μουστάκας Κωνσταντίνος

© (2021) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. 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 το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σ' αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

# Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της απόδοσης διατάξεων μεταβαλλόμενης αντίστασης σε εύκαμπτο υποστρώμα, που μπορούν να λειτουργήσουν ως στοιχεία μη πτητικών μνημών υπό συνθήκες καταπόνησης. Οι διατάξεις έχουν τη δομή MIM (μέταλλο – μονωτής – μέταλλο) και συγκεκριμένα είναι κατασκευασμένες από λεπτά υμένα TiN, οξειδίου του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) και αργύρου Ag, ενώ αναπτύχθηκαν πάνω στο υπόστρωμα PEN.

Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν ηλεκτρικές μετρήσεις σε δείγματα  $\text{TiN/SiO}_2/\text{Ag}$  πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου (Si), έτσι ώστε να αποκτηθεί μία γενική εικόνα των χαρακτηριστικών λειτουργίας μίας τέτοιας διάταξης, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως δείγματα αναφοράς. Έν συνεχεία μετρήθηκαν ηλεκτρικά οι αντίστοιχες διατάξεις  $\text{TiN/SiO}_2/\text{Ag}$ , πάνω στο εύκαμπτο υπόστρωμα PEN, σε συνθήκες μηδενικής καταπόνησης, αλλά και έχοντας υποβληθεί σε διάφορες καταπονήσεις ξεκινώντας από 0,1% και φτάνοντας έως και 4,16%.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων (χαρακτηριστικές καμπύλες I-V, διατήρηση φορτίου, αντοχή σε επαναλαμβανόμενους κύκλους, μετρήσεις θετικών και αρνητικών παλμών), έδειξαν ότι μέχρι το ποσοστό καταπόνησης 2,5%, οι επαφές εμφάνιζαν ικανοποιητικό παράθυρο μνήμης, το οποίο ωστόσο αρχίζει να μειώνεται σημαντικά μέχρι και το ποσοστό καταπόνησης 4,16%, όπου ακόμα όμως, το παράθυρο μνήμης διατηρείται στις δύο τάξεις μεγέθους. Παρατηρήθηκε η εμφάνιση ρωγμών στα δείγματά μας με διαφορετική περιοδικότητα στα διάφορα υλικά που χρησιμοποιήσαμε, με πιο εύθραυστο το TiN, ενώ για ποσοστό καταπόνησης 4,16%, ακόμα και το ίδιο το υπόστρωμα PEN, εμφάνισε ρωγμές.

Η λειτουργία των διατάξεων μνήμης σε πολύ υψηλά ποσοστά καταπόνησης, καθώς και τα επί μέρους χαρακτηριστικά τους, όπως η χαμηλή τάση λειτουργίας, το ικανοποιητικό παράθυρο μνήμης, η υψηλή αντοχή τους σε επαναλαμβανόμενους κύκλους καθώς και η μακρά διατήρηση της πληροφορίας, καθιστούν τις συγκεκριμένες διατάξεις ελπιδοφόρες, καθώς ανοίγουν νέους ορίζοντες στην ανάπτυξη καινοτόμων εύκαμπτων ηλεκτρονικών (flexible electronics).

# Abstract

The present study focuses on the electrical characterization of resistive switching devices on flexible substrates, which can function as non volatile memories under various percentages of applied strain. The structure of devices is MIM (metal-insulator-metal); more specifically, they are composed of : a TiN film which serves as the bottom electrode, a silicon oxide (SiO<sub>2</sub>) film which serves as the insulator and silver (Ag) which serves as the top electrode. These devices developed on flexible PEN substrate.

Devices composed of TiN/SiO<sub>2</sub>/Ag over a silicon (Si) substrate were initially used to conduct electrical measurements. The latter served as a reference device for the main body of the study.

Following this, similar devices composed of TiN/SiO<sub>2</sub>/Ag over a flexible PEN substrate were used to conduct electrical measurements while applied mechanical strain varied between 0% (zero strain) up to (and including) 4.16%.

The results of the electrical characterization (I-V curve, retention and endurance measurements) revealed that, for mechanical applied strain up to 2.5%, the device exhibits an adequate memory window, which would be significantly reduced from 2,5% and up 4.16% of mechanical strain. Even for mechanical strain of 4.16% though, the memory window was retained slightly over 2 orders of magnitude. The emergence of cracks in our devices, was observed with a different frequency in the different materials used; TiN film was proved to be less flexible, while even the PEN substrate, was cracked under applied strain of 4.16%.

The successful functioning of the memory devices under conditions of high strain, as well as their secondary characteristics i.e. low voltage operation, the adequate memory window, their endurance and retention, render these devices a promising option towards the further development of flexible electronics.

# Περιεχόμενα

<b>Σκοπός της παρούσας Εργασίας</b>	<b>9</b>
<b>1. Κεφάλαιο 1. Οι ηλεκτρονικές διατάξεις μνήμης</b>	<b>12</b>
1.1 Εισαγωγικά	12
1.2 Μνήμη DRAM	14
1.3 Η μνήμη FLASH	15
1.4 Ανερχόμενες Τεχνολογίες	16
1.4.1 Εισαγωγικά	16
1.4.2 Η Σιδηροηλεκτρική Μνήμη (FeRAM)	17
1.4.3 Μαγνητική Μνήμη Τυχαίας Προσπέλασης (Magnetic Random Access Memory)	17
1.4.4 Μνήμες Αλλαγής Φάσης (Phase Changing Memory)	18
1.4.5 Μοριακή Μνήμη (Molecular Memory)	19
1.4.6 Μνήμη Αλλαγής Αντίστασης Μονωτή ( Insulator Resistance Change Memory)	19
1.5 Memristors	20
1.6 Μνήμες Τυχαίας Προσπέλασης Δισταθμικής Αντίστασης (ReRAM)	22
1.7 Μνήμη CBRAM	24
1.8 Μηχανισμοί Αγωγιμότητας	26
1.8.1. Εισαγωγή	26
1.8.2 Εκπομπή Schottky ή θερμοϊονική εκπομπή	27
1.8.3 Αγωγιμότητα Poole Frenkel	28
1.8.4 Φαινόμενο περιορισμού Φορτίου χώρου (SCLC)	29
1.8.4. Φαινόμενο σήραγγας Fowler – Nordheim	31
<b>2. Κεφάλαιο 2. Υλικά ανάπτυξης νανοδιατάξεων μνήμης</b>	<b>34</b>
2.1 Εισαγωγή	34
2.2 Το πυρίτιο	34
2.3 Διοξείδιο του πυριτίου – Δομή και βασικές ιδιότητες	35



2.4 Το υλικό PEN	36
2.5 Ο Άργυρος	37
2.6 Το Νιτρίδιο του Τιτανίου (TiN)	39
<b>3. Κεφάλαιο 3. Μηχανισμοί Ανάπτυξης των νανοδιατάξεων μνήμης</b>	<b>44</b>
3.1 Εισαγωγή	44
3.2 Μέθοδος CVD	44
3.3 Μέθοδος PVD	45
3.4 Μέθοδος ALD	46
3.5 Αναλυτική μελέτη της ιοντοβολής (PVD – sputtering)	46
<b>4. Κεφάλαιο 4. Ανάπτυξη Διατάξεων προς χαρακτηρισμό</b>	<b>49</b>
4.1 Εισαγωγή	49
4.2 Διάταξη εναπόθεσης στο εργαστήριο	49
4.3 Ανάπτυξη του δείγματος TiN/SO <sub>2</sub> /Ag	51
<b>5. Κεφάλαιο 5. Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Νανοδιατάξεων μνήμης</b>	<b>54</b>
5.1 Εισαγωγή	54
5.1.1 Υπολογισμός strain	56
5.2 Αποτελέσματα μετρήσεων	57
5.2.1. Δείγμα TiN/SiO <sub>2</sub> /Ag σε υπόστρωμα πυριτίου (Si)	57
5.2.1.1. Χαρακτηριστική καμπύλη I-V για εύρος τάσεων από   0,2V   έως και   0,5V	57
5.2.1.2 Μηχανισμοί Αγωγιμότητας	58
5.2.1.3. Μέτρηση της μεταβολής HRS/LRS συναρτήσει διαφορετικών εύρων τάσης	59
5.2.1.4 Μέτρηση της κατανομής των καταστάσεων HRS/LRS στο πλήθος των επαφών μας για τάση σάρωσης   0,5V	60
5.2.1.5 Μετρήσεις Παλμών	61

5.2.1.6 Μετρήσεις Παλμών για αντοχή σε επαναλαμβανόμενους κύκλους (Endurance) και διατήρηση της πληροφορίας (Retention) στο χρόνο	62
5.2.2. Δείγμα TiN/SiO <sub>2</sub> /Ag σε υπόστρωμα πυριτίου (PEN)	64
5.2.2.1 Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V συναρτήσει της καταπόνησης	65
5.2.2.2 Μέτρηση της μεταβολής HRS/LRS συναρτήσει του ποσοστού καταπόνησης (strain %)	66
5.2.2.3 Μέτρηση της μεταβολής της αντίστασης των ηλεκτροδίων TiN και Ag συναρτήσει του ποσοστού καταπόνησης	67
5.2.2.4 Μελέτη σχετικής μεταβολής HRS/LRS πολλών επαφών του δείγματος συναρτήσει του ποσοστού καταπόνησης	67
5.2.2.5 Μετρήσεις παλμών για έλεγχο απόκρισης των δύο διακριτών καταστάσεων ( SET / RESET)	68
5.2.2.6 Μετρήσεις Παλμών για αντοχή σε επαναλαμβανόμενους κύκλους (Endurance) και διατήρηση της πληροφορίας (Retention) στο χρόνο	69
5.2.2.7 Διαδικασία Σχηματισμού Ρωγμών στο Δείγμα	71
<b>6. Κεφάλαιο 6. Συμπεράσματα και Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα</b>	<b>74</b>

## Σκοπός της παρούσας εργασίας

Τα τελευταία χρόνια, ένα σημαντικό μέρος του ερευνητικού ενδιαφέροντος στον τομέα των νανοηλεκτρονικών διατάξεων, εστιάστηκε στην ανάπτυξη νανοηλεκτρονικών συσκευών σε εύκαμπτα υποστρώματα [1], [2]. Παρόλο που έχει σημειωθεί εξαιρετικά μεγάλη πρόοδος στην ανάπτυξη καινοτόμων διατάξεων σε υποστρώματα πυριτίου, εξακολουθεί να είναι συνεχής η ανάγκη μεταφοράς όλων αυτών των διατάξεων σε εύκαμπτα υποστρώματα. Τα φορητά ηλεκτρονικά (wearable electronics), έχουν προσελκύσει έντονο ενδιαφέρον λόγω της ευρείας εφαρμογής τους σε καθημερινές απλές εφαρμογές, όπως παρακολούθηση διαφόρων φυσικών παραμέτρων [3], [4], μέχρι πιο σύνθετες, όπως διατάξεις που ενσωματώνονται σε εφαρμογές ρομποτικής (προσθετικά μέλη, τεχνητό δέρμα κλπ.) [5]. Σε αυτές τις εφαρμογές, οι βασικές διατάξεις που πρέπει να ενσωματωθούν, είναι οι αισθητήρες, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση κάποιας μεταβολής, όπως καταπόνησης [6], [7], θερμοκρασίας [8], υγρασίας [9], [10] και τη μετατροπή τους σε ηλεκτρικό σήμα, καθώς και οι μνήμες, οι οποίες είναι απαραίτητα στοιχεία για την αποθήκευση της πληροφορίας [11]. Σε αυτή τη βάση, έχει αναπτυχθεί έντονο ενδιαφέρον στην κατασκευή μνημών εναλλαγής αντίστασης σε εύκαμπτα υποστρώματα. Οι διατάξεις που έχουν προταθεί, ποικίλουν όσον αφορά το υπόστρωμα στο οποίο έχουν αναπτυχθεί, το ενεργό υλικό της μνήμης καθώς και τις ιδιότητες που εμφανίζει το χρησιμοποιούμενο ενεργό υλικό. Τα βασικά υποστρώματα που χρησιμοποιούνται, είναι το πολυϊμίδιο (PI) [12-14], το τereφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET)[15-18] και το ναφθαλικό πολυαιθυλένιο (PEN) [19], [20]. Η εφαρμογή στην οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθεί η εκάστοτε προτεινόμενη διάταξη, ορίζει και το υπόστρωμα το οποίο θα χρησιμοποιηθεί. Στις περιπτώσεις των οπτικών εφαρμογών, χρησιμοποιούνται κυρίως το PET και το PEN, καθώς είναι διαφανή. Σε περιπτώσεις όπου η διάταξη πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές όπου αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες, το PI είναι η βέλτιστη λύση. Ταυτόχρονα όμως, διεξάγεται έρευνα σε καινοτόμα υλικά που θα χρησιμοποιηθούν σαν τα ενεργά υλικά της μνήμης. Αυτά περιλαμβάνουν διδιάστατα υλικά (2D materials) [21], περοβοκίτες [21](perovskites), ημιαγώγιμα πολυμερή [21], αλλά ακόμα και βιολογικά υλικά, όπως DNA [22]. Ωστόσο, στις περισσότερες περιπτώσεις, οι ήδη προτεινόμενες διατάξεις, έχουν μικρό εύρος μέγιστης [18], [20], [23] καταπόνησης ενώ τα ενεργά υλικά που χρησιμοποιούνται απαιτούν πολύπλοκη και χρονοβόρα διαδικασία σύνθεσης [14], [23]. Αυτό, στην πρώτη περίπτωση, οδηγεί στο να υπάρχει ένας περιορισμός στο εύρος εφαρμογών των συγκεκριμένων διατάξεων, ενώ στην δεύτερη περίπτωση, οδηγεί στο να αυξάνεται πολύ το κόστος κατασκευής τους. Η συγκεκριμένη έρευνα, προτείνει μια διάταξη χαμηλού κόστους, κατασκευασμένη με συμβατικές τεχνολογίες και υλικά, ενώ παράλληλα είναι απολύτως συμβατή με την τεχνολογία CMOS. Τα χαρακτηριστικά που εμφανίζει, ακόμα και για μεγάλες τιμές καταπόνησης, καθιστούν τη συγκεκριμένη διάταξη κατάλληλη για εφαρμογές σε φορητά ηλεκτρονικά, όπου απαιτούνται χαρακτηριστικά όπως αντοχή της διάταξης σε μεγάλες καταπονήσεις και επαναληψιμότητα της απόκρισης των διατάξεων. Είναι σημαντικό να αναφερθεί, ότι στη συγκεκριμένη διαδικασία κατασκευής των μνημών, δεν απαιτείται η ηλεκτροδιαμόρφωση των διατάξεων καθώς επίσης και το γεγονός ότι όλες οι διεργασίες (εκτός από τη λιθογραφία), έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου.

## Βιβλιογραφία

- [1] Huang, S., Liu, Y., Zhao, Y., Ren, Z., Guo, C. F., Flexible Electronics: Stretchable Electrodes and Their Future, *Adv. Funct. Mater.* 2019, 29, 1805924
- [2] Wei Gao, Hiroki Ota, Daisuke Kiriya, Kuniharu Takei, and Ali Javey, Flexible Electronics toward Wearable Sensing, *Accounts of Chemical Research* 2019 52 (3), 523-533
- [3] Yuhao Liu, Matt Pharr, and Giovanni Antonio Salvatore, Lab-on-Skin: A Review of Flexible and Stretchable Electronics for Wearable Health Monitoring, *ACS Nano* 2017 11 (10), 9614-9635
- [4] Gu, Y., Zhang, T., Chen, H. et al. Mini Review on Flexible and Wearable Electronics for Monitoring Human Health Information. *Nanoscale Res Lett* 14, 263 (2019).  
<https://doi.org/10.1186/s11671-019-3084-x>
- [5] J. Duval and H. M. Herr, "FlexSEA: Flexible, Scalable Electronics Architecture for wearable robotic applications," 2016 6th IEEE International Conference on Biomedical Robotics and Biomechatronics (BioRob), Singapore, 2016, pp. 1236-1241, doi: 10.1109/BIOROB.2016.7523800.
- [6] Tan, C., Dong, Z., Li, Y. et al. A high performance wearable strain sensor with advanced thermal management for motion monitoring. *Nat Commun* 11, 3530 (2020).
- [7] Evangelos Aslanidis, Evangelos Skotadis and Dimitris Tsoukalas, Resistive crack-based nanoparticle strain sensors with extreme sensitivity and adjustable gauge factor, made on flexible substrates, *Nanoscale*, 2021,13, 3263-3274
- [8] Burcu Arman Kuzubasoglu, Senem Kursun Bahadir, Flexible temperature sensors: A review, *Sensors and Actuators A: Physical*, 315, 2020, 112282,
- [9] Yamei Wang, Liwen Zhang, Zhenwei Zhang, Pengyuan Sun, and Huawei Chen, High-Sensitivity Wearable and Flexible Humidity Sensor Based on Graphene Oxide/Non-Woven Fabric for Respiration Monitoring, *Langmuir* 2020 36 (32), 9443-9448
- [10] Cheng Zhou, Xiaoshuang Zhang, Ning Tang, Ye Fang, Hainan Zhang and Xuexin Duan, Rapid response flexible humidity sensor for respiration monitoring using nano-confined strategy  
*2020 Nanotechnology* 31 125302
- [11] Shi, Q., Wang, J., Aziz, I. and Lee, P.S. (2020), Stretchable and Wearable Resistive Switching Random-Access Memory. *Adv. Intell. Syst.*, 2: 2000007.  
<https://doi.org/10.1002/aisy.202000007>
- [12] G. Wang, A. R. O. Raji, J. H. Lee, J. M. Tour, Conducting-Interlayer SiO<sub>x</sub> Memory Devices on Rigid and Flexible Substrates, *ACS Nano*, 2014, 8, 1410.
- [13] K. J. Gan, P. T. Liu, T. C. Chien, D. B. Ruan, S. M. Sze, Highly durable and flexible gallium-based oxide conductive-bridging random access memory, *Sci Rep.*, 2019, 9, 14141.
- [14] H. K. He, F. F. Yanga, R. Yang, Flexible full two-dimensional memristive synapses of graphene/WSe<sub>2</sub>-xOy/grapheme, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, 22, 20658.

- [15] J. Shang, W. Xue, Z. Ji, G. Liu, X. Niu, X. Yi, L. Pan, Q. Zhan, X. H. Xu, R. W. Li, Highly flexible resistive switching memory based on amorphous-nanocrystalline hafnium oxide films, *Nanoscale*, 2017, 9, 7037.
- [16] B. R. Lee, J. H. Park, T. H. Lee, T. G. Kim, Highly Flexible and Transparent Memristive Devices Using Cross-Stacked Oxide/Metal/Oxide Electrode Layers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11, 5215.
- [17] D. Kumar, U. Chand, L. W. Siang, T. Tseng, ZrN-Based Flexible Resistive Switching Memory, *IEEE Electron Device Letters*, 2020, 41, 9039564.
- [18] M. Kim, K. C. Choi, Transparent and Flexible Resistive Random Access Memory Based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Film With Multilayer Electrodes, *IEEE Trans. Electr. Devices*, 2017, 64, 3508.
- [19] S. Rajasekaran, F. M. Simanjuntak, D. Panda, S. Chandrasekaran, R. Aluguri, A. Saleem, T. Y. Tseng, Fast, Highly Flexible, and Transparent TaOx-Based Environmentally Robust Memristors for Wearable and Aerospace Applications, *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2020, 2, 3131.
- [20] Lin, Y., Zeng, T., Xu, H. Y., Wang, Z. Q., Zhao, X. N., Liu, W. Z., Ma, J. G., Liu, Y. C., Transferable and Flexible Artificial Memristive Synapse Based on WO<sub>x</sub> Schottky Junction on Arbitrary Substrates, *Adv. Electron. Mater.* 2018, 4, 1800373.
- [21] Hwang, B. H., Lee, J.-S., Recent Advances in Memory Devices with Hybrid Materials, *Adv. Electron. Mater.* 2019, 5, 1800519
- [22] Raeis-Hosseini, N., & Lee, J. (2017). Resistive switching memory using biomaterials. *Journal of Electroceramics*, 39(4), 223-238.
- [23] Wu, C., Kim, T.W., Choi, H.Y. et al. Flexible three-dimensional artificial synapse networks with correlated learning and trainable memory capability. *Nat Commun* 8, 752 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00803-1>

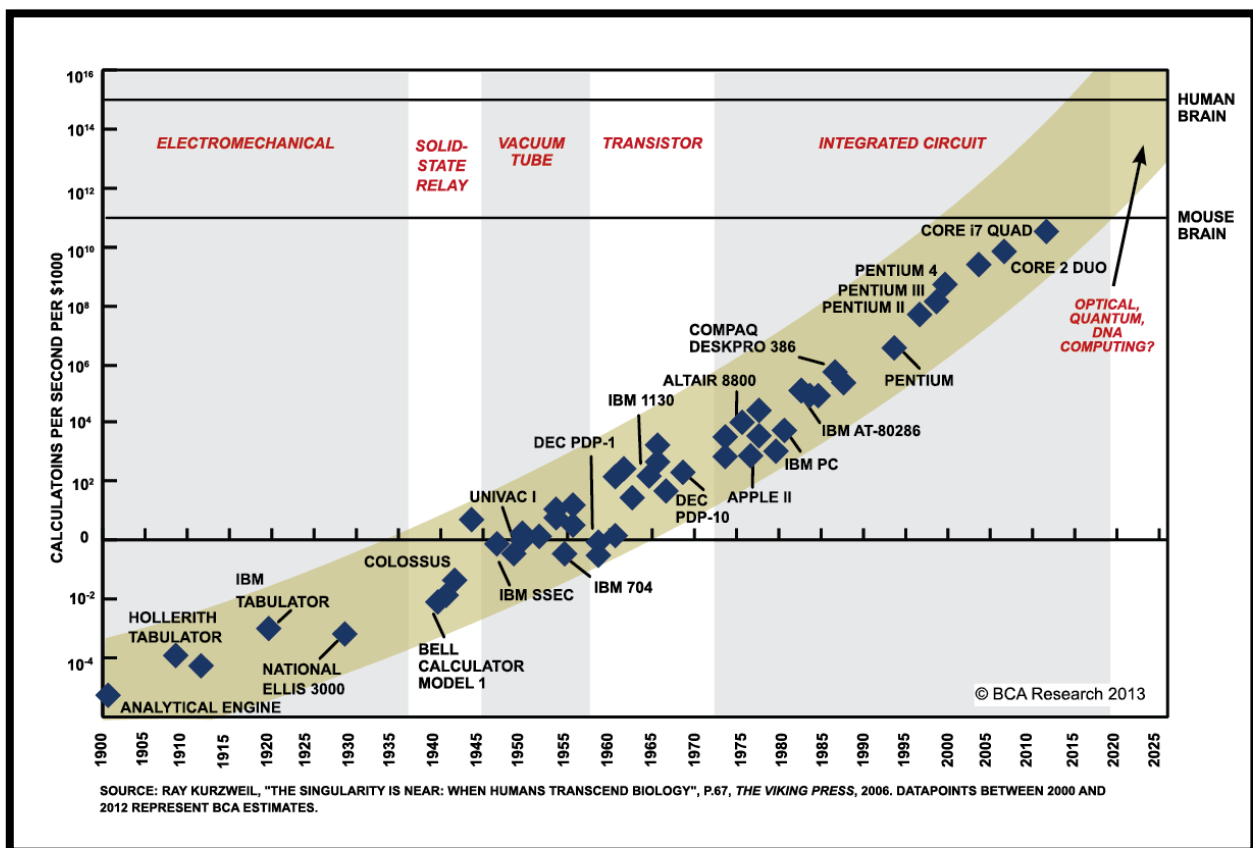
# Κεφάλαιο 1

## Οι ηλεκτρονικές διατάξεις μνήμης

### 1.1. Εισαγωγή

Στην σύγχρονη ψηφιακή πραγματικότητα, η αποθήκευση της ραγδαία αυξανόμενης ψηφιακής πληροφορίας, έχει δημιουργήσει επιτακτική ανάγκη για συνεχή βελτιστοποίηση των ψηφιακών μέσων αποθήκευσης. Η προσπάθεια επικεντρώνεται σε διατάξεις μνήμης οι οποίες έχουν χαμηλότερο κόστος παραγωγής, μικρότερο χρόνο απόκρισης και προφανώς μικρότερες διαστάσεις.

Η εντεινόμενη αυτή προσπάθεια, η οποία φαίνεται ακόμη να ακολουθεί το νόμο του Moore [1] (Εικόνα 1.1), έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη της τεράστιας βιομηχανίας των ημιαγωγών η οποία επενδύει δισεκατομμύρια δολάρια παγκοσμίως (περίπου 460 για το έτος 2019) για έρευνα και παραγωγή διατάξεων μνήμης με τα ανωτέρω χαρακτηριστικά [2].



Εικόνα 1.1 Η πραγματική καμπύλη του νόμου του Moore (1971-2019) [3]

Πώς ορίζονται όμως οι ηλεκτρονικές διατάξεις μνήμης ή πιο απλά οι μνήμες όπως αναφέρονται στην καθημερινή τεχνολογική διάλεκτο;

Πρόκειται για ολοκληρωμένα κυκλώματα που ως στόχο έχουν την αποθήκευση και ανάκτηση πληροφοριών. Η πληροφορία αποθηκεύεται μέσω της αλληλουχίας του δυαδικού συστήματος 0, 1 και αντίστροφα μεταφράζονται προκειμένου να ανακτηθεί η πληροφορία που έχουν αποθηκεύσει.

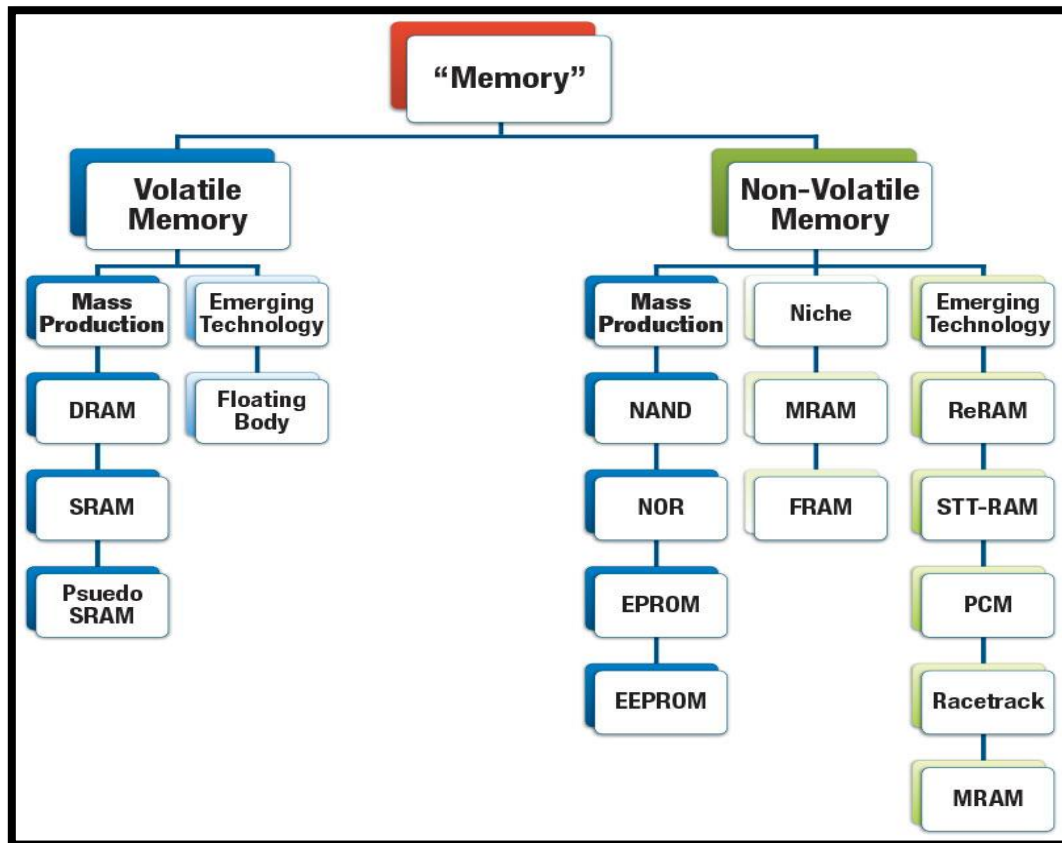
Μπορούμε να διακρίνουμε τις μνήμες σε δύο μεγάλες κατηγορίες, ανάλογα με τον τρόπο λειτουργίας τους: τις πτητικές μνήμες (volatile) και τις μη πτητικές (non volatile).

- **Πτητικές μνήμες (volatile)** ονομάζουμε τις μνήμες οι οποίες για να διατηρήσουν την πληροφορία τους, χρειάζονται συνεχή παροχή ρεύματος. Όταν αυτή σταματήσει, παύει να υπάρχει και η πληροφορία στη συγκεκριμένη διάταξη. Οι πτητικές μνήμες, χαρακτηρίζονται από μικρούς χρόνους λειτουργίας και επεξεργασίας. Αυτό τις καθιστά κατάλληλες για χρήση σε ηλεκτρονικές συσκευές όπως οι υπολογιστές.
- **Μη πτητικές μνήμες (non volatile)** ονομάζουμε τις ηλεκτρονικές διατάξεις μνήμης, που δεν απαιτούν συνεχή παροχή ισχύος έτσι ώστε να διατηρήσουν την πληροφορία τους. Χαρακτηρίζονται από μεγάλη δυνατότητα ολοκλήρωσης και έχουν μικρό κόστος ολοκλήρωσης ανά κελί.

Ένας άλλος τρόπος κατάταξης των διαφορετικών τύπων μνημών, προκύπτει από τον τρόπο λειτουργίας τους [4]. Έτσι, διακρίνουμε τις εξής δύο κατηγορίες :

- **Μνήμες τυχαίας προσπέλασης (Random Access Memory – RAM)** οι οποίες μας επιτρέπουν την πρόσβαση στα αποθηκευμένα δεδομένα με τυχαία πρόσβαση, δηλαδή η ανάκτηση της πληροφορίας γίνεται στον ίδιο χρόνο όπου και αν βρίσκονται τα δεδομένα μας. Υπάρχουν πτητικές και μη πτητικές μνήμες RAM.
- **Μνήμες μόνο για ανάγνωση (Read Only Memory – ROM)** οι οποίες επιτρέπουν την τυχαία προσπέλαση αλλά δεν επιτρέπουν την περαιτέρω τροποποίηση της προαποθηκευμένης πληροφορίας. Οι μνήμες ROM είναι όλες μη πτητικές.

Ο τρόπος με τον οποίο κατατάσσονται τα διαφορετικά είδη μνημών στις ανωτέρω κατηγορίες, φαίνονται σχηματικά παρακάτω:

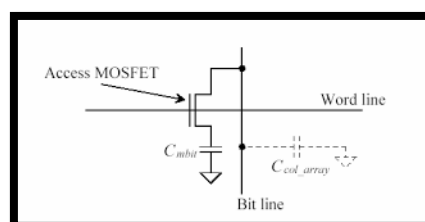


Εικόνα 1.2 Σχηματική κατάταξη μνημών σε πτητικές και μη πτητικές [5]

Όσον αφορά τις μνήμες RAM, η πιο διαδεδομένη είναι η DRAM (Dynamic access memory) ενώ στις μνήμες ROM, η FLASH.

## 1.2. Μνήμη DRAM

Η DRAM είναι μία μνήμη που έχει ως κύριο χαρακτηριστικό της, τη μεγάλη ταχύτητα μετάδοσης [13]. Η βασική δομή μιας DRAM (Dynamic Random Access Memory) είναι 1T1C (1 Transistor – 1 Capacitor) και έκαναν την εμφάνισή τους για πρώτη φορά το 1973 [14]. Το 0,1 που αποτελούν τη δυαδική πληροφορία στη DRAM, αποθηκεύεται με τη μορφή φορτίου στον πυκνωτή [14] και το τρανζίστορ που παρεμβάλλεται λειτουργεί ως διακόπτης [15]. Όταν η τάση που του παρέχεται είναι μεγαλύτερη από την  $V_{cc}$  – την τάση που θέλουμε να γράψουμε στον πυκνωτή - και την  $V_{th}$  (τάση κατωφλίου) , τότε η διάταξη άγει και ο πυκνωτής φορτίζεται (Εικόνα 1.3) [16].



Εικόνα 1.3 Αρχιτεκτονική μίας DRAM (1T1C)



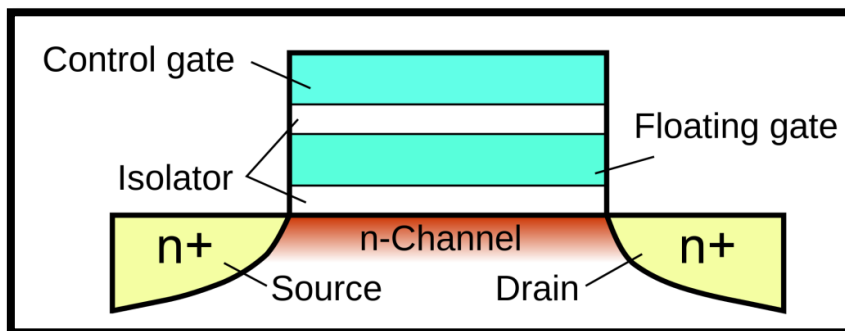
Ο πυκνωτής εκφορτίζεται λόγω της παρασιτικής χωρητικότητας των κυκλωμάτων και έτσι απαιτείται η επαναφόρτιση του πυκνωτή ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Αυτός είναι και ο λόγος που η συγκεκριμένη μνήμη ονομάζεται δυναμική, ενώ όταν η τροφοδοσία διακοπεί, η πληροφορία χάνεται.



*Εικόνα 1.4 DDR4 στο εμπόριο*

### 1.3. Η μνήμη FLASH

Είναι η πιο διαδεδομένη μη-πτητική μνήμη. Εμφανίστηκε το 1984 και η λειτουργία της βασίζεται στη χρήση ενός τρανζίστορ αιωρούμενης πύλης (floating gate transistor) [17] (**Εικόνα 1.5**).

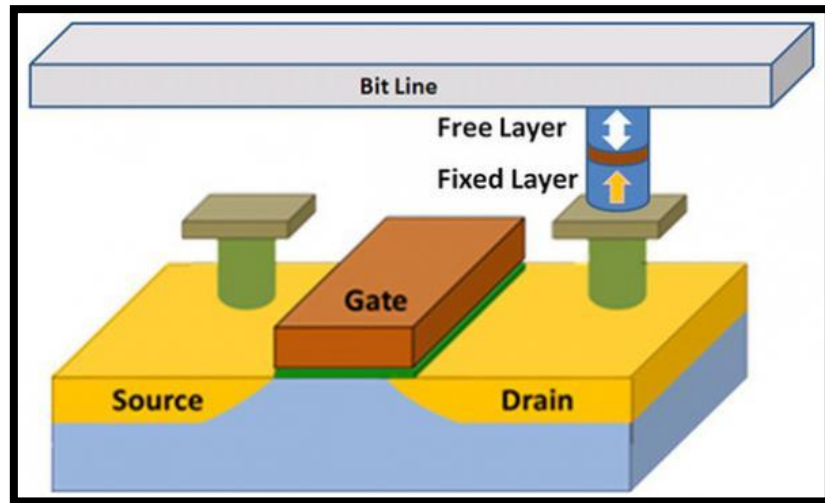


*Εικόνα 1.5 Εγκάρσια τομή ενός τρανζίστορ αιωρούμενης πύλης*

Σε αυτού του είδους τις μνήμες, τα bit πληροφορίας αποθηκεύονται σε ένα τρανζίστορ με δύο πύλες, μία εσωτερική πύλη ελέγχου (control gate) καθώς και μία ενσωματωμένη πύλη (floating gate) μεταξύ δύο στρωμάτων οξειδίου (σχήμα 1.4). Η παρουσία ή απουσία φορτίου από την ενσωματωμένη πύλη, προκαλεί την μεταβολή της τάσης κατωφλίου  $V_T$ , οδηγώντας σε εναλλαγή της αγωγιμότητας του MOSFET. Η μεταβολή της τάσης κατωφλίου δίνεται από την σχέση:

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

όπου  $Q$  το φορτίο στην αιωρούμενη πύλη,  $A$  η επιφάνεια της πύλης ελέγχου,  $\epsilon_0$  η διηλεκτρική σταθερά του κενού,  $C_{CG}$  η χωρητικότητα του διηλεκτρικού,  $\epsilon_{CG}$  και  $t_{CG}$ , η διηλεκτρική σταθερά και το πάχος του διηλεκτρικού αντίστοιχα. Η μεταφορά φορτίων από και προς την αιωρούμενη πύλη γίνεται είτε μέσω του φαινομένου σήραγγας Fowler Nordheim [18] είτε μέσω έγχυσης θερμών ηλεκτρονίων [19]. Η ανάγνωση της αποθηκευμένης πληροφορίας γίνεται καταγράφοντας το ρεύμα στον απαγωγό (Drain). Αν το ρεύμα είναι πολύ μικρό (της τάξεως μερικών  $\mu A$ ), λόγω συσσώρευσης φορτίων στην αιωρούμενη πύλη, θεωρούμε ότι το τρανζίστορ, δεν άγει (κατάσταση OFF). Αν το ρεύμα είναι μεγαλύτερο, θεωρούμε ότι το τρανζίστορ, άγει (κατάσταση ON) (Εικόνα 1.6).



Εικόνα 1.6 Βασικό κύτταρο μνήμης FLASH [20]

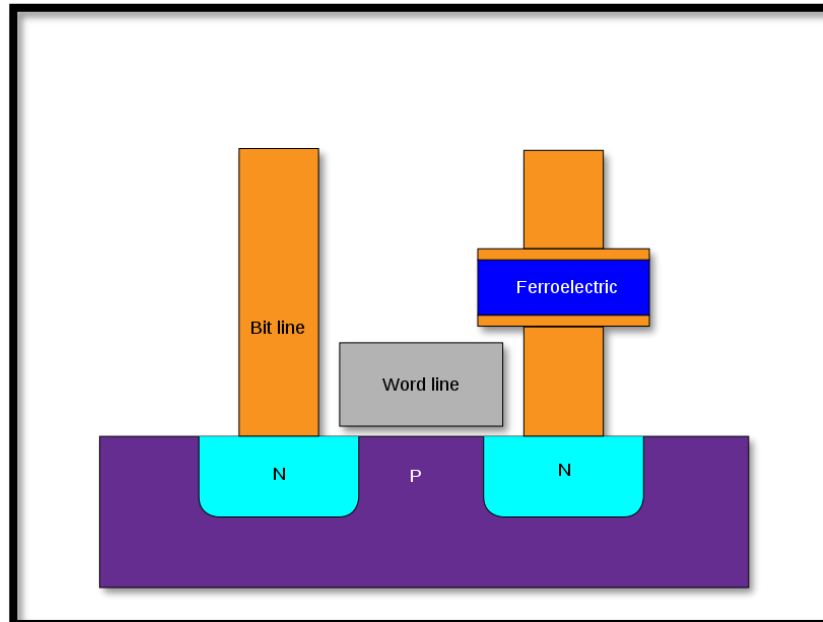
## 1.4. Ανερχόμενες τεχνολογίες

### 1.4.1. Εισαγωγή

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

### 1.4.2. Σιδηροηλεκτρική μνήμη (FeRAM)

Η βασική δομή του κυττάρου μίας σιδηροηλεκτρικής μνήμης (FeRAM) βασίζεται σε ένα πυκνωτή του οποίου το διηλεκτρικό αποτελείται από  $\text{PbZrTiO}_3$  [21] (Εικόνα 1.7).



Εικόνα 1.7 Βασική δομή ενός κυττάρου μνήμης FeRAM [22]

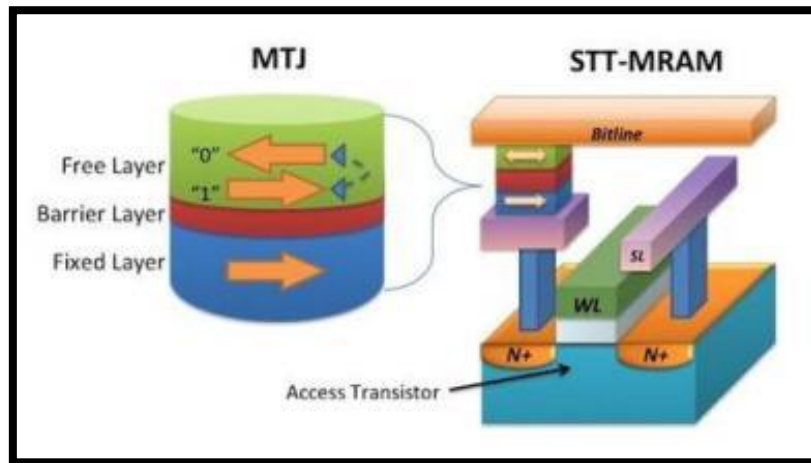
Για να προγραμματιστεί το κύτταρο της μνήμης, θα πρέπει να εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο στους παράλληλους οπλισμούς του πυκνωτή με το PZT, το οποίο θα μπορεί να έχει φορά πάνω ή κάτω έτσι ώστε να προσανατολίσει τις σιδηροηλεκτρικές περιοχές του PZT πάνω ή κάτω αντίστοιχα.

### 1.4.3. Μαγνητική μνήμη τυχαίας προσπέλασης (Magnetic Random Access Memory – MRAM)

Η λειτουργία μίας τέτοιας μνήμης, βασίζεται στο φαινόμενο του σιδηρομαγνητισμού [23]. Σε ένα σιδηρομαγνητικό υλικό, τα άτομα συμπεριφέρονται ως μικροσκοπικοί μαγνήτες. Έτσι, δημιουργούν σιδηρομαγνητικές περιοχές ανάλογα με τον προσανατολισμό τους. Η βασική δομή ενός κυττάρου MRAM αποτελείται από τρεις διαφορετικές επιστρώσεις υλικών:

- Ένα σιδηρομαγνητικό υλικό με σταθερή μαγνήτιση
- Ένα λεπτό μονωτικό στρώμα
- Ένα σιδηρομαγνητικό υλικό μεταβλητής μαγνήτισης (Εικόνα 1.8)

Η μαγνήτιση του μεταβλητού στρώματος, εξαρτάται από την εφαρμογή μαγνητικού πεδίου. Η πληροφορία που αποθηκεύεται, καθορίζεται από τον προσανατολισμό των δύο μαγνητίσεων. Έτσι, η ανάγνωση της πληροφορίας βασίζεται στις διαφορετικές τιμές αντίστασης που παρουσιάζονται για παράλληλες και αντιπαράλληλες μαγνητίσεις των δύο στρωμάτων.



*Εικόνα 1.8 Τυπική δομή ενός κυττάρου μνήμης MRAM [24]*

#### 1.4.4. Μνήμες αλλαγής φάσης (Phase change Memory – PCM)

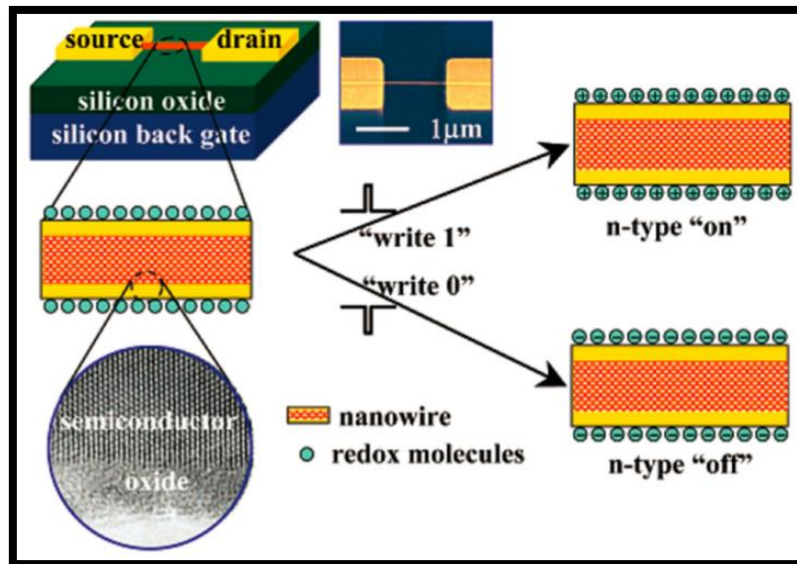
Οι συγκεκριμένες μνήμες βασίζουν την τεχνολογία τους στις διαφορετικές ηλεκτρικές ιδιότητες – στη διαφορετική αντίσταση – που εμφανίζουν οι κρυσταλλικές και άμορφες φάσεις συγκεκριμένων υλικών όπως το Ge, Sb και Te [25],[26]. Η κρυσταλλική φάση χαρακτηρίζεται από χαμηλή τιμή αντίστασης ενώ η άμορφη από υψηλότερη. Η μετάβαση από την κρυσταλλική στην άμορφη φάση γίνεται με την εφαρμογή μίας υψηλής τάσης η οποία προκαλεί θέρμανση του υλικού μέχρι τη θερμοκρασία τήξης του. Αμέσως μετά, η τάση διακόπτεται και έτσι το υλικό επανέρχεται στην κρυσταλλική του φάση. Η βασική δομή ενός κυττάρου μνήμης PCM παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.9**, όπου διακρίνονται το άνω και κάτω ηλεκτρόδιο το κρυσταλλικό υλικό καθώς και ο heater που επιτρέπει τη διέλευση ρεύματος και άρα την αύξηση της θερμοκρασίας.



*Εικόνα 1.9 Βασική δομή ενός κυττάρου μνήμης PCM [27]*

### 1.4.5. Μοριακή μνήμη (Molecular Memory)

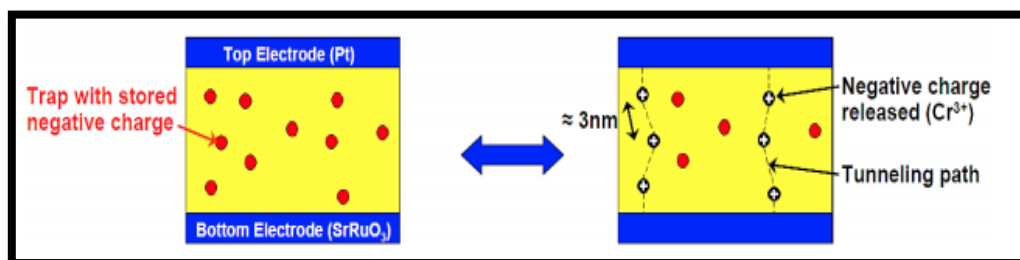
Στις μοριακές διατάξεις μνήμης η μετάβαση από τη μία ηλεκτρονική κατάσταση στην άλλη γίνεται εντός του μορίου (switching) [28],[29]. Η τοποθέτηση ηλεκτρόφιλων ή ηλεκτρόφοβων ομάδων στις άκρες του μορίου έχει ως αποτέλεσμα την επίτευξη ανορθωτικής συμπεριφοράς. Η μετάβαση από την αγώγιμη στην μη αγώγιμη φάση, γίνεται βάσει διαδικασιών οξείδωσης και αναγωγής (Εικόνα 1.10).



Εικόνα 1.10 Τυπική δομή μίας μοριακής μνήμης

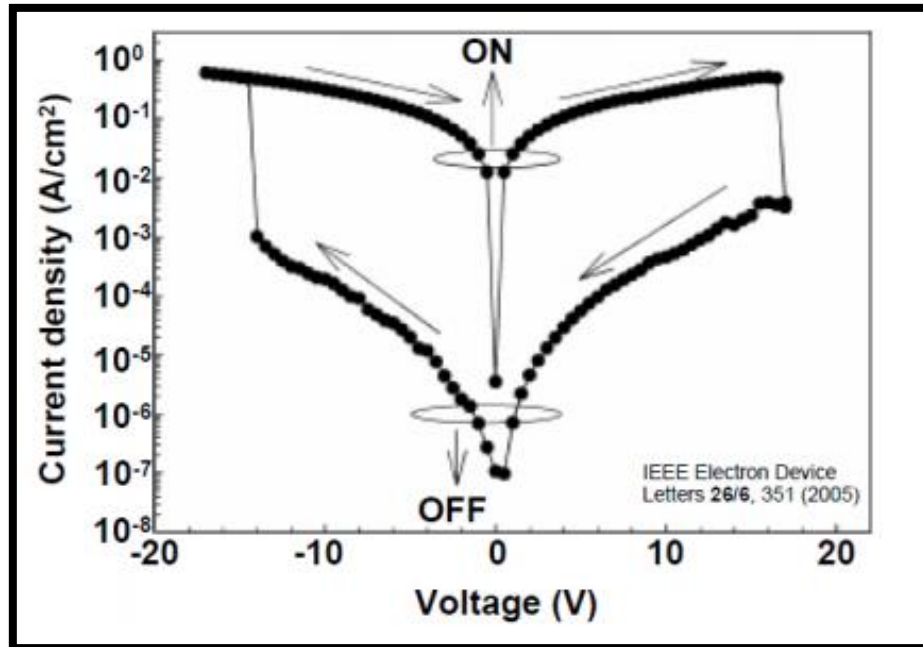
### 1.4.6. Μνήμη αλλαγής αντίστασης μονωτή (Insulator resistance change memory)

Το κύτταρο μίας τέτοιου τύπου μνήμης βασίζεται στην ελεγχόμενη, μέσω τάσης, μετάβαση από μία αγώγιμη κατάσταση σε μία μη αγώγιμη σε συγκεκριμένα υλικά τα οποία εμφανίζουν είτε δύο (bi-stable materials) είτε τρεις (ternary materials) σταθερές καταστάσεις διαφορετικής αγωγιμότητας. Οι τυπικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στις μνήμες είναι  $\text{SrTiO}_3$  ή  $\text{SrZrO}_3$ , ντοπαρισμένα με προσμεϊξεις μεταβατικών μετάλλων, όπως  $\text{Cr}^{3+}$ . Η λογική κατάσταση «1» ή «0» αποδίδεται στην πλήρωση ή στην κένωση παγίδων ( $\text{Cr}^{3+}$  ή ενδογενών ατελειών) λόγω κρούσεων ή ιονισμών από το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο [31] (Εικόνα 1.11).



Εικόνα 1.11 Αριστερά, φαίνεται η κατάσταση OFF όπου γίνεται παγίδευση αρνητικών φορτίων στις παγίδες του μονωτή και έχουμε χαμηλό ρεύμα διαρροής. Δεξιά, γίνεται η απελευθέρωση των φορτίων και ο σχηματισμός αγώγιμου δρόμου μέσα στο μονωτή μέσω φαινομένου σήραγγας σηματοδοτώντας την κατάσταση ON[31]

Η διαδικασία μεταβολής της αντίστασης απεικονίζεται μέσω χαρακτηριστικών ρεύματος – τάσης, με εμφανή διαφορά ανάμεσα στις δύο καταστάσεις, για την ακρίβεια τάξεις μεγέθους διαφορά (Εικόνα 1.12).



Εικόνα 1.12 Πυκνότητα ρεύματος ως συνάρτηση της τάσης για τις δύο καταστάσεις SET/ RESET [31]

## 1.5. Memristors

Μέχρι και το 1971 τα βασικά ηλεκτρονικά παθητικά στοιχεία, ήταν τρία: η αντίσταση, ο πυκνωτής και το πηνίο.

Με τον όρο ηλεκτρονικά παθητικά στοιχεία ονομάζουμε στην ηλεκτρονική, εκείνα τα εξαρτήματα που καταναλώνουν (αλλά δεν παράγουν) ενέργεια, αποθηκεύοντάς τη (σε ηλεκτρικό ή μαγνητικό πεδίο) ή μετατρέποντάς τη σε άλλες μορφές (από ηλεκτρική σε κινητική, θερμική κτλ), χωρίς να ενισχύουν την ισχύ στην έξοδό τους.

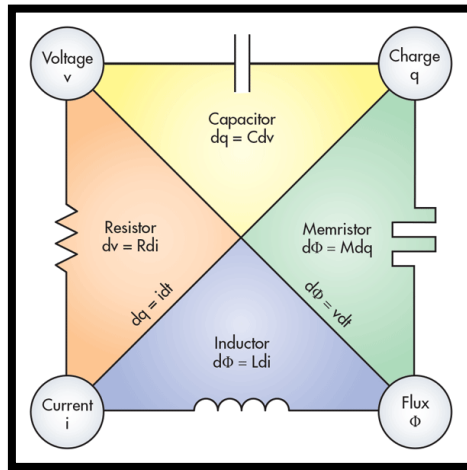
Το 1971 ο Leon Chua από το πανεπιστήμιο του Berkeley στην Καλιφόρνια, πρόβλεψε ένα τέταρτο παθητικό ηλεκτρονικό στοιχείο, το memristor [6]. Η λέξη προέρχεται από το memory και το resistor. Είναι ουσιαστικά ένα στοιχείο του οποίου η αντίσταση μεταβάλλεται ανάλογα με το ρεύμα που έχει διέλθει από το στοιχείο. Άρα η διάταξη χαρακτηρίζεται από ικανότητα μνήμης. Χαρακτηριστικό μέγεθος του memristor είναι η memristance η οποία έχει μονάδες ( $\Omega$ ).

Η γραμμική σχέση που χαρακτηρίζει το memristor είναι η :

$$d\phi = M dq$$

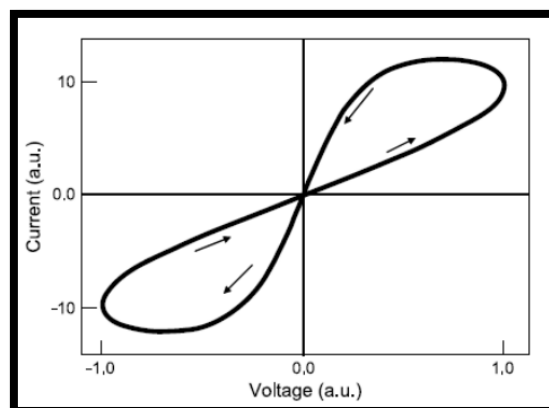
όπου  $\phi$  είναι η μαγνητική ροή,  $q$  το ηλεκτρικό φορτίο και  $M$ , ή memristance, η ποσότητα (σε  $\Omega\text{m}$ ) που χαρακτηρίζει το memristor.

Η σχέση σύνδεσης ανάμεσα στη μαγνητική ροή και το φορτίο ήταν αυτή που έκανε τον L.Chua να υποθέσει την ύπαρξη του memristor αφού αναζητούσε μία συμμετρία ανάμεσα στις σχέσεις που συνέδεαν τα χαρακτηριστικά μεγέθη των ήδη γνωστών ηλεκτρικών στοιχείων. Στην **Εικόνα 1.13** φαίνεται σχηματικά η γραμμική συσχέτιση, ανά δυο, των χαρακτηριστικών μεγεθών του ηλεκτρομαγνητισμού και σε ποιο ηλεκτρικό στοιχείο αντιστοιχεί.



**Εικόνα 1.13** Τα βασικά ηλεκτρονικά στοιχεία [7]

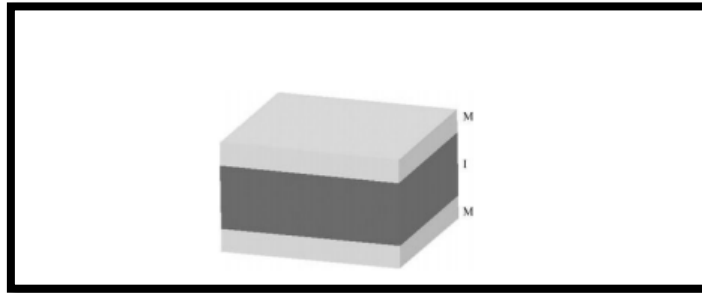
Όπως αναφέραμε το memristor έχει τη δυνατότητα να μεταβάλλει την αντίστασή του ανάλογα με το διερχόμενο ρεύμα. Εάν παρατηρήσουμε τις χαρακτηριστικές καμπύλες ενός memristor (**Διάγραμμα 1**) θα δούμε ότι σε μία τιμή τάσης, αντιστοιχούν δύο διαφορετικές τιμές ρεύματος. Αυτό σημαίνει ότι το σύστημά μας, μεταβαίνει σε δύο διαφορετικές τιμές αντίστασης. Αυτή ακριβώς η εναλλαγή συνιστά και την ύπαρξη πληροφορίας σε μία διάταξη μνήμης. Την κατάσταση υψηλής αντίστασης την ονομάζουμε **High Resistance State (HRS)**, ενώ την κατάσταση χαμηλής αντίστασης την ονομάζουμε **Low Resistance State (LRS)**. Ένα άλλο χαρακτηριστικό που μπορούμε να εξάγουμε από το διάγραμμα, είναι ότι η καμπύλη (βρόχος υστέρησης) περνάει από την αρχή των αξόνων (**Γράφημα 1.1**). Για μηδενικές τιμές τάσεις έχουμε μηδενικές τιμές ρεύματος, το οποίο σημαίνει ότι το συγκεκριμένο ηλεκτρονικό στοιχείο δεν αποθηκεύει ενέργεια. Αυτό σημαίνει ότι μπορεί να διατηρήσει την κατάστασή του για μεγάλο χρονικό διάστημα και άρα να χρησιμοποιηθούν ως διατάξεις μη-πτητικών μνήμων.



**Γράφημα 1.1** Χαρακτηριστική καμπύλη I-V ενός memristor [8]

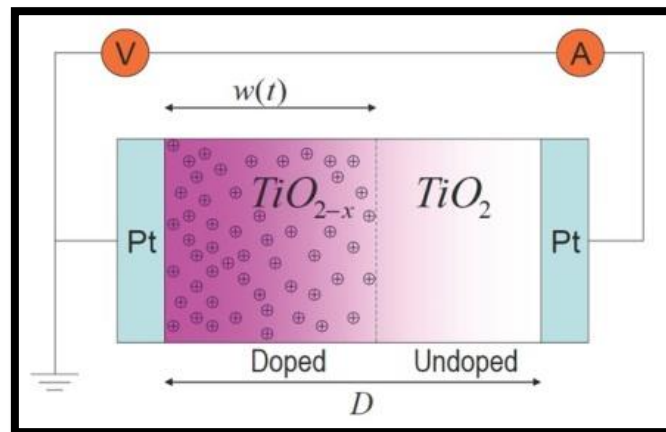
Αντιστοιχίζοντας το λογικό «0» στην κατάσταση HRS και το λογικό «1» στην κατάσταση LRS, έχουμε την ύπαρξη πληροφορίας. Η μετάβαση από την κατάσταση HRS στην κατάσταση LRS ονομάζεται SET ενώ η αντίστροφη μετάβαση από την LRS  $\rightarrow$  HRS ονομάζεται RESET.

Η βασική αρχιτεκτονική ενός memristor είναι όπως οι πυκνωτές Metal - Insulator - Metal (MIM) (**Εικόνα 1.14**).



**Εικόνα 14.** Τυπική δομή ενός MIM πυκνωτή

Η κατασκευή του πρώτου memristor έγινε το 2008 στα εργαστήρια της HP από τον Stanley Williams και αφορούσε την κατασκευή μιας διάταξης MIM Pt/TiO<sub>2</sub>/Pt (**Εικόνα 1.15**) [9].

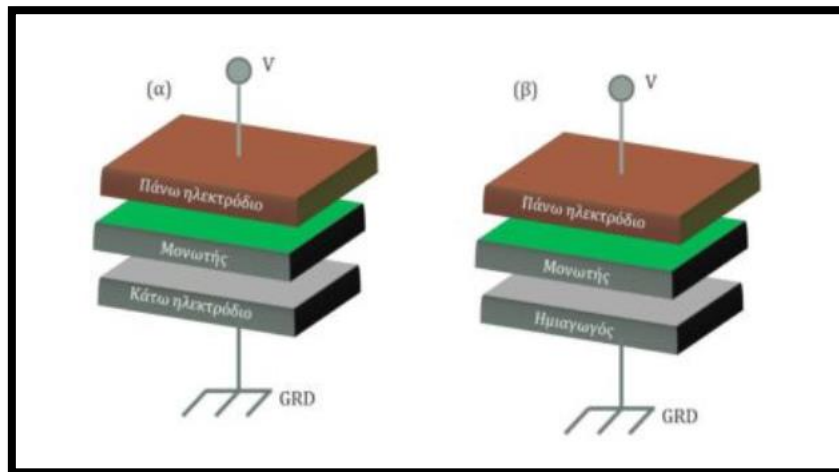


**Εικόνα 1.15.** Σχηματική αναπαράσταση ενός memristor[9]

## 1.6. Μνήμες τυχαίας προσπέλασης δισταθμικής αντίστασης (ReRam)

Οι ReRam αποτελούν κατηγορία μη πτητικών μνημών, οι οποίες προσφέρουν μεγάλη ταχύτητα, μεγάλη αντοχή και δυνατότητα επέκτασης. Μια τυπική δομή μνήμης ReRam, είναι η αρχιτεκτονική MIM όπου έχουμε μέταλλο - διηλεκτρικό - μέταλλο. Ο μεταλλικός ακροδέκτης πάνω στον οποίο εφαρμόζεται η τάση πόλωσης ονομάζεται top electrode, ενώ ο ακροδέκτης που λειτουργεί ως γείωση ονομάζεται bottom electrode. Μια άλλη αρχιτεκτονική των μνημών ReRam είναι η MIS (metal - insulator - semiconductor) όπου η διαφορά με την αρχιτεκτονική MIM είναι ότι το στρώμα του διηλεκτρικού τοποθετείται πάνω σε ένα ημιαγώγιμο στρώμα (συνήθως πυρίτιο) ενώ από πάνω τοποθετείται το μεταλλικό ηλεκτρόδιο [10] (**Εικόνα 1.16**)

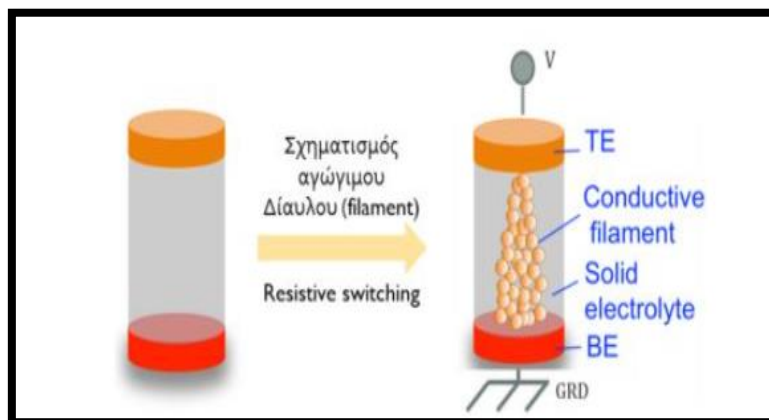




**Εικόνα 1.16.** α) MIM – β) MIS [10]

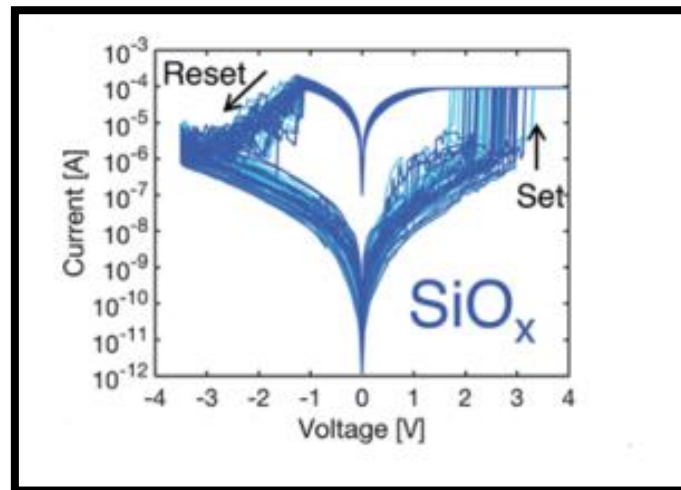
Η βασική αρχή λειτουργίας των ReRam χαρακτηρίζεται από τη μεταβολή αντίστασης του διηλεκτρικού, όταν εφαρμοστεί μια τάση πόλωσης στο πάνω ηλεκτρόδιο (top electrode). Έτσι, δημιουργείται ένα αγώγιμο μονοπάτι μέσα στο διηλεκτρικό το οποίο συνδέει τα δύο ηλεκτρόδια μέσω αγωγής.

Σαν αρχική κατάσταση η ReRam λειτουργεί ως ένα ανοιχτό κύκλωμα και έτσι χαρακτηρίζεται από μια υψηλής τιμής αντίσταση (High Resistance State - HRS). Όταν εφαρμόσουμε μια συγκεκριμένη τιμή τάσης δημιουργείται βραχυκύκλωμα και πλέον είναι δυνατή η αγωγή μεταξύ των δύο μεταλλικών ακροδεκτών. Τότε βρισκόμαστε σε μια κατάσταση χαμηλής αντίστασης (Low Resistance State - LRS). Η διαδικασία σχηματισμού αυτού του αγώγιμου διαύλου, καλείται “resistive switching” και είναι μια αντιστρεπτή διαδικασία, το οποίο σημαίνει πως με την εφαρμογή διαφορετικής τιμής ή διαφορετικής πολικότητας τάση, επανέρχεται στην αρχική του κατάσταση, παρουσιάζοντας και πάλι υψηλή αντίσταση. Σχηματικά η διαδικασία φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (**Εικόνα 1.17**) [10].



**Εικόνα 1.17** Σχηματισμός αγώγιμου δρόμου μέσα στο διηλεκτρικό με την εφαρμογή κατάλληλης τάσης [10]

Στο **γράφημα 1.2** φαίνεται μία χαρακτηριστική καμπύλη I-V μίας ReRAM διάταξης όπου πάνω σημειώνονται οι δύο μεταβάσεις από HRS σε LRS και αντίστροφα, καθώς εκεί γίνεται το SET και RESET αντιστοίχα της διάταξης.

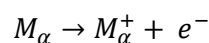


**Γράφημα 1.2.** Στο βρόχο υστέρησης φαίνονται τα σημεία όπου η διάταξη κάνει Set (θετικές τάσεις) και RESET (αρνητικές τάσεις) [30]

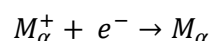
## 1.7. Μνήμη CBRAM

Η CBRAM είναι μία μη πτητική μνήμη και αποτελεί υποκατηγορία της ευρύτερης κατηγορίας των Μνημών Εναλλαγής Αντίστασης (ReRAM). Η δομή ενός βασικού κυττάρου μίας CBRAM, αποτελείται από ένα αδρανές μέταλλο ως bottom electrode (BE) και ένα ενεργό μέταλλο ως top electrode (TE), ενώ ανάμεσά τους τοποθετείται ένα οξειδίο ως διηλεκτρικό.

Ο τρόπος λειτουργίας μίας CBRAM βασίζεται στη διάχυση ιόντων του TE μέσα στο διηλεκτρικό, τα οποία δημιουργούν έναν αγώγιμο δρόμο φτάνοντας στο BE. Για να συμβεί αυτό, θα πρέπει να εφαρμόσουμε θετική τάση (V) στο άνω ηλεκτρόδιο ενώ το BE είναι γειωμένο. Με την εφαρμογή της θετικής τάσης, το ενεργό μέταλλο ( $M_a$ ) οξειδώνεται :



Ταυτόχρονα δημιουργείται ένα ηλεκτρικό πεδίο ανάμεσα στο TE (άνοδος) και στο BE (κάθοδος) και έτσι τα ιόντα του TE μετακινούνται προς την κάθοδο, κατά μήκος του ηλεκτρικού πεδίου μέσα στο διηλεκτρικό. Όταν τα ιόντα του ενεργού μετάλλου φτάσουν στην κάθοδο, τότε ανάγονται :



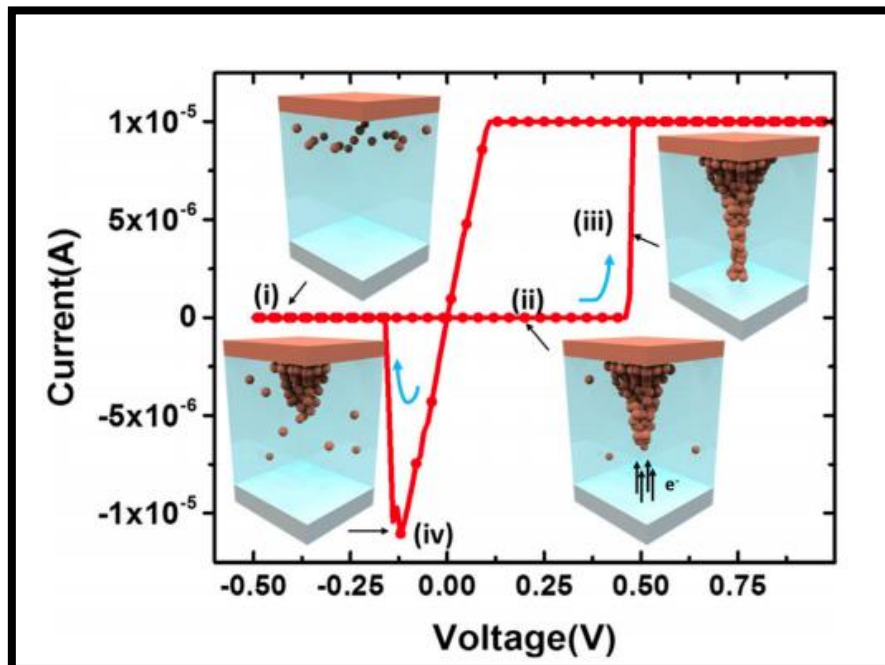
Όσο τα ιόντα του ενεργού μετάλλου εναποτίθενται στην κάθοδο, το ηλεκτρικό πεδίο αυξάνεται και έτσι δημιουργείται μέσα σε nanoseconds το αγώγιμο νήμα το οποίο παύει να υπάρχει όταν πάψουμε να εφαρμόζουμε την τάση στην άνοδο. Κατά τη διάρκεια της εφαρμογής της θετικής τάσης και της ύπαρξης του αγώγιμου δρόμου μέσα στο διηλεκτρικό η διάταξή μας βρίσκεται σε μία κατάσταση χαμηλής αντίστασης (Low Resistance State - LRS), ενώ όταν εφαρμόζουμε αρνητική τάση, η διαδικασία αντιστρέφεται, ο αγώγιμος δρόμος σπάει και τότε

βρισκόμαστε σε μία κατάσταση υψηλής αντίστασης (High Resistance State - HRS) . Οι δύο αυτές καταστάσεις (LRS/HRS) καθορίζουν και την κατάσταση (set/reset) της διάταξης μας.

Η διαφορά με τις ReRAM είναι ότι στις CBRAM τα ιόντα του ενεργού μετάλλου διαχέονται κατευθείαν μέσα στο διηλεκτρικό και έτσι δε χρειάζεται η εφαρμογή υψηλής τάσης (ηλεκτρική διαμόρφωση) αρχικά, έτσι ώστε να δημιουργηθούν vacancies στο διηλεκτρικό, όπως συμβαίνει με τις ReRAM.

Ως ενεργό μέταλλο ανόδου (TE) χρησιμοποιείται είτε ο Άργυρος (Ag) είτε ο Χαλκός (Cu) ενώ ως μη ενεργά μέταλλα καθόδου χρησιμοποιούνται συνήθως το νιτρίδιο του τιτανίου (TiN), το βολφράμιο (W), το νικέλιο (Ni) και η πλατίνα (Pt).

Η διαδικασία σχηματισμού του αγώγιμου δρόμου φαίνεται σχηματικά στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 1.18):



*Εικόνα 1.18 Σχηματική αναπαράσταση δημιουργίας/καταστροφής του αγώγιμου δρόμου σε μία CBRAM σε αντιστοιχία με τη χαρακτηριστική καμπύλη I-V [1]*

Η τεχνολογία της CBRAM αναπτύχθηκε από τον Michael Kozicki τη δεκαετία του 1990 στο πανεπιστήμιο της Αριζόνα και εμφανίστηκε με το όνομα CBRAM το 2004 από την εταιρία Infineon Technologies ενώ πλέον αποτελεί (από το 2011) κατοχυρωμένη τεχνολογία της εταιρίας Adesto technologies.

## 1.8. Μηχανισμοί αγωγιμότητας

### 1.8.1. Εισαγωγικά

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

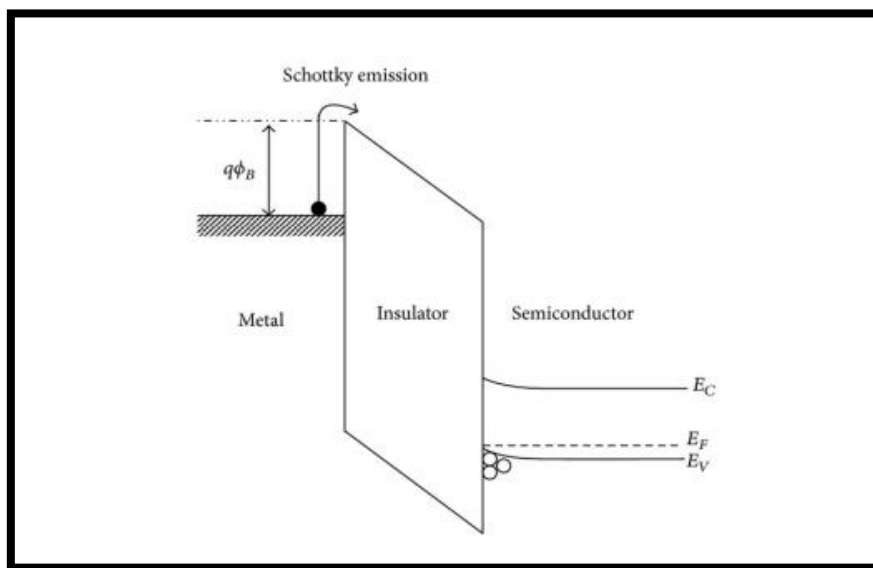
Οι μηχανισμοί αγωγιμότητας σε διηλεκτρικά υμένα (films) περιγράφονται από δύο είδη μηχανισμών, τους μηχανισμούς που περιορίζονται από την δομή των ηλεκτροδίων και τα φράγματα δυναμικού (electrode-limited) καθώς και τους μηχανισμούς που περιορίζονται από τις ιδιότητες του υλικού (bulk-limited) [11]. Η πρώτη κατηγορία εμφανίζεται κυρίως στις διεπιφάνειες μεταξύ των ηλεκτροδίων και του διηλεκτρικού. Με βάση αυτό το είδος μηχανισμού αγωγιμότητας, είναι δυνατός ο προσδιορισμός τόσο των φυσικών ιδιοτήτων του φράγματος δυναμικού στην διεπιφάνεια των δύο υλικών (ηλεκτροδίου και διηλεκτρικού), όσο και ο υπολογισμός της ενεργού μάζας των φορέων του ηλεκτρικού ρεύματος στο διηλεκτρικό. Βασικός εκπρόσωπος της κατηγορίας αυτής αποτελεί το φαινόμενο της εκπομπής Schottky. Η δεύτερη κατηγορία (bulk-limited) εξαρτάται από τις ηλεκτρικές ιδιότητες του διηλεκτρικού υλικού. Από την ανάλυση του μηχανισμού, μπορούμε να προσδιορίσουμε μια σειρά φυσικών παραμέτρων για το υλικό, όπως η κινητικότητα των φορέων, η πυκνότητα των καταστάσεων στην ζώνη αγωγιμότητας και άλλων. Η εκπομπή Poole-Frenkel αποτελεί τον κυριότερο εκπρόσωπο αυτής της κατηγορίας. Παρακάτω παρατίθενται οι κυριότεροι μηχανισμοί αγωγιμότητας στα διηλεκτρικά υλικά :

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

Χαρακτηριστικά του υλικού όπως το ενεργειακό φάσμα, η ενεργός μάζα των φορέων κ.α. , δύναται να οδηγήσουν στην επικράτηση ενός μηχανισμού αγωγιμότητας έναντι των υπολοίπων. Ωστόσο, σε αρκετές περιπτώσεις έχει παρατηρηθεί συνδυασμός δύο ή παραπάνω μηχανισμών [12]. Στις επόμενες ενότητες δίνονται συνοπτικές περιγραφές των σημαντικότερων μηχανισμών αγωγιμότητας.

### 1.8.2. Εκπομπή Schottky ή θερμιονική εκπομπή

Η εκπομπή Schottky πραγματοποιείται όταν ηλεκτρόνια αποκτούν αρκετή ενέργεια μέσω θερμότητας (θερμιονική εκπομπή), προκειμένου να καταφέρουν να υπερπηδήσουν το φράγμα δυναμικού που υπάρχει στην διεπιφάνεια ενός μεταλλικού ηλεκτροδίου με το διηλεκτρικό και να κινηθούν προς την κατεύθυνση του διηλεκτρικού στρώματος [11]. Στην **εικόνα 1.19** παρουσιάζεται το ενεργειακό διάγραμμα μιας διάταξης τύπου MIS όπου στο μεταλλικό ηλεκτρόδιο εφαρμόζεται μια αρνητική τάση σε σχέση με το διηλεκτρικό στρώμα και το ημιαγωγίμο υπόστρωμα.



*Εικόνα 1.19 Ενεργειακό διάγραμμα[11]*

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

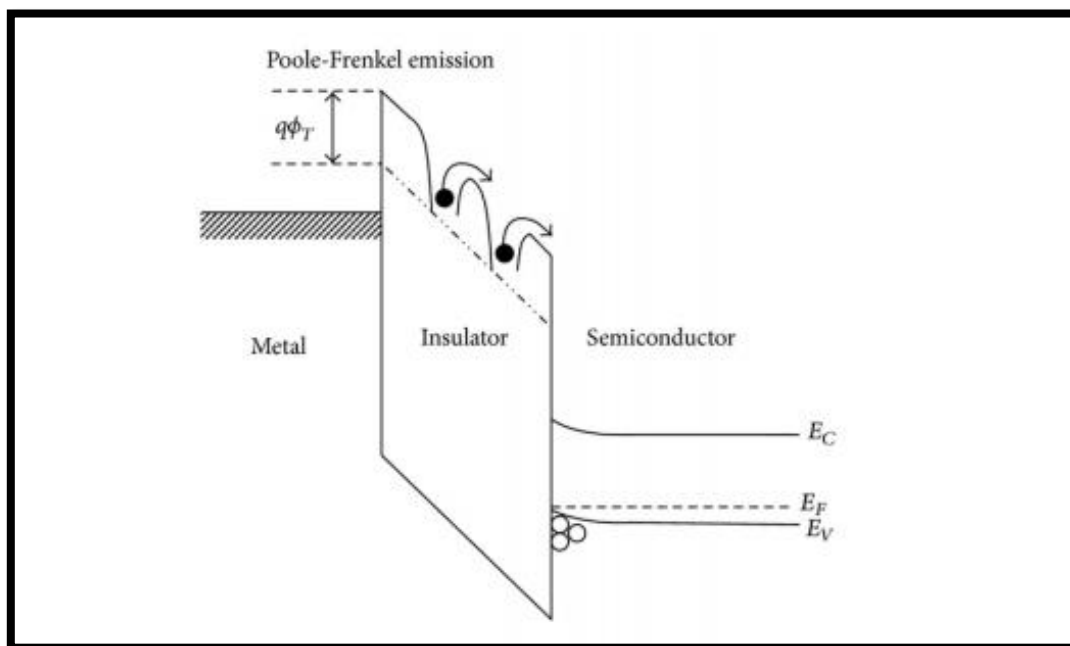
$$J = A^* T^2 \exp \left[ \frac{-q(\phi_B - \sqrt{qE/4\pi\epsilon_r\epsilon_0})}{kT} \right],$$

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

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

### 1.8.3. Αγωγιμότητα Poole Frenkel

Η αγωγιμότητα Poole-Frenkel, περιλαμβάνει μηχανισμούς παρόμοιους με αυτούς που παρατηρούνται στην αγωγιμότητα Schottky. Συγκεκριμένα, μέσω απορρόφησης θερμότητας προκαλείται θερμική διέγερση ηλεκτρονίων από την βασική τους κατάσταση, με αποτέλεσμα την μετάβαση τους από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας του διηλεκτρικού. Αποτέλεσμα της παραπάνω διαδικασίας, είναι η δημιουργία οπών σε όλο τον όγκο του διηλεκτρικού στρώματος. Οι φορείς (ελεύθερα ηλεκτρόνια και οπές) είναι, υπό κανονικές συνθήκες, παγιδευμένοι σε συγκεκριμένες ενεργειακές θέσεις λόγω του φράγματος δυναμικού φβ. Ο φραγμός αυτός δυναμικού είναι αποτέλεσμα της έλξης Coulomb των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα. Με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου σε όλη την έκταση του διηλεκτρικού, είναι δυνατή η μείωση του φράγματος, ούτως ώστε να καταστεί δυνατή η υπερπήδηση του και συνεπώς η μετακίνηση των ηλεκτρονίων στην ζώνη αγωγιμότητας. Το σχηματικό ενεργειακό διάγραμμα της αγωγιμότητας Poole-Frenkel δίνεται στην **εικόνα 1.20**



*Εικόνα 1.20. Ενεργειακό διάγραμμα αγωγιμότητας Poole – Frenkel[11*

Η γενική έκφραση της αγωγιμότητας Poole-Frenkel είναι :

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

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

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

όπου

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

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

#### 1.8.4. Φαινόμενο περιορισμού φορτίου- χώρου (Space charge Limited Current)

Ο μηχανισμός αγωγιμότητας φορτίου χώρου (SCL) περιγράφει την μεταφορά φορτίου σ' ένα υλικό χαμηλής αγωγιμότητας όπου η συγκέντρωση του εγχυόμενου φορτίου είναι μεγαλύτερη από την αρχική συγκέντρωση του φορτίου του υλικού. Το εμφανιζόμενο φορτίο χώρου δημιουργεί ένα επιπλέον ηλεκτρικό πεδίο το οποίο αντιστέκεται στην περαιτέρω κίνηση φορέων. Ο μηχανισμός αυτός εμφανίζεται συνήθως σε σχετικά μεγάλες τιμές της εφαρμοζόμενης τάσης καθώς στις μικρότερες κυριαρχεί ο ωμικός μηχανισμός. Όταν το διηλεκτρικό είναι ιδανικό, δηλαδή δεν υπάρχουν παγίδες, η πυκνότητα του ρεύματος  $J$  δίνεται από τη σχέση Mott - Gurney:

$$J = (9/8) \epsilon_r \epsilon_0 \mu (V^2 / d^3)$$

Η παρουσία θερμικά διεγερμένων φορέων συγκέντρωσης no έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία του ωμικού μηχανισμού ως ένα τμήμα της χαρακτηριστικής ρεύματος τάσης  $J - V$ . Η εφαρμοζόμενη τάση για την οποία ο μηχανισμός SCL επικρατεί έναντι του ωμικού δίνεται από τη σχέση:

$$V_{SCLC} = qn_0 d^2 / \epsilon$$

Στην πραγματικότητα τα διηλεκτρικά χαρακτηρίζονται από παγίδες οι οποίες κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με την ενεργειακή τους κατανομή και ο μηχανισμός αυτός ονομάζεται trap controlled SCL. Ανάλογα με το αν το ενεργειακό τους επίπεδο  $E_t$  βρίσκεται πάνω ή κάτω

από τη στάθμη Fermi οι παγίδες κατατάσσονται στην κατηγορία των αβαθών η βαθέων παγίδων αντίστοιχα. Σε αυτή την περίπτωση η παραπάνω σχέση μετασχηματίζεται ως εξής:

$$V_{SCLC} = qn_0 d^2 / \theta \epsilon$$

Και η πυκνότητα του ρεύματος  $J$  για μία αβαθή παγίδα δίνεται από τη σχέση

$$J = (9/8) \theta \epsilon_r \epsilon_0 \mu (V^2 / d^3)$$

Όπου το  $\theta$  ένας παράγοντας που εξαρτάται και από τον εκφυλισμό του ενεργειακού επιπέδου των παγίδων και περαιτέρω ανάλυση του περιττεύει για το σκοπό αυτής της εργασίας. Αυξανόμενη της τάσης περαιτέρω, περισσότερα ηλεκτρόνια διαχέονται στο υλικό, και το ρεύμα αυξάνεται απότομα καθώς καταλαμβάνονται όλες οι παγίδες στο υλικό. Αυτή η αύξηση συνεχίζεται έως ότου συμπληρωθούν όλες οι παγίδες στο υλικό στην τάση  $V_{TFL}$  και το ρεύμα γίνεται ξανά ανάλογο του  $V^2$ .

$$V_{TFL} \approx qN_i d^2 / \epsilon_r \epsilon_0$$

Σε διηλεκτρικό όπου χαρακτηρίζεται από βαθιές παγίδες (deep traps) ο μηχανισμός SCLC αρχίζει να κυριαρχεί όταν το πλήθος των εγχυόμενων φορέων (ελεύθερων και παγιδευμένων) είναι ίσο με τις μη κατειλημμένες παγίδες και εμφανίζεται για τάση:

$$V_{SCLC} = qN_i d^2 / g \epsilon_r \epsilon_0 \exp((E_i - E_f) / kT)$$

Σε αντίθεση με την περίπτωση των αβαθών παγίδων η πυκνότητα ρεύματος για τάσεις μεγαλύτερες της  $V_{SCLC}$  δεν γίνεται ανάλογη του  $V^2$ , αυξάνεται απότομα και ξαναγίνεται ανάλογη του  $V^2$  σε μεγάλες τάσεις μεγαλύτερες της  $V_{TFL}$ . Η ανάλυση ως τώρα αναφέρεται σε απλές περιπτώσεις διηλεκτρικών χωρίς παγίδες η διηλεκτρικών με παγίδες με μονό ενεργειακό επίπεδο εντός του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού. Στα πραγματικά διηλεκτρικά οι παγίδες τους χαρακτηρίζονται από πολυπλοκότερη ενεργειακή κατανομή σε σχέση με την περιορισμένη κατανομή σε ένα διακριτό ενεργειακό επίπεδο. Σε αυτή την περίπτωση η εξάρτηση ρεύματος τάσης περιγράφεται μέσω μιας σχέσης της μορφής  $I \sim V^A$  με  $A > 2$ . Αναλυτικότερα, η εξάρτηση της πυκνότητας ρεύματος από την τάση δίνεται από τη σχέση:

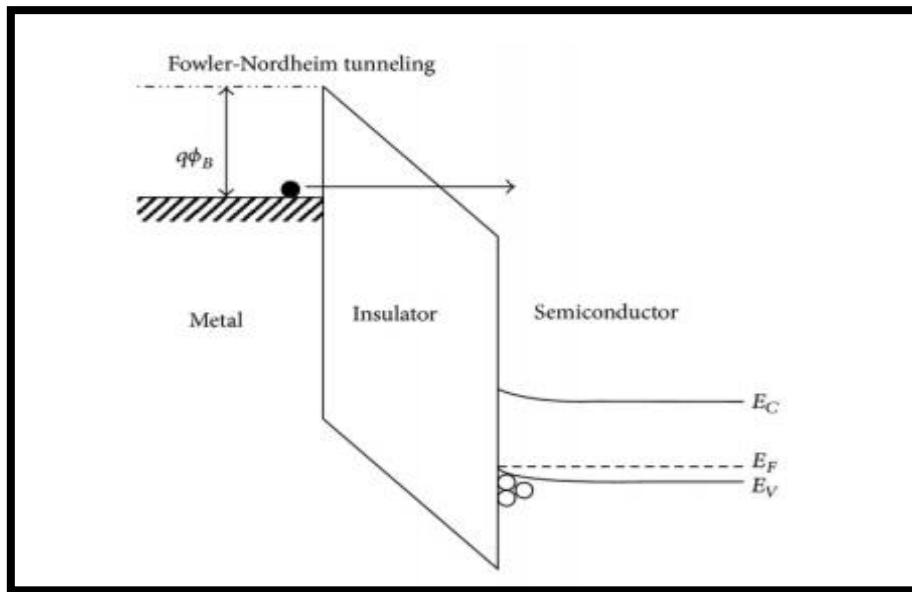
$$J = q^{l-1} \mu N_v \left( \frac{2l+1}{l+1} \right)^{ll} \left( \frac{l}{l+1} \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{N_i} \right)^l \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}}$$

Όπου  $q$  το φορτίο του ηλεκτρονίου,  $\mu$  η κινητικότητα των φορέων,  $N_v$  η πυκνότητα των καταστάσεων στη ζώνη σθένους,  $\epsilon_r$  η σχετική διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού,  $\epsilon_0$  η διηλεκτρική σταθερά του κενού,  $N_i$  η συνολική πυκνότητα των παγίδων,  $V$  η εφαρμοζόμενη τάση,  $d$  το πάχος του διηλεκτρικού υμενίου και  $l$  ένας εκθετικός παράγοντας που εξαρτάται από τη θερμοκρασία.[33]



### 1.8.5. Φαινόμενο σήραγγας Fowler – Nordheim

Στα πλαίσια της κλασικής φυσικής, όταν η ενέργεια ενός προσπίπτοντος ηλεκτρονίου είναι μικρότερη από το φράγμα δυναμικού, αυτό ανακλάται. Ωστόσο, σύμφωνα με τους μηχανισμούς της κβαντομηχανικής θεωρίας, η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου μπορεί να διαπεράσει το φράγμα όταν αυτό είναι αρκετά στενό [11]. Το φαινόμενο αυτό καλείται φαινόμενο σήραγγας και επιτρέπει την ύπαρξη ηλεκτρονίων στην άλλη μεριά του φράγματος δυναμικού. Στην **εικόνα 1.21** παρουσιάζεται η σχηματική αναπαράσταση του ενεργειακού διαγράμματος ζωνών στο φαινόμενο σήραγγας Fowler-Nordheim.



**Εικόνα 1.21** Ενεργειακό διάγραμμα φαινομένου σήραγγας Fowler – Nordheim [11]

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

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

## Βιβλιογραφία

- [1] «Moore's Law and Intel Innovation,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.intel.com/content/www/us/en/history/museum-gordon-moorelaw.html>.
- [2] “Semiconductor market size worldwide from 1987 to 2021”[Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.statista.com/statistics/266973/global-semiconductor-sales-since-1988/>
- [3] “What is Moore’s Law?” [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.extremetech.com/extreme/210872-extremetech-explains-what-is-moores-law>
- [4] Π. Σ. Δημητράκης, «Νανοσωματίδια ως δομικά στοιχεία σε ηλεκτρονικές διατάξεις,» ΕΜΠ, 2006.
- [5] “ Inside computers & mobile devices” [Ηλεκτρονικό]. Available : <https://arabelsabil.wordpress.com/category/uncategorized/>
- [6] L. Chua, ((Memristor-The missing circuit element,)) IEEE Transactions on Circuit Theory, 18, 5, 1971.
- [7] "MemoryHierarchy",Available: <http://tvtropes.org/pmwiki/pmwiki.php/UsefulNotes/MemoryHierarchy>
- [8] Brian Hayes, "The memristor", Available: <https://www.americanscientist.org/article/the-memristor>
- [9] Dmitri B. Strukov, Gregory S. Snider, Duncan R. Stewart and R. Stanley Williams,The missing memristor found, Nature, (2008)
- [10] Καρακόλης Παναγιώτης “Διατάξεις μνήμης δισταθμικής αντίστασης με τροποποιημένες διεπιφάνειες ηλεκτροδίων” Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, (2020)
- [11] ]Fu-ChienChiu,"A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films”. Advances in Materials Science and Engineering Volume 2014, Article ID 578168, 18 pages.
- [12] Μπούσουλας Παναγιώτης, “Ανάπτυξη, χαρακτηρισμός και επίδραση ακτινοβολίας σε μη πτητικές μνήμες, μεταλλικών και ημιαγωγικών νανοκρυστάλλων”, Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, (2012)
- [13] JEDEC, «DDR4 SDRAM STANDARD,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.jedec.org/standards-documents/docs/jesd79-4a>.
- [14] R. H. Dennard, «Evolution of the MOSFET DRAM – A Personal View,» IEEE Transactions on Electron Devices, Τόμ. %1 από %2ED-31, αρ. 11, pp. 1549-1555, 1984.
- [15] H.-H. S. Lee, «An Introduction to DRAM,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://users.ece.gatech.edu/~leehs/ECE6100/papers/introDRAM.pdf>.

- [16] C. Hu, «MOS Transistor,» [Ηλεκτρονικό]. Available: [https://people.eecs.berkeley.edu/~hu/Chenming-Hu\\_ch6.pdf](https://people.eecs.berkeley.edu/~hu/Chenming-Hu_ch6.pdf).
- [17] (Ηλεκτρονικό). Available: [http://cmosedu.com/jbaker/papers/talks/Franklin\\_Institute\\_Dennard\\_Talk.pdf](http://cmosedu.com/jbaker/papers/talks/Franklin_Institute_Dennard_Talk.pdf)
- [18] M. Lenzlinger και E. H. Snow, «Fowler-Nordheim Tunneling into Thermally Grown SiO<sub>2</sub>,» Journal of Applied Physics, τόμ. 40, p. 278, 1969.
- [19] B. Eitan και D. Frohman-Bentchkowsky, «Hot-electron injection into the oxide in n-channel MOS devices,» IEEE Transactions on Electron Devices, τόμ. 28, αρ. 3, pp. 328-340, 1981.
- [20] (Ηλεκτρονικό). Available: <https://www.eenewsanalog.com/news/everspin-pulls-back-1gbit-mram>
- [21] M. O. Y. A. H. Ishiwara, Ferroelectric Random Access Memories: Fundamentals and Applications, Springer, 2004
- [22] (Ηλεκτρονικό). [https://www.wikiwand.com/en/Ferroelectric\\_RAM](https://www.wikiwand.com/en/Ferroelectric_RAM)
- [23] "Magnetoresistive random-access memory", Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Magnetoresistive\\_random-access\\_memory](https://en.wikipedia.org/wiki/Magnetoresistive_random-access_memory)
- [24] (Ηλεκτρονικό) Available: <https://www.mram-info.com/stt-mram>
- [25] Okabe, K., Sood, A., Yalon, E., Neumann, C.M., Asheghi, M., Pop, E., Goodson, K.E., Wong, H.-S.P., 2019, "Understanding the Switching Mechanism of Interfacial Phase Change Memory," Journal of Applied Physics, 184501, DOI: 10.1063/1.5093907.
- [26] M. Boniardi and D. Ielmini, Physical origin of the resistance drift in amorphous phase-change materials, Appl. Phys. Lett., vol. 98, pp. 243506, 2011
- [27] (Ηλεκτρονικό) Available : <https://nanoheat.stanford.edu/projects/phase-change-memory-and-electrothermal-transport-chalcogenides>
- [28] D. A. A. O. X. L. D. R. S. R. S. W. Y. Chen, «Nanoscale molecular-switch devices fabricated by imprint lithography,» Applied Physics Letters, τόμ. 82, αρ. 10, p. 1610, 2003.
- [29] J. D. J.-S. a. M. M. Andy Chung, «Nanoscale memory devices,» Nanotechnology, τόμ. 21, αρ. 41, 2010.
- [30] Elia Ambrosi, Alessandro Bricalli, Mario Laudato and Daniele Ielmini « Impact of oxide and electrode materials on the switching characteristics of oxide ReRAM devices», Faraday Discussions vol.213, 2019
- [31] C. P. C. J. O. J. K. A. N. E. D. e. a. Yi Luo, «Two-Dimensional Molecular Electronics Circuits,» ChemPhysChem, τόμ. 3, αρ. 6, pp. 519-525, 2002.
- [32] Chen, Wenhao & Tappertzhofen, Stefan & Barnaby, Hugh & Kozicki, Michael. (2017). SiO<sub>2</sub> based conductive bridging random access memory. Journal of Electroceramics. 39. 10.1007/s10832-017-0070-5.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

# Υλικά ανάπτυξης νανοδιατάξεων μνήμης

## 2.1. Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό, θα αναφερθούμε στα βασικά χαρακτηριστικά των υλικών που θα χρησιμοποιήσουμε για την κατασκευή της CBRAM. Συγκεκριμένα θα αναφερθούμε στις ιδιότητες του οξειδίου του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) που αποτελεί το διηλεκτρικό που χρησιμοποιήσαμε κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των διατάξεών μας, στο είδος υποστρώματος που χρησιμοποιήσαμε (PEN) αλλά και στα ηλεκτρόδια TiN και Ag.

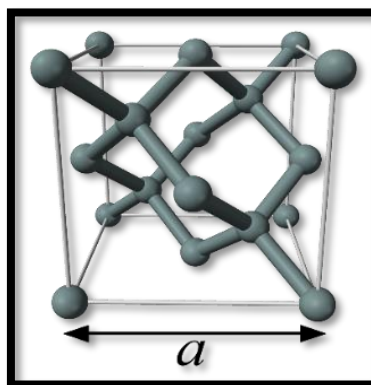
## 2.2. Το πυρίτιο

Το χημικό στοιχείο του πυριτίου φέρει το συμβολισμό Si και ανήκει στη 14<sup>η</sup> ομάδα του περιοδικού πίνακα όπως και τα χημικά στοιχεία: άνθρακας, γερμάνιο, κασσίτερος και μόλυβδος. Έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους στην εξωτερική του στοιβάδα, παρόμοια με τον άνθρακα. Χαρακτηρίζεται από θερμοκρασία τήξης 1414 °C ενώ η θερμοκρασία βρασμού του είναι 3265 °C .

Οι ενέργειες ιονισμού του για τις τέσσερις πρώτες στάθμες είναι : 786,3 kJ/mol , 1576.5 kJ/mol, 3228.3 kJ/mol, και 4354.4 kJ/mol. Το ενεργειακό του χάσμα σε θερμοκρασία δωματίου είναι στα 1.12eV.

Στη στερεά κατάσταση, χαρακτηρίζεται από κρυσταλλική δομή η οποία είναι σκληρή ενώ διακρίνεται από μια γκριζομπλέ μεταλλική λάμψη. Χαρακτηρίζεται ως τετρασθενές μεταλλοειδές και είναι ημιαγωγός. Έχει τη δυνατότητα να μεταβάλλει την ηλεκτρική του αντίσταση όταν σε αυτό ασκηθεί μηχανική πίεση εξαιτίας του πεζοηλεκτρικού φαινομένου [1].

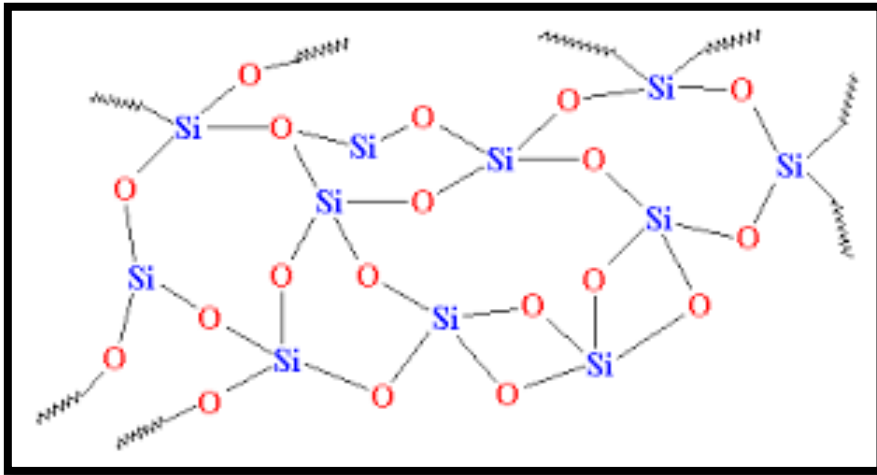
Το πυρίτιο, είναι το δεύτερο πιο διαδεδομένο στοιχείο στο φλοιό της γης, μετά το οξυγόνο [2]. Η κρυσταλλική δομή του, παρουσιάζεται παρακάτω (**εικόνα 2.1**):



*Εικόνα 2.1 : Κρυσταλλική δομή Si σε αδαμαντοειδή κυβική κρυσταλλική διάταξη[2]*

### 2.3. Διοξείδιο του πυριτίου – Δομή και βασικές ιδιότητες

Η βασική δομική μονάδα του στερεού  $\text{SiO}_2$  είναι το τετραεδρικό  $\text{SiO}_4$  [3]. Στο παρακάτω σχήμα, παρουσιάζεται η τοπική μικρο-δομή του  $\text{SiO}_2$  (Εικόνα 2.2).

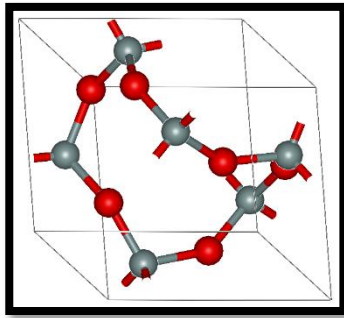


Εικόνα 2.2 Τοπική μικροδομή του  $\text{SiO}_2$

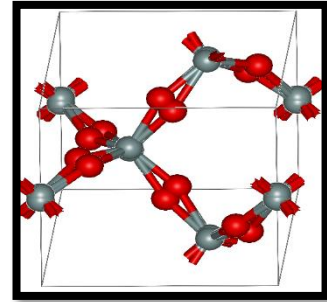
Το  $\text{SiO}_2$  είναι μία πολυμορφική δομή, δηλαδή μία χημική ένωση η οποία εμφανίζεται περισσότερες από μια κρυσταλλικές μορφές. Η ιδιότητα αυτή καλείται γενικά πολυμορφισμός ή κρυσταλλικός πολυμορφισμός. Παρακάτω, παρουσιάζονται συγκεντρωμένες οι διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές του  $\text{SiO}_2$  [5], [6].

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

Η πλειοψηφία των παραπάνω δομών είναι η τετραεδρική, με τέσσερα άτομα οξυγόνου να περιβάλλουν ένα άτομο πυριτίου. Χαρακτηριστικές τέτοιες περιπτώσεις είναι οι πολυμορφισμοί quartz. Παρατηρώντας τη βασική του διάταξη, βλέπουμε πως στο α-quartz το κεντρικό τετράεδρο μοιράζεται και τα τέσσερα γωνιακά άτομα οξυγόνου, με γειτονικές τετραεδρικές δομές. Τα δύο τετράεδρα με κοινές έδρες μοιράζονται δύο από τα γωνιακά άτομα O, ενώ τέσσερα τετράεδρα με κοινές ακμές μοιράζονται από ένα άτομο O [7] (**Εικόνα 2.3**).



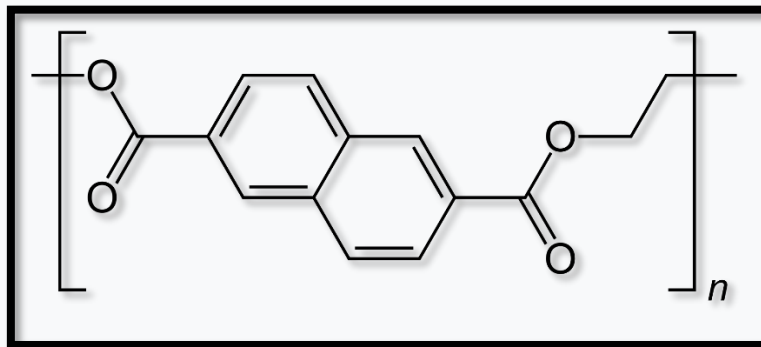
*Εικόνα 2.3* α – quartz [7]



*Εικόνα 2.3* β – quartz[7]

## 2.4. Το εύκαμπτο υλικό PEN

Το PEN – ναφθαλικό πολυαιθυλένιο (polyethylene 2,6-naphthalate) – είναι ένας πολυεστέρας με χημικό τύπο  $(C_{14}H_{10}O_4)_n$  (**Εικόνα 2.4**) [8].



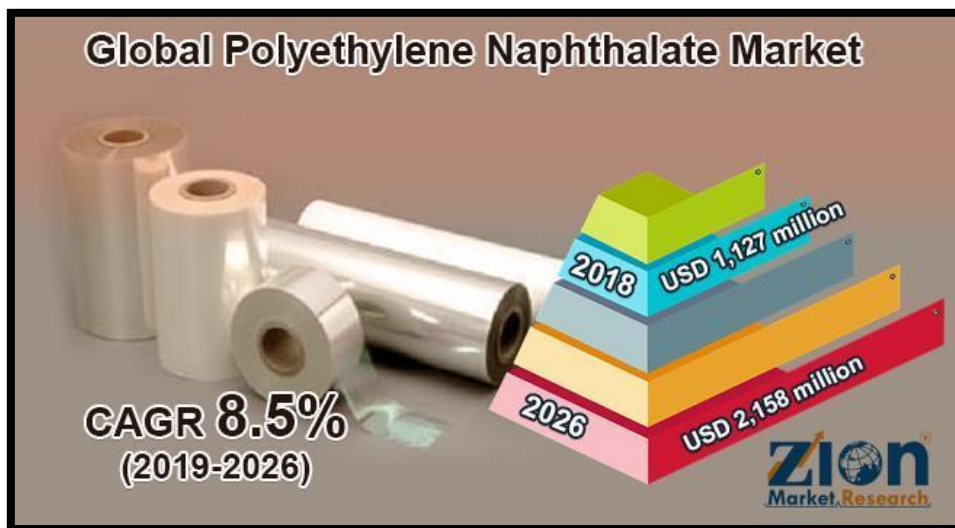
*Εικόνα 2.4* Δομή ναφθαλικού πολυαιθυλενίου [8]

Υπάρχουν δύο μέθοδοι παραγωγής του PEN ανάλογα με το αν το αρχικό μονομερές είναι ένας διεστέρας ή κάποιο παράγωγο διοξέος.

Το PEN αναμένεται να αντικαταστήσει το PET (τετραφθαλικό πολυαιθυλένιο) στις διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές του και συγκεκριμένα στην κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων με τη χρήση του ως υπόστρωμα αφού συγκριτικά με το PET παρουσιάζει [9]:

- a) Υψηλή διαφάνεια
- b) Επιπλέον 50 °C θερμική αντοχή
- c) Υψηλότερη υδρολυτική αντοχή
- d) Υψηλότερη χημική αντοχή
- e) Απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία

Η βελτιωμένες του ιδιότητες σε σχέση με το PET, αντανακλώνται και στην αύξηση του τζίρου της παγκόσμιας αγοράς του PEN την τελευταία δεκαετία [10].



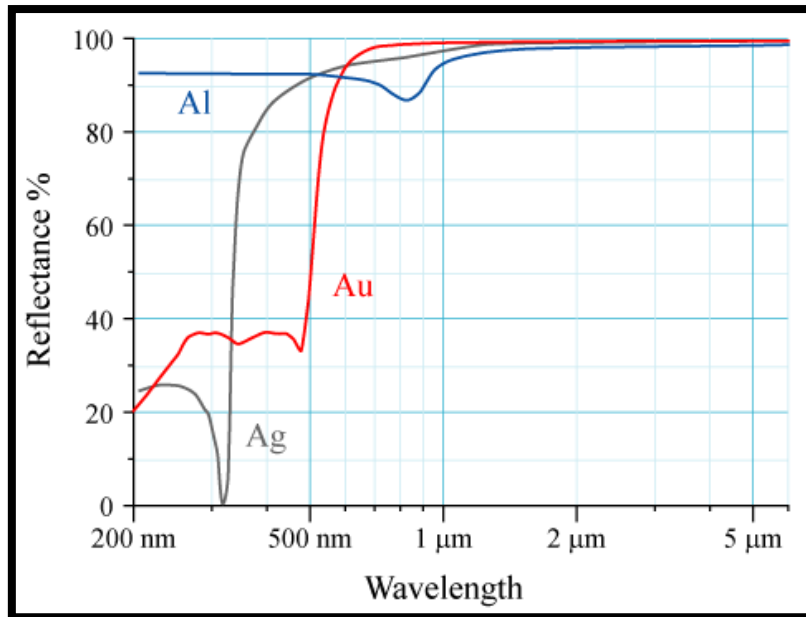
Εικόνα 2.5 Το υλικό PEN και η παγκόσμια αγορά

## 2.5. Ο Άργυρος (Ag)

Ο άργυρος είναι μέταλλο λευκό και το χημικό του σύμβολο είναι το Ag. Είναι ο καλύτερος αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Το ειδικό του βάρος είναι 10,49 gr/cm<sup>3</sup>. Είναι ένα μέταλλο μαλακό, ελατό και όλκιμο. Έχει ατομικό αριθμό 47 και ατομικό βάρος 107,868. Η θερμοκρασία τήξης του είναι 961,63 °C ενώ η θερμοκρασία βρασμού 2212°C. Διαλύεται εύκολα σε νιτρικό οξύ, ενώ δεν προσβάλλεται από αραιό υδροχλωρικό, αραιό θειικό οξύ και διαλύματα καυστικών αερίων.

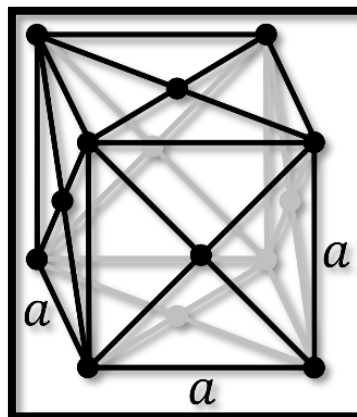
Ο Ag έχει επίσης και τη μεγαλύτερη οπτική ανακλαστικότητα μεταξύ όλων των μετάλλων. Στο ορατό τμήμα του φάσματος, μεταξύ μηκών κύματος 380 nm και 750 nm, ο Ag παρουσιάζει μέση ανακλαστικότητα 97,4 % ενώ το δεύτερο σε ανακλαστικότητα μέταλλο, το αργίλιο, εμφανίζει μέση τιμή 91,1 %. Ο άργυρος εμφανίζει την ελάχιστη ανακλαστικότητά του, 5,5 %, σε μήκος

κύματος 315 nm (περιοχή υπεριώδους ακτινοβολίας) και γενικά σε μήκη κύματος κάτω από 300 nm, η ανακλαστικότητα του δεν ξεπερνά το 30% (**Εικόνα 2.6**).



**Εικόνα 2.6** Καμπύλες ανακλαστικότητας/μήκους κύματος για τον άργυρο, το αργίλιο και το χρυσό [26]

Ο Ag κρυσταλλώνεται στο ομοεδρικά κεντρωμένο κυβικό σύστημα και έχει πλεγματική σταθερά  $a = 408,61$  pm στους 25 °C (**Εικόνα 2.7**).



**Εικόνα 2.7** Κρυσταλλική δομή αργύρου

Δεν οξειδώνεται πολύ κατά την επαφή του με τον αέρα και το νερό, παρά μόνο εμφανίζει μία επιφανειακή οξείδωση, λόγω της δημιουργίας ενός λεπτού στρώματος θειούχου αργύρου,  $Ag_2S$ . Η οξείδωση αυτή, δημιουργείται όταν ο άργυρος έρχεται σε επαφή με το θείο που υπάρχει στον ατμοσφαιρικό αέρα.

Ο άργυρος στη φύση, αποτελείται από δύο σταθερά ισότοπα, το  $^{107}Ag$  (με σχετική ατομική μάζα 106,905097) σε ποσοστό 51,839% και το  $^{109}Ag$  (με σχετική ατομική μάζα 108,904752) σε



ποσοστό 48,161% [19]. Από το 1924 έως και το 2000, έχουν ανακαλυφθεί και χαρακτηριστεί συνολικά τριάντα οκτώ ραδιοϊσότοπα του αργύρου. Εκτός των δύο σταθερών, από τα υπόλοιπα, τα δώδεκα έχουν ημιζωή μικρότερη από 1 δευτερόλεπτο, δεκαεννιά έχουν ημιζωή από 1 δευτερόλεπτο έως 1 ώρα και 5 έχουν ημιζωή μεγαλύτερη της 1 ώρας [19]. Τα πιο σταθερά είναι ο  $^{105}\text{Ag}$  με ημιζωή 41,29 ημέρες, ο  $^{111}\text{Ag}$  με ημιζωή 7,45 ημέρες και ο  $^{112}\text{Ag}$  με ημιζωή 3,13 ώρες [20]. Ο άργυρος έχει επίσης πολλά πυρηνικά ισομερή με το  $^{108m}\text{Ag}$  να έχει τη μεγαλύτερη ημιζωή, 438 χρόνια [20]. Όλα τα υπόλοιπα ραδιοϊσότοπα έχουν χρόνους ημιζωής που είναι μικρότεροι από μια ώρα, και η πλειονότητα τους έχει ημιζωές που είναι μικρότερες από 3 λεπτά. Το πλέον βραχύβιο ραδιοϊσότοπο του αργύρου είναι το  $^{93}\text{Ag}$  με εκτιμώμενη ημιζωή 5 ms (χιλιοστά του δευτερολέπτου) [20] και ανακαλύφθηκε το 1994 [21].

Ο μεταλλικός άργυρος, όπως και ο χρυσός, χρησιμοποιείται σε τρία βασικά πεδία: ως προϊόν αποταμίευσης και χρηματιστηριακών συναλλαγών, ως υλικό κατασκευής κοσμημάτων και νομισμάτων και ως υλικό βιομηχανικών-επιστημονικών εφαρμογών.

Όλα σχεδόν τα ηλεκτρονικά εξαρτήματα, από τα πιο απλά έως τα πιο σύνθετα, περιέχουν άργυρο εξαιτίας της εξαιρετικής ηλεκτρικής του αγωγιμότητας. Ιδιαίτερα αξιόπιστοι και πάρα πολύ ανθεκτικοί διακόπτες επαφής με ασημένιες μεμβράνες χρησιμοποιούνται στα πλήκτρα τηλεοράσεων, τηλεφώνων, παιδικών παιχνιδιών, υπολογιστών κ.ά. Τα τυπωμένα ολοκληρωμένα κυκλώματα που υπάρχουν σε κάθε ηλεκτρική και ηλεκτρονική συσκευή, περιέχουν διαδρομές από άργυρο μικρές ποσότητες του οποίου χρησιμοποιούνται σε αντικλεπτικά συστήματα και στην κατασκευή CD, DVD αλλά και οθονών από πλάσμα [22]. Καλώδια υπεραγωγίων οξειδίων με ασημένιο περίβλημα, μπορούν να μεταφέρουν 140 φορές περισσότερο ηλεκτρικό φορτίο από τα χάλκινα καλώδια με λιγότερο από το 1% του βάρους. Αυτά τα καλώδια χρησιμοποιούν περίπου 18 κιλά αργύρου ανά χιλιόμετρο μήκους [23].

Όσον αφορά την νανοτεχνολογία και συγκεκριμένα τη χρήση του Ag ως top electrode, επιλέχθηκε καθώς ο Ag με την εφαρμογή τάσης μπορεί να διαχυθεί στο διηλεκτρικό εύκολα μέσω των ιόντων του  $\text{Ag}^+$  και να δημιουργήσει την αγωγίμη γέφυρα (conductive bridge) ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια της διάταξης [24],[25].

## 2.6. Το Νιτρίδιο Τιτανίου (TiN)

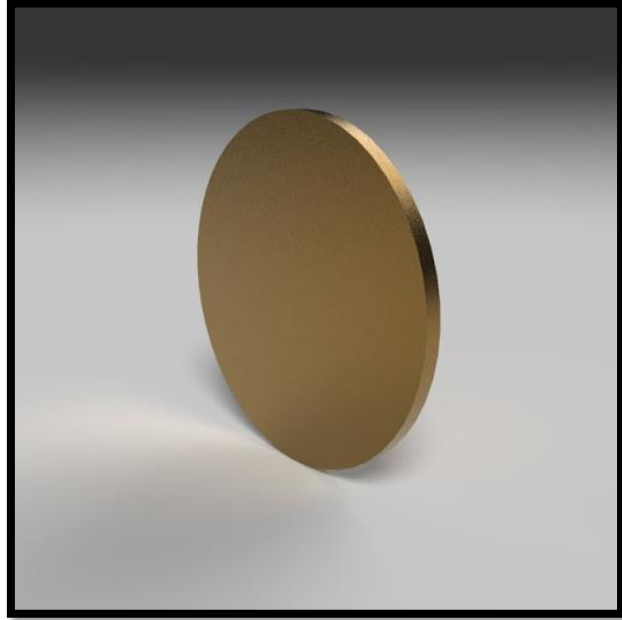
Το Νιτρίδιο του Τιτανίου (TiN), ανήκει στην κατηγορία των νιτρίδιων μετάλλων μεταπτώσεως (transition metal nitrides), η οποία συμπεριλαμβάνει τα TiN, ZrN, CrN, TaN, NbN, VN και HfN [11]. Αυτά τα υλικά ανήκουν στην κατηγορία των πυρίμαχων ενώσεων (refractory compounds), που αποτελείται από ενώσεις μετάλλων μεταπτώσεως με μη-μεταλλικά στοιχεία όπως N, C και O. Τα νιτρίδια των μετάλλων μεταπτώσεως, παρουσιάζουν πολλά κοινά χαρακτηριστικά όπως κρυσταλλική και ηλεκτρονική δομή, ομοιοπολικό τύπο δεσμών, υψηλή σκληρότητα κλπ. Οι εφαρμογές του TiN περιλαμβάνουν τις σκληρές και αντιδιαβρωτικές επικαλύψεις, επικαλύψεις κατά της φθοράς. Πρόσφατα, όμως, μελετούνται οι δυνατότητες χρήσης των υμενίων TiN στη μικροηλεκτρονική ως φράγμα διαχύσεως, ηλεκτρόδιο πύλης σε τρανζίστορ πεδίου (field effect transistors - FET) και ηλιακά κύτταρα και ως προηγμένο μέταλλο σε ολοκληρωμένα κυκλώματα ευρείας κλίμακας (Ultra-Large Scale Integrated - ULSI –

circuits) [12]. Το νιτρίδιο του τιτανίου (TiN) είναι ένα κεραμικό υλικό, το οποίο συχνά χρησιμοποιείται ως επίστρωση σε κράματα τιτανίου, χάλυβα, καρβιδίου και αλουμινίου για τη βελτίωση των επιφανειακών ιδιοτήτων τους.

Έχει θεωρηθεί από τις αρχές της δεκαετίας του '70 ως υπερκατασκευή για προστατευτικές επικαλύψεις και ως εκ τούτου, έχει εφαρμοστεί βιομηχανικά. Συγκεκριμένα, το τιτάνιο ανήκει στα μεταβατικά μέταλλα της στήλης IVb του περιοδικού πίνακα, με 4 ηλεκτρόνια σθένους ( $3d^2 4s^2$ ) και σχηματίζει δεσμούς με το άζωτο ( $2s^2 2p^3$ ) της VA στήλης. Ενώ έχουν καταγραφεί διάφορες ενώσεις (π.χ.  $Ti_3N_4$ ), οι πιο σταθερές είναι αυτές που έχουν μια κρυσταλλική ένωση του τιτανίου (Ti) και του αζώτου (N) που ακολουθεί την FCC δομή με την περιεκτικότητα σε άζωτο να εκφράζεται από τον χημικό τύπο  $TiN_x$ , με σύνηθες την 1:1 στοιχειομετρία (αν και για διακύμανση του  $x$  μεταξύ 0,4 και 1,2 τα παράγωγα είναι θερμοδυναμικώς σταθερά). Σε θερμοκρασία δωματίου το TiN είναι στερεό και έχει πυκνότητα  $5,2 \text{ g/cm}^3$ , δηλαδή περίπου διπλάσια από την πυκνότητα του γυαλιού, αλλά χαμηλότερη από τα περισσότερα μέταλλα. Το σημείο τήξης είναι υψηλό (~στους  $3000^\circ\text{C}$ ) αλλά σε θερμοκρασίες άνω των  $600^\circ\text{C}$  αρχίζει να σχηματίζει οξειδία του τιτανίου με τον αέρα [13], [14]. Οι ηλεκτρονικές ιδιότητές του, που οφείλονται στα ημισυμπληρωμένα  $3d$  τροχιακά του Ti που δεν είναι πλήρως υβριδοσμένα με τα  $N-2p$  ηλεκτρόνια [11], μελετήθηκαν εκτεταμένα, καθώς είναι σημαντικές για εναλλακτικές εφαρμογές όπως η διάχυση σε μικροηλεκτρονικές συσκευές, διακοσμητικές επικαλύψεις με λαμπερό χρυσό χρώμα, ωμικές επαφές σε ημιαγωγούς νιτρίδιου και Schottky επαφές σε Si.

Λεπτά στρώματα TiN, συμβάλλουν σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως οι προστατευτικές επικαλύψεις και η μικροηλεκτρονική. Χρησιμοποιείται συνήθως ως ανθεκτική στη φθορά επίστρωση, ιδιαίτερα για τα εργαλεία κοπής λόγω των καλών μηχανικών ιδιοτήτων του και μεγάλης αντοχής στη διάβρωση στις εργαλειομηχανές, όπως τα τρυπάνια και οι φρέζες, βελτιώνοντας συχνά τη διάρκεια ζωής τους [15]. Έχει επίσης καλές χημικές ιδιότητες, οι οποίες οδήγησαν σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών κυρίως σε μικροηλεκτρονική, όπως για παράδειγμα, σε φράγμα διάχυσης σε ηλεκτρονικές συσκευές. Αυτό συμβαίνει διότι το νιτρίδιο του τιτανίου δεν είναι τόσο καλός αγωγός όσο ένα μέταλλο, όμως σε αντίθεση με αυτό, δεν έχει καμία τάση να διαχέεται στο πυρίτιο ενός μικροτσιπ καθώς όταν βρίσκεται ανάμεσα σε μια μεταλλική επαφή και το πυρίτιο, λειτουργεί ως φράγμα για την αποφυγή βλάβης του τσιπ (diffusion barrier), ενώ παράλληλα επιτρέπει την ηλεκτρική τους σύνδεση. Επιπλέον, το TiN είναι μη τοξικό, πληροί τις κατευθυντήριες οδηγίες της FDA και έχει αρκετές χρήσεις σε ιατρικές συσκευές όπως νυστέρια και ορθοπεδικά πριόνια, όπου η ευκρίνεια και η συγκράτηση των άκρων είναι σημαντικά [16]. Οι επικαλύψεις TiN, έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί σε εμφυτευμένες προσθέσεις (ειδικά εμφυτεύματα αντικατάστασης ισχίου) και σε άλλα ιατρικά εμφυτεύματα [17]. Ακόμη, έχει δοθεί μεγάλη έμφαση στον έλεγχο της μικροδομής των ταινιών TiN, που παρουσιάζουν έντονο ενδιαφέρον για τη μηχανική και ηλεκτρονική τους απόδοση. Εκτός από τις ηλεκτρονικές του ιδιότητες, το TiN είναι ελκυστικό για τις ηλεκτρονικές συσκευές λόγω της συμβατότητάς του με την τεχνολογία CMOS, λόγω της υψηλής κινητικότητας των ηλεκτρονίων και του πυρίμαχου χαρακτήρα του. Έτσι, το TiN χρησιμοποιείται ως στόχος (**Εικόνα 2.8**) για εναπόθεση μέσω sputtering σε διάφορες διατάξεις μνήμης όπως χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα εργασία. Επίσης, ένα αναδυόμενο πεδίο εφαρμογών για το TiN, είναι η πλασματική, η επιστήμη και τεχνολογία των αλληλεπιδράσεων των μεταλλικών νανοδομών με το φως. Συγκεκριμένα, οι επιφάνειες Polariton Surface Plasmon (SPP) σε επίπεδες διεπαφές και ο εντοπισμένος συντονισμός επιφανειακών πλασμονίων (LSPR) σε μεταλλικά νανοσωματίδια, είναι δύο μοναδικά φαινόμενα που εκδηλώνονται αποκλειστικά στη νανοκλίμακα. Οι πλασματικές εφαρμογές υπόσχονται ριζικές ανακαλύψεις σε ηλεκτρονικές συσκευές, βιοαισθητήρες, κατάλυση και φωτοχημεία, συλλογή ηλιακής ενέργεια, φωτο-ανίχνευση και

οπτική αποθήκευση πληροφοριών και ανοίγει νέες οδούς για την εφαρμογή του TiN σε νέους τομείς [18].



*Εικόνα 2.8 Στόχος TiN για sputtering*

## Βιβλιογραφία

- [1] Hull, Robert (1999) "Properties of crystalline silicon", ISBN 978-0-85296-933-5.
- [2] "Silicon", Available: <https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon>
- [3] Μπούσουλας Παναγιώτης, "Ανάπτυξη, χαρακτηρισμός και επίδραση ακτινοβολίας σε μη πτητικές μνήμες, μεταλλικών και ημιαγωγικών ναοκρυστάλλων", Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, (2012)
- [4] Gorilla Glass Manufacturing Process | Gorilla Glass Strength Test | Gorilla Glass Molding. (Ηλεκτρονικό). Available : <https://blogmech.com/gorilla-glass-manufacturing-process-gorilla-glass-strength-test-gorilla-glass-molding/>
- [5] "Silicon dioxide" (Ηλεκτρονικό), Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon\\_dioxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon_dioxide)
- [6] (Ηλεκτρονικό) Available: <https://www.mindat.org>
- [7] Holleman, Arnold Frederik; Wiberg, Egon (2001), Wiberg, Nils, ed., *Inorganic Chemistry*, translated by Eagleson, Mary; Brewer, William, San Diego/Berlin: Academic Press/De Gruyter, ISBN 0-12-352651-5
- [8] Nakamura H, Shirakawa Y, Takahashi S, et al. (2011). "Evidence of deep-blue photon emission at high efficiency by common plastic". *EPL*. **95** (2): 22001. doi:10.1209/0295-5075/95/22001.
- [9] Lillwitz LD (2001). "*Production of Dimethyl-2,6-Naphthalenedicarboxylate: Precursor to Polyethylene Naphthalate*". *Applied Catalysis A: General*. **221** (1–2): 337–358. doi:10.1016/S0926-860X(01)00809-2
- [10] Polyethylene Naphthalate Market By Application (Beverage Bottling, Packaging, Electronics, And Automotive Tires): Global Industry Perspective, Comprehensive Analysis, And Forecast, 2018–2026 (Ηλεκτρονικό), Available : <https://www.zionmarketresearch.com/toc/polyethylene-naphthalate-market>
- [11] Wiberg, Egon; Wiberg, Nils (2001). *Inorganic Chemistry*. Academic Press. p. 1331. ISBN 9780123526519.
- [12] Dziura, Thaddeus G.; Benjamin Bunday; Casey Smith; Muhammad M. Hussain; Rusty Harris; Xiafang Zhang; Jimmy M. Price (2008). "Measurement of high-k and metal film thickness on FinFET sidewalls using scatterometry". *Proceedings of SPIE. Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XXII*. 6922 (2): 69220V. Bibcode:2008SPIE.6922E..0VD. doi:10.1117/12.773593. S2CID 120728898
- [13] Hugh O. Pierson (1996). *Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing, and applications*. William Andrew. p. 193. ISBN 978-0-8155-1392-6.
- [14] Stone, D. S.; K. B. Yoder; W. D. Sproul (1991). "Hardness and elastic modulus of TiN based on continuous indentation technique and new correlation". *Journal of Vacuum Science and Technology A*. **9** (4): 2543–2547. Bibcode:1991JVSTA...9.2543S
- [15] Titanium Nitride (TiN) Coating". Surface Solutions Inc. June 2014.

- [16] "Products". IonFusion Surgical. Retrieved 2009-06-25.
- [17] Hämmerle, Hugo; Kobuch, Karin; Kohler, Konrad; Nisch, Wilfried; Sachs, Helmut; Stelzle, Martin (2002). "Biostability of micro-photodiode arrays for subretinal implantation". *Biomaterials*. 23 (3): 797–804. doi:10.1016/S0142-9612(01)00185-5. PMID 11771699.
- [18] Π. Πατσολάς, Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (2001)
- [19] Silver. Brookhaven National Laboratory.
- [20] G. Audi, O. Bersillon, J. Blachot and A.H. Wapstra (2003). «The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties» (PDF). *Nuclear Physics A* (729): 3-128.
- [21] A. SCHUH, A. FRITSCH, J.Q. GINEPRO, M. HEIM, A. SHORE, and M. THOENNESSEN (2009) (PDF). Discovery of the Silver Isotopes. National Superconducting Cyclotron Laboratory and Department of Physics and Astronomy, Michigan State University, U.S.A..
- [22] (Ηλεκτρονικό) Available: <http://www.silverinstitute.org/silver-in-electronics/>
- [23] (Ηλεκτρονικό) Available:  
[https://web.archive.org/web/20111226160610/http://www.oldglorymint.com/reports/16\\_Common\\_Uses\\_of\\_Silver.pdf](https://web.archive.org/web/20111226160610/http://www.oldglorymint.com/reports/16_Common_Uses_of_Silver.pdf)
- [24] P. Bousoulas, D. Sakellaropoulos, C. Papakonstantinopoulos, S. Kitsios, C. Arvanitis, E. Bagakis, D. Tsoukalas, *Nanotechnology*, **2020**, *31*, 454002.
- [25] Cho, D.-Y., Tappertzhofen, S., Waser, R., & Valov, I. (2013). *Bond nature of active metal ions in SiO2-based electrochemical metallization memory cells*. *Nanoscale*, *5*(5), 1781. doi:10.1039/c3nr34148h
- [26] Bass, M., Van Stryland, E.W. (eds.) Handbook of Optics vol. 2 (2nd ed.), McGraw-Hill (1994) ISBN 0070479747.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

# Μηχανισμοί Ανάπτυξης των νανοδιατάξεων μνήμης

### 3.1. Εισαγωγή

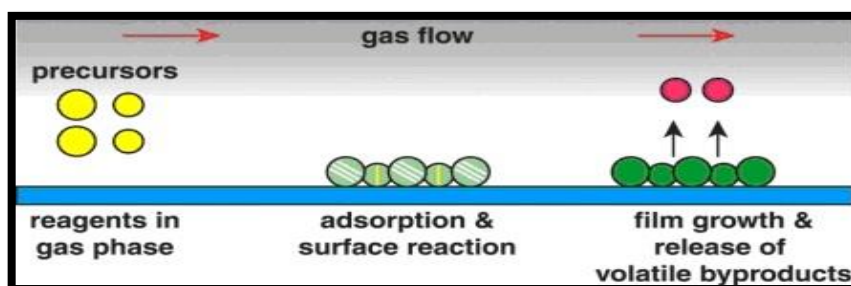
Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζουμε τις βασικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων. Ως λεπτό υμένιο, ορίζουμε μία μικροδομή (thin film), που αποτελείται από ατομικά στρώματα ενός υλικού τα οποία έχουμε εναποθέσει πάνω σε ένα bulk υλικό. Το συνολικό πάχος αυτού του φιλμ κυμαίνεται από μερικά nm έως λίγα μm [1]. Η κατασκευή αυτών των πολυκρυσταλλικών υλικών είναι μία απλή διαδικασία και δύναται να πραγματοποιηθεί με ένα φάσμα διαφορετικών τεχνικών εναπόθεσης. Στις κυριότερες τεχνικές παρασκευής συγκαταλέγεται η χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition – CVD), η φυσική εναπόθεση ατμών (Physical Vapor Deposition – PVD) καθώς και η εναπόθεση ατομικών στρωμάτων (ALD Atomic Layer Deposition). Αυτές θα παρουσιάσουμε συνοπτικά παρακάτω.

### 3.2. Μέθοδος CVD

Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition – CVD), ονομάζεται η μέθοδος κατά την οποία σειρά χημικών αντιδράσεων, οι οποίες συμβαίνουν στα πρόδρομα υλικά (precursors) που χρησιμοποιούμε, οδηγούν στο στρώμα του υλικού που επιθυμούμε, το οποίο εναποτίθεται στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Παρατηρούμε λοιπόν ότι στην τεχνική αυτή, άλλο είναι το πρόδρομο υλικό εναπόθεσης και άλλο το τελικό υλικό που θα εναποτεθεί πάνω στο υπόστρωμα. Τα πρόδρομα υλικά μεταβαίνουν στην αέρια φάση μέσω θέρμανσης και η ενέργεια που απαιτείται για τις χημικές αντιδράσεις που θα λάβουν χώρα παρέχεται μέσω θέρμανσης του υποστρώματος στην περίπτωση μίας κλασσικής περίπτωσης CVD [2].

Η βασική διαδικασία φαίνεται παρακάτω (**Εικόνα 3.1**):



*Εικόνα 3.1 Βασική αλληλουχία CVD [3]*

Το βασικό σύστημα CVD αποτελείται από τέσσερα μέρη :

- a) Το δοχείο του αντιδραστήρα
- b) Τη διάταξη ανάμειξης αερίων
- c) Την πηγή θερμότητας
- d) Το σύστημα απαγωγής αερίων

Οι διαφορετικές κατηγορίες CVD εξαρτώνται από τις διαφορετικές συνθήκες αλλά και χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα και διακρίνονται στις εξής:

- **Atmospheric pressure – CVD (AP -CVD)**

Η διαδικασία γίνεται σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης.

- **Low pressure CVD (LP – CVD)**

Η διαδικασία γίνεται σε συνθήκες χαμηλής πίεσης. Με τον τρόπο αυτό έχουμε λιγότερα ανεπιθύμητα παραγόμενα αέρια, ενώ ταυτόχρονα βελτιώνεται η ποιότητα του εναποτιθέμενου υμενίου.

- **Aerosol Assisted CVD ( AA – CVD)**

Στη συγκεκριμένη περίπτωση το πρόδρομο υλικό μεταφέρεται στο υπόστρωμα μέσω υγρού/αερίου. αερολύματος και διεγείρεται με τη βοήθεια υπερήχων.

- **Metal organic CVD**

Χρησιμοποιούμε αυτή την τεχνική όταν θέλουμε να επιτύχουμε λεπτά στρώματα υψηλής καθαρότητας.

- **Plasma enhanced CVD**

Στη συγκεκριμένη τεχνική οι χημικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται μέσω της δημιουργίας πλάσματος. Αυτό, παράγεται από εναλλασσόμενο πεδίο υψηλής συχνότητας που ιονίζει τα άτομα του αερίου και παράγει ιόντα και ηλεκτρόνια. Το πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι ότι πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες και έτσι αποφεύγονται οι υψηλές, που ενδέχεται να οδηγήσουν σε εξάχνωση στοιχείων που έχουν χαμηλό σημείο τήξης.

- **Rapid Thermal CVD (RT-CVD).**

Στη συγκεκριμένη τεχνική έχουμε απότομη υπερθέρμανση του υποστρώματος.

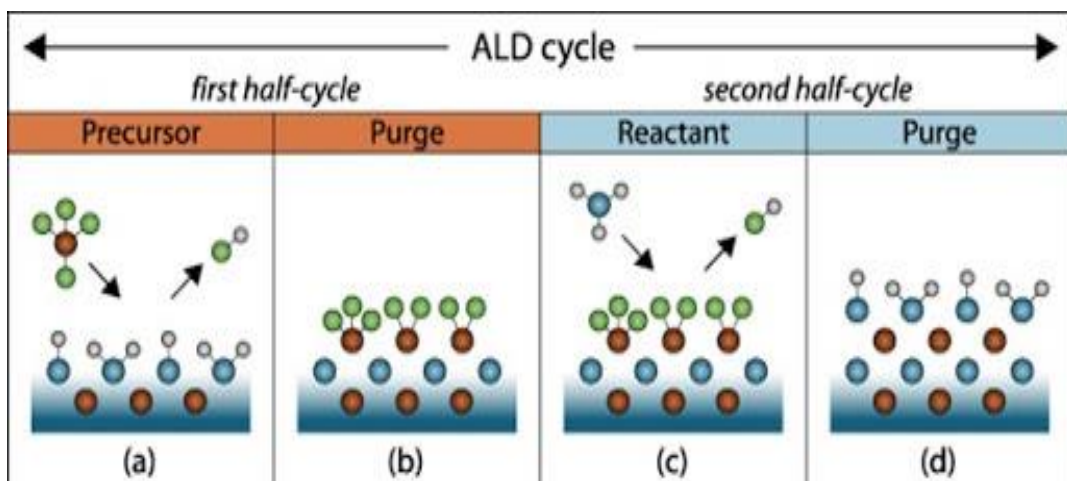
### 3.3. Μέθοδος PVD

Στη μέθοδο αυτή η εναπόθεση και δημιουργία λεπτών υμενίων βασίζεται στη φυσική μεταφορά ατόμων, ιόντων και μορίων στην επιφάνεια του υποστρώματος. Αυτή η διαδικασία γίνεται σε συνθήκες κενού έτσι ώστε η μεταφορά αυτή να διευκολύνεται και μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διάφορες θερμοκρασίες. Ο στόχος τοποθετείται απέναντι από το υπόστρωμα και τα σωματίδια του υλικού διαφεύγουν από τον στόχο και τοποθετούνται στο επιθυμητό υπόστρωμα. Το πάχος του υμενίου που μπορούμε να επιτύχουμε, κυμαίνεται από μερικά nm έως και κάποια μm. Στη

συγκεκριμένη μέθοδο, υπάρχουν τεχνικές όπως η τεχνική της ιοντοβολής (sputtering), η παλμική εναπόθεση με laser ( pulsed layer deposition – PLD), η επιταξία μοριακής δέσμης (Molecular beam Epitaxy) και διάφορες τεχνικές εξάχνωσης (Evaporation). Στη συγκεκριμένη εργασία, χρησιμοποιήσαμε τη μέθοδο της ιοντοβολής, την οποία θα αναλύσουμε περαιτέρω παρακάτω.

### 3.4. Μέθοδος ALD

Με τη συγκεκριμένη μέθοδο, το υπόστρωμα, εκτίθεται σε διαδοχικά αέρια των πρόδρομων αερίων. Η διαφορά με την μέθοδο CVD, είναι ότι στην ALD το υπόστρωμα δεν εκτίθεται ποτέ ταυτόχρονα σε όλες τις αέριες φάσεις των πρόδρομων υλικών. Έτσι, αναπτύσσεται ομοιόμορφα και συμπαγώς το thin film. Η διαδικασία πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες μικρότερες των 350 °C . Η μέθοδος ALD είναι συνεχώς αναπτυσσόμενη σαν μέθοδος ανάπτυξης λεπτών υμενίων [4] (Εικόνα 3.2)



Εικόνα 3.2 Στάδια μεθόδου ALD (Atomic Layer Deposition)

### 3.5. Αναλυτική μελέτη της ιοντοβολής (PVD – sputtering)

Στην τεχνική της ιοντοβολής, η επιφάνεια ενός στόχου, βομβαρδίζεται με ενεργητικά σωματίδια και στη συνέχεια, τα άτομα του στόχου οπισθοσκεδάζονται [5]. Απέναντι από τον στόχο υπάρχει το υπόστρωμα. Στον ενδιάμεσο χώρο, υπάρχει ένα αδρανές αέριο. Λόγω των υψηλών ηλεκτρικών τάσεων που εφαρμόζονται στο εσωτερικό της διάταξης ανάμεσα στον στόχο και το υπόστρωμα, δημιουργείται πλάσμα (ηλεκτρόνια και ιόντα) τα οποία βομβαρδίζουν τα άτομα του στόχου με αποτέλεσμα τα τελευταία να αποκολλώνονται και να επικαλύπτουν το υπόστρωμα, δημιουργώντας σταδιακά το λεπτό υμένιο (thin film). Ο ρυθμός με τον οποίον τα άτομα του στόχου επικαθόνται πάνω στο υπόστρωμα, μετρείται με βάση τη συχνότητα ταλάντωσης ενός κρυστάλλου quartz που βρίσκεται στο εσωτερικό του θαλάμου.



Υπάρχουν τρεις διαφορετικές τεχνικές sputtering τις οποίες θα αναφέρουμε συνοπτικά παρακάτω:

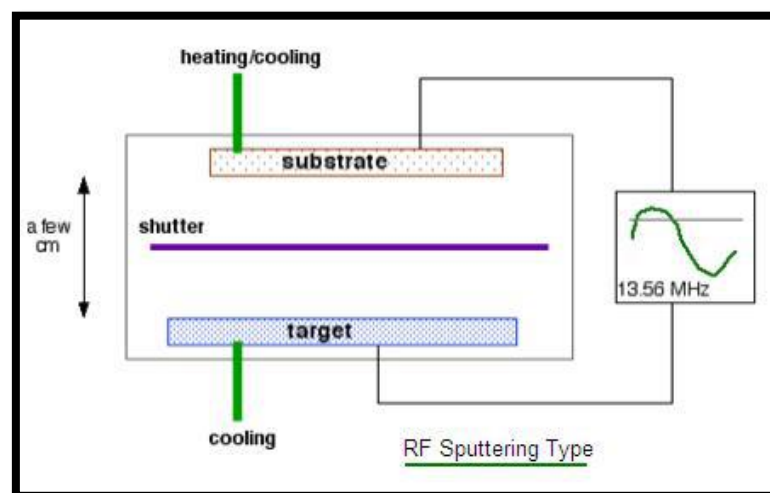
- **DC sputtering**

Στη συγκεκριμένη διαδικασία, έχουμε συνεχή ηλεκτρική τάση, ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια (στόχος – υπόστρωμα). Η τάση είναι τέτοια έτσι ώστε να δημιουργηθεί και να διατηρηθεί το πλάσμα στο θάλαμο. Το πλάσμα έχει δύο περιοχές: τον κύριο όγκο, που είναι σχεδόν ουδέτερος και τις οριακές στιβάδες που βρίσκονται κοντά στις επιφάνειες του θαλάμου.

Οι οριακές στιβάδες, όπως και τα ιόντα του κύριου όγκου, βρίσκονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αντίθετα, ο κύριος όγκος χαρακτηρίζεται από ηλεκτρόνια υψηλής θερμοκρασίας, αφού καθώς επιταχύνονται από τα πεδία μεταφέρουν μικρό ποσοστό της ενέργειά τους σε ουδέτερα σωματίδια μέσω ελαστικών συγκρούσεων. Αντίθετα, τα ιόντα χαρακτηρίζονται από χαμηλές θερμοκρασίες αφού το ποσοστό ενέργειας που μεταφέρεται στα ουδέτερα σωματίδια μέσω των ελαστικών συγκρούσεων είναι αρκετά μεγάλο. Ο στόχος τοποθετείται στο ηλεκτρόδιο της καθόδου, ενώ στο ηλεκτρόδιο της ανόδου τοποθετούμε το υπόστρωμα. Η τεχνική DC sputtering έχει το μειονέκτημα ότι δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην περίπτωση των μονωτικών υλικών, αφού απαιτούνται τόσο υψηλές τάσεις που το φορτίο που συσσωρεύεται στο μονωτικό υλικό, το καθιστά εν τέλει άχρηστο.

- **RF sputtering**

Αυτό το σύστημα κατασκευής, χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη ενός film από στόχο αγώγιμου και μη αγώγιμου υλικού. Χρησιμοποιείται εναλλασσόμενη τάση στα 13.6MHz. Αυτή είναι και μία βασική διαφορά του RF sputtering με την τεχνική του DC sputtering. Σε ένα μη αγώγιμο υλικό εφαρμόζοντας AC τάση, συμβαίνουν τα εξής: Κατά την εφαρμογή θετικού ηλεκτρικού πεδίου, τα θετικά φορτισμένα ιόντα επιταχύνονται στην επιφάνεια του στόχου και τον βομβαρδίζουν ενώ κατά τη διάρκεια της εφαρμογής αρνητικού πεδίου τα θετικά ιόντα μπορούν να αφαιρεθούν από την επιφάνεια του στόχου (**Εικόνα 3.3**)



**Εικόνα 3.3** Τυπική δομή ενός συστήματος RF sputtering

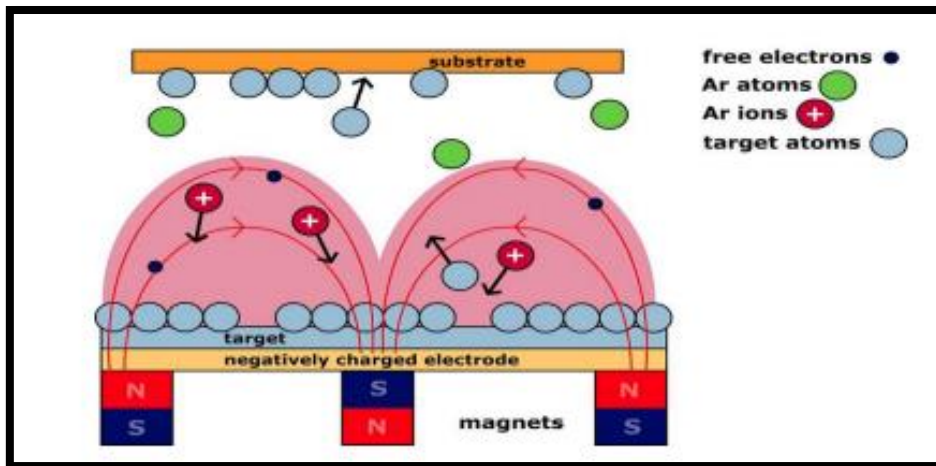
- **Magnetron Sputtering**

Η τεχνική του Magnetron Sputtering, βελτιώνει το DC sputtering αφού μειώνει τον αριθμό των ηλεκτρονίων που χάνουν την ενέργειά τους, προτού ιονίσουν τα άτομα του αερίου. Στη μέθοδο magnetron, τοποθετούνται ισχυροί μαγνήτες οι οποίοι δημιουργούν ένα μαγνητικό πεδίο σε μια γωνία  $\theta$  με το ηλεκτρικό πεδίο. Έτσι, τα ηλεκτρόνια δέχονται μία δύναμη Lorentz σύμφωνα με τον τύπο :

$$F = \frac{m_e du}{dt}$$

η οποία λειτουργεί ως κεντρομόλος και έτσι αυξάνεται ο χρόνος παραμονής αλλά και η πυκνότητα των ηλεκτρονίων στην περιοχή του στόχου, επομένως αυξάνεται και η πιθανότητα αλληλεπίδρασης με κάποιο από τα άτομα του στόχου.

Σε έναν πλήρη κύκλο εναπόθεσης, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια της καθόδου παγιδεύονται στο μαγνητικό πεδίο, ιονίζουν τα άτομα του πλάσματος (συνήθως Ar) και αυτά με τη σειρά τους προσκρούουν πάνω στα άτομα του στόχου. Στη συνέχεια τα άτομα του στόχου που αφαιρούνται από αυτόν, μετακινούνται προς το υπόστρωμα. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται συνεχώς και μπορούμε να επιτύχουμε ρυθμούς εναπόθεσης έως και μερικά  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Πολλές φορές χρησιμοποιείται μαγνήτης σε σχήμα δακτυλίου κάτω από το στόχο έτσι ώστε να επιτύχουμε μαγνητικό πεδίο κάθετο στο ηλεκτρικό πεδίο (**Εικόνα 3.4**).



*Εικόνα 3.4 Βασική Δομή Magnetron Sputtering [6]*

## Βιβλιογραφία

- [1] Τεχνολογία λεπτών υμενίων,(Ηλεκτρονικό) Available: [nn.physics.auth.gr/pms/tft.htm](http://nn.physics.auth.gr/pms/tft.htm)
- [2] Chemical vapor deposition, Available: [en.wikipedia.org/wiki/Chemical\\_vapor\\_deposition](http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_vapor_deposition)
- [3] Ηλίας Φέκας “Νανοδομημένοι Ανθρακούχοι Καταλύτες Και Χημική Εναπόθεση Ατμών Νανοσωλήνων Άνθρακα”, Διπλωματική Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (2013)
- [4] Challenges for Non-Ideal Atomic Layer Deposition Processes and Systems, (2016), Available: <https://www.lesker.com/newweb/blog/post.cfm/challenges-for-non-idealatomic-layer-deposition-processes-systems>
- [5] Thin Film Deposition Processes, Dler Adil Jameel, International Journal of Modern Physics and Applications, Vol. 1, No. 4, 2015, pp. 193-199
- [6] AJAATC Orion8 Sputtering System, (Ηλεκτρονικό) Available: <http://nabis.fisi.polimi.it/equipments /aja-atc-orion-8-sputtering-system/>

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

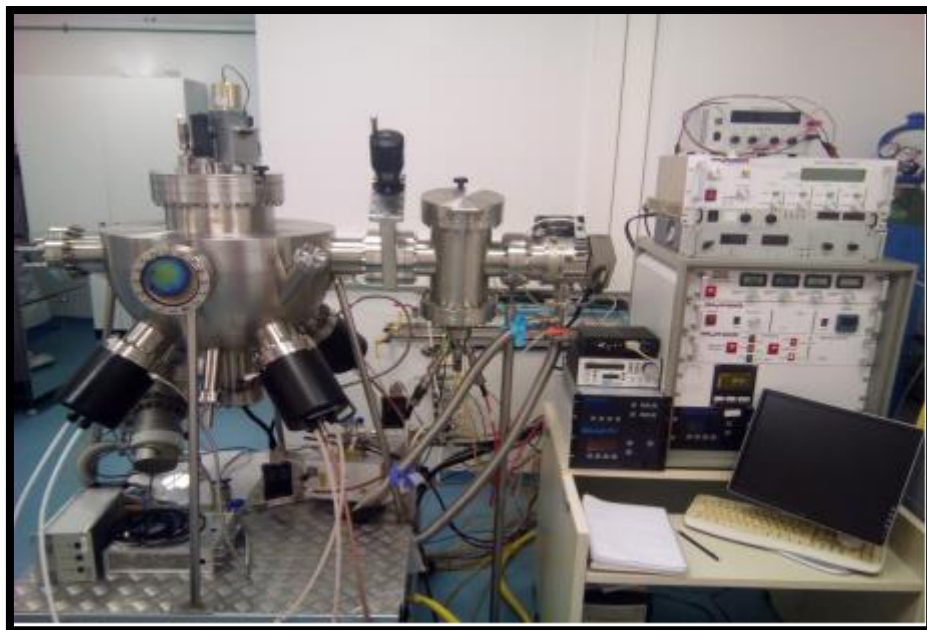
### Ανάπτυξη Διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία

#### 4.1. Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήσαμε δύο ειδών υλικά ως υποστρώματα της διάταξης που κατασκευάσαμε. Μία διάταξη με TiN/SiO<sub>2</sub>/Ag σε υπόστρωμα PEN, η οποία θα αναφερθεί λεπτομερώς παρακάτω και αποτελεί το κύριο μέρος της εργασίας μας και μία διάταξη με τα ίδια υλικά εναπόθεσης, αλλά σε υπόστρωμα πυριτίου η οποία χρησιμοποιήθηκε ως δείγμα αναφοράς (reference sample), για να έχουμε την απόκριση μίας παρόμοιας διάταξης σε μη εύκαμπτο υπόστρωμα χαμηλής τραχύτητας [1]. Οι διατάξεις κατασκευάστηκαν στον καθαρό χώρο (clean room) του τμήματος Φυσικής της σχολής ΕΜΦΕ του ΕΜΠ.

#### 4.2. Διάταξη εναπόθεσης στο εργαστήριο

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την εναπόθεση των διάφορων υλικών πάνω στο υπόστρωμα, βρίσκεται στον καθαρό χώρο (clean room) του τμήματος Φυσικής της σχολής ΕΜΦΕ του ΕΜΠ και φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 4.1).



*Εικόνα 4.1 Σύστημα εναπόθεσης στον καθαρό χώρο της ΣΕΜΦΕ*

Το παρόν σύστημα, περιλαμβάνει:

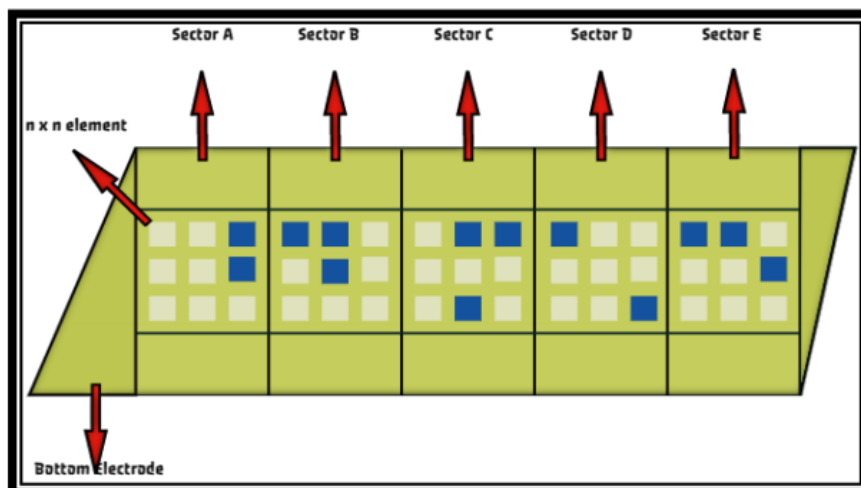
- Ένα θάλαμο υψηλού κενού
- Τρεις αντλίες εκ των οποίων, η μία είναι μηχανική και οι άλλες δύο είναι πολύ υψηλού κενού.
- Δύο πηγές ραδιοσυχνοτήτων για εναπόθεση μονωτικών υλικών (RF sputtering)
- Ένα θάλαμο για την παραγωγή των νανοσωματιδίων
- Μία περιστρεφόμενη βάση για το δείγμα
- Την κονσόλα ελέγχου
- Τον κρύσταλλο QCM για τον υπολογισμό του ρυθμού εναπόθεσης
- Ένα μικρό θάλαμο για τη διαδικασία της επιμετάλλωσης με την τεχνική της θερμικής εξάχνωσης.
- 

### 4.3. Ανάπτυξη του δείγματος TiN/SiO<sub>2</sub>/Ag

Το δείγμα που χρησιμοποιήσαμε για τις μετρήσεις μας, κατασκευάστηκε στο clean room του ΣΕΜΦΕ με τη μέθοδο της ιοντοβολής (sputtering) και αποτελείται από τρία διακριτά πανομοιότυπα δείγματα από το ίδιο batch, τα οποία δομούνται ως εξής :

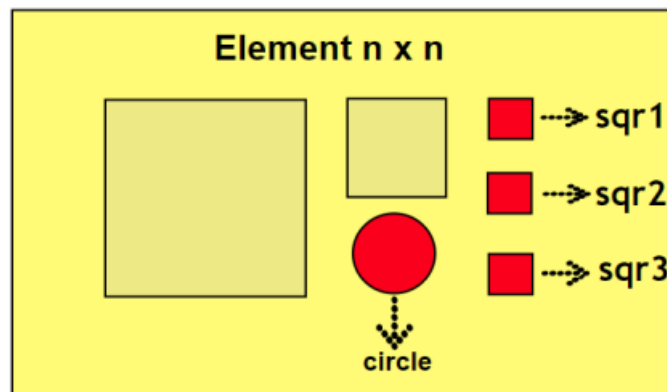
- Το υπόστρωμα που επιλέχθηκε, στο οποίο κατασκευάστηκε η μνήμη, ήταν τον εύκαμπτο υλικό PEN πάχους 125 μm.
- Αρχικά εναποθέσαμε 40 nm TiN [2] το οποίο αποτελεί το κάτω ηλεκτρόδιο (BE) των επαφών μας.
- Στη συνέχεια, εναποθέσαμε 20 nm από το διηλεκτρικό μας, που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι το SiO<sub>2</sub>
- Ως top electrode (TE) χρησιμοποιήσαμε άργυρο (Ag) [3], τον οποίον κάναμε εναπόθεση πάχους 40nm.

Το κάθε δείγμα από το ίδιο batch που παρασκευάστηκε, αποτελούνταν από σειρές και στήλες (τομείς) επαφών όπως φαίνεται στην **Εικόνα 4.2**



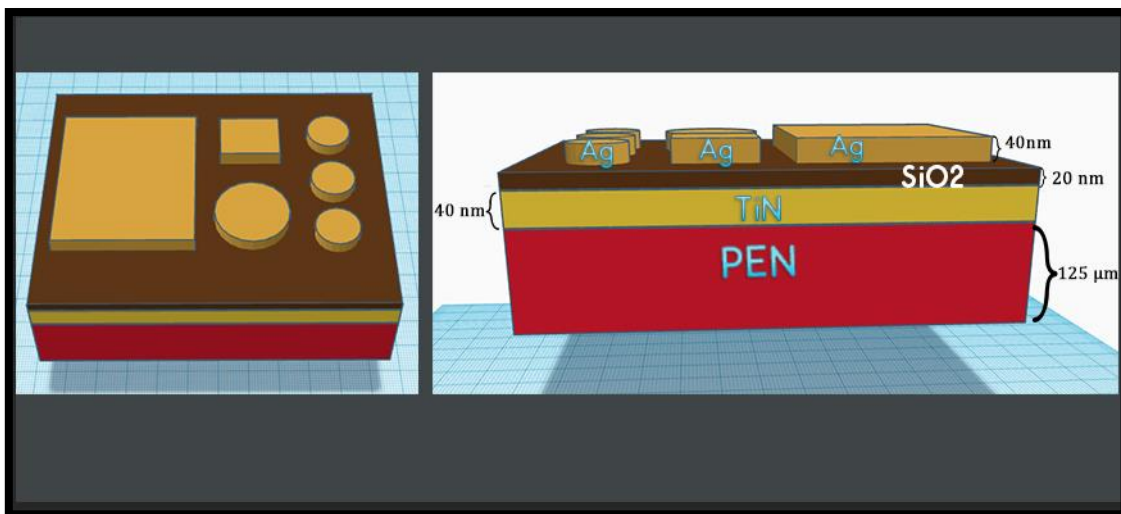
**Εικόνα 4.2** Βασική δομή του δείγματος TiN/SiO<sub>2</sub>/Ag

Κάθε στοιχείο  $n_i$  αποτελούνταν με τη σειρά του από μια εξάδα επαφών όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (**Εικόνα 4.3**) με την αντίστοιχη ονομασία της.



**Εικόνα 4.3** Δομή κάθε στοιχείου  $n_i \times n_i$ . Διακρίνονται 6 επαφές.

Τέλος, στην **Εικόνα 4.4** βλέπουμε μια εγκάρσια τομή του δείγματός μας με τα αντίστοιχα πάχη του κάθε υλικού που εναποθέσαμε.



**Εικόνα 4.4** Σχηματική αναπαράσταση της δομής ενός σετ 6 επαφών του δείγματός μας εγκάρσια αλλά και σε κάτοψη.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, για να μπορέσουμε να έχουμε μια συγκριτική εικόνα της απόκρισης της διάταξης μας σε σχέση με μια κλασική διάταξη χωρίς κάποιο εύκαμπτο υπόστρωμα, μετρήθηκε μέσω ηλεκτρικών μετρήσεων ένα δείγμα  $\text{TiN}/\text{SiO}_2/\text{Ag}$  στο οποίο χρησιμοποιήθηκε το πυρίτιο (Si) ως υπόστρωμα. Με τον τρόπο αυτό, θελήσαμε να δούμε την απόκριση μιας διάταξης με τα συγκεκριμένα υλικά σε ένα τυπικό υπόστρωμα και τη μεταβολή των ιδιοτήτων αλλά και τα όρια μιας τέτοιας διάταξης όταν μεταβαίνουμε σε ένα εύκαμπτο υπόστρωμα.

## Βιβλιογραφία

- [1] Zardetto, Valerio & Brown, Thomas & Reale, Andrea & Di Carlo, Aldo. (2011). Substrates for Flexible Electronics: A Practical Investigation on the Electrical, Film Flexibility, Optical, Temperature, and Solvent Resistance Properties. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 49. 638 - 648. 10.1002/polb.22227.
- [2] C. Charpin-Nicolle, M. Bonvalot, R. Sommer, A. Persico, M.L. Cordeau, S. Belahcen, B. Eychenne, Ph. Blaise, S. Martinie, S. Bernasconi, E. Jalaguier, E. Nowak, Impact of roughness of TiN bottom electrode on the forming voltage of HfO<sub>2</sub> based resistive memories, *Microelectronic Engineering*, Volume 221, 2020, 111194, ISSN 0167-9317
- [3] Wang, Q., Sun, H., Zhang, J. *et al.* Electrode Materials for Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>-Based Memristors. *Journal of Elec Materi* **41**, 3417–3422 (2012). <https://doi.org/10.1007/s11664-012-2256-6>

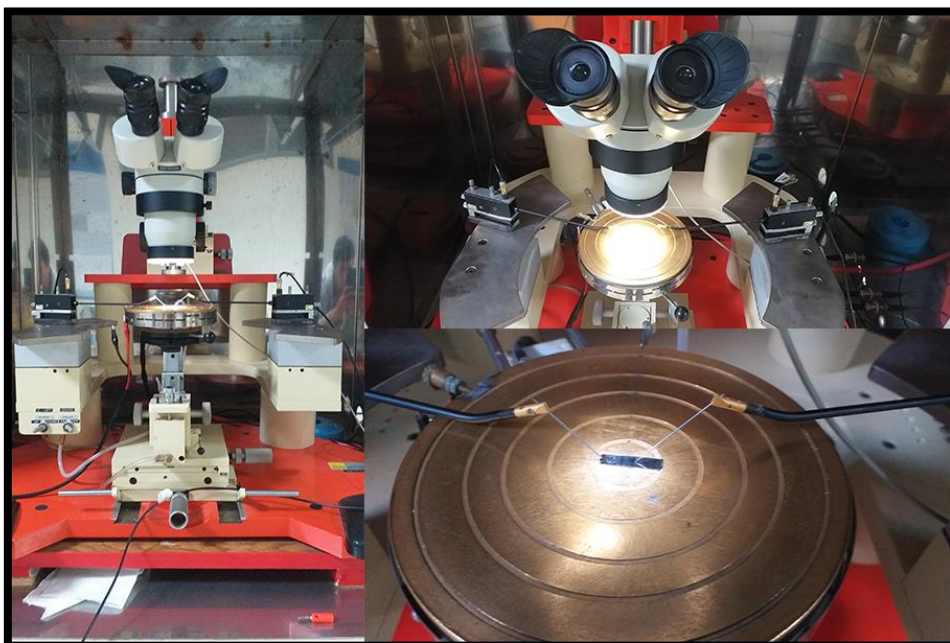
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

# Ηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Νανοδιατάξεων μνήμης

### 5.1. Εισαγωγή

Οι διατάξεις που κατασκευάστηκαν στον καθαρό χώρο (clean room), θα πρέπει να μετρηθούν σε διάφορες συνθήκες για να διαπιστωθούν οι ιδιότητές τους, που όπως θα δούμε παρακάτω, αποτελεί και το βασικό μέρος της παρούσας εργασίας. Για τις ηλεκτρικές μας μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε το εργαστήριο ηλεκτρικών μετρήσεων που βρίσκεται στο τμήμα Φυσικής της Σχολής ΕΜΦΕ του ΕΜΠ.

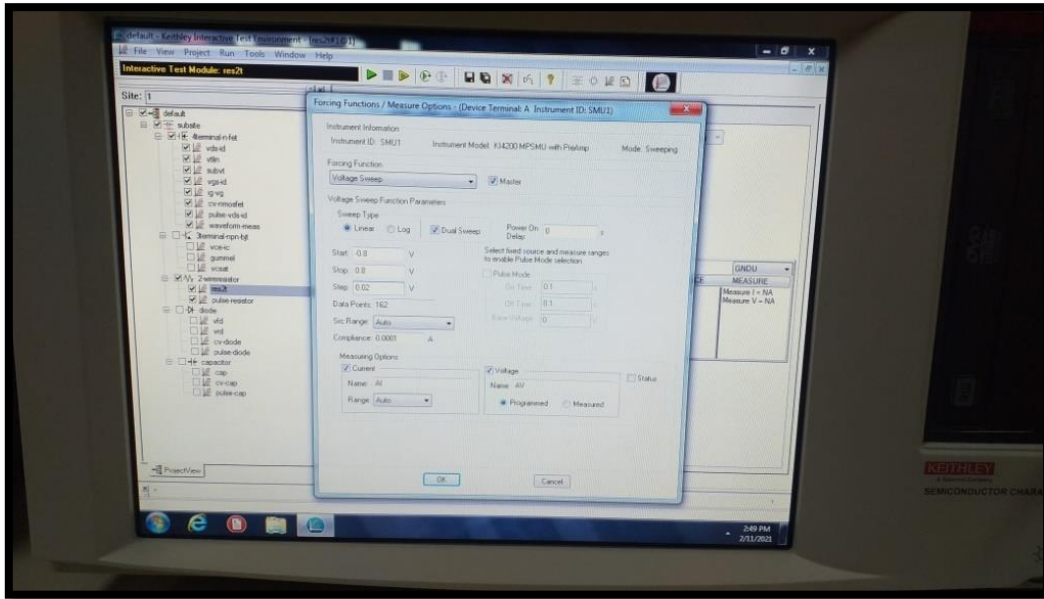
Στο εργαστήριο, χρησιμοποιήσαμε το οπτικό μικροσκόπιο το οποίο βρίσκεται πάνω σε μία μεταλλική βάση, η οποία μπορεί να περιστρέφεται  $360^\circ$  και να κινείται με μεγάλη ακρίβεια μέσω βερνιέρων στο επίπεδο x-y. Στη βάση αυτή, τοποθετούμε το δείγμα που θέλουμε να μετρήσουμε. Πάνω στη μεταλλική βάση, βρίσκονται στερεωμένες με μαγνήτες, δύο ακίδες βολφραμίου με διατομή  $20\ \mu\text{m}$ , οι οποίες μπορούν να κινούνται στο επίπεδο x-y αλλά και στον άξονα z έτσι ώστε να πλησιάζουν και να απομακρύνονται από τις επαφές που θέλουμε να χαρακτηρίσουμε ηλεκτρικά. Οι ακίδες είναι συνδεδεμένες με το κεντρικό μετρητικό όργανο μέσω καλωδίων BNC (Bayonet Neil Concelman). Ολόκληρη η διάταξη είναι τοποθετημένη μέσα σε ένα μεταλλικό κλωβό Faraday έτσι ώστε να αποφεύγονται εξωτερικοί θόρυβοι (**Εικόνα 5.1**).



*Εικόνα 5.1 Το οπτικό μικροσκόπιο με το δείγμα μας και τις μεταλλικές ακίδες τοποθετημένες*

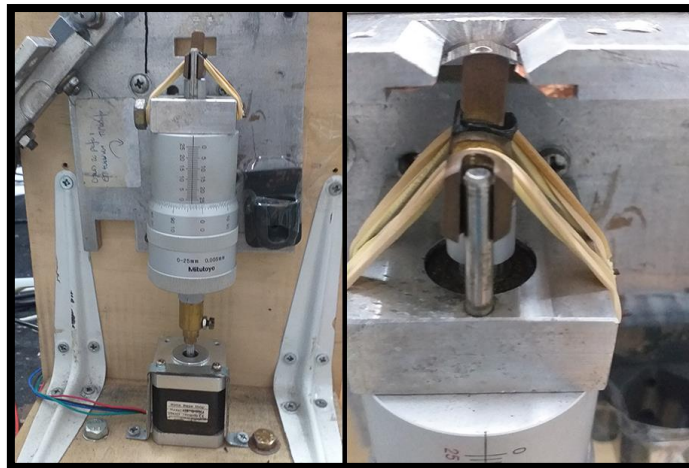


- Οι χαρακτηριστικές καμπύλες DC I-V έγιναν με το Keithley 4200 semiconductor parameter analyzer (4200-SCS) ενώ οι μετρήσεις παλμών πραγματοποιήθηκαν με την μονάδα επεξεργασίας παλμών Keithley 4225 – PMU. (Εικόνα 5.2).



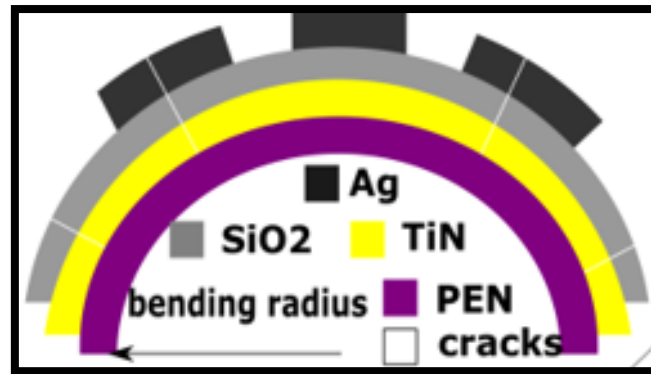
*Εικόνα 5.2 Η μετρητική διάταξη Keithley*

Τα δείγματά μας τα υποβάλαμε σε καταπονήσεις διαφόρων μεγεθών (strain), με τη βοήθεια της διάταξης καταπόνησης που βρίσκεται στο εργαστήριο μετρήσεων Brillouin. Η συγκεκριμένη διάταξη έχει τη δυνατότητα να καταπονεί το δείγμα μας επαναλαμβανόμενα με ακρίβεια  $\mu\text{m}$  για μεγάλο αριθμό επαναλήψεων (κύκλων), με τη χρήση μιας πλακέτας funduino και του αντίστοιχου λογισμικού στον υπολογιστή. Αρχικά, με τη βοήθεια ενός λέιζερ ευθυγραμμίζουμε το δείγμα μας έτσι ώστε το έμβολο της διάταξης, μόλις που να ακουμπάει πάνω στο δείγμα μας και στη συνέχεια ρυθμίζοντας την ακτίνα καμπυλότητας για την εκάστοτε καταπόνηση, η διάταξη ανεβοκατεβαίνει με τη βοήθεια ενός σερβομοτέρ το οποίο είναι συνδεδεμένο με τον βερνιέρο που φαίνεται στην **Εικόνα 5.3**



*Εικόνα 5.3 Η συσκευή καταπόνησης με το δείγμα τοποθετημένο*

Σχηματικά, το δείγμα μας υπό την επιβολή μηχανικής καταπόνησης, φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (**Εικόνα 5.4**)



*Εικόνα 5.4 Σχηματική αναπαράσταση εγκάρσιας τομής δείγματος υπό την επίδραση καταπόνησης (strain)*

### 5.1.1. Υπολογισμός Strain

Όταν το δείγμα μας βρίσκεται υπό κάμψη τότε η άνω επιφάνεια λόγω εφαρμογής μηχανικής τάσης, θα αυξήσει την απόστασή της από  $l_0$  σε  $l'$  όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα (**Εικόνα 5.5**). Η απόσταση  $l_0$  υπολογίζεται από τον ακόλουθο τύπο

$$l_0 = R_2 \theta$$

Όπου  $\theta$ , είναι η γωνία που αντιστοιχεί στο μήκος του τόξου. Η απόσταση  $l'$  μπορεί να υπολογιστεί από την ακόλουθη εξίσωση:

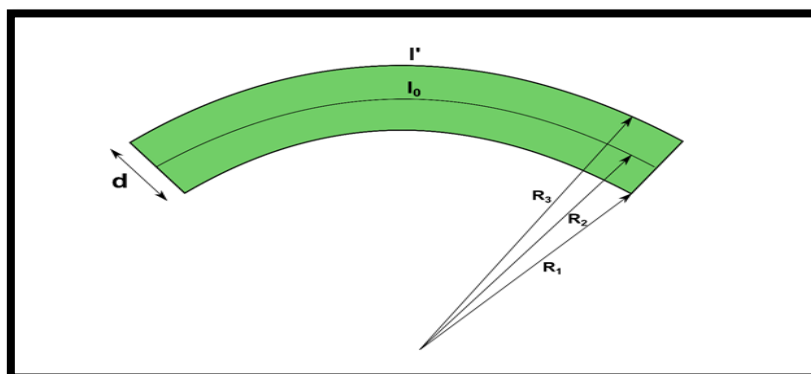
$$l' = (R_2 + \frac{d}{2})\theta$$

Ο ορισμός της καταπόνησης, δίνεται από τον τύπο:

$$\varepsilon = \frac{l' - l_0}{l_0}$$

Έτσι αντικαθιστώντας στον παραπάνω τύπο τα  $l_0$  και  $l'$  έχουμε:

$$\varepsilon = \frac{d}{2R_2}$$



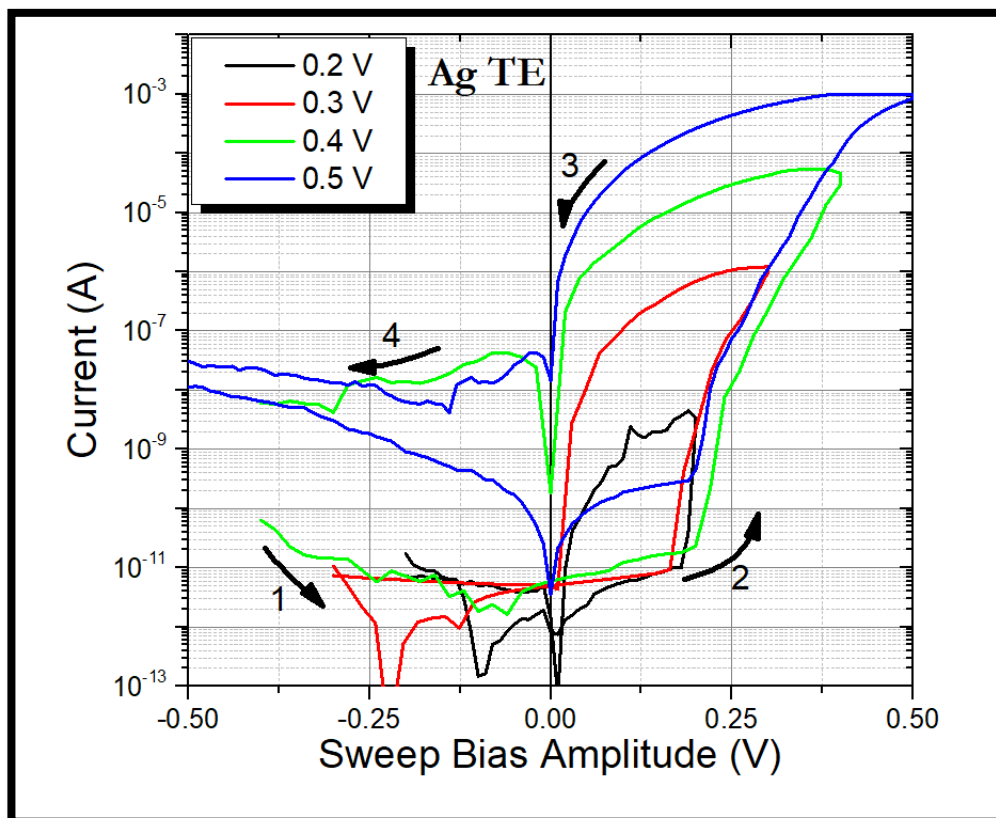
*Εικόνα 5.5 Υπολογισμός του τύπου της καταπόνησης για δείγμα υπό κάμψη*

## 5.2. Αποτελέσματα μετρήσεων

### 5.2.1. Δείγμα TiN/SiO<sub>2</sub>/Ag σε υπόστρωμα πυριτίου (Si)

#### 5.2.1.1. Χαρακτηριστική καμπύλη I-V για εύρος τάσεων από $|0.2V|$ έως και $|0,5V|$

Αρχικά, πριν ξεκινήσουμε τη μελέτη του δείγματός μας στο εύκαμπτο υπόστρωμα PEN, κάναμε μία στοιχειώδη μελέτη της διάταξης TiN/SiO<sub>2</sub>/Ag σε υπόστρωμα πυριτίου (525μm), για να μπορέσουμε να διακρίνουμε κάποια βασικά χαρακτηριστικά μιας ReRAM με τα ίδια υλικά σε ένα τυπικό μη-εύκαμπτο υπόστρωμα. Έτσι, υποβάλαμε τη διάταξη μας, σε σάρωση τάσεων, με εύρος τιμών από  $|0.2V|$  έως και  $|0,5V|$ . Χρησιμοποιώντας το μετρητικό όργανο Keithly, εφαρμόσαμε διάφορες τάσεις σάρωσης για να μελετήσουμε την απόκριση της διάταξής μας μέσω των χαρακτηριστικών καμπυλών ρεύματος. Στο παρακάτω γράφημα (**Γράφημα 5.1**) παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες I-V, για τα διάφορα εφαρμοζόμενα εύρη τάσεως.



**Γράφημα 5.1** Χαρακτηριστική I-V για διαφορετικά sweep voltages. Με τα βελόνια φαίνεται η διαδρομή που ακολουθεί ο βρόχος υστερήσης για ένα εύρος τιμών τάσης σάρωσης από  $|0.2V|$  έως και  $|0,5V|$ .

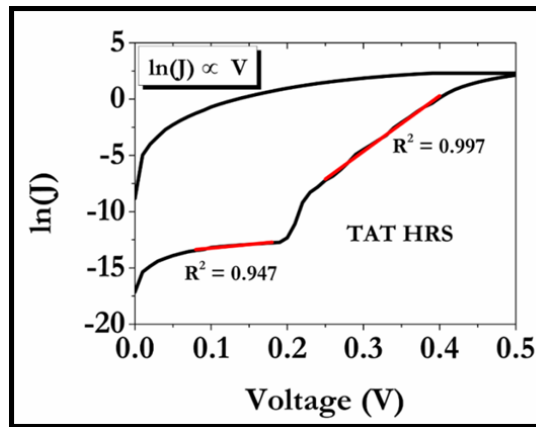
Από το παραπάνω διάγραμμα, εξάγουμε τις πρώτες βασικές μας πληροφορίες για τη λειτουργία μιας τέτοιας μνήμης. Παρατηρούμε δηλαδή, ότι η διαδικασία του SET γίνεται περίπου στα 0,2V και παραμένει αμετάβλητο ακόμα και με αύξηση της τάσης σάρωσης. Επίσης, το παράθυρο της

μνήμης είναι αρκετά καλό ακόμα και για μικρές τάσεις λειτουργίας (0,3V) ενώ όσο μεταβαίνουμε σε υψηλότερες τιμές τάσης το παράθυρο μνήμης αυξάνεται αισθητά φτάνοντας σε 6 περίπου τάξεις μεγέθους για τάση σάρωσης 0,5V. Από το ίδιο διάγραμμα παρατηρούμε ότι το RESET γίνεται σε αρνητικές τιμές της τάσης, περίπου στα -0,2V. Η τάση σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε στο δείγμα αναφοράς ( $|0,5V|$ ), μας ενδιαφέρει καθώς οι μετρήσεις της χαρακτηριστικής καμπύλης I-V έγιναν για το ίδιο εύρος τάσεων στο εύκαμπτο υπόστρωμα PEN, οπότε μπορεί να γίνει μια ποιοτική σύγκριση της διάταξης στα δύο υποστρώμα (Si και PEN), η οποία θα παρουσιαστεί σε επόμενο κεφάλαιο.

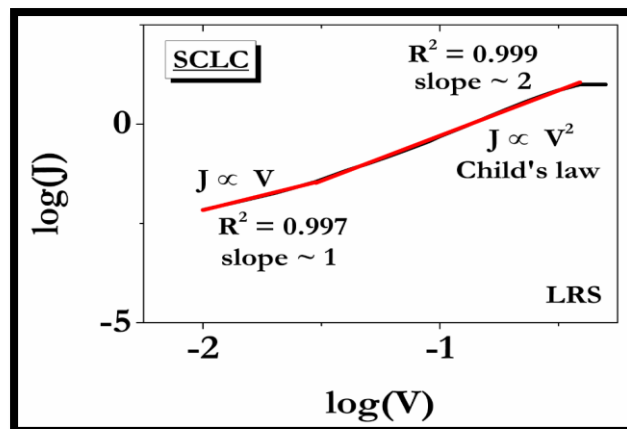
Παράλληλα, από το διάγραμμα I-V, παρατηρούμε το φαινόμενο του threshold switching για μικρές τάσεις σάρωσης και συγκεκριμένα για τις τάσεις σάρωσης  $|0.2V|$  και  $|0.3V|$ . Συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι το ρεύμα πέφτει στο μηδέν πιο νωρίς απ' ότι η αντίστοιχη τάση σάρωσης. Αυτό μπορεί να συμβαίνει για δύο λόγους. Καθ' όσον ο αγώγιμος δρόμος που δημιουργείται μέσα στο διηλεκτρικό έχει μία κωνική μορφή, με την απόληξη του κώνου να βρίσκεται στο κάτω μέρος της διάταξης, δηλαδή στο BE, τα ιόντα Ag που έχουν φτάσει στο TiN είναι πολύ λίγα. Η διάμετρος του κώνου αυξάνεται όσο αυξάνουμε την τάση σάρωσης, όμως για μικρές τάσεις σάρωσης όπως αυτές που εφαρμόσαμε εμείς στην αρχή ( $|0.2V|$  και  $|0.3V|$ ) τα ιόντα που ολοκληρώνουν τον αγώγιμο δρόμο αποκόπτονται καθώς η τάση σάρωσης επιστρέφει στο μηδέν και εξαιτίας του μικρού τους αριθμού και όλο το νήμα αποκόπτεται στο σημείο του BE και έτσι το ρεύμα πέφτει κατευθείαν στο μηδέν. Όσο πηγαίνουμε σε μεγαλύτερες τάσεις σάρωσης, πάλι τα ιόντα αρχίζουν να επιστρέφουν προς το TE αλλά εφόσον πλέον είναι περισσότερα σε αριθμό αφού μεγαλύτερη τάση συνεπάγεται πιο διευρυμένο αγώγιμο νήμα, αυτό δεν καταστρέφεται τόσο εύκολα και έτσι το ρεύμα πέφτει στο μηδέν ταυτόχρονα με την τάση σάρωσης. Στο φαινόμενο αυτό συνεισφέρει και το χαμηλό σημείο τήξεως του Ag. Όταν εφαρμόζουμε την τάση στο TE και δημιουργείται το αγώγιμο νήμα, στην απόληξη του κωνικού αυτού νήματος, λόγω αύξησης της θερμοκρασίας αλλά και μικρού αριθμού ιόντων στην εκεί περιοχή, το νήμα τήκεται, αποκόπτεται και έτσι παρουσιάζεται μηδενικό ρεύμα στο διάγραμμα νωρίτερα από το μηδενισμό της αντίστοιχης τάσης.

### 5.2.1.2. Μηχανισμοί αγωγιμότητας στη διάταξη

Σύμφωνα με τους μηχανισμούς αγωγιμότητας που αναφέραμε στη θεωρία και αντίστοιχα fit που έχουν πραγματοποιηθεί παρατηρούμε πως ο μηχανισμός «trap assisted tunneling» έχει την καλύτερη εφαρμογή όταν βρισκόμαστε στην κατάσταση HRS για θετικές τάσεις, καθώς επίσης και κατά τη μετάβαση από την κατάσταση HRS στην LRS δηλαδή κατά το set. Στη συνέχεια καθώς βρισκόμαστε στην κατάσταση LRS και επιστρέφουμε προς το μηδενισμό των τάσεων το μοντέλο που εφαρμόζει καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα είναι η αγωγιμότητα περιορισμένη από φορτία χώρου (Space Charge Limited Current – SCLC) καθώς παρατηρούμε εξάρτηση από την εφαρμοζόμενη τάση  $J \propto V^2$  και  $J \propto V$ . (Γράφημα 5.2 & 5.3)



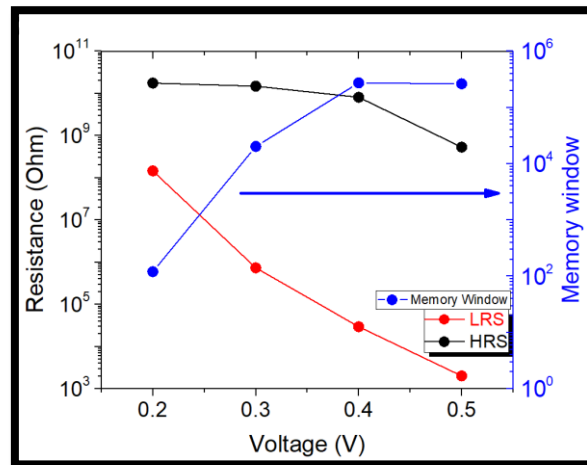
**Γράφημα 5.2** Ο μηχανισμός TAT (trap assisted tunneling) εφαρμόζει ικανοποιητικά για την κατάσταση HRS σε θετικές τάσεις καθώς και για τη μετάβαση από την HRS στην LRS.



**Γράφημα 5.3** Η εφαρμογή του μοντέλου SCLC παρουσιάζει κλίση πολύ κοντά στη μονάδα για θετικές τάσεις στην κατάσταση LRS.

### 5.2.1.3. Μέτρηση της μεταβολής HRS/LRS συναρτήσει διαφορετικών εύρων τάσης

Στη συνέχεια μετρήσαμε τις διακριτές καταστάσεις υψηλής αντίστασης (HRS) και χαμηλής αντίστασης (LRS) στις διαφορετικές τιμές τάσης σάρωσης, καθώς και το λόγο τους HRS/LRS, δηλαδή το παράθυρο μνήμης. Συγκεντρωτικά, αυτά φαίνονται στο **Γράφημα 5.4** Από το γράφημα, μπορούμε να παρατηρήσουμε πώς με την αύξηση της τάσης η μεταβολή της HRS είναι πολύ μικρή, μικρότερη από μία τάξη μεγέθους, ενώ η τιμή της LRS μειώνεται αρκετά έως και πέντε τάξεις μεγέθους για τάση σάρωσης  $|0,5V|$ . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, το παράθυρο μνήμης να αυξάνεται έντονα έως και πέντε τάξεις μεγέθους αντίστοιχα.

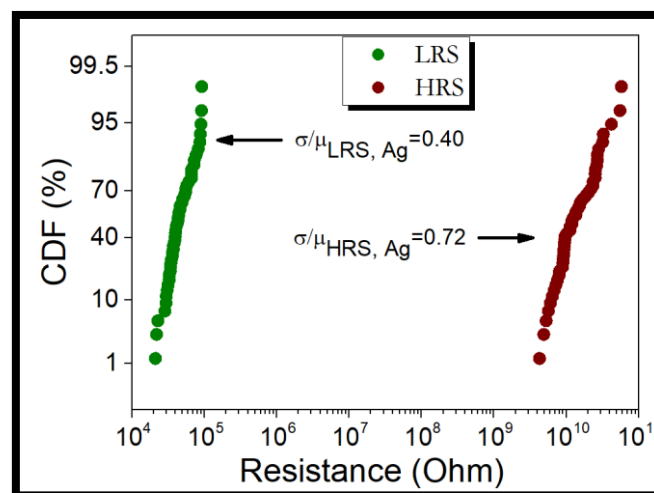


**Γράφημα 5.4** Η άνω μαύρη γραμμή υποδεικνύει τη μεταβολή της HRS συναρτήσει της τάσης σάρωσης ενώ η κάτω μαύρη γραμμή υποδεικνύει την LRS συναρτήσει της τάσης σάρωσης. Ο λόγος των δύο καταστάσεων HRS/LRS δηλαδή το παράθυρο μνήμης διακρίνεται με την μπλε γραμμή στο άνω διάγραμμα

Ο λόγος που η αύξηση της τάσης οδηγεί σε μείωση της LRS είναι ότι εφαρμόζοντας υψηλή τάση, το διηλεκτρικό καταρρέει πιο εύκολα και έτσι ο αγώγιμος δρόμος (conductive bridge) δημιουργείται πιο εύκολα στο SiO<sub>2</sub> ενώ το ρεύμα διέρχεται από το διηλεκτρικό με μεγαλύτερη ένταση [1].

#### 5.2.1.4. Μέτρηση της κατανομής των καταστάσεων HRS/LRS στο πλήθος των επαφών μας για τάση σάρωσης | 0,5V |

Προκειμένου να διαπιστώσουμε εάν η συμπεριφορά των δύο καταστάσεων HRS και LRS ακολουθεί μια συγκεκριμένη σταθερή συμπεριφορά ή μεταβάλλεται από επαφή σε επαφή, πραγματοποιήσαμε μετρήσεις σε όλο το πλήθος των επαφών για τις δύο διακριτές τιμές αντίστασης HRS και LRS και δημιουργήσαμε τη σχετική κατανομή των τιμών της αντίστασης σε σχέση με το πλήθος των επαφών όπως φαίνεται στο **Γράφημα 5.5**



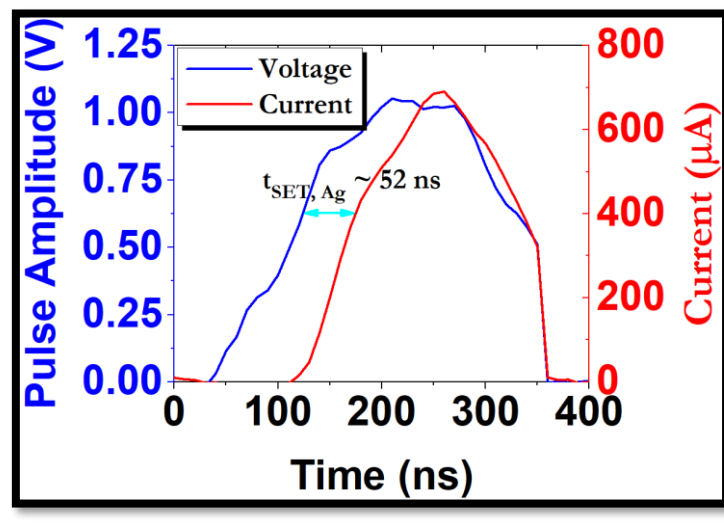
**Γράφημα 5.5** Σχετική κατανομή HRS και LRS στο σύνολο των επαφών του δείγματος

Από το παραπάνω διάγραμμα, παρατηρούμε πώς η διασπορά των δύο τιμών αντίστασης στο σύνολο των επαφών του δείγματος είναι πολύ μικρή και μπορούμε να πούμε πως η διάταξη μας παρουσιάζει ομοιογένεια ως προς τη συμπεριφορά της. Συγκεκριμένα, ο σχετικός λόγος θα πρέπει να βρίσκεται σε τιμές μικρότερες της μονάδας και όντως παρατηρούμε πως για την LRS κατάσταση ο λόγος  $s/m = 0.4$  ενώ στην HRS ο λόγος  $s/m$  προκύπτει  $s/m = 0.72$ . Η σχετική κατανομή παρουσιάζεται σε τάση σάρωσης  $|0,5V|$  καθώς είναι και η τάση σάρωσης που χρησιμοποιούμε για το επόμενο δείγμα (και κύριο) που θα παρουσιάσουμε.

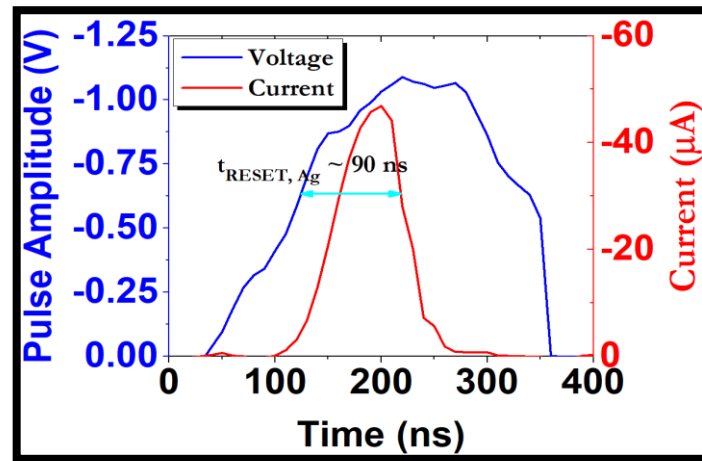
### 5.2.1.5. Μετρήσεις Παλμών

Κάθε διάταξη μνήμης, πρέπει να μπορεί να εκτελεί τις βασικές λειτουργίες WRITE και ERASE όπου αποθηκεύεται και διαγράφεται αντιστοίχα μία πληροφορία. Η πληροφορία που εκμεταλλευόμαστε στη CBRAM, είναι η μεταβολή της αντίστασης ανάμεσα στις δύο καταστάσεις LRS και HRS δηλαδή ανάμεσα στο SET και στο RESET. Έτσι, το SET αντιστοιχεί στην εγγραφή (WRITE) της πληροφορίας, ενώ το RESET αντιστοιχεί στο ERASE. Στέλνουμε ένα θετικό παλμό για το SET και ένα αρνητικό παλμό για το RESET και έτσι ολοκληρώνεται ένας κύκλος λειτουργίας.

Με το σκεπτικό αυτό, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις παλμών στο δείγμα μας για να διαπιστώσουμε εάν στέλνοντας ένα θετικό παλμό συγκεκριμένης τάσης, θα βλέπαμε την επαφή να μεταβαίνει στην κατάσταση SET. Αντιστοίχα, για την κατάσταση RESET στέλνουμε έναν παλμό αρνητικής τάσης (εφόσον η μνήμη μας είναι bipolar). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων με παλμούς φαίνονται στο **Γράφημα 5.6** και **5.7** αντιστοίχα.



**Γράφημα 5.6** Ο παλμός που στείλαμε ήταν θετικός τάσεων  $V_{set} = 1.1 \text{ V}$  και χρονικής διάρκειας  $T = 100 \text{ ns}$ . Ο χρόνος για να μεταβεί η διάταξη στην κατάσταση LRS είναι  $t_{set} = 52 \text{ ns}$ .



**Γράφημα 5.7** Ο παλμός που στείλαμε ήταν αρνητικός τάσεως  $V_{reset} = -1.1$  V και χρονικής διάρκειας  $t=100$  ns. Ο χρόνος για να μεταβεί η διάταξη στην κατάσταση HRS είναι  $t_{set} = 90$ ns.

Παρατηρώντας το **Γράφημα 5.6**, φαίνεται ότι το ρεύμα που διαπερνά το διηλεκτρικό ακολουθεί με μία μικρή ικανοποιητική υστέρηση τον παλμό χρονικά και στο τέλος του παλμού και το ρεύμα ακολουθεί την ίδια πτώση, που είναι και η αναμενόμενη συμπεριφορά. Αυτό συμβαίνει καθώς όταν στέλνουμε θετικό παλμό, δημιουργούμε τον αγώγιμο δρόμο μέσα στο διηλεκτρικό οπότε υπάρχει μία μικρή χρονική υστέρηση ώστε το διηλεκτρικό να άγει (γι' αυτό και στο διάγραμμα το ρεύμα παρουσιάζει απότομη άνοδο μετά από ένα μικρό χρονικό διάστημα) ενώ όταν έχει δημιουργηθεί ο αγώγιμος δρόμος και ο παλμός σταματά να εφαρμόζεται το ρεύμα πέφτει ταυτόχρονα. Ο χρόνος αυτός, είναι ο χρόνος που απαιτείται έτσι ώστε η διάταξή μας να μεταβεί στην κατάσταση LRS.

Στο **Γράφημα 5.7**, παρουσιάζεται η συμπεριφορά της διάταξής μας, στέλνοντας έναν αρνητικό παλμό για να κάνουμε το reset της διάταξης και ουσιαστικά να σπάσουμε τον αγώγιμο δρόμο στο διηλεκτρικό. Οπότε αυτό που μας ενδιαφέρει είναι η στιγμή που το ρεύμα αρχίζει να μειώνεται και αυτός είναι ο χρόνος που χρειάζεται για να μεταβεί η διάταξή μας στην κατάσταση HRS. Με το που ο αγώγιμος δρόμος «σπάσει» το ρεύμα μηδενίζεται και αυτό συμβαίνει πριν ο παλμός σταματήσει να εφαρμόζεται. Αυτός είναι και ο λόγος που βλέπουμε την καμπύλη του ρεύματος να πέφτει στο διάγραμμα νωρίτερα από τον εφαρμοζόμενο αρνητικό παλμό. Να σημειώσουμε εδώ ότι εφόσον ο παλμός είναι αρνητικός και το ρεύμα είναι αρνητικό οπότε όταν παρατηρούμε το διάγραμμα να πέφτει ουσιαστικά το ρεύμα αυξάνεται από τις αρνητικές τιμές που έχει πάρει έως το μηδέν.

#### 5.2.1.6. Μετρήσεις Παλμών για αντοχή σε επαναλαμβανόμενους κύκλους (Endurance) και διατήρηση της πληροφορίας (Retention) στο χρόνο

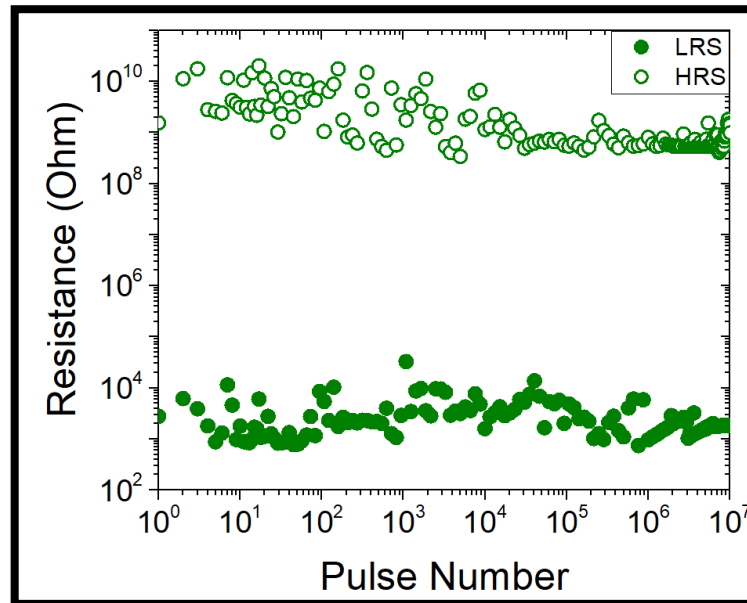
Στη συνέχεια, υποβάλλαμε το δείγμα μας σε μετρήσεις αντοχής σε επαναλαμβανόμενους κύκλους (endurance) καθώς και μετρήσεις ικανότητας διατήρησης της πληροφορίας (retention) της διάταξης. Για τις μετρήσεις αυτές χρησιμοποιήθηκαν τα χαρακτηριστικά για τον θετικό και αρνητικό παλμό (ύψος και πλάτος) σύμφωνα με τα οποία η διάταξή μας μεταβαίνει στην κατάσταση LRS και HRS αντίστοιχα.



- **Αντοχή σε επαναλαμβανόμενους κύκλους λειτουργίας**

Στη διαδικασία μέτρησης της αντοχή σε επαναλαμβανόμενους κύκλους λειτουργίας χρησιμοποιήθηκε πλάτος παλμών 1,1V με χρονική διάρκεια 100ns. Πραγματοποιήθηκαν  $10^7$  κύκλοι λειτουργίας.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στο **Γράφημα 5.8**



**Γράφημα 5.8** Μετρήσεις παλμών (Αντοχή σε επαναλαμβανόμενους κύκλους λειτουργίας) για  $10^7$  κύκλους λειτουργίας

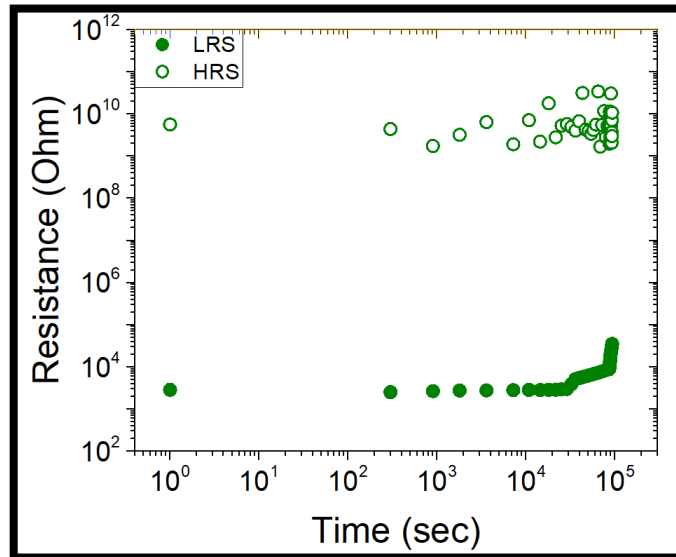
Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι μετά από  $10^7$  κύκλους λειτουργίας, η κατάσταση LRS (SET) παρουσιάζει μία σχετικά ομαλοποίηση ενώ παραμένει στην ίδια τάξη μεγέθους με την αρχή εφαρμογής των παλμών. Στην κατάσταση HRS μετά την ολοκλήρωση των κύκλων λειτουργίας, παρατηρείται μικρή μείωση της τιμής της αντίστασης κατά μία τάξη μεγέθους. Παρ' όλα αυτά, το παράθυρο μνήμης παραμένει ακόμα και μετά από  $10^7$  κύκλους λειτουργίας σε πολύ καλό επίπεδο, περίπου στις 6 τάξεις μεγέθους με ελάχιστη μεταβολή από τις αρχικές μας τιμές αντίστασης. Η μείωση της κατάστασης υψηλής αντίστασης (HRS), ενδεχομένως να οφείλεται στο γεγονός ότι μετά από πολλούς κύκλους λειτουργίας, δηλαδή δημιουργίας και καταστροφής του αγωγίμου δρόμου μέσα στο οξειδίο, αυτό πλέον μπορεί να δημιουργείται πιο εύκολα καθώς ίσως παραμένουν ιόντα μέσα σε αυτό ακόμα και μετά τη διαδικασία του reset.

- **Διατήρησης της πληροφορίας στο χρόνο**

Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό των μη πτητικών μνημών είναι η διατήρηση της πληροφορίας στο χρόνο, δηλαδή για μεγάλο χρονικό διάστημα, χωρίς τη διαδικασία επανεγγραφής. Για το λόγο αυτό, εφαρμόζουμε παλμό για τις λειτουργίες READ και ERASE. Για τη μελέτη του συγκεκριμένου χαρακτηριστικού της διάταξής μας, χρησιμοποιήσαμε τα χαρακτηριστικά των παλμών που έχουμε βρει (ύψος, πλάτος), σύμφωνα με τα οποία η διάταξή μας μεταβαίνει στις καταστάσεις LRS και HRS. Αρχικά, σε μερικές από τις υπό μελέτη διατάξεις εφαρμόζουμε ένα

θετικό παλμό (ώστε να μεταβούν στην LRS) ενώ στις υπόλοιπες έναν αρνητικό παλμό (ώστε να μεταβούν στην HRS). Στη συνέχεια και μέχρι το πέρας των μετρήσεων, εφαρμόζουμε παλμούς μηδενικής τάσης, όπου χρησιμοποιούνται για να διαβαστεί η αντίσταση των διατάξεων κατά τη διάρκεια του χρονικού εύρους της μετρήσεων. Οι μετρήσεις έγιναν για συνολικό χρόνο  $10^5$  second, δηλαδή περίπου 27 ώρες.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεών μας φαίνονται στο **Γράφημα 5.9**



**Γράφημα 5.9** Μέτρηση παλμών για διατήρηση πληροφορίας (φορτίου) στο χρόνο (retention)

Από το διάγραμμα παρατηρούμε ότι υπάρχει μια σταθερότητα στις τιμές, αλλά εμφανίζεται μια διακύμανση σχεδόν μίας τάξης μεγέθους και στις δύο καταστάσεις SET/RESET στα  $10^5$ . Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποτελεί ένδειξη του λεγόμενου διλήμματος τάσης – χρόνου (voltage – time dilemma) που περιγράφει την γέννηση παγίδων εντός περιοχής που το CF έχει υποστεί ρήξη. Οι παγίδες αυτές παγιδεύουν και απελευθερώνουν τα ηλεκτρόνια κοντά στον αγωγό δρόμο [2].

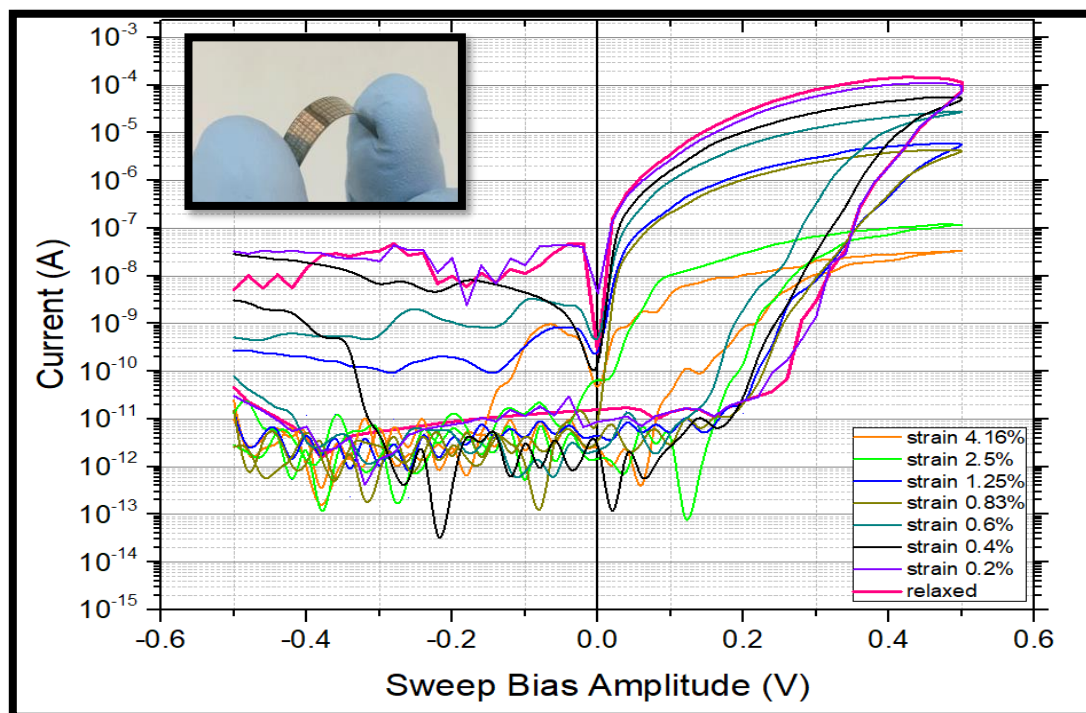
### 5.2.2. Δείγμα $\text{TiN}/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ σε υπόστρωμα πυριτίου (PEN)

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήσαμε στο συγκεκριμένο δείγμα, αποτελούν τον κύριο όγκο της παρούσας εργασίας. Εφόσον αποκτήθηκε μία στοιχειώδης εικόνα για μία μνήμη σε υπόστρωμα Si και τα υλικά εναπόθεσης που είχαμε επιλέξει, πραγματοποιήσαμε την ίδια διάταξη σε εύκαμπτο υπόστρωμα (PEN). Αρχικά, οι μετρήσεις έγιναν χωρίς καμία καταπόνηση, ώστε να διαπιστωθεί η αντιστοιχία με τις αντίστοιχες μετρήσεις σε υπόστρωμα πυριτίου (Si), ενώ στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις του δείγματος υπό συνθήκες καταπόνησης ώστε να μελετήσουμε τα όρια λειτουργίας μίας τέτοιας διάταξης, ως προς τα υλικά εναπόθεσης αλλά και ως προς την καταλληλότητα του ίδιου του υποστρώματος για την κατασκευή εύκαμπτων ηλεκτρονικών.

### 5.2.2.1. Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V συναρτήσει της καταπόνησης

Η πρώτη μέτρηση που πραγματοποιήσαμε στο δείγμα μας, ήταν να παρακολουθήσουμε πώς μεταβάλλεται το ρεύμα που διέρχεται μέσα από το διηλεκτρικό SiO<sub>2</sub> καθώς εμείς εφαρμόζουμε συνεχή σάρωση σε ένα εύρος τιμών εφαρμοζόμενης τάσης. Έτσι μπορούμε να πάρουμε μία αρχική πληροφόρηση για την τάση που πραγματοποιείται το SET στη διάταξή μας καθώς και την τάση που πραγματοποιείται το RESET. Η κατάσταση SET είναι η κατάσταση Low Resistance State ενώ το reset πραγματοποιείται όταν έχουμε High Resistance State[3].

Αρχικά πήραμε ηλεκτρικές μετρήσεις για το δείγμα μας χωρίς να έχει υποστεί καμία καταπόνηση. Οι μετρήσεις αυτές έγιναν με μέτρηση της τάσης σε ένα εύρος -500mV → 500 mV με βήμα 20mV. Στη συνέχεια, μέσω της διάταξης καταπόνησης, κάναμε κάμψη του δειγματός μας για 500 κύκλους με διαφορετικές ακτίνες καμπυλότητας που αντιστοιχούσα σε διαφορετικά ποσοστά καταπόνησης (όπως φαίνεται σε παρακάτω διαγράμματα) στη διάταξη που παρουσιάστηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο (**Εικόνα 40**). Μετά από την ολοκλήρωση κάθε κύκλων καταπόνησης, επιστρέψαμε στις ηλεκτρικές μετρήσεις και ξαναπαίρναμε την χαρακτηριστική καμπύλη I-V, για τις συγκεκριμένες επαφές που είχαμε μετρήσει και προηγουμένως. Η διαδικασία αυτή έγινε σε ένα πλήθος επαφών για να βεβαιωθούμε πως θα έχουμε έναν ικανό αριθμό μετρήσεων που θα μπορούσε να επιβιώσει μετά από όλη τη διαδικασία των καταπονήσεων, καθώς επίσης και την επαναληψιμότητα των φαινομένων. Στο **Γράφημα 5.10** παρουσιάζουμε το χαρακτηριστικό βρόχο υστέρησης μιας από τις επαφές αυτές, έως και το τελικό στάδιο καταπόνησης με ποσοστό 4,16%. Παρακάτω φαίνονται οι καμπύλες I-V, όπου στον οριζόντιο άξονα έχουμε το εύρος τάσεων (Sweep Bias Amplitude – Volt) και στον κατακόρυφο άξονα έχουμε το ρεύμα (Current -Ampere).

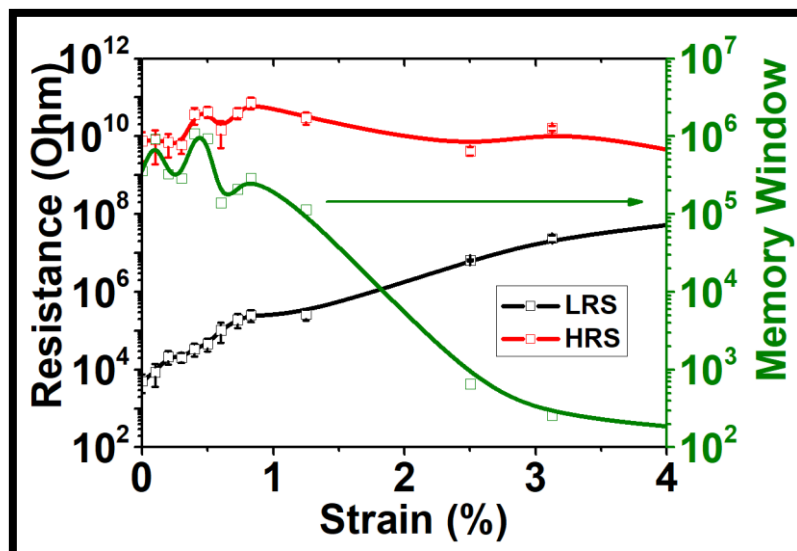


**Γράφημα 5.10** Οι χαρακτηριστικοί βρόχοι υστέρησης I-V για διάφορα ποσοστά καταπόνησης στο ίδιο δείγμα σε μία συγκεκριμένη επαφή. Το βήμα σάρωσης της τάσης ορίστηκε στα 50mV και καθ' όλη τη διάρκεια εφαρμόστηκε ρεύμα συμμόρφωσης  $I_{cc} = 10^{-4}$  Ampere.

Παρατηρώντας το **Γράφημα 5.8**, βλέπουμε ότι το δείγμα μας αρχικά, χωρίς κάποια καταπόνηση, παρουσιάζει το **SET (LRS)** στις θετικές τάσεις  $\sim 0.25$  V με ένα παράθυρο μνήμης (memory window)  $\sim 6$  τάξεις μεγέθους ενώ το **RESET (HRS)** πραγματοποιείται σε αρνητικές τάσεις  $\sim -0.2$  V. Αυτό σημαίνει πώς η διάταξη του memristor μας είναι διπολική (bipolar) εφόσον το SET και το RESET γίνεται σε διαφορετικής πολικότητας τάσεις. Επίσης όσο αυξάνουμε το ποσοστό καταπόνησης, παρατηρούμε ότι το SET συνεχίζει να γίνεται στην ίδια τάση 0,25 V με ελάχιστες διακυμάνσεις προς μικρότερες τάσεις ενώ το παράθυρο μνήμης μειώνεται αισθητά όπου για καταπόνηση 4,16%, το παράθυρο μνήμης έχει μειωθεί αισθητά στις 2 τάξεις μεγέθους. Η μηχανική τάση σε μεγάλες καταπονήσεις ( $>1.25\%$ ), φαίνεται ότι επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση του δείγματος. Ωστόσο, το αρχικά μεγάλο παράθυρο μνήμης (6 τάξεων) της συγκεκριμένης διάταξης, δίνει περιθώριο ώστε ακόμα και μετά από μεγάλο αριθμό καταπονήσεων σε υψηλά ποσοστά καταπόνησης, οι καταστάσεις LRS και HRS να είναι διακριτές. Αξίζει να αναφερθεί ότι τα δείγματα δε χρειάζεται να υποστούν διαδικασία ηλεκτρικής διαμόρφωσης, το οποίο είναι σημαντικό χαρακτηριστικό για τη διαδικασία της κατασκευής ολοκληρωμένων κυκλωμάτων.

#### 5.2.2.2. Μέτρηση της μεταβολής HRS/LRS συναρτήσει του ποσοστού καταπόνησης (strain %)

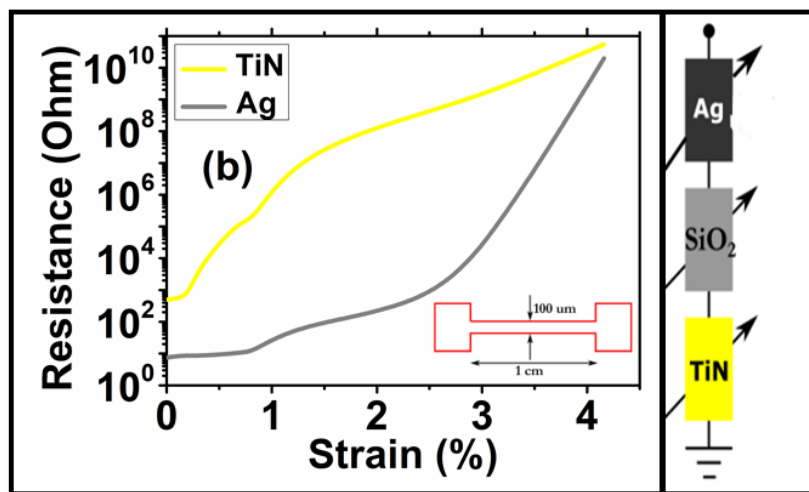
Στη συνέχεια μετρήσαμε τη μεταβολή των δύο καταστάσεων HRS και LRS συναρτήσει του ποσοστού καταπόνησης που υποβάλαμε κάθε φορά τη διάταξη μας. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στο **Γράφημα 5.11**



**Γράφημα 5.11** Κατανομή των καταστάσεων υψηλής και χαμηλής αντίστασης (LRS και HRS) συνάρτηση του ποσοστού καταπόνησης (strain %). Η δοκιμαστική τάση ήταν στα 100mV.

### 5.2.2.3. Μέτρηση της μεταβολής της αντίστασης των ηλεκτροδίων TiN και Ag συναρτήσει του ποσοστού καταπόνησης

Έπειτα, θέλοντας να κάνουμε μια πιο αναλυτική μελέτη της μεταβολής της αντίστασης του δείγματος μας συναρτήσει του strain, αποφασίσαμε να μελετήσουμε ξεχωριστά την μεταβολή της αντίστασης στα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήσαμε σε συνάρτηση με τα ποσοστά καταπόνησης που εφαρμόσαμε στο δείγμα μας. Αρχικά, παρατηρούμε ότι η αντίσταση του Ag παρουσιάζει πολύ μικρές μεταβολές στα πρώτα στάδια καταπόνησης και αυξάνεται στα τελευταία στάδια καταπόνησης, δηλαδή από το ποσοστό καταπόνησης 3,25% και μετά (**Γράφημα 5.12**). Αντίθετα, παρατηρούμε ότι η αντίσταση στο κάτω ηλεκτρόδιο (Bottom Electrode) από TiN, αυξάνεται από τα αρχικά στάδια καταπόνησης (0,1%) και παρουσιάζει ακόμα μεγαλύτερη αύξηση για ποσοστά που ξεπερνούν το 1%. Η αύξηση της αντίστασης επηρεάζει τις τιμές της LRS το οποίο είναι λογικό αφού τα cracks αυξάνουν την σειριακή αντίσταση των CBRAM το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ροής του ρεύματος.[9]



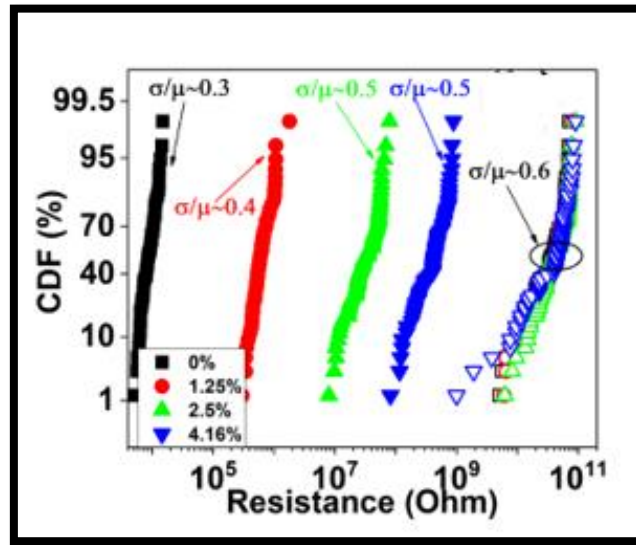
*Γράφημα 5.12 Μεταβολή αντίστασης σε Ohm συναρτήσει του ποσοστού καταπόνησης (strain) για τα ηλεκτρόδια. Δεξιά παρουσιάζεται σχηματικά το ισοδύναμο κύκλωμα.*

Η αύξηση της αντίστασης θα μπορούσε να δικαιολογήσει τη μείωση του ανώτατου ρεύματος συμμόρφωσης (self compliance current)  $I_{cc}$  στο δείγμα μας αυξανόμενης της καταπόνησης.

### 5.2.2.4. Μελέτη σχετικής μεταβολής HRS/LRS πολλών επαφών του δείγματος συναρτήσει του ποσοστού καταπόνησης

Στην συγκεκριμένη διαδικασία θέλαμε να δούμε συγκριτικά και πιο συνολικά, πώς συμπεριφέρονται οι επαφές του δείγματος μας στα διαφορά ποσοστά καταπόνησης και συγκεκριμένα πώς μεταβάλλονται οι δύο διακριτές καταστάσεις SET (LRS) και RESET (HRS) [4]. Έτσι, υποβάλαμε το δείγμα σε 100 κύκλους stress για κάθε ποσοστό καταπόνησης και μετρήσαμε τις δύο καταστάσεις HRS και LRS. Από τα αποτελέσματα του **Γραφήματος 5.13**, παρατηρούμε πως όσο το ποσοστό καταπόνησης αυξάνεται, η κατάσταση LRS μεταβάλλεται αισθητά (αυξάνεται) κατά σχεδόν τέσσερις τάξεις μεγέθους από την αρχική συνθήκη χαλάρωσης,

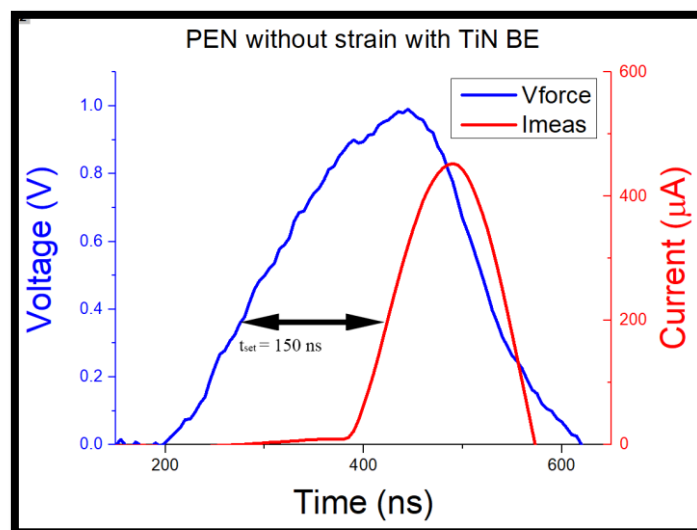
μέχρι το τελικό ποσοστό καταπόνησης strain (4,16%), ενώ η κατάσταση HRS η κατάσταση του RESET παραμένει σχετικά σταθερή με μεταβολή μικρότερη της μίας τάξης μεγέθους. Έτσι στο τελικό ποσοστό strain 4,16%, το παράθυρο μνήμης είναι περίπου στις 2 τάξεις μεγέθους.



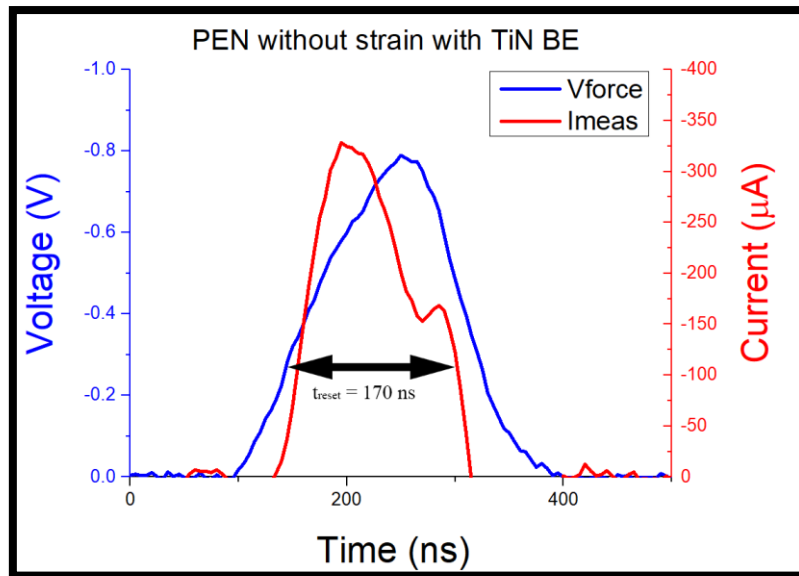
**Γράφημα 5.13** Κατανομή των καταστάσεων HRS και LRS για διάφορα ποσοστά καταπόνησης. Τα άδεια σημεία αντιστοιχούν στην HRS ενώ τα γεμισμένα σύμβολα στις LRS.

#### 5.2.2.5. Μετρήσεις παλμών για έλεγχο απόκρισης των δύο διακριτών καταστάσεων (SET / RESET)

Κατ' αντιστοιχία με τις μετρήσεις μας για το δείγμα αναφοράς, εφαρμόσαμε δύο παλμούς, ένα θετικής και ένα αρνητικής τάσης, παρατηρώντας την απόκριση της επαφής και τη μετάβαση της στις δύο καταστάσεις SET και RESET. Το δείγμα βρισκόταν σε κατάσταση μηδενικής καταπόνησης έτσι ώστε να ελέγξουμε, πέρα από τις χαρακτηριστικές I-V καμπύλες, εάν η διάταξή μας λειτουργεί ως διάταξη μνήμης. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο **Γράφημα 5.14** και **Γράφημα 5.15**



**Γράφημα 5.14** Ο παλμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν θετικός, τάσης  $V_{set} = 1V$  και χρονικής διάρκειας  $T = 100 ns$ . Ο χρόνος για να μεταβεί η διάταξη στην κατάσταση LRS είναι  $t_{set} = 150 ns$



**Γράφημα 5.15** Ο παλμός που χρησιμοποιήθηκε ήταν αρνητικός, τάσης  $V_{set} = -0.8 V$  και χρονικής διάρκειας  $T = 100 ns$ . Ο χρόνος για να μεταβεί η διάταξη στην κατάσταση HRS είναι  $t_{reset} = 170 ns$

Από τα παραπάνω γραφήματα (12, 13), παρατηρούμε ότι και για τον θετικό και για τον αρνητικό παλμό που εφαρμόσαμε, η συμπεριφορά του ρεύματος που διαπερνά το διηλεκτρικό της διάταξής μας, είναι η αναμενόμενη σύμφωνα με τις αντίστοιχες μετρήσεις στο δείγμα αναφοράς. Συγκεκριμένα στο θετικό παλμό, το ρεύμα παρουσιάζει μία χαρακτηριστική υστέρηση και εν συνεχεία ακολουθεί την πτωτική πορεία της εφαρμοζόμενης τάσης. Αντίστοιχα, στον αρνητικό παλμό παρατηρούμε μία ικανοποιητική υστέρηση έως ότου το ρεύμα αρχίσει να πέφτει, δηλαδή αρχίσει να αυξάνεται από αρνητικές τιμές προς το μηδέν).

#### 5.2.2.6. Μετρήσεις Παλμών για αντοχή σε επαναλαμβανόμενους κύκλους (Endurance) και διατήρηση της πληροφορίας (Retention) στο χρόνο

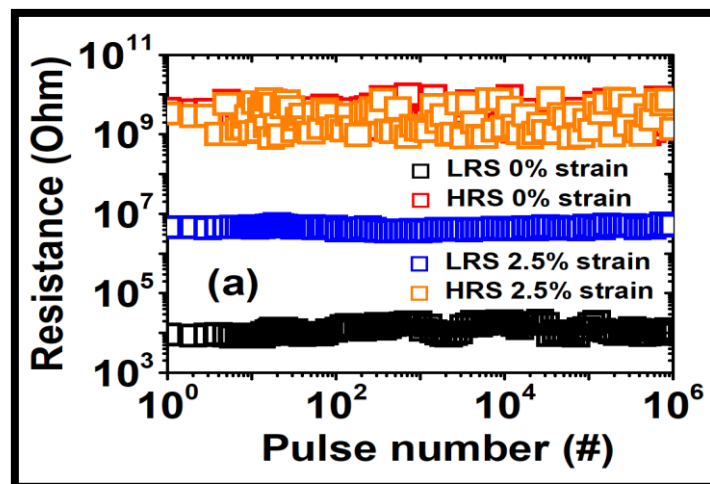
Στη συνέχεια, υποβάλλαμε το δείγμα μας σε μετρήσεις παλμών. Τα χαρακτηριστικά των παλμών, δηλαδή η χρονική διάρκεια και το ύψος του, είναι αυτά με τα οποία η διάταξή μας μεταβαίνει στην κατάσταση LRS και HRS και τα οποία βρήκαμε στο προηγούμενο υποκεφάλαιο. Αυτό συμβαίνει καθώς με τη χρήση παλμών συγκεκριμένης τάσης, εμφανίζεται το φαινόμενο της εναλλαγής αντίστασης στον συγκεκριμένο τύπο μνημών. Οι ιδιότητες που θέλαμε να ελέγξουμε στη συγκεκριμένη διάταξη, ήταν η αντοχή του δείγματός μας σε επαναλαμβανόμενους κύκλους (Endurance) αλλά και η διατήρηση της πληροφορίας της κάθε επαφής που ελέγξαμε (συνολικότερα της μνήμης – δείγματος) στο χρόνο (retention).[5]

- **Αντοχή σε επαναλαμβανόμενους κύκλους λειτουργίας**

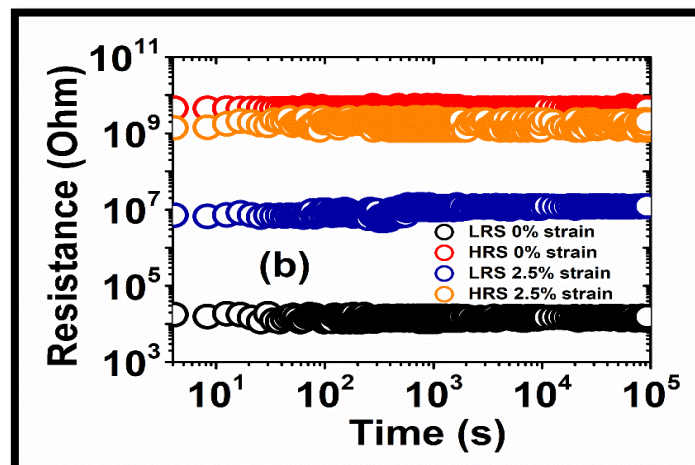
Στη διαδικασία μέτρησης της αντοχής σε επαναλαμβανόμενους κύκλους λειτουργίας, για το θετικό παλμό, χρησιμοποιήθηκε πλάτος 1V χρονικής διάρκειας 100ns, ενώ για τον αρνητικό παλμό, χρησιμοποιήθηκε πλάτος -0,8V χρονικής διάρκειας 100ns. Παρατηρήθηκε ότι τα βέλτιστα αποτελέσματα όπου είχαμε πιο σταθερή απόκριση στις καταστάσεις HRS και LRS, ήταν μέχρι και 2,5% καταπόνηση, σε ένα σύνολο μετρήσεων  $10^6$  κύκλων λειτουργίας. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο **Γράφημα 5.16**

- **Διατήρηση φορτίου/πληροφορίας στο χρόνο**

Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό των μη πτητικών μνημών είναι η διατήρηση της πληροφορίας στο χρόνο, δηλαδή για μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς τη διαδικασία επανεγγραφής. Για το λόγο αυτό, εφαρμόζουμε παλμό για τις λειτουργίες READ και ERASE. Στη δική μας περίπτωση, χρησιμοποιήσαμε θετικό και αρνητικό παλμό με χαρακτηριστικά ίδια με τη διαδικασία των παλμών για συνολικό χρόνο  $10^5$  second, δηλαδή περίπου 27 ώρες. Η καλύτερη απόκριση που είχαμε ως προς τη διακριτότητα των δύο καταστάσεων, αλλά και το παράθυρο μνήμης, παρουσιάστηκε μέχρι και το ποσοστό του 2,5% καταπόνησης, το οποίο και παρουσιάζουμε στο **Γράφημα 5.17**



**Διάγραμμα 5.16** Μετρήσεις αντοχής σε επαναλαμβανόμενους κύκλος λειτουργίας για strain 0% και strain 2,5%



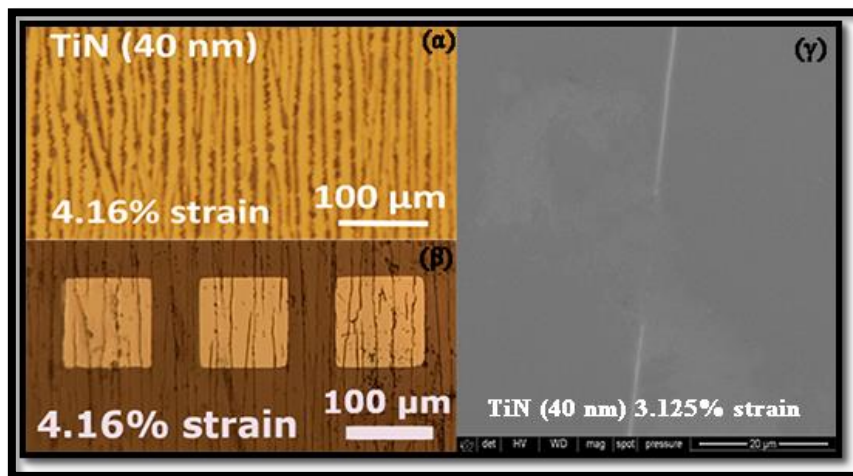
**Διάγραμμα 5.17** Μετρήσεις της διατήρησης πληροφορίας στο χρόνο για strain 0% και strain 2,5%



### 5.2.2.7. Διαδικασία Σχηματισμού Ρωγμών στο Δείγμα

Όπως παρατηρήσαμε και στο **Γράφημα 5.10**, στο BE από TiN, παρουσίασε σημαντική αύξηση η αντίστασή του από τα πρώτα στάδια καταπόνησης (strain) συγκριτικά με το TE, το οποίο διατηρούσε παρόμοιες τιμές ωμικής αντίστασης μέχρι και 2,5% καταπόνηση. Με βάση αυτό, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι το ηλεκτρόδιο TiN είναι το πρώτο που ξεκινάει να παρουσιάζει ρωγμές στο δείγμα μας. Αυτό συμβαίνει καθώς το TiN έχει μεγάλο μέτρο ελαστικότητας (μέτρο Young) (~300GPa)[6]. Έτσι, παρατηρούμε ότι το TiN καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τη συμπεριφορά της διάταξης memristor που έχουμε. Αντίθετα, βλέπουμε ότι το διηλεκτρικό μας SiO<sub>2</sub> έχει μέτρο Young στα 73 GPa [7] το οποίο είναι παραπλήσιο με το μέτρο Young του Ag (~65 GPa)[8] το οποίο δικαιολογεί και την παραπλήσια συμπεριφορά τους όσο αυξάνεται η καταπόνηση αλλά και το γεγονός ότι οι ρωγμές δημιουργούνται σε αυτά για καταπονήσεις 2,5% και πάνω (διακριτή αύξηση αντίστασης). Για καταπονήσεις από 4,16% και μεγαλύτερες, παρατηρούμε ότι και το ίδιο το υπόστρωμα (PEN) παρουσιάζει ρωγμές. Το χαμηλό μέτρο Young του SiO<sub>2</sub> μας δείχνει ότι είναι κατάλληλο υλικό για να χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή εύκαμπτων ηλεκτρονικών σε σύγκριση με άλλα σκληρότερα οξείδια μετάλλων όπως: TiO<sub>2</sub> (~ 160 GPa) [24], TaO<sub>x</sub> (~ 133 GPa) , HfO<sub>x</sub> (~ 130 GPa).

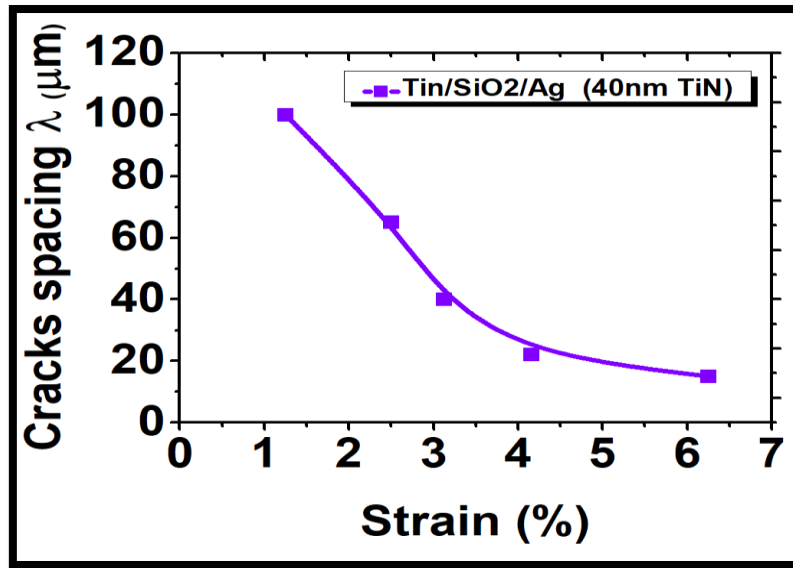
Παρακάτω, στο **Γράφημα 5.18** παρουσιάζονται εικόνες από το BE TiN, από το ολοκληρωμένο device TiN/SiO<sub>2</sub>/Ag σε οπτικό μικροσκόπιο και μία ρωγμή του TiN σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο οάρωσης (SEM).



**Γράφημα 5.18** Εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο όπου φαίνονται τα cracks (α) που έχουν δημιουργηθεί μετά από καταπόνηση 4,16% στο TiN (bottom electrode) (β) αλλά και συνολικά στο δείγμα μας TiN/SiO<sub>2</sub>/Ag .. (γ) Εικόνα SEM από ρωγμή στο ηλεκτρόδιο TiN σε δείγμα που καταπονήθηκε κατά 3,125%. Από την εικόνα γγ, φαίνεται ότι οι ρωγμές στο TiN δεν είναι συνεχείς για ποσοστό παραμόρφωσης 3,125% και έτσι το ρεύμα βρίσκει αγωγίμους δρόμους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η αντίσταση του φιλμ να παρουσιάζει μικρότερη αντίσταση σε σχέση με strain 4,16% (περίπου δύο τάξεις μεγέθους διαφορά)

Από την παραπάνω εικόνα από το SEM παρατηρούμε πως για ποσοστό καταπόνησης 3,125% η ρωγμή του TiN φαίνεται να είναι ασυνεχής. Αυτό σημαίνει πως ενδεχομένως το ρεύμα να μπορεί να διέλθει μέσα από τις ασυνέχεις των ρωγμών στο BE παρά τη μεγάλη πυκνότητα ρωγμών που παρατηρούμε στη διάταξη (**Γράφημα 5.19**). Αντίθετα στο TE ακόμα και με την ύπαρξη ρωγμών

εφόσον εφαρμόζουμε την τάση απευθείας πάνω στον Ag το ρεύμα διέρχεται μέσω αυτού και τα ιόντα αργύρου διαχέονται μέσα στο διηλεκτρικό.



*Γράφημα 5.19* Διάγραμμα Πυκνότητας ρωγμών στη διάταξη TiN/SiO<sub>2</sub>/Ag συναρτήσει του ποσοστού καταπόνησης

Στο γράφημα 5.17 παρατηρούμε πως όσο προχωράμε σε μεγαλύτερα ποσοστά καταπόνησης η απόσταση μεταξύ διαδοχικών ρωγμών στο δείγμα μας μειώνεται σημαντικά το οποίο σημαίνει πως έχουμε έντονη αύξηση της πυκνότητας των ρωγμών. Στο διάγραμμα φαίνεται ως τελικό ποσοστό καταπόνησης το 6% όπου εκεί δεν πήραμε ηλεκτρικές μετρήσεις, απλώς καταπονήθηκε το δείγμα για τον ποσοτικό έλεγχο του αριθμού των ρωγμών σε αυτό.

## Βιβλιογραφία

- [1] Kim, Hee-Dong & An, Ho-Myoung & Lee, Eui & Kim, Tae. (2011). Stable Bipolar Resistive Switching Characteristics and Resistive Switching Mechanisms Observed in Aluminum Nitride-based ReRAM Devices. *IEEE Transactions on Electron Devices - IEEE TRANS ELECTRON DEVICES*. 58. 3566-3573. 10.1109/TED.2011.2162518.
- [2] D. Ielmini, F. Nardi, C. Cagli και A. L. Lacaita, «Size-Dependent Retention Time in NiO-Based Resistive-Switching Memories,» *IEEE Electron Device Letters*, τόμ. 31, αρ. 4, pp. 353 - 355, 2010.
- [3] M. Kund *et al.*, "Conductive bridging RAM (CBRAM): an emerging non-volatile memory technology scalable to sub 20nm," *IEEE International Electron Devices Meeting, 2005. IEDM Technical Digest.*, Washington, DC, USA, 2005, pp. 754-757, doi: 10.1109/IEDM.2005.1609463.
- [4] Xu, Xiaoxin & Lv, Hangbing & Liu, Hongtao & Luo, Qing & Gong, Tiancheng & Wang, Ming & Wang, Guoming & Zhang, Meiyun & Li, Yang & Liu, Qi & Long, Shibing & Liu, Ming. (2015). Investigation of LRS dependence on the retention of HRS in CBRAM. *Nanoscale Research Letters*. 10. 10.1186/s11671-015-0771-0.
- [5] C. Nail et al., "Understanding RRAM endurance, retention and window margin trade-off using experimental results and simulations," 2016 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), San Francisco, CA, USA, 2016, pp. 4.5.1-4.5.4, doi: 10.1109/IEDM.2016.7838346.
- [6] Issel , Hélène & Mercier, David & Parry, Guillaume & Estevez, Rafael & Vignoud, Lionel & Olagnon, Christian. (2012). Determination of the Young's Modulus of a TiN Thin Film by Nanoindentation: Analytical Models and FEM Simulation. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*. 10. 624-629. 10.1380/ejssnt.2012.624.
- [7] IEEE Micro Electro Mechanical Systems Workshop, Feb 1993, Florida, p.25
- [8] Cardarelli F. (2018) Less Common Nonferrous Metals. In: *Materials Handbook*. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-38925-7\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-38925-7_4)
- [9] D. Kumar, U. Chand, L. W. Siang and T. Tseng, "ZrN-Based Flexible Resistive Switching Memory," in *IEEE Electron Device Letters*, vol. 41, no. 5, pp. 705-708, May 2020, doi: 10.1109/LED.2020.2981529.
- [10] Seung, Hyun-Min & Kwon, Kyoung-Cheol & Lee, Gon-Sub & Park, Jea-Gun. (2014). Flexible conductive-bridging random-access-memory cell vertically stacked with top Ag electrode, PEO, PVK, and bottom Pt electrode. *Nanotechnology*. 25. 435204. 10.1088/0957-4484/25/43/435204.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### **Συμπεράσματα και προτάσεις για περαιτέρω έρευνα**

#### **Συμπεράσματα**

Με βάση τις μετρήσεις στην παραπάνω εργασία εξάγαμε τα εξής συμπεράσματα:

Από τις ηλεκτρικές μετρήσεις του δείγματος TiN/SiO<sub>2</sub>/Ag σε υπόστρωμα Si και τις αντίστοιχες ηλεκτρικές μετρήσεις του δείγματος TiN/SiO<sub>2</sub>/Ag σε εύκαμπτο PEN υπόστρωμα, παρατηρήσαμε ότι στην τάση σάρωσης των 0.5V, και τα δύο δείγματα παρουσίασαν παραπλήσια συμπεριφορά ως προς το παράθυρο μνήμης, ενόσω το δεύτερο δείγμα μας βρισκόταν σε μηδενική καταπόνηση. Αυτό σημαίνει πως η διάταξή μας ξεκινά με την αναμενόμενη ηλεκτρική συμπεριφορά μιας τυπικής διάταξης μνήμης και μεταβάλλεται στη συνέχεια ανάλογα με τα ποσοστά του strain που της επιβάλλαμε. Επίσης το yield της δεύτερης διάταξης (σε relaxed state) ήταν παραπλήσιο με αυτό σε Si υπόστρωμα.

Η διάταξη TiN/SiO<sub>2</sub>/Ag που κατασκευάσαμε παρουσίασε καλή απόκριση σε αυξανόμενα ποσοστά καταπόνησης μέχρι και το όριο του 4,16%, διατηρώντας χαμηλή τάση λειτουργίας στα 0,2 V με μικρές διακυμάνσεις προς μικρότερες τάσεις αυξανόμενης της καταπόνησης ενώ το παράθυρο μνήμης παρ' ότι παρουσίασε μείωση από ποσοστά καταπόνησης 2,5% παρέμεινε σε επίπεδο  $\geq 2$  τάξεων μεγέθους ακόμα και στο τελευταίο ποσοστό καταπόνησης (4,16%)

Η αντίσταση των δύο ηλεκτροδίων μεταβάλλεται με διαφορετικό ρυθμό καθώς αυξάνεται η καταπόνηση στο δείγμα μας, με το TiN να αυξάνει την αντίστασή του από μικρές ακόμα καταπονήσεις, ενώ ο Ag να κρατάει μία σχετικά σταθερή τιμή μέχρι το ποσοστό του 2,5% και μετά και αυτό να παρουσιάζει μία σχετικά απότομη αύξηση.

Η κατάσταση LRS (SET) παρουσίασε γραμμική αύξηση καθώς μετακινούμασταν σε μεγαλύτερα strains κάτι που είχε ως αποτέλεσμα την σημαντική μείωση του παράθυρου μνήμης.

Στο ποσοστό καταπόνησης του 2,5% στις μετρήσεις αντοχής σε επαναλαμβανόμενους κύκλους λειτουργίας και διατήρησης της πληροφορίας στο χρόνο με παλμούς παρατηρήσαμε καλή απόκριση των δειγμάτων μας αφού οι δύο διακριτές καταστάσεις LRS και HRS παρουσίασαν μικρή μεταβολή μετά από 10<sup>6</sup> ολοκληρωμένους κύκλους λειτουργίας.

Το ποσοστό του 4,16% είναι το όριο κάμψης όπου και το PEN άρχισε να παρουσιάζει ρωγμές και έτσι αποτέλεσε το τελικό μας όριο καταπόνησης.

## Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

- 1.** Όπως φάνηκε και από τα αποτελέσματα των μετρήσεων μας, προκύπτει ότι το TiN είναι ένα σκληρό κεραμικό υλικό το οποίο λόγω του μεγάλου του μέτρου Young, αρχίζει να δημιουργεί πρώτο ρωγμές. Θα μπορούσε επομένως να αντικατασταθεί από ένα πυκνό φιλμ νανοσωματιδίων πλατίνας, το οποίο έχει περίπου το 1/3 μέτρο Young σε σχέση με το μέτρο Young του συνεχούς φιλμ πλατίνας (το οποίο είναι περίπου το μισό του TiN) ώστε να ακολουθεί την ίδια συμπεριφορά με το Ag και το SiO<sub>2</sub>.
- 2.** Εφόσον παρατηρήσαμε ότι το PEN εμφανίζει ρωγμές από το ποσοστό καταπόνησης 4,16%, θα μπορούσαμε να το αντικαταστήσουμε με κάποιο άλλο υπόστρωμα με μεγαλύτερη αντοχή στην καταπόνηση.
- 3.** Για να μπορέσουμε με τα ίδια υλικά να πετύχουμε ενδεχομένως μεγαλύτερα strains ή καλύτερη απόκριση τις διατάξεις μας, θα μπορούσε να επιβληθεί εξ αρχής ένα ποσοστό καταπόνησης στο υπόστρωμα χωρίς να έχει γίνει κάποιου είδους εναπόθεση. Το ποσοστό strain θα μπορούσε να είναι το τελικό ποσοστό που θα θέλαμε να εξετάσουμε για τη διάταξη μας και ακολούθως να γίνει η κατασκευή της διάταξης μας. Αυτό θα είχε ως αποτέλεσμα το PEN να έχει δημιουργήσει αρχικά ρωγμές και με την εναπόθεση ακολούθως, να μπει υλικό εξ' αρχής μέσα στις ρωγμές ούτως ώστε ακόμα και σε μεγάλες καταπονήσεις οι διατάξεις μας να είναι λειτουργικές.