



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Λεπτά υμένα νιτριδίων για την υλοποίηση ηλεκτρονικών διατάξεων Memristor



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μαυροπούλης Αλέξανδρος – Ελευθέριος

Επιβλέπουσα καθηγήτρια:

Τσετσέκου Αθηνά, Καθηγήτρια, ΕΜΠ

Σε συνεργασία με τον κύριο ερευνητή του Ι.Ν.Ν. του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»,
Δρ. Παναγιώτη Δημητράκη

Αθήνα, Ιούλιος 2021



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Λεπτά υμένα νιτριδίων για την υλοποίηση ηλεκτρονικών διατάξεων Memristor

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Μαυροπούλης Αλέξανδρος – Ελευθέριος

Επιβλέπουσα καθηγήτρια:

Τσετσέκου Αθηνά, Καθηγήτρια, ΕΜΠ

Σε συνεργασία με τον κύριο ερευνητή του Ι.Ν.Ν. του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»,

Δρ. Παναγιώτη Δημητράκη

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή:

Δρ. Τσετσέκου Αθηνά, Καθηγήτρια

Δρ. Χαλικιά Ηλιάνα, Καθηγήτρια

Δρ. Πάνιας Δημήτριος, Καθηγητής

Αθήνα, Ιούλιος 2021

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Λεπτά υμένα νιτριδίων για την υλοποίηση ηλεκτρονικών διατάξεων Memristor» εκπονήθηκε στο καθαρό χώρο και το εργαστήριο ηλεκτρικού χαρακτηρισμού του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου, κ. Τσετσέκου Αθηνά για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου την εργασία αυτή, για την επίβλεψη και την υποστήριξη που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Επιπλέον θα ήθελα ευχαριστώ τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής, την κ. Χαλικιά Ηλιάνα και τον κ. Πάνια Δημήτριο, που δέχτηκαν να με τιμήσουν με την παρουσία τους στην επιτροπή αξιολόγησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κύριο ερευνητή του I.N.N. του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», Δρ. Παναγιώτη Δημητράκη για τη συνεχή στήριξη, τις πολύτιμες συμβουλές, τις γνώσεις και τη βοήθεια για την επίλυση οποιουδήποτε προβλήματος που μου προσέφερε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας. Δεν θα ήταν δυνατή διεκπεραίωση αυτής της εργασίας χωρίς τη συνεχή στήριξη του.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Βασιλειάδη Νικόλαο για καθοδήγηση και τις συμβουλές που μου προσέφερε κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν σε όλη τη διάρκεια της μελέτης, καθώς και τους τεχνικούς του καθαρού χώρου του I.N.N. του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» που συνέβαλλαν στη κατασκευή των δειγμάτων που μελετήθηκαν.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου και τους φίλους μου, τόσο για την υποστήριξη όσο και συμπαράστασή τους κατά τη διάρκεια των σπουδών μου και για τις χρήσιμες και πάντα εύστοχες συμβουλές τους.

Περίληψη

Η εξέλιξη των ηλεκτρονικών υπολογιστών και η συνεχώς αυξανόμενη ανάγκη για την αποθήκευση μεγάλου όγκου δεδομένων έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη νέων αποθηκευτικών μέσων. Ένα από αυτά είναι οι RRAM ή Memristors, τα οποία είναι διατάξεις οι οποίες έχουν τη δυνατότητα να αποθηκεύσουν πληροφορία σε μορφή αντίστασης. Η αντίσταση αυτή μπορεί να μεταβληθεί με την εφαρμογή μιας τάσης μεταξύ δύο καταστάσεων (ή και περισσοτέρων), της κατάστασης υψηλής αντίστασης και της κατάστασης χαμηλής αντίστασης, και μπορούν να διατηρηθούν αφού πάψει να εφαρμόζεται τάση. Τα memristor αποτελούνται συνήθως από ένα διηλεκτρικό υλικό, το οποίο μπορεί να είναι κεραμικό, όπως νιτρίδια και οξείδια, μεταξύ δύο μεταλλικών ηλεκτροδίων ή μεταξύ ενός μεταλλικού και ενός ημιαγωγίμου ηλεκτροδίου. Τα υλικά που μελετήθηκαν στη παρούσα εργασία είναι τα νιτρίδια, και συγκεκριμένα το νιτρίδιο του πυριτίου (Si_3N_4) και το νιτρίδιο του αλουμινίου (AlN), τα οποία εναποτέθηκαν με τις μεθόδους χημικής εναπόθεσης χαμηλής πίεσης (LPCVD) και επιταξίας με μοριακές δέσμες (MBE) αντίστοιχα. Εξετάστηκαν οι ιδιότητες των υλικών αυτών και ειδικότερα οι διηλεκτρικές τους ιδιότητες, καθώς και οι μηχανισμοί αγωγιμότητας τους. Επιπρόσθετα, αναλύθηκαν μέθοδοι και διεργασίες κατασκευής των διατάξεων memristor με Si_3N_4 , AlN και με συνδυασμό των δύο, η οποία πραγματοποιήθηκε εντός καθαρού χώρου. Στη συνέχεια ακολούθησε ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός τους μέσω μετρήσεων ρεύματος-τάσης (I-V), φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης (impedance spectroscopy) και χωρητικότητας-τάσης (C-V). Μέσω των μετρήσεων αυτών μελετήθηκε η συμπεριφορά του AlN σε διατάξεις memristor, η βελτιωμένη λειτουργία των νιτρίδιων λόγω της ανόπτησης σε forming gas σχετικά με την ανόπτηση σε άζωτο και η τροποποίηση της λειτουργίας που προκάλεσε η προσθήκη του AlN στο Si_3N_4 .

Abstract

The advancements in computer hardware and the ever-growing need to store vast amounts of information has led to the development of new storage devices. Such devices are called RRAMs or Memristors, which have the ability to store information in the form resistance. By applying the required voltage, it is possible to change their resistance between a high resistance state and a low resistance state (or more intermediate states). It is possible for these states to be preserved even after voltage ceases to be applied. The memristors consist of a dielectric material, such as nitrides or oxides, which are located between two metal electrodes or one metal electrode and a semiconductor. The materials studied were nitrides and more specifically silicon nitride (Si_3N_4) and aluminum nitride (AlN), which were deposited by the LPCVD and MBE processes respectively. Their properties, especially the electrical properties of these materials as well as their conduction mechanisms were studied. Moreover, the fabrication processes of memristor devices using an AlN, Si_3N_4 and both dielectric layers were analyzed and then they were performed in a clean room lab. In addition, electrical characterization of these devices was performed by using current-voltage (I-V), impedance spectroscopy and capacitance-voltage (C-V) measurements. With these measurements it was possible to study the behavior of the AlN in memristor devices, the improvement of the behavior of the nitrides that were annealed in forming gas ($\text{N}_2 + \text{H}_2$) in comparison with annealing in nitrogen and the effect on the operation of the Si_3N_4 caused by the addition of an AlN layer.

Πίνακας Περιεχομένων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	I
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	II
ABSTRACT	III
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ.....	IV
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	VI
ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	VII
ΠΙΝΑΚΑΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	VIII
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	XI
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΜΝΗΜΕΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ	1
1.2 MEMRISTOR	1
1.2.1 Μηχανισμός σχηματισμού αγώγιμου διαύλου.....	3
2 ΥΛΙΚΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΓΙΑ ΜΝΗΜΕΣ MEMRISTOR – ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ	
ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ RRAM	7
2.1 ΝΙΤΡΙΔΙΑ.....	7
2.1.1 Νιτρίδιο του πυριτίου	7
2.1.2 Νιτρίδιο του Αλουμινίου AlN.....	15
2.2 ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΗΜΑΤΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ RRAM.....	17
2.2.1 Καθαρισμός	18
2.2.2 Θερμική οξείδωση	18
2.2.3 Χημική εναπόθεση (CVD).....	20
2.2.4 Επιταξία με μοριακές δέσμες (MBE).....	24
2.2.5 Λιθογραφία	25
2.2.6 Εγχάραξη	25
2.2.7 Sputtering	26
3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ	27

3.1	ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ	27
3.1.1	Μηχανισμός αγωγιμότητας Schottky.....	28
3.1.2	Μηχανισμός αγωγιμότητας Poole – Frenkel.....	29
3.1.3	Μηχανισμός αγωγιμότητας Fowler – Nordheim και Direct Tunneling	29
3.1.4	Μηχανισμός αγωγιμότητας περιοχής φορτίων χώρου (Space – Charge Limited Conduction).....	31
3.1.5	Ιοντική αγωγιμότητα.....	31
3.1.6	Ωμική αγωγιμότητα.....	31
3.1.7	Μηχανισμός Trap-Assisted Tunneling (TAT).....	32
3.1.8	Σχέση πυκνότητας ρεύματος – ηλεκτρικού πεδίου για κάθε μηχανισμό αγωγιμότητας.....	32
4	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	34
4.1	ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	34
4.1.1	Κατασκευή δείγματος Si_3N_4	34
4.1.2	Κατασκευή δειγμάτων AlN.....	39
4.2	ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	42
4.2.1	Μετρήσεις I-V.....	42
4.2.2	Μετρήσεις C-F – Φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης.....	45
4.2.3	Μετρήσεις C-V.....	48
5	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	50
5.1	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ AlN	50
5.1.1	Μετρήσεις I-V δειγμάτων AlN.....	50
5.1.2	Μετρήσεις C-F δειγμάτων AlN	60
5.1.3	Μετρήσεις C-V δειγμάτων AlN	68
5.2	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ Si_3N_4	70
5.2.1	Μετρήσεις I-V δείγματος Si_3N_4	70
5.2.2	Μετρήσεις C-F δειγμάτων Si_3N_4	72
6	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	76
6.1	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	80
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	81

Πίνακας Σχημάτων

Σχήμα 1.1 Διαδικασία SET και RESET για διάταξη RRAM	3
Σχήμα 1.2 Κίνηση μεταλλικών ιόντων εντός του διηλεκτρικού υλικού κατά το SET και το RESET ^[1]	4
Σχήμα 1.3 Διαδικασία SET-RESET για διάφορα είδη RRAM. Διαδικασία SET σε (a) ECM με διηλεκτρικό γρήγορης ιοντικής αγωγιμότητας, (b) ECM με διηλεκτρικό οξειδίου, (c) VCM, (d) TCM, (e) TS (f-j) αγώγιμη κατάσταση για τις αντίστοιχες μνήμες a-e, (k-o) διαδικασία RESET για τις αντίστοιχες μνήμες f-g ^[7]	6
Σχήμα 2.1 Δεσμοί N-Si στο στοιχειομετρικό νιτρίδιο του πυριτίου ^[17]	8
Σχήμα 2.2 Δεσμοί μεταξύ Si, N και O ατόμων στα νιτρίδια του πυριτίου. Το Si και το N σχηματίζουν τετραγωνικές και τριγωνικές δομές, ενώ το O σχηματίζει εύκαμπτες δομές ^[18] ...	9
Σχήμα 2.3 Μόριο σιλανίου (SiH ₄) ^[2]	10
Σχήμα 2.4 Σχηματική αναπαράσταση μηχανισμών αγωγιμότητας στο νιτρίδιο του πυριτίου. (a) Ωμική αγωγιμότητα (b) Μηχανισμός Poole – Frenkel (c) Μηχανισμός Fowler – Nordheim ^[18]	13
Σχήμα 2.5 Φούρνος οξείδωσης ^[2]	19
Σχήμα 2.6 Σχηματική αναπαράσταση διεργασίας οξείδωσης του πυριτίου ^[2]	20
• Σχήμα 2.7 Σχηματισμός λεπτού υμενίου στην επιφάνεια ενός υποστρώματος με τη μέθοδο CVD ^[2]	21
Σχήμα 2.8 Διαφορά εναποτιθέμενου και θερμικά παρασκευασμένου οξειδίου πάνω σε πυρίτιο ^[2]	22
Σχήμα 2.9 Αντιδραστήρας APCVD ^[2]	22
Σχήμα 2.10 Αντιδραστήρας LPCVD ^[2]	23
Σχήμα 2.11 Αντιδραστήρας PECVD ^[2]	23
Σχήμα 2.12 Τυπικό σύστημα MBE ^[28]	24

Σχήμα 3.1 Ενεργειακό χάσμα μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας για αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές (διηλεκτρικά)	27
Σχήμα 3.2 Μηχανισμός αγωγιμότητας Schottky	28
Σχήμα 3.3 Μηχανισμός αγωγιμότητας Poole – Frenkel	29
Σχήμα 3.4 Μηχανισμός αγωγιμότητας Fowler – Nordheim	30
Σχήμα 4.1 Σχεδιάγραμμα ροής διεργασιών κατασκευής δείγματος SN7	37
Σχήμα 4.2 Σχηματική αναπαράσταση δείγματος SN7	39
Σχήμα 4.3 Σχεδιάγραμμα ροής διεργασιών κατασκευής δειγμάτων AlN.....	41
Σχήμα 4.4 Σχηματική αναπαράσταση δειγμάτων AlN (α) A11, A12, A13, (β) A21, (γ) A22 – A23	42
Σχήμα 4.5 Αντίστοιχο κύκλωμα των δειγμάτων που μετρήθηκαν για τις μετρήσεις φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης	46

Πίνακας Εικόνων

Εικόνα 1.1 Σχηματισμός αγώγιμου διαύλου σε διάταξη Ag/SiO ₂ /Pt ^[30]	4
Εικόνα 4.1 Χημική εστία του καθαρού χώρου	34
Εικόνα 4.2 Δισκίδιο πυριτίου που χρησιμοποιήθηκε για το δείγμα SN7	35
Εικόνα 4.3 Αντιδραστήρες LPCVD.....	35
Εικόνα 4.4 Spinner για την επίστρωση της φωτοευαίσθητης ρητίνης.....	36
Εικόνα 4.5 Εξαχνωτής αλουμινίου.....	37
Εικόνα 4.6 Εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο του δείγματος SN7 (α) Μετά την επίστρωση της ρητίνης στη πρώτη θετική λιθογραφία, στις σκουρόχρωμες περιοχές βρίσκεται το SiO ₂ ενώ στις ανοιχτόχρωμες η ρητίνη. (β) Μετά την υγρή εγχάραξη του SiO ₂ σε BHF και την αφαίρεση της ρητίνης, στις σκουρόχρωμες περιοχές βρίσκεται το SiO ₂ και στις ανοιχτόχρωμες περιοχές το Si ₃ N ₄ . (γ) Μετά τη δεύτερη αρνητική λιθογραφία, στις σκουρόχρωμες περιοχές βρίσκεται το SiO ₂ , στις πολύ ανοιχτόχρωμες το Si ₃ N ₄ και στις λιγότερο ανοιχτόχρωμες η ρητίνη. Όταν το μέταλλο εναποτεθεί στη συνέχεια θα αφαιρεθεί από τις περιοχές όπου βρίσκεται η ρητίνη. .	38

Εικόνα 4.7 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου όπου απεικονίζεται το SN7 στο τελικό του στάδιο μετά το metal lift-off	39
Εικόνα 4.8 HP 4155A Semiconductor Parameter Analyzer	44
Εικόνα 4.9 Σταθμός ακίδων	45
Εικόνα 4.10 HP 4284A LCR Meter	48
Εικόνα 5.1 (α) Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου δείγματος A22 όπου εμφανίστηκαν κυκλικοί σχηματισμοί στην επιφάνεια του μεταλλικού ηλεκτροδίου με τη διέλευση μεγάλης έντασης ρεύματος, (β) Τρισδιάστατη μορφολογία της επιφάνειας όπου φαίνεται ότι οι κυκλικοί σχηματισμοί δεν είναι εξογκώματα αλλά βαθουλώματα	55

Πίνακας Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1.1 Μεταβολή αντίστασης των memristor σε σχέση με τους κύκλους λειτουργίας. Παρατηρείται η κατάρρευση του διηλεκτρικού ^[30]	2
Διάγραμμα 2.1 Ενεργειακές στάθμες ατελειών (παγίδων) στο ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας στο a-Si ₃ N ₄ ^[10]	12
Διάγραμμα 2.2 Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V για νιτρίδιο του πυριτίου πλούσιο σε Si, για το στοιχειομετρικό και για οξυνιτρίδιο (α) Στην ωμική περιοχή. (β) Διάγραμμα Poole – Frenkel ($J/E - E^{1/2}$). OH (ωμική περιοχή), PF (περιοχή Poole – Frenkel), FN (περιοχή Fowler – Nordheim). (c) Διάγραμμα Fowler – Nordheim ($J/E^2 - 1/E$) ^[18]	14
Διάγραμμα 2.3 Μεταβολή πυκνότητας ρεύματος που διαρρέει στρώμα AlN πάχους 40nm στους 120°C σε σχέση με το ηλεκτρικό πεδίο. Στο διάγραμμα διακρίνονται το ρεύμα που προέρχεται από τον μηχανισμό ωμικής αγωγιμότητας και τον μηχανισμό Poole – Frenkel, καθώς και η συνολική ένταση ρεύματος ^[25]	16
Διάγραμμα 2.4 Μεταβολή καμπύλων I-V ανάλογα με τη θερμοκρασία ανόπτησης για διάταξη Ir/AlN _x /Ti ^[30]	17
Διάγραμμα 2.5 Στατιστική κατανομή (α) τάσεων SET/RESET (b) αντιστάσεων HRS/LRS και (c) λόγος αντιστάσεων HRS/LRS για διαφορετικές θερμοκρασίες ανόπτησης για διάταξη Ir/AlN _x /Ti. Παρατηρείται μείωση της τάσης όπου συμβαίνει SET/RESET και μείωση της διαφοράς των αντιστάσεων HRS και LRS ^[30]	17

Διάγραμμα 4.1 Θεωρητικό διάγραμμα $\varepsilon' - \log(\omega)$ και $\varepsilon'' - \log(\omega)$ για δείγμα που αντιστοιχεί στο κύκλωμα αντίσταση-πυκνωτή συνδεδεμένα παράλληλα.....	46
Διάγραμμα 4.2 Θεωρητικό διάγραμμα $\sigma' - \log(\omega)$ και $\sigma'' - \log(\omega)$ για δείγμα που αντιστοιχεί στο κύκλωμα αντίσταση-πυκνωτή συνδεδεμένα παράλληλα.....	47
Διάγραμμα 4.3 Θεωρητική καμπύλη C-V χαμηλής και υψηλής συχνότητας για πυκνωτές MOS (p-type).....	48
Διάγραμμα 5.1 Καμπύλες I-V για διαφορετικά I_{CC} για τα δείγματα (α) A11, (β) A21, (γ) A12, (δ) A22, (ε) A13 και (ζ) A23.....	51
Διάγραμμα 5.2 Καμπύλες I-V για memristor Al/AlN (6nm)/TiN και Al/AlN (6nm)/Pt, με το AlN να έχει εναποτεθεί με τη μέθοδο ALD ^[36]	52
Διάγραμμα 5.3 Διαγράμματα I-V για δείγματα (α) A22 και (β) A23, που πραγματοποίησαν ορισμένους κύκλους SET-RESET.....	52
Διάγραμμα 5.4 Στατιστική κατανομή τάσεων όπου συμβαίνει το (α) SET για τα δείγματα A21, A22 και A23, (β) RESET για τα δείγματα A22 και A23.....	53
Διάγραμμα 5.5 Ανάλυση μηχανισμών αγωγιμότητας της καμπύλης SET του A12 (α) SCLC (β) Poole – Frenkel (γ) Fowler – Nordheim (δ) Schottky (ε) Trap Assisted Tunneling.....	56
Διάγραμμα 5.6 Μηχανισμοί αγωγιμότητας (α_1, α_2) SCLC και (β_1, β_2) PF για τα (α_1, β_1) A11 και (α_2, β_2) A13.....	57
Διάγραμμα 5.7 Μηχανισμοί αγωγιμότητας (α) SCLC και (β) PF για το SET του A21.....	57
Διάγραμμα 5.8 Μηχανισμοί αγωγιμότητας (α, γ) SCLC και (β, δ) PF για το (α, β) SET και το (γ, δ) RESET του A22.....	58
Διάγραμμα 5.9 Μηχανισμοί αγωγιμότητας (α, γ) SCLC και (β, δ) PF για το (α, β) SET και το (γ, δ) RESET του A23.....	59
Διάγραμμα 5.10 Διαγράμματα πραγματικού – φανταστικού μέρους εμπέδησης ($Z' - Z''$) για τα δείγματα AlN για τάση πόλωσης, +0.1V. (α) A11, A12 και A13 πριν το SET, (β) A21, A22 και A23 πριν το SET, (γ) A22 και A23 μετά το SET, (δ) A22 και A23 μετά το RESET, (ε) fitting στη καμπύλη $Z' - Z''$ του δείγματος A22_2 από το διάγραμμα 5.10γ.....	61

Διάγραμμα 5.11 Διάγραμμα πραγματικού μέρους διηλεκτρικής σταθεράς – συχνότητας ($\epsilon' - f$) για τα δείγματα (α) A11, A12 και A13 πριν το SET, (β) A21, A22 και A23 πριν το SET, (γ) A22 και A23 μετά το SET, (δ) A22 και A23 μετά το RESET.....	63
Διάγραμμα 5.12 Διάγραμμα φανταστικού μέρους διηλεκτρικής σταθεράς – συχνότητας ($\epsilon'' - f$) για τα δείγματα (α) A11, A12 και A13 πριν το SET, (β) A21, A22 και A23 πριν το SET, (γ) A22 και A23 μετά το SET, (δ) A22 και A23 μετά το RESET.....	64
Διάγραμμα 5.13 Διάγραμμα πραγματικού μέρους αγωγιμότητας – συχνότητας ($\sigma' - f$) για τα δείγματα (α) A11, A12 και A13 πριν το SET, (β) A21, A22 και A23 πριν το SET, (γ) A22 και A23 μετά το SET, (δ) A22 και A23 μετά το RESET.....	66
Διάγραμμα 5.14 Διάγραμμα φανταστικού μέρους αγωγιμότητας – συχνότητας ($\sigma'' - f$) για τα δείγματα (α) A11, A12 και A13 πριν το SET, (β) A21, A22 και A23 πριν το SET, (γ) A22 και A23 μετά το SET, (δ) A22 και A23 μετά το RESET.....	67
Διάγραμμα 5.15 Διάγραμμα χωρητικότητας – τάσης (C-V) για τα δείγματα (α) A11 – A12 – A13, (β) A21 – A22 – A23.....	69
Διάγραμμα 5.16 Ενεργειακό διάγραμμα δειγμάτων AlN α) Δείγματα A11, A12 και A13 β) Δείγματα A21, A22, A23	70
Διάγραμμα 5.17 Θεωρητικές καμπύλες C-V όπως υπολογίστηκαν από το πρόγραμμα Multi-Dielectric Energy Band Diagram για τα δείγματα (α) A1X και (β) A2X και οι αντίστοιχες πειραματικές (με διακεκομμένες γραμμές).....	70
Διάγραμμα 5.18 Διάγραμμα I-V δείγματος SN7	71
Διάγραμμα 5.19 Στατιστική κατανομή τάσεων πραγματοποίησης του (α) SET για τα δείγματα A21, A22, A23 και SN7, (β) RESET για τα δείγματα A22, A23 και SN7.....	72
Διάγραμμα 5.20 Μηχανισμοί αγωγιμότητας (α) SCLC ^[31] και (β) PF για το SET του δείγματος SN7.....	72
Διάγραμμα 5.21 Διαγράμματα πραγματικού μέρους εμπέδησης – φανταστικού μέρους εμπέδησης ($Z' - Z''$) για το SN7 (α) μετά από SET, (β) μετά από RESET.....	73
Διάγραμμα 5.22 Διαγράμματα (α1, α2) πραγματικού μέρους διηλεκτρικής σταθεράς – συχνότητας ($\epsilon' - f$) και (β1, β2) φανταστικού μέρους διηλεκτρικής σταθεράς – συχνότητας ($\epsilon'' - f$) για δείγματα Si ₃ N ₄ (α1, β1) πριν το SET και (α2, β2) μετά το SET για το δείγμα SN7 ...	74

Διάγραμμα 5.23 Διαγράμματα (α_1 , α_2) πραγματικού μέρους αγωγιμότητας – συχνότητας ($\sigma' - f$) και (β_1 , β_2) φανταστικού μέρους αγωγιμότητας – συχνότητας ($\sigma'' - f$), (α_1 , β_1) πριν το SET και (α_2 , β_2) μετά το SET για το δείγμα SN7	75
Διάγραμμα 6.1 Συγκριτικό διάγραμμα καμπυλών I-V για τα δείγματα A22 και SN7	77
Διάγραμμα 6.2 Συγκριτικά διαγράμματα διηλεκτρικής σταθεράς και αγωγιμότητας για τα δείγματα AlN και το SN7.....	78

Πίνακας Πινάκων

Πίνακας 1.1 Κύρια χαρακτηριστικά διατάξεων Memristor ^[30]	5
Πίνακας 3.1 Σχέση πυκνότητας ρεύματος – ηλεκτρικού πεδίου για κάθε μηχανισμό αγωγιμότητας ^[19]	33
Πίνακας 4.1 Βασικά χαρακτηριστικά δειγμάτων AlN.....	42
Πίνακας 4.2 Διαγράμματα τα οποία αντιστοιχούν σε κάθε μηχανισμό αγωγιμότητας	43
Πίνακας 5.1 Μέση τιμή και τυπική απόκλιση τάσης SET και RESET για τα δείγματα A2X.	54
Πίνακας 5.2 Μέσες τιμές των αντιστάσεων R_s , R_p και της χωρητικότητας C_p του αντίστοιχου κυκλώματος του Σχήματος 4.5 για τα δείγματα AlN.....	63
Πίνακας 5.3 Διηλεκτρική σταθερά δειγμάτων AlN από τα διαγράμματα $\epsilon' - f$	65
Πίνακας 5.4 Τιμές αγωγιμότητας δειγμάτων AlN	68
Πίνακας 5.5 Πάχη διηλεκτρικών στρωμάτων όπως υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις C-V για τα δείγματα AlN.....	69
Πίνακας 6.1 Μέσες τιμές SET και RESET για τα δείγματα A2X και SN7.....	77
Πίνακας 6.2 Διηλεκτρική σταθερά και αγωγιμότητα δειγμάτων AlN και SN7.....	79
Πίνακας 6.3 Τιμές αντιστάσεων και χωρητικότητας του αντίστοιχου κυκλώματος του σχήματος 4.5 για τα δείγματα AlN και SN7.....	79

1 Εισαγωγή

1.1 Γενικά στοιχεία για τις μνήμες υπολογιστών

Στη σύγχρονη εποχή οι απαιτήσεις για την αποθήκευση δεδομένων σε ηλεκτρονική μορφή έχουν αυξηθεί σημαντικά. Για αυτό το λόγο καταβάλλεται μια συνολική προσπάθεια για την κατασκευή νέων ειδών μνήμης, που θα καταναλώνουν λιγότερη ενέργεια, θα διατηρούν τα δεδομένα για περισσότερο χρονικό διάστημα και θα λειτουργούν με μεγαλύτερες ταχύτητες.

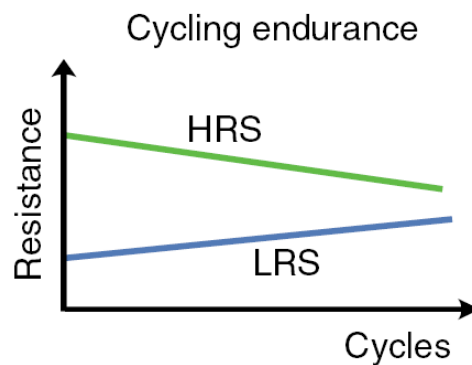
Οι μνήμες που χρησιμοποιούνται από τα υπολογιστικά συστήματα χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τις πτητικές (volatile) μνήμες DRAM (Dynamic Random Access Memories) και της μη πτητικές (non-volatile). Οι πτητικές μνήμες απαιτούν τροφοδοσία έτσι ώστε να διατηρήσουν τα δεδομένα τους και οι ταχύτητες εγγραφής/διαγραφής και ανάγνωσης είναι μερικές δεκάδες ns. Οι μη πτητικές μνήμες από την άλλη μπορούν να διατηρήσουν τα δεδομένα που περιέχουν χωρίς τροφοδοσία. Τέτοιες μνήμες είναι οι λεγόμενες Flash, οι οποίες βασίζουν τη λειτουργία τους στα floating gate Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistors (floating gate MOSFETs), τα οποία αλλάζουν τη κατάσταση τους από μη αγωγή (0) σε αγωγή (1) μεταβάλλοντας το φορτίο μιας αιωρούμενης πύλης (floating gate). Αυτό το είδος μνήμης είναι το πιο διαδεδομένο σήμερα. Έχει όμως μερικές αδυναμίες, όπως οι χαμηλές ταχύτητες (μερικά μs) και η διαρροή του φορτίου από τις μονωμένες πύλες, με αποτέλεσμα την απώλεια των αποθηκευμένων δεδομένων.

1.2 Memristor

Μια νέα μνήμη που εξελίσσεται τα τελευταία χρόνια είναι η λεγόμενη **RRAM (Resistive RAM)** ή αλλιώς **memristor**, η οποία έχει ως σκοπό να αντικαταστήσει τις μνήμες Flash. Οι μνήμες αυτές στη γενική τους μορφή αποτελούνται από ένα λεπτό υμένιο μονωτικού υλικού, όπως ένα κεραμικό, ανάμεσα σε δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια (διάταξη **MIM**) ή ανάμεσα σε ένα πάνω μεταλλικό ηλεκτρόδιο και ένα κάτω ηλεκτρόδιο ημιαγωγού (διάταξη **MIS**). Έχει ουσιαστικά τη δομή ενός απλού πυκνωτή με παράλληλους οπλισμούς. Οι συσκευές αυτές έχουν μελετηθεί εκτενώς μετά την καθιέρωση της σχέσης της θεωρίας των memristor και των διατάξεων μεταβαλλόμενης αντίστασης το 2008. Το memristor είναι το τέταρτο κύριο παθητικό στοιχείο των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων μαζί με την αντίσταση, τον πυκνωτή και το

πηνίο. Τα memristor έχουν την ιδιότητα να αποθηκεύσουν πληροφορία σε μορφή αντίστασης, η οποία μπορεί να μεταβληθεί ανάμεσα σε δύο ή περισσότερες καταστάσεις. Οι συσκευές αυτές παρουσιάζουν αρκετό ενδιαφέρον για την αντικατάσταση των μνημών flash, καθώς έχουν τη δυνατότητα να λειτουργήσουν σε διατάξεις μικρότερες των 2nm, επιτρέποντας έτσι μεγάλη πυκνότητα διατάξεων σε μικρό χώρο, πράγμα που είναι επιθυμητό λόγω της συνεχής μείωσης του μεγέθους των ηλεκτρονικών συσκευών που χρησιμοποιούνται στη καθημερινότητα. Επιπλέον διαθέτουν και άλλες επιθυμητές ιδιότητες, όπως υψηλή ταχύτητα μεταβολής της αντίστασης, χαμηλή κατανάλωση ενέργειας, δυνατότητα δημιουργίας τρισδιάστατων δομών και συμβατότητα με τεχνολογίες CMOS. Επιπρόσθετα, τα memristor παρουσιάζουν βραχυπρόθεσμη και μακροπρόθεσμη πλαστικότητα, παρόμοια με αυτή των βιολογικών νευρώνων και έχουν τη δυνατότητα να βρουν εφαρμογές σε τεχνολογίες τεχνητής νοημοσύνης, καθώς διαθέτουν χαρακτηριστικά που τα επιτρέπουν να προσομοιάσουν νευρώνες.^[30]

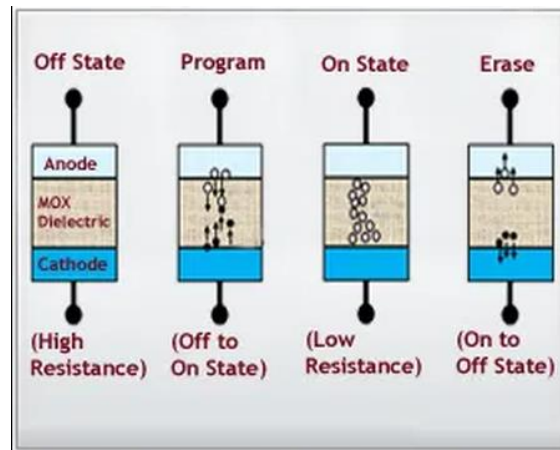
Παρόλα αυτά, τα memristors δεν έχουν εφαρμοστεί σε εμπορικές συσκευές. Αυτό οφείλεται στο ότι ορισμένες φορές παρουσιάζουν απρόβλεπτη συμπεριφορά και μικρό αριθμό κύκλων λειτουργίας. Για αυτό το λόγο είναι απαραίτητο να μελετηθεί η συμπεριφορά τους και οι μηχανισμοί λειτουργίας τους.^[30]



Διάγραμμα 1.1 Μεταβολή αντίστασης των memristor σε σχέση με τους κύκλους λειτουργίας. Παρατηρείται η κατάρρευση του διηλεκτρικού ^[30]

Οι μνήμες RRAM βασίζονται στη μεταβολή της αγωγιμότητας του μονωτή. Με την εφαρμογή μιας τάσης δημιουργείται ένα αγώγιμο μονοπάτι εντός του μονωτικού υλικού, αυξάνοντας την αγωγιμότητα του μονωτή. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται SET και αντιστοιχεί σε κατάσταση μνήμης 1, δηλαδή σε κατάσταση μικρής αντίστασης (**LRS**). Το μονωτικό υλικό έχει την ικανότητα να διατηρήσει αυτή την αγώγιμη κατάσταση. Η διαδικασία αυτή είναι αντιστρεπτή με την εφαρμογή τάσης αντίθετης πολικότητας, για τις διπολικές μνήμες και έτσι

πραγματοποιείται το RESET, δηλαδή η κατάσταση της μνήμης γίνεται ξανά 0 και το διηλεκτρικό διαθέτει ξανά υψηλή αντίσταση (**HRS**), άρα και χαμηλή αγωγιμότητα. Υπάρχουν επιπλέον οι μονοπολικές μνήμες, στις οποίες το RESET πραγματοποιείται με τάση ίδιας πολικότητας με το SET, όμως διαφορετικής έντασης.



Σχήμα 1.1 Διαδικασία SET και RESET για διάταξη RRAM

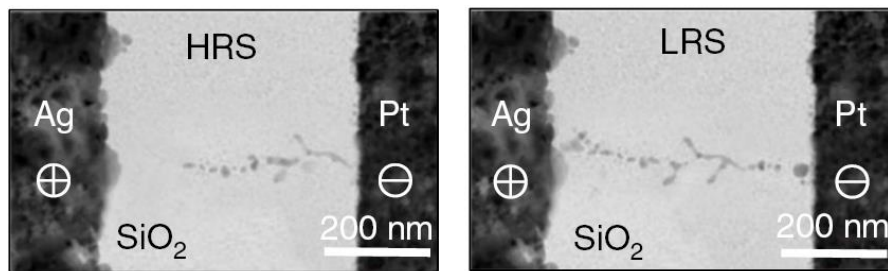
1.2.1 Μηχανισμός σχηματισμού αγώγιμου διαύλου

Στο διηλεκτρικό υλικό των μνημών RRAM μπορεί να δημιουργηθεί ένας διάυλος μεταλλικού χαρακτήρα (filament) από τα ιόντα των μεταλλικών ηλεκτροδίων της μνήμης. Σε αυτή τη περίπτωση ο διάυλος αυτός συμπεριφέρεται όπως ένα μεταλλικό σύρμα. Οι μνήμες RRAM που βασίζονται σε αυτόν τον μηχανισμό καλούνται **ECM** (Electric Metallization Cell).

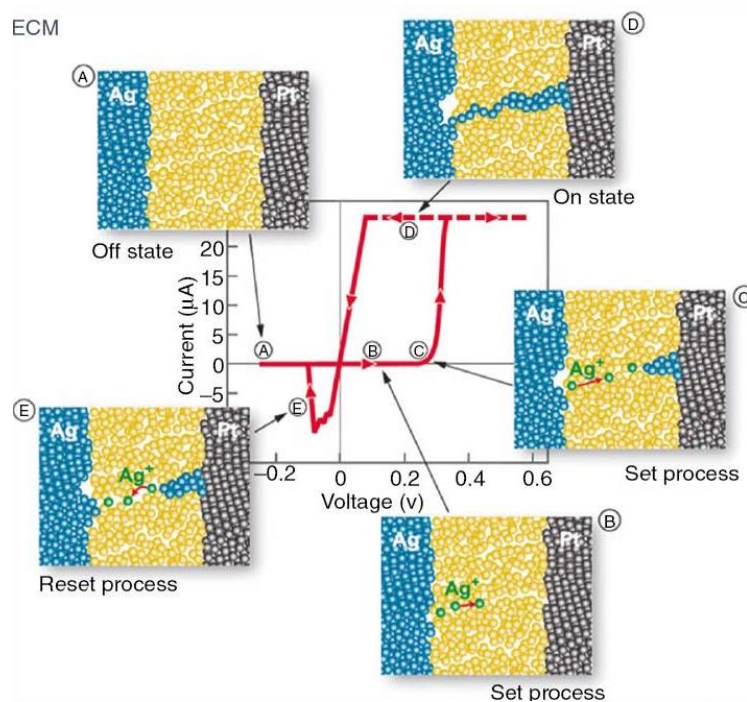
Τα συνηθισμένα μέταλλα των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιούνται για τις μνήμες ECM είναι ο χαλκός (Cu) και άργυρος (Ag). Το πάνω μεταλλικό ηλεκτρόδιο, με την εφαρμογή ορισμένης τάσης, διασπάται ηλεκτροχημικά και οξειδώνεται ($Me \rightarrow Me^{z+} + ze^-$) με αποτέλεσμα να διαχέονται τα ιόντα του μέσα στο διηλεκτρικό προς το κάτω ηλεκτρόδιο. Εντός του διηλεκτρικού το μεταλλικό ιόν μέσω της αντίδρασης αναγωγής μετατρέπεται σε αδρανές μεταλλικό ιόν και σχηματίζει δεσμούς με άλλα μεταλλικά ιόντα. Με αυτό τον τρόπο η αντίσταση του διηλεκτρικού, και κατά συνέπεια της μνήμης, μειώνεται σημαντικά και έρχεται σε μια κατάσταση χαμηλής αντίστασης, που αντιστοιχεί στη κατάσταση 1 της μνήμης. Η μετάβαση αυτή από την υψηλή αντίσταση στη χαμηλή ονομάζεται SET. Κατά το RESET, ο μεταλλικός διάυλος διασπάται μέσω της ηλεκτροχημικής αντίδρασης της αναγωγής ($Me^+ + e^- \rightarrow Me$) και τα ιόντα μετατοπίζονται ξανά προς το πάνω ηλεκτρόδιο από όπου προήλθαν, με αποτέλεσμα τη μείωση της αγωγιμότητας.^[3]

Ένα άλλο είδος μνήμης RRAM είναι οι λεγόμενες **VCM**. Σε αυτές τις μνήμες το αγώγιμο μονοπάτι σχηματίζεται από ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος του διηλεκτρικού, που ονομάζονται κενά οξυγόνου, τα οποία οφείλονται στην απουσία ενός ατόμου του οξυγόνου^[6]. Οι ατέλειες αυτές είναι θετικά φορτισμένες με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να «παγιδεύονται» εκεί. Για το πάνω ηλεκτρόδιο των μνημών VCM χρησιμοποιούνται συνήθως Pt, Ti, Hf ή Ta και για το κάτω ηλεκτρόδιο Pt.

Επιπλέον, υπάρχουν οι μνήμες **TCM**, η λειτουργία των οποίων βασίζεται σε στοιχειομετρικές αλλαγές στο οξείδιο, λόγω αύξησης της θερμοκρασίας με τη διέλευση του ρεύματος.^[19]



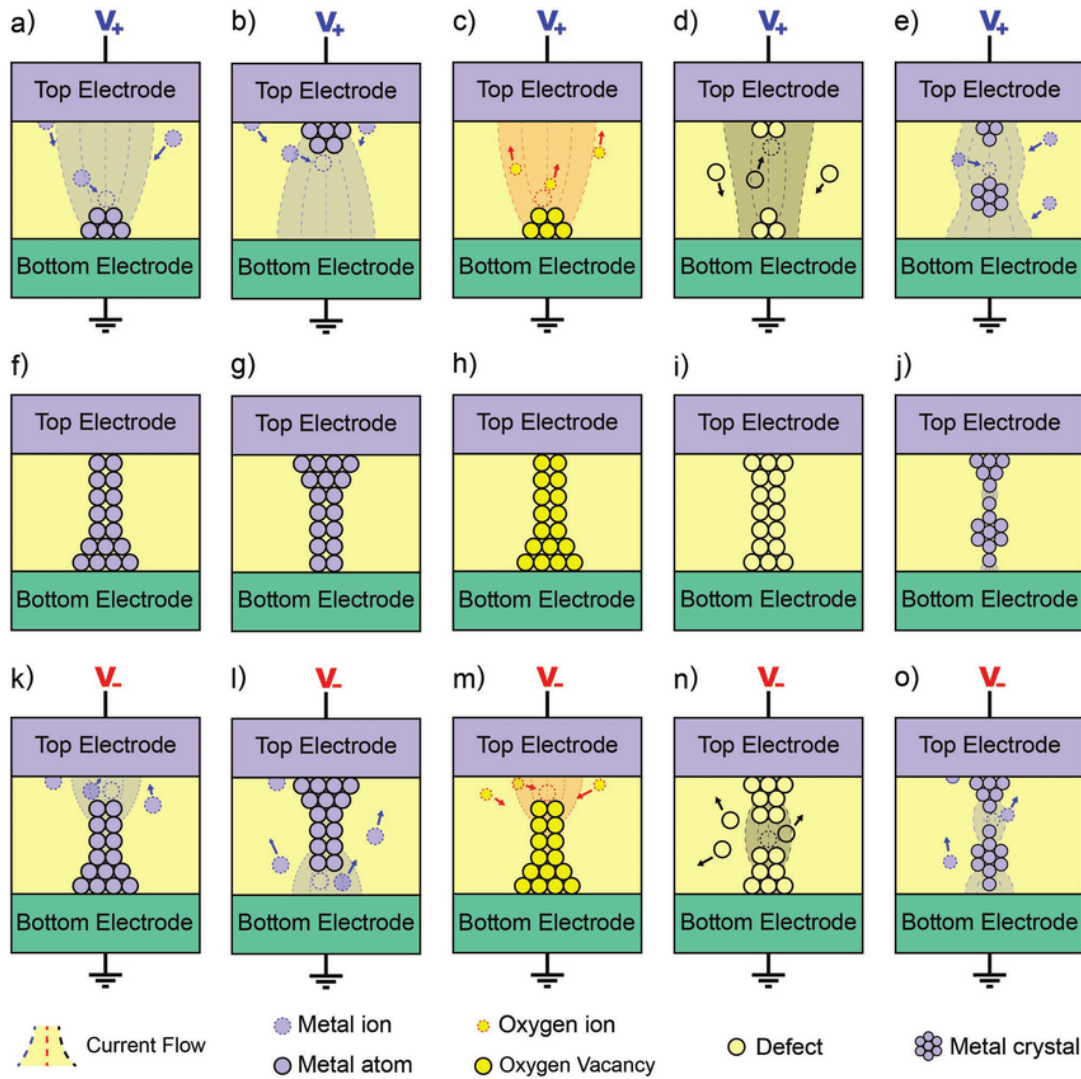
Εικόνα 1.1 Σχηματισμός αγώγιμου διαύλου σε διάταξη Ag/SiO₂/Pt^[30]



Σχήμα 1.2 Κίνηση μεταλλικών ιόντων εντός του διηλεκτρικού υλικού κατά το SET και το RESET^[1]

Πίνακας 1.1 Κύρια χαρακτηριστικά διατάξεων Memristor [30]

Ιδιότητες	Κοινά στοιχεία για όλες τις διατάξεις	ECM	VCM
Χημική σύσταση	Μεταφορά ιόντων ή μετασχηματισμός φάσης	Ενεργά μέταλλα όπως Ag, Cu, Λιγότερο ενεργά μέταλλα όπως Ti, Ta	Ιόντα οξυγόνου ή κενά οξυγόνου, Άλλα ανιόντα όπως κενά αζώτου
Κινητήρια δύναμη	Ηλεκτρικό πεδίο, Επίδραση θερμότητας, Διαφορά χημικού δυναμικού	Φαινόμενο Nanobattery, Μείωση διαφασικής ενέργειας	Σχετικός ρόλος πεδίου και θερμοκρασίας, Θερμοδυναμικά φαινόμενα
Μορφολογία διαύλου	Μονός ή πολλαπλοί διαυλοι, Δενδριτικός σχηματισμός διαύλων, Αντεστραμμένο ή κανονικό κωνικό σχήμα	Αλυσίδα νανοσωματιδίων, Αντεστραμμένο τρίγωνο, Κρυσταλλικός	Μονοπάτι διήθησης, Περιοχή διάρρηξης διαύλου
Μηχανισμός αγωγιμότητας	Ωμική αγωγιμότητα, Μηχανισμός Schottky, Μηχανισμός direct ή FN tunneling	Μηχανισμός SCLC, Κβαντική αγωγιμότητα	Μηχανισμός P-F, Μηχανισμός SCLC, Μηχανισμός TAT, Hopping
Παράμετροι switching	Αντίδραση αναγωγής, Σχηματισμός φύτρων	Κατεύθυνση σχηματισμού διαύλου, Διάλυση διαύλου	Δημιουργία κενών οξυγόνου, Διαπλεγματική μετακίνηση ιόντων οξυγόνου, Δυναμική κίνηση οξυγόνου



Σχήμα 1.3 Διαδικασία SET-RESET για διάφορα είδη RRAM. Διαδικασία SET σε (a) ECM με διηλεκτρικό γρήγορης ιοντικής αγωγιμότητας, (b) ECM με διηλεκτρικό οξειδίου, (c) VCM, (d) TCM, (e) TS (f-j) αγώγιμη κατάσταση για τις αντίστοιχες μνήμες a-e, (k-o) διαδικασία RESET για τις αντίστοιχες μνήμες f-g^[7]

2 Υλικά Διηλεκτρικών Για Μνήμες Memristor – Διεργασίες Κατασκευής Δειγμάτων RRAM

Για τη κατασκευή του μονωτικού στρώματος των μνημών RRAM μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένα πλήθος υλικών. Τέτοια υλικά είναι κεραμικά, όπως τα οξειδία ή τα **νιτρίδια**. Το οξείδιο του πυριτίου (SiO_2) χρησιμοποιείται συχνά λόγω του υψηλού λόγου ($>10^5$) της αντίστασης στη κατάσταση SET προς την αντίσταση σε κατάσταση RESET (λόγος ON/OFF), της υψηλής αντοχής του ($>10^4$ κύκλους SET/RESET) και της γρήγορης μεταβολής από την κατάσταση χαμηλής αγωγιμότητας στη κατάσταση υψηλής αγωγιμότητας (switching). Επιπλέον το οξείδιο του τιτανίου (TiO_2) είναι συνηθισμένη επιλογή ως διηλεκτρικό, λόγω της καλής του απόδοσης σε συνδυασμό με χαμηλό θόρυβο^[9]. Τα νιτρίδια θα αναλυθούν αναλυτικότερα στη συνέχεια.

Επιπρόσθετα, οργανικά υλικά χρησιμοποιούνται για τη κατασκευή memristor. Υλικά όπως το οξείδιο του γραφενίου (GO), το οποίο χαρακτηρίζεται από χαμηλό κόστος παρασκευής, σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, μεγάλο λόγο ON/OFF σε μικρές τάσεις και επιτρέπει τη κατασκευή πολύ μικρών νανοδομών, οι οποίες δεν είναι δυνατές με άλλα υλικά.^[9]

2.1 Νιτρίδια

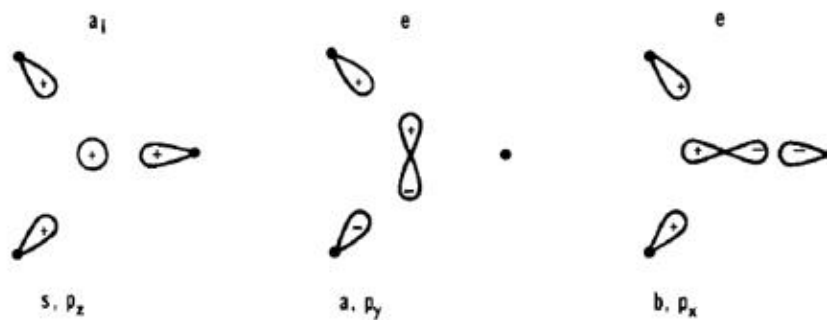
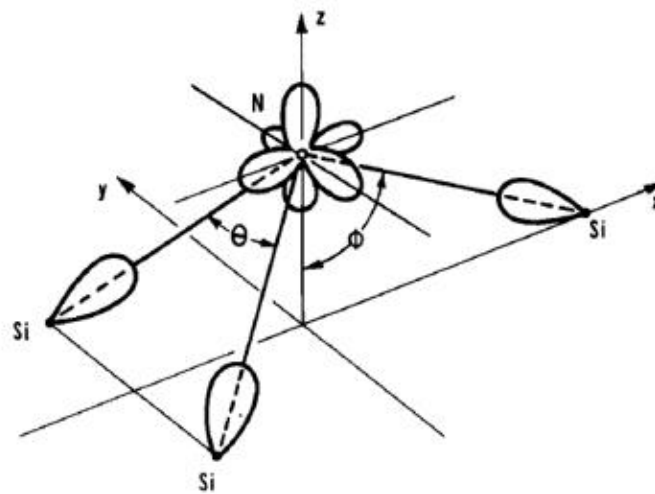
Τα νιτρίδια μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για τη κατασκευή του διηλεκτρικού στρώματος στις μνήμες RRAM. Διαθέτουν ιδιότητες, όπως γρήγορη μεταβολή μεταξύ των HRS και LRS και χαμηλή κατανάλωση ενέργειας. Παρακάτω θα αναλυθούν το νιτρίδιο του πυριτίου και το νιτρίδιο του αλουμινίου, τα οποία μελετήθηκαν για τη κατασκευή των δειγμάτων της παρούσας έρευνας.

2.1.1 Νιτρίδιο του πυριτίου

Το νιτρίδιο του πυριτίου είναι ένα κεραμικό υλικό το οποίο λόγω του συνδυασμού των καλών φυσικών, μηχανικών, ηλεκτρικών και οπτικοηλεκτρικών ιδιοτήτων που διαθέτει έχει κινήσει το ερευνητικό ενδιαφέρον για την εύρεση εφαρμογών του στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην αεροδιαστημική βιομηχανία, στους ηλεκτρονικούς υπολογιστές, στα φωτοβολταϊκά πάνελ και στην ιατρική.^[17] Πιο συγκεκριμένα αναφορικά με τις εφαρμογές του σε νανοδιατάξεις για ηλεκτρονικές συσκευές, χρησιμοποιείται πολύ συχνά ως ηλεκτρικός μονωτής. Επιπλέον χρησιμοποιείται με σκοπό να εμποδίσει τη διάχυση των ατόμων της ιοντικής εμφύτευσης,

προστατεύοντας έτσι το υπόστρωμα του πυριτίου. Οι χημικοί δεσμοί του Si_3N_4 διαθέτουν πιο ομοιοπολικό χαρακτήρα σε σχέση με αυτούς του SiO_2 με αποτέλεσμα το Si_3N_4 να παρουσιάζει καλύτερη αντίσταση στη διάχυση.^[17]

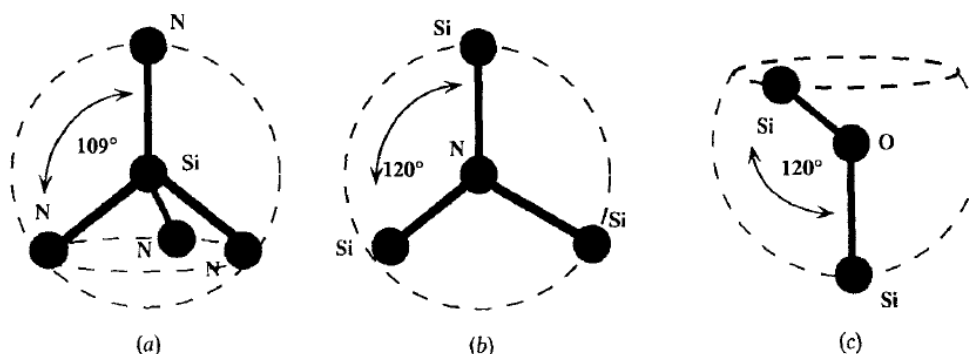
Το στοιχειομετρικό νιτρίδιο του πυριτίου (Si_3N_4) συναντάται σε τρεις κρυσταλλικές δομές, την α , β και γ , ενώ το άμορφο νιτρίδιο του πυριτίου ($a\text{-SiN}_x$ $0 < x < 1.33$) συναντάται σε πολλές μορφές και παρουσιάζει ένα πλήθος διαφορετικών φυσικών, χημικών, ηλεκτρικών και μηχανικών ιδιοτήτων.^[17]



Σχήμα 2.1 Δεσμοί N-Si στο στοιχειομετρικό νιτρίδιο του πυριτίου^[17]

Αναφορικά με τα χαρακτηριστικά του δεσμού του Si_3N_4 , το Si διαθέτει τέσσερα ηλεκτρόνια στην εξωτερική στοιβάδα και σχηματίζεται μια τετραγωνική δομή, που είναι αποτέλεσμα του sp^3 υβριδισμού. Οι άκρες του τετράεδρου καταλαμβάνονται από τέσσερα άτομα αζώτου. Το

άζωτο χαρακτηρίζεται από sp^2 υβριδισμό και σχηματίζει τρεις δεσμούς N-Si στο ίδιο επίπεδο στο χώρο, με τη μεταξύ τους γωνία να είναι 120° .^[18]

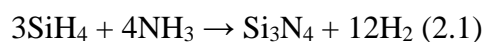


Σχήμα 2.2 Δεσμοί μεταξύ Si, N και O ατόμων στα νιτρίδια του πυριτίου. Το Si και το N σχηματίζουν τετραγωνικές και τριγωνικές δομές, ενώ το O σχηματίζει εύκαμπτες δομές^[18]

2.1.1.1 Εναπόθεση υμενίων νιτρίδιου του πυριτίου

Η εναπόθεση του στρώματος του Si_3N_4 μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους, όπως με χημική εναπόθεση σε χαμηλή πίεση (LPCVD), με χημική εναπόθεση σε ατμοσφαιρική πίεση (APCVD), με χημική εναπόθεση με πλάσμα (PECVD)^[2], με φυσική εναπόθεση (PVD) ή με τη μέθοδο εναπόθεσης ατομικού στρώματος (ALD)^[17]. Τα κυριότερα πρόδρομα αέρια που χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό του Si_3N_4 είναι το άζωτο, το σιλάνιο και η αμμωνία. Στις παραπάνω διεργασίες γενικά απαιτείται υψηλή θερμοκρασία ή πλάσμα, καθώς η ενέργεια διάσπασης του δεσμού του N_2 και του SiH_4 είναι αρκετά υψηλή. Με τη μέθοδο PVD το Si_3N_4 δε σχηματίζεται στην επιθυμητή επιφάνεια μέσω χημικής αντίδρασης, αλλά μεταφέρεται σε αυτήν.

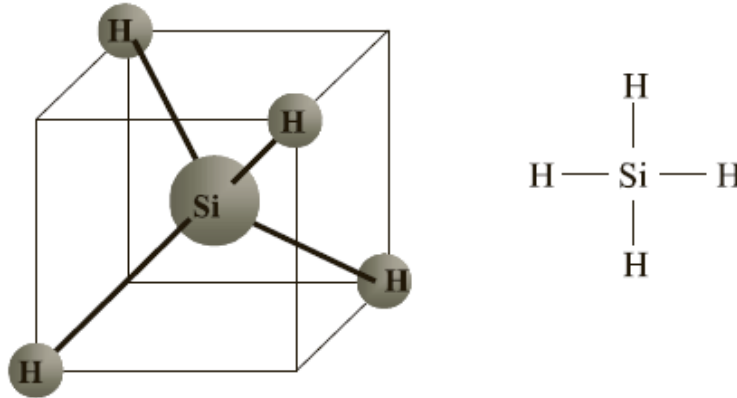
Ο κύριος τρόπος παρασκευής του Si_3N_4 είναι μέσω της αντίδρασης σε ατμοσφαιρική πίεση του σιλανίου (SiH_4) με την αμμωνία (NH_3) στους $900^\circ C$:



Το σιλάνιο δεν απορροφάται στο πυρίτιο καθώς το μόριο της είναι πλήρως συμμετρικό μέσα στη τετραγωνική δομή του πυριτίου. Επιπλέον, το Si_3N_4 μπορεί να παρασκευαστεί μέσω της αντίδρασης του διχλωροσιλανίου ($SiCl_2H_2$) με την αμμωνία στους $700^\circ C$ έως $800^\circ C$ υπό κενό (~ 0.2 torr) με τη μέθοδο LPCVD.^[2,10]



Η μέθοδος **LPCVD** χρησιμοποιήθηκε για τη παρασκευή των δειγμάτων που μελετήθηκαν. Τα νιτρίδια τα οποία παράγονται μέσω της μεθόδου LPCVD περιέχουν έως 8% υδρογόνο και χαρακτηρίζονται από ισχυρές εσωτερικές τάσεις, οι οποίες μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα τη θραύση των στρωμάτων Si_3N_4 με πάχος μεγαλύτερο από 200nm.

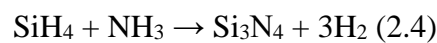


Σχήμα 2.3 Μόριο σιλανίου (SiH_4) ^[2]

Με τη μέθοδο PECVD το παραγόμενο νιτρίδιο δεν είναι ποτέ στοιχειομετρικό και είναι πλούσιο σε υδρογόνο. Η συγκέντρωση του υδρογόνου για το LPCVD νιτρίδιο είναι 2 – 10% ^[11,12] ενώ για το PECVD νιτρίδιο είναι 20 – 30% ^[13]. Και το LPCVD και το PECVD νιτρίδιο είναι άμορφα ^[16]. Για τη παραγωγή του αντιδρά το σιλάνιο με το άζωτο σε θερμοκρασίες 100 – 200°C:



Το σιλάνιο αντιδράει ακόμα καλύτερα στο πλάσμα από αργό (Ag) σύμφωνα με την αντίδραση:



Η παρουσία του υδρογόνου στο νιτρίδιο του πυριτίου επηρεάζει τις φυσικές, οπτικές και διηλεκτρικές ιδιότητες του. Η αφαίρεση του υδρογόνου πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες άνω των 800°C και έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πυκνότητας του παραγόμενου στρώματος Si_3N_4 . ^[14,15]

Η ύπαρξη οξυγόνου στο μείγμα αερίων, το οποίο χρησιμοποιείται για τη σύνθεση του Si_3N_4 , έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό οξειδίων στο παραγόμενο υλικό. Τα οξείδια αυτά συμπεριλαμβάνουν το οξείδιο του πυριτίου (SiO_2) και τα οξυνιτρίδια (SiO_xN_y). Αυτό οφείλεται

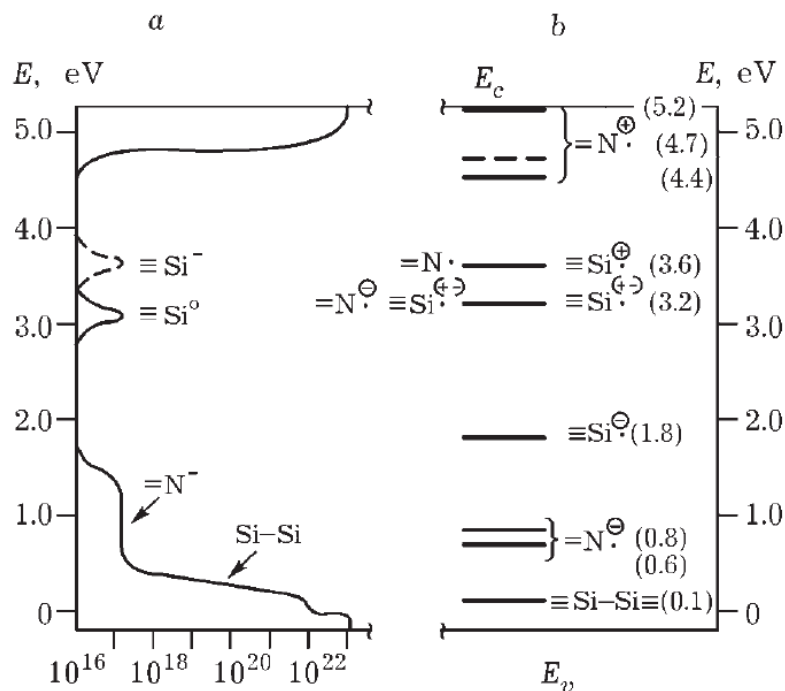
στο ότι ο δεσμός Si-O είναι πιο θερμοδυναμικά σταθερός από το δεσμό Si-N^[16], ευνοώντας έτσι το σχηματισμό τους.

Επιπλέον τα νιτρίδια του πυριτίου για τις νανοδιατάξεις μπορεί να είναι πλούσια σε άζωτο και περιλαμβάνουν περισσότερες παγίδες ηλεκτρονίων, οι οποίες επηρεάζουν την αγωγιμότητα τους όπως θα αναλυθεί παρακάτω.

Τα παραγόμενα μέσω CVD υμένια νιτρίδιου του πυριτίου είναι άμορφα και περιέχουν υδρογόνο σε =N – H και ≡Si – H δεσμούς^[16]. Χρησιμοποιούνται συνήθως ως προστατευτικό στρώμα για να εμποδίσουν την εγχάραξη ή ως στρώμα με **υψηλή διηλεκτρική σταθερά (~7.5)** σε μικροεπεξεργαστές και μνήμες υπολογιστών. Επιπλέον βρίσκουν εφαρμογή ως διαφανές και ανθεκτικό στην υγρασία διηλεκτρικό σε φωτοβολταϊκά και σε οργανικά LED (OLED). Σε όλες αυτές τις εφαρμογές, με τη μέθοδο CVD καθίσταται δυνατή η εναπόθεση του νιτρίδιου του πυριτίου πάνω σε γεωμετρικά πολύπλοκες επιφάνειες, όπως αυτές που συναντώνται σε νανοδιατάξεις για ολοκληρωμένα κυκλώματα.^[17]

2.1.1.2 Αγωγιμότητα

Το νιτρίδιο του πυριτίου όπως αναφέρθηκε πριν είναι μονωτής, δηλαδή το **ενεργειακό χάσμα** μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας είναι μεγάλο, οπότε τα ηλεκτρόνια γενικά δε μπορούν να μεταπηδήσουν στη ζώνη αγωγιμότητας. Το χάσμα αυτό **για το στοιχειομετρικό Si₃N₄ είναι 5.1eV**. Για το Si₃N₄ εναποτεθειμένο μέσω CVD το ενεργειακό κενό είναι 5.3eV και 5.1eV από εσωτερική φωτοεκπομπή^[16]. Αναφορικά με το νιτρίδιο του πυριτίου πλούσιο σε Si το ενεργειακό χάσμα μειώνεται στα 3-4eV^[18].



Διάγραμμα 2.1 Ενεργειακές στάθμες ατελειών (παγίδων) στο ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας στο $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ ^[10]

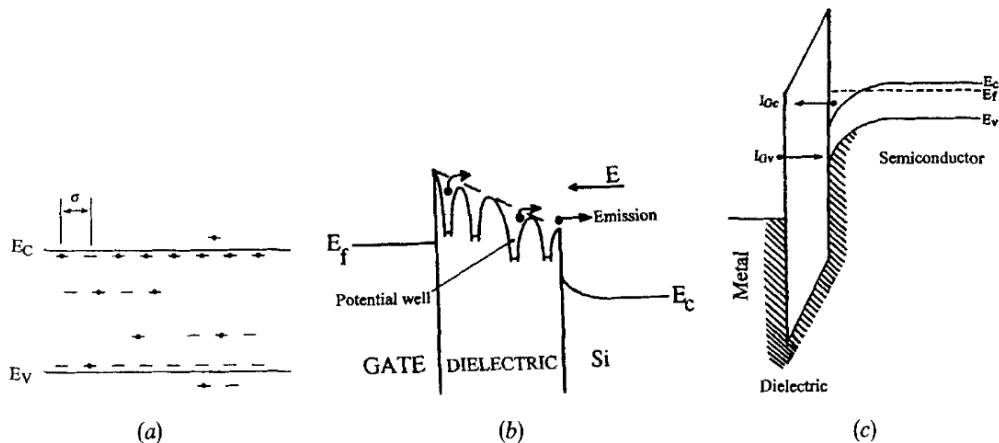
Η αγωγιμότητα του νιτριδίου του πυριτίου βασίζεται σε τρεις μηχανισμούς αγωγιμότητας (οι οποίοι αναλύονται σε παρακάτω κεφάλαιο):

- Την **ωμική αγωγιμότητα**: Είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός σε μικρά ηλεκτρικά πεδία. Οι φορείς (ηλεκτρόνια – οπές) οι οποίοι βρίσκονται σε παγίδες εντός του διηλεκτρικού διεγείρονται και ελευθερώνονται από αυτές. Αυτό συμβαίνει λόγω της θερμικής διέγερσης τους με αποτέλεσμα να μεταπηδούν από μια ενεργειακή στάθμη σε μια άλλη. Οι **παγίδες** ουσιαστικά είναι μια περιοχή σε ένα στερεό, στην οποία εμποδίζεται η κίνηση των φορέων. Αυτές οι περιοχές μπορεί να μια χημική πρόσμιξη ή μια ατέλεια στο κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού, όπως ένα κενό αζώτου. Οι πιθανές ατέλειες στο νιτρίδιο του πυριτίου μπορεί να είναι: $\equiv\text{Si-Si}\equiv$, $\equiv\text{N-H}$, $\equiv\text{Si-H}$ και $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$.
- Μηχανισμός αγωγιμότητας **Poole – Frenkel**: Σε μεγαλύτερα ηλεκτρικά πεδία ($0.4\text{MV/cm} \leq E \leq 2.8\text{MV/cm}$ για το νιτρίδιο του πυριτίου πλούσιο σε πυρίτιο και $2.5\text{MV/cm} \leq E \leq 4.0\text{MV/cm}$ για το στοιχειομετρικό νιτρίδιο του πυριτίου) οι φορείς διεγείρονται και εξέρχονται από τις παγίδες λόγω αυτών των πεδίων, σε συνδυασμό με τη θερμική διέγερση. Αυτό συμβαίνει καθώς το πεδίο που

εφαρμόζεται προκαλεί τη μείωση του ύψους του φράγματος δυναμικού στη μία μεριά της παγίδας, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η πιθανότητα της διαφυγής των φορέων.

- Μηχανισμός αγωγιμότητας **Fowler – Nordheim**: Ο μηχανισμός αυτός παρατηρείται κυρίως στο στοιχειομετρικό Si_3N_4 και στα οξυνιτρίδια, στα οποία ο αριθμός των παγίδων είναι μικρός και έτσι η αγωγιμότητα συμβαίνει λόγω του φαινομένου σήραγγας. Οι φορείς διαπερνούν το τριγωνικό φράγμα δυναμικού, συμβάλλοντας στην αγωγιμότητα. Ο μηχανισμός αυτός παρατηρείται και στο πλούσιο σε Si νιτρίδιο του πυριτίου, όμως για ηλεκτρικά πεδία μεγαλύτερα από 10MV/cm .^[18]

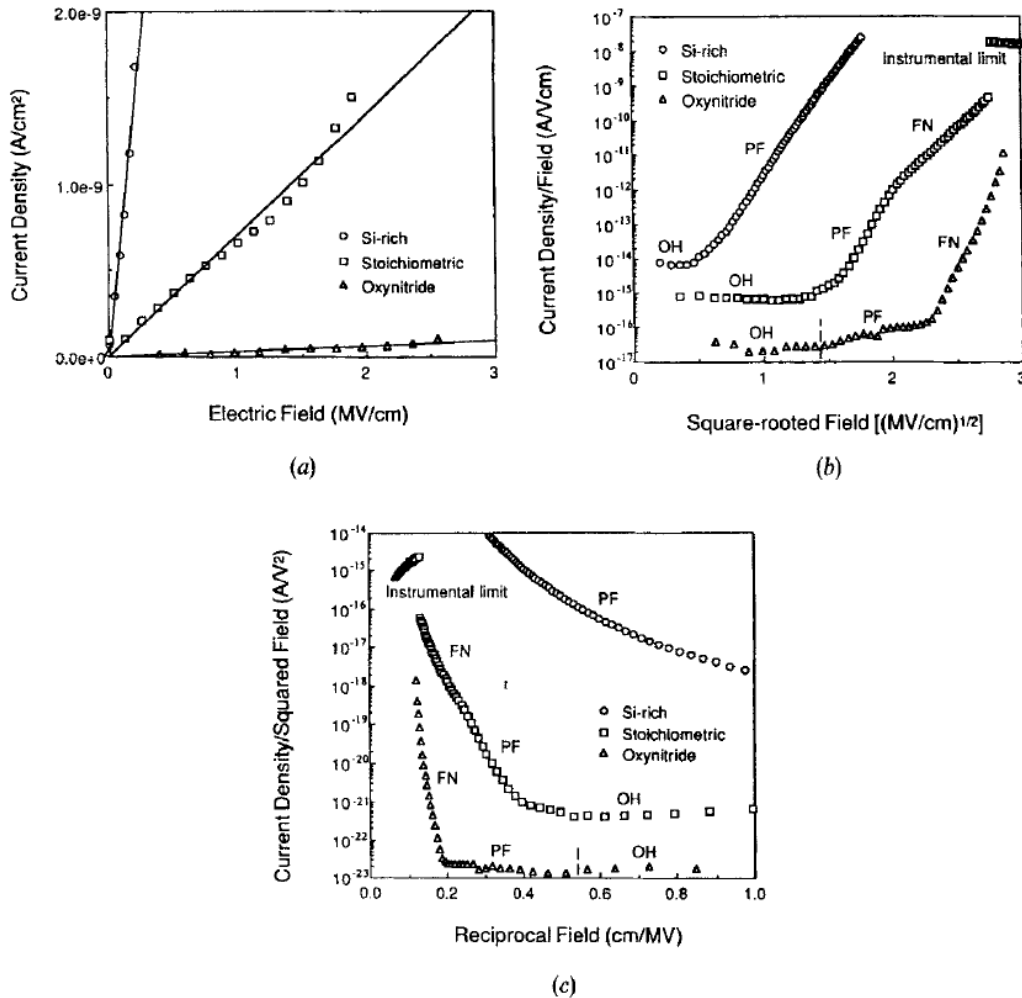
Σε χαμηλές θερμοκρασίες ο μηχανισμός Fowler – Nordheim είναι ο κύριος μηχανισμός αγωγιμότητας. Ο μηχανισμός αυτός παραμένει κυρίαρχος μέχρι και τη θερμοκρασία δωματίου. Με την αύξηση της θερμοκρασίας ο μηχανισμός Poole – Frenkel συμμετάσχει στην αγωγιμότητα και σε χαμηλότερα ηλεκτρικά πεδία.^[18]



Σχήμα 2.4 Σχηματική αναπαράσταση μηχανισμών αγωγιμότητας στο νιτρίδιο του πυριτίου. (a) Ωμική αγωγιμότητα (b) Μηχανισμός Poole – Frenkel (c) Μηχανισμός Fowler – Nordheim^[18]

Αναφορικά με τις παγίδες, η αύξηση της περιεκτικότητας του πυριτίου στο νιτρίδιο έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία δεσμών Si – Si. Έτσι αυξάνεται ο αριθμός των ασυμπλήρωτων δεσμών Si και των παραμορφωμένων δεσμών και μειώνεται η περιεκτικότητα των ασυμπλήρωτων δεσμών N. Μόνο οι ατέλειες που προέρχονται από ασυμπλήρωτους δεσμούς Si συμβάλουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα. Έτσι οι ηλεκτρικά ενεργές ατέλειες αυξάνονται

με την αύξηση του Si στο νιτρίδιο του πυριτίου, οπότε αυξάνεται και η ηλεκτρική του αγωγιμότητα (όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 2.2)^[18].



Διάγραμμα 2.2 Χαρακτηριστικές καμπύλες I-V για νιτρίδιο του πυριτίου πλούσιο σε Si, για το στοιχειομετρικό και για οξυνιτρίδιο (a) Στην ωμική περιοχή. (b) Διάγραμμα Poole – Frenkel ($J/E - E^{1/2}$). OH (ωμική περιοχή), PF (περιοχή Poole – Frenkel), FN (περιοχή Fowler – Nordheim). (c) Διάγραμμα Fowler – Nordheim ($J/E^2 - 1/E$)^[18]

2.1.1.3 Διάχυση χαλκού

Ο χαλκός είναι το πιο συνηθισμένο μέταλλο που χρησιμοποιείται για πάνω ηλεκτρόδιο στα memristor με βάση το Si₃N₄. Ο σχηματισμός του μεταλλικού διαύλου κατά το SET πραγματοποιείται καθώς ιόντα χαλκού μεταφέρονται από το ηλεκτρόδιο εντός του νιτρίδιου μέσω της εφαρμογής μιας τάσης στα άκρα της διάταξης. Η κινητήρια δύναμη για τη μεταφορά αυτή είναι η διάχυση που προκαλείται από μια διαφορά συγκέντρωσης καθώς και η ολίσθηση που προκαλείται από την εφαρμογή της τάσης. Ο ρυθμός διάχυσης του χαλκού στο πλούσιο σε υδρογόνο νιτρίδιο του πυριτίου είναι $3.09 \times 10^{-5} \exp(-1.34 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2/\text{s}$. Ο ρυθμός αυτός

επηρεάζεται σημαντικά από τη χημεία, τη δομή, τη σύνθεση, τη πυκνότητα και το τρόπο κατασκευής του νιτρίδιου^[37]. Τα ιόντα του χαλκού καταλαμβάνουν διαπλεγματικές θέσεις και δεν μπορούν να λειτουργήσουν ως στοιχείο αντικατάστασης καταλαμβάνοντας τη θέση του πυριτίου^[38].

2.1.2 Νιτρίδιο του Αλουμινίου AlN

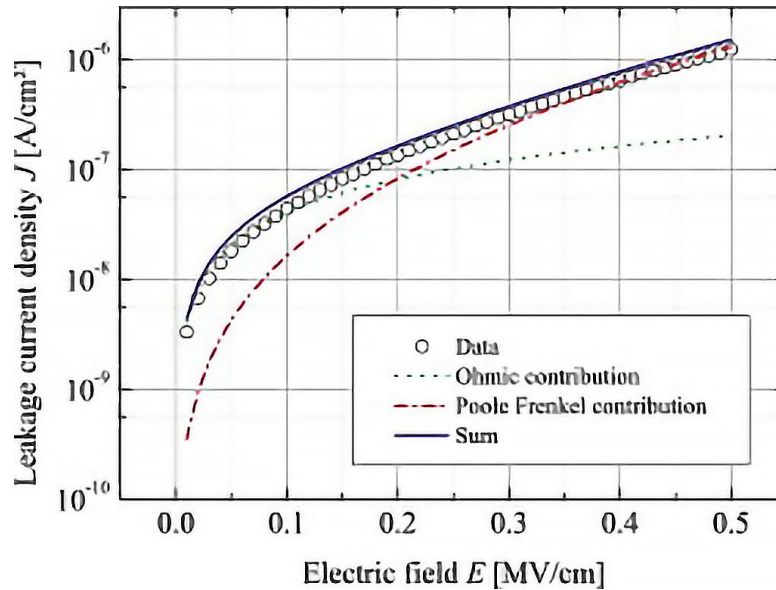
Το νιτρίδιο του αλουμινίου είναι ένα υλικό με πολύ καλές ιδιότητες, όπως υψηλή θερμική αγωγιμότητα ($100 - 260 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ανάλογα με τον αριθμό των προσμίξεων, ειδικά του οξυγόνου)^[24], μεγάλη διηλεκτρική σταθερά (8.8)^[22] και μεγάλο χάσμα δυναμικού μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας (6.2eV σε θερμοκρασία δωματίου)^[23]. Οι ιδιότητες αυτές το καθιστούν πιθανό υποψήφιο για τη χρήση του σε μνήμες RRAM. Το AlN το οποίο εναποτίθεται για εφαρμογές της νανοτεχνολογίας είναι συνήθως πολυκρυσταλλικό και με ανάλυση με τη μέθοδο περιθλασιομετρία ακτινών X (XRD) παρατηρείται (002) κορυφή, ενδεικτικό του εξαγωνικού κρυστάλλου τύπου βουρτσίτη (wurtzite).^[20,21]

Για την εναπόθεση καθαρού AlN απαιτούνται περιβάλλον χωρίς παρουσία οξυγόνου (λόγω της αντιδραστικότητας του Al με το οξυγόνο) και πρόδρομα υλικά υψηλής καθαρότητας. Το εμπορικό AlN περιέχει πολύ λίγο οξυγόνο, σε ποσοστά 1%. Η παρουσία του οξυγόνου σε ποσοστά μέχρι και 0.1% μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη θερμική αγωγιμότητα. Το υψηλής ποιότητας AlN που χρησιμοποιείται στη νανοτεχνολογία εναποτίθεται πάνω σε πυρίτιο ή ζαφείρι με τη χρήση τεχνικών όπως η **επιταξία με μοριακές δέσμες (Molecular Beam Epitaxy – MBE)** και το Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD). Το παραγόμενο AlN διαθέτει χαμηλή συγκέντρωση διαπλεγματικών φορέων, ατελειών και ακαθαρσιών, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει πολύ καλή ηλεκτρική μόνωση, με την αντίσταση του μη ντοπαρισμένου AlN να κυμαίνεται στα $10^{11} - 10^{13} \Omega\text{cm}$. Το δυναμικό όπου παρατηρείται η κατάρρευσή του έχει βρεθεί στα $1.2 \times 10^6 - 1.8 \times 10^6 \text{ V/cm}$ και η κινητικότητα των ηλεκτρονίων ανέρχεται στα $300 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[23]

2.1.2.1 Αγωγιμότητα

Το AlN όπως και το Si_3N_4 , διαθέτει μεγάλο **ενεργειακό χάσμα** μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας (**6.2eV για το AlN**^[23] και **5.1eV για το Si_3N_4** ^[16]). Όμως μέσω ορισμένων μηχανισμών αγωγιμότητας η διέλευση ρεύματος καθίσταται δυνατή. Για μικρά ηλεκτρικά πεδία ($E \leq 0.1 \text{ MV/cm}$) κυριαρχεί η **ωμική αγωγιμότητα**, ενώ σε μεγαλύτερα

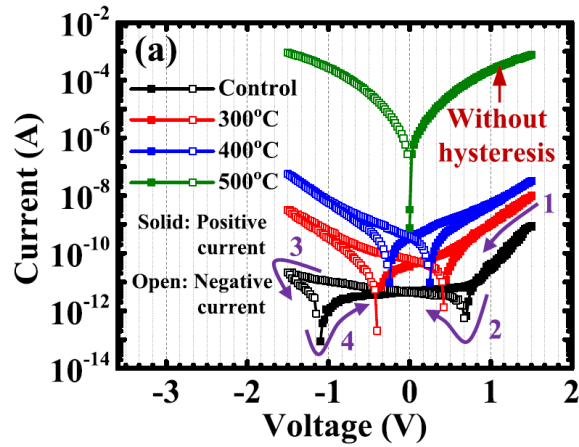
ηλεκτρικά πεδία ($E \geq 0.3$ MV/cm) ο κυρίαρχος μηχανισμός αγωγιμότητας είναι ο **Poole – Frenkel**. Το ύψος του φράγματος δυναμικού για το μηχανισμό Poole – Frenkel είναι ανεξάρτητο από το πάχος του στρώματος του AlN. Η κινητικότητα μ των φορέων εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ηλεκτρικά ενεργών ατελειών ($n_{eff} = n_0 * \exp [(- (q\Phi_B - \beta\sqrt{E})/kT)]$) στο AlN. Με αύξηση των ατελειών αυτών μειώνεται η κινητικότητα μ .^[25]



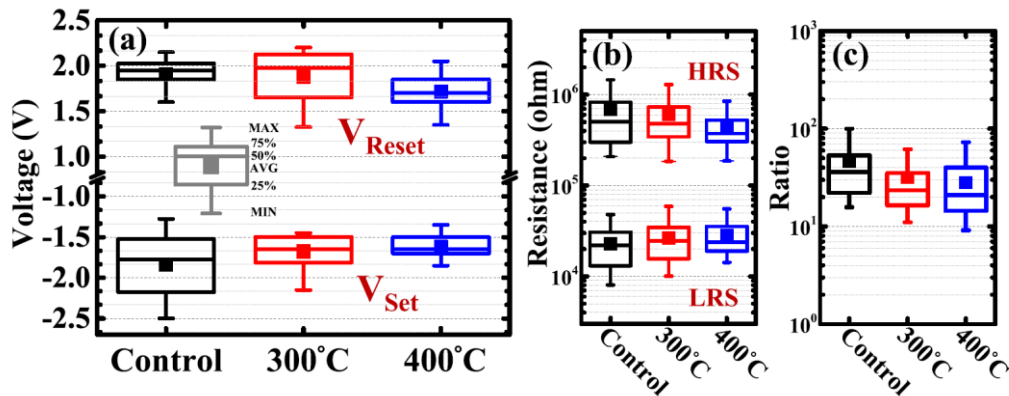
Διάγραμμα 2.3 Μεταβολή πυκνότητας ρεύματος που διαρρέει στρώμα AlN πάχους 40nm στους 120°C σε σχέση με το ηλεκτρικό πεδίο. Στο διάγραμμα διακρίνονται το ρεύμα που προέρχεται από τον μηχανισμό ωμικής αγωγιμότητας και τον μηχανισμό Poole – Frenkel, καθώς και η συνολική ένταση ρεύματος^[25]

Επιπλέον, η θερμοκρασία ανόπτησης παίζει σημαντικό ρόλο στην αγωγιμότητα του στρώματος AlN. Πιο συγκεκριμένα, με αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης μετατοπίζεται το κέντρο παγίδων από τη περιοχή κοντά στο πάνω ηλεκτρόδιο προς το κέντρο του στρώματος AlN. Αυτό συμβαίνει λόγω της ανακρυστάλλωσης του κρυσταλλικού πλέγματος του AlN και την αναδιοργάνωση των δεσμών Al – N, με αποτέλεσμα την μετατόπιση των παγίδων εντός του στρώματος AlN. Ακόμη, η αύξηση της θερμοκρασίας ανόπτησης έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της τάσης όπου συμβαίνει το SET και το RESET, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 2.5. Μέσω της ανακρυστάλλωσης ο αριθμός των ατελειών του κρυσταλλικού πλέγματος μειώνεται και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση των περιοχών παγίδευσης φορέων, ελαττώνοντας έτσι τη τάση SET/RESET. Όμως η ανόπτηση προκαλεί μείωση της διαφοράς μεταξύ της HRS και LRS, με την HRS να μειώνεται και την LRS να αυξάνεται. Ο λόγος HRS/LRS παραμένει

αρκετά υψηλός και τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από την ανόπτηση υπερτερούν τη μικρή μείωση του λόγου αυτού.^[30]



Διάγραμμα 2.4 Μεταβολή καμπύλων I-V ανάλογα με τη θερμοκρασία ανόπτησης για διάταξη Ir/AlN_x/Ti^[30]



Διάγραμμα 2.5 Στατιστική κατανομή (a) τάσεων SET/RESET (b) αντιστάσεων HRS/LRS και (c) λόγος αντιστάσεων HRS/LRS για διαφορετικές θερμοκρασίες ανόπτησης για διάταξη Ir/AlN_x/Ti. Παρατηρείται μείωση της τάσης όπου συμβαίνει SET/RESET και μείωση της διαφοράς των αντιστάσεων HRS και LRS^[30]

2.2 Διεργασίες και μηχανήματα κατασκευής δειγμάτων RRAM

Η κατασκευή των δειγμάτων RRAM πραγματοποιείται εντός καθαρού χώρου, όπως συμβαίνει και για τις περισσότερες ηλεκτρονικές νανοδιατάξεις. Εντός του καθαρού χώρου επικρατεί υπερπίεση με αποτέλεσμα να εμποδίζεται η είσοδος σκόνης και σωματιδίων. Επιπλέον υπάρχει σύστημα ανακύκλωσης και καθαρισμού του αέρα μέσω φίλτρων HEPA. Η απουσία

σωματιδίων είναι απαραίτητη καθώς μπορεί να έχει καταστρεπτικές συνέπειες κατά τη κατασκευή των δειγμάτων.

2.2.1 Καθαρισμός

Η κατασκευή των μνημών RRAM λαμβάνει χώρα πάνω σε ένα δισκίδιο μονοκρυσταλλικού πυριτίου. Τα δισκίδια αυτά όμως μπορεί να έχουν οργανικά υπολείμματα στην επιφάνεια τους καθώς και οξείδιο του πυριτίου (SiO_2), το οποίο σχηματίζεται αφού το πυρίτιο είναι εκτεθειμένο στον ατμοσφαιρικό αέρα. Για να πραγματοποιηθούν περεταίρω διεργασίες είναι απαραίτητο να αφαιρεθούν και να παραμείνει μόνο το καθαρό πυρίτιο. Ο καθαρισμός αυτός μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση οξέων.

Αρχικά αφαιρούνται οργανικά υπολείμματα με τη χρήση θειικού οξέος (H_2SO_4) σε συνδυασμό με υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2). Το διάλυμα αυτό ονομάζεται Piranha και συνήθως η αναλογία $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ είναι από 1:1 μέχρι 4:1. Αρχικά προστίθεται το υπεροξείδιο σε ένα δοχείο από quartz και στη συνέχεια προστίθεται με αργό ρυθμό το θειικό οξύ, καθώς η αντίδραση είναι εξώθερμη. Το δισκίδιο βυθίζεται για περίπου 15 λεπτά στο διάλυμα και στη συνέχεια ξεπλένεται με απιονισμένο νερό.

Στη συνέχεια πρέπει να αφαιρεθεί το SiO_2 . Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση υδροφθορικού οξέος (HF) σε υδατικό διάλυμα, σε αναλογία 1:10 έως 1:50. Στην συνέχεια το δισκίδιο ξεπλένεται ξανά με απιονισμένο νερό. Το HF αντιδρά με το SiO_2 σύμφωνα με την εξής αντίδραση^[3]:



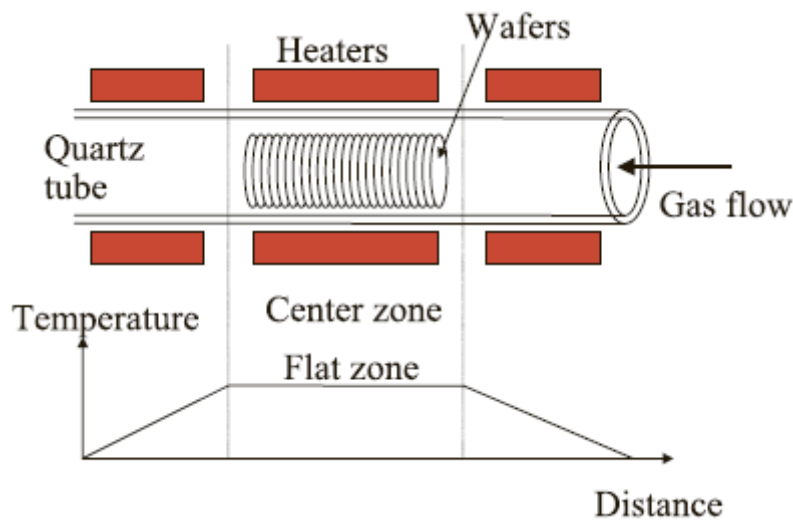
Επιπλέον μπορεί να χρησιμοποιηθεί διάλυμα $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ σε αναλογίες 1:1:5 έως 0.05:1:5. Με αυτό το τρόπο απομακρύνονται οργανικά και μεταλλικά σωματίδια.

Τελικά, το δισκίδιο στεγνώνεται με αέριο άζωτο, το οποίο βοηθάει και στην απομάκρυνση σωματιδίων σκόνης που μπορεί να έχουν παραμείνει στην επιφάνεια.

2.2.2 Θερμική οξείδωση

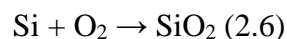
Πολλές μνήμες RRAM διαθέτουν ένα λεπτό στρώμα SiO_2 στη δομή τους. Η παρασκευή αυτού του στρώματος γίνεται μέσω θερμικής οξείδωσης. Το SiO_2 σχηματίζεται εύκολα στην επιφάνεια του πυριτίου και είναι πολύ σταθερό. Η θερμική οξείδωση πραγματοποιείται εντός φούρνου

υψηλών θερμοκρασιών, που ονομάζεται φούρνος διάχυσης. Οι φούρνοι περιλαμβάνουν ένα σωλήνα από quartz, μέσα στον οποίο τοποθετούνται τα δισκίδια. Γύρω από το σωλήνα υπάρχουν αντιστάσεις για τη θέρμανση των δισκιδίων. Στο σωλήνα τροφοδοτούνται αέρια μέσω ενός συστήματος τροφοδοσίας αερίων, το οποίο περιλαμβάνει ρυθμιστές ροής των αερίων (mass flow controllers).



Σχήμα 2.5 Φούρνος οξείδωσης^[2]

Για να πραγματοποιηθεί η θερμική οξείδωση τροφοδοτούνται οξυγόνο και άζωτο, το οποίο είναι αδρανές. Με τη τροφοδοσία οξυγόνου εντός του φούρνου πραγματοποιείται η οξείδωση. Το πυρίτιο αντιδρά πολύ γρήγορα με το οξυγόνο σχηματίζοντας το οξείδιο ως εξής:



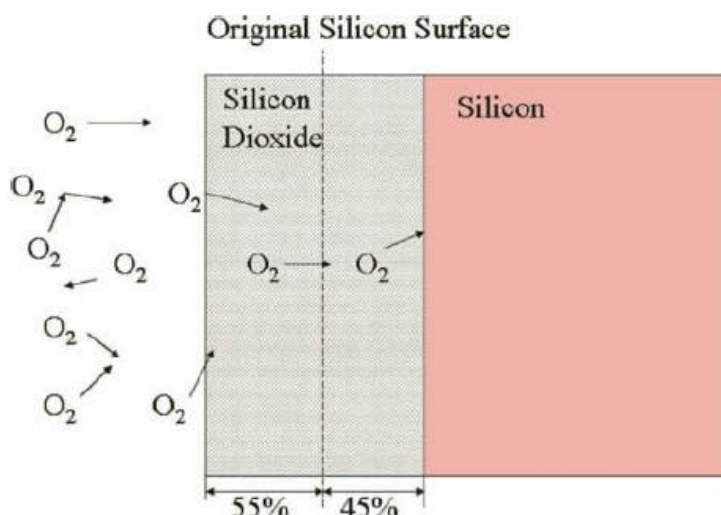
Η παραπάνω οξείδωση ονομάζεται ξηρή οξείδωση. Υπάρχει επιπλέον η υγρή οξείδωση, η οποία πραγματοποιείται παρουσία υδρατμών σύμφωνα με την αντίδραση:



Στην υγρή οξείδωση η πηγή του οξυγόνου είναι οι υδρατμοί. Ο ρυθμός οξείδωσης είναι πιο γρήγορος σε αυτή τη μέθοδο, όμως η ποιότητα του παραγόμενου στρώματος δεν είναι τόσο καλή όσο της ξηρής οξείδωσης.

Η επιφάνεια του δισκιδίου επικαλύπτεται γρήγορα με SiO_2 . Για να αυξηθεί περαιτέρω το πάχος του στρώματος οξειδίου πρέπει τα άτομα του οξυγόνου να διαχυθούν μέσα από αυτό το στρώμα έτσι ώστε να φτάσουν το πυρίτιο. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν εντός του φούρνου η διάχυση των ατόμων του οξυγόνου καθίσταται δυνατή. Όσο μεγαλύτερη είναι η

θερμοκρασία, τόσο μεγαλύτερος θα είναι ο ρυθμός διάχυσης, άρα και πιο γρήγορη θα είναι η αύξηση του πάχους του οξειδίου. Γενικά η αντίδραση της οξείδωσης για να σχηματιστεί ένα παχύς στρώμα είναι αργή. Για παράδειγμα ένα στρώμα οξειδίου 500nm απαιτεί αρκετές ώρες έτσι ώστε να σχηματιστεί στους 1000°C.^[2]



Σχήμα 2.6 Σχηματική αναπαράσταση διεργασίας οξείδωσης του πυριτίου ^[2]

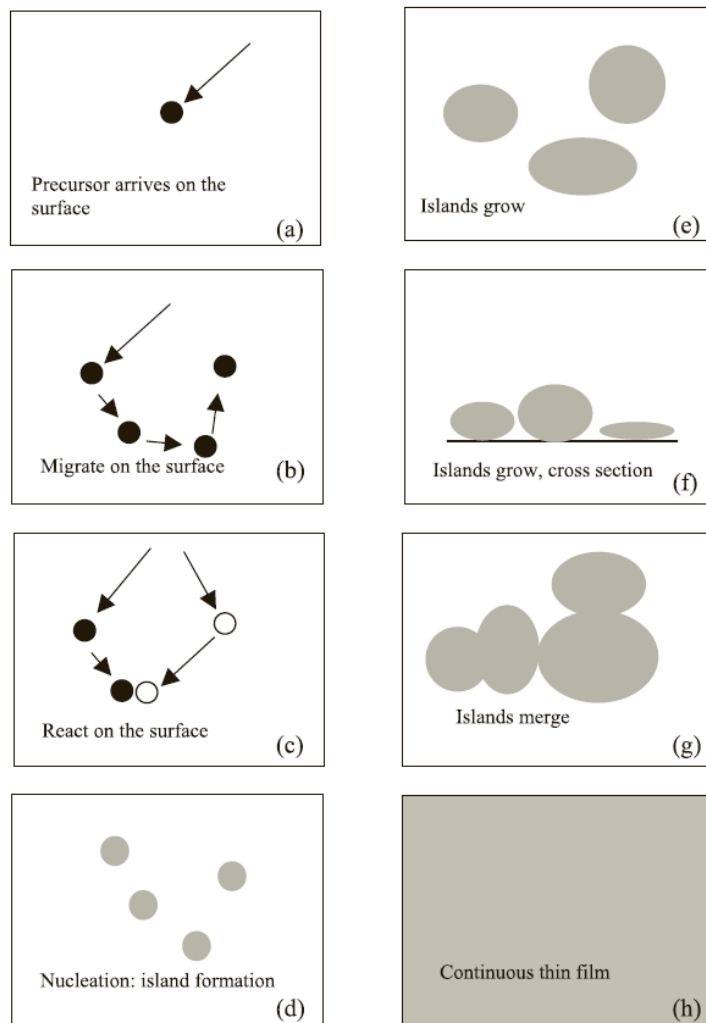
Το οξείδιο του πυριτίου έχει πολλές εφαρμογές στη νανοτεχνολογία, εκτός από την χρήση του στις μνήμες RRAM. Χρησιμοποιείται συχνά κατά την ιοντική εμφύτευση, καθώς εμποδίζει την διείσδυση των ιόντων σε σημεία όπου δεν είναι επιθυμητά. Επιπλέον χρησιμοποιείται συνήθως για την ηλεκτρική απομόνωση γειτονικών τρανζίστορ σε ηλεκτρονικές διατάξεις.

2.2.3 Χημική εναπόθεση (CVD)

Η χημική εναπόθεση είναι μια διεργασία κατά την οποία αντιδρούν πρόδρομα αέρια μεταξύ τους με αποτέλεσμα την εναπόθεση ενός στερεού στρώματος από το επιθυμητό υλικό στην επιφάνεια του δισκιδίου. Τα υλικά που εναποτίθενται συμπεριλαμβάνουν διηλεκτρικά, όπως τα νιτρίδια τα οποία μελετιούνται στη παρούσα διπλωματική εργασία, το πολυκρυσταλλικό πυρίτιο (polysilicon) και το επιταξιακό πυρίτιο. Η κύρια διαφορά με τις θερμικές διεργασίες είναι η πηγή του πυριτίου. Στις θερμικές διεργασίες το πυρίτιο προέρχεται από το ίδιο το υπόστρωμα, ενώ κατά τη χημική εναπόθεση το πυρίτιο προέρχεται από τα τροφοδοτούμενα αέρια. Αναφορικά με τα οξείδια, το εναποτιθέμενο οξείδιο δεν διαθέτει τόσο καλές ιδιότητες όσο το οξείδιο που προέρχεται από θερμικές διεργασίες.^[2]

Η διαδικασία σχηματισμού του στρώματος στην επιφάνεια του δισκιδίου είναι η εξής:

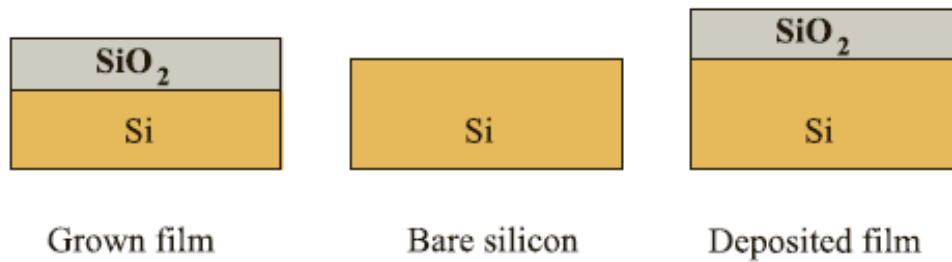
- Τα πρώτα άτομα των πρόδρομων αερίων σχηματίζουν αρχικά συσσωματώματα στην επιφάνεια του δισκιδίου
- Τα συσσωματώματα αυτά μεγαλώνουν και σχηματίζουν τους πρώτους κρυστάλλους
- Οι κρύσταλλοι αυξάνονται σε μέγεθος και τελικά σχηματίζουν ένα στρώμα στην επιφάνεια του υποστρώματος



Σχήμα 2.7 Σχηματισμός λεπτού υμενίου στην επιφάνεια ενός υποστρώματος με τη μέθοδο CVD^[21]

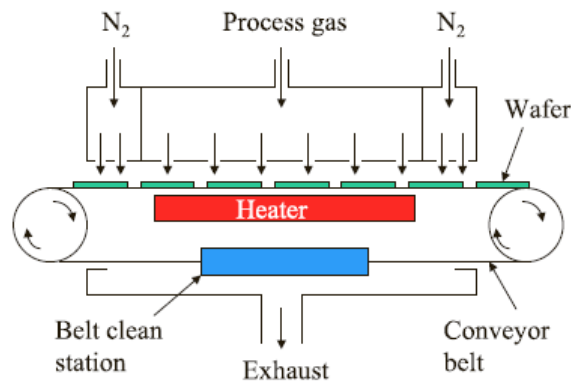
Η θερμοκρασία και η ποσότητα των αερίων παίζει σημαντικό ρόλο στα χαρακτηριστικά που θα έχει το σχηματιζόμενο στρώμα. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες οι κόκκοι του στρώματος θα

είναι πιο καλά ανεπτυγμένοι και ισομεγέθεις και οι εσωτερικές τάσεις θα είναι μικρότερες, καθιστώντας το στρώμα πιο σταθερό.



Σχήμα 2.8 Διαφορά εναποτιθέμενου και θερμικά παρασκευασμένου οξειδίου πάνω σε πυρίτιο^[2]

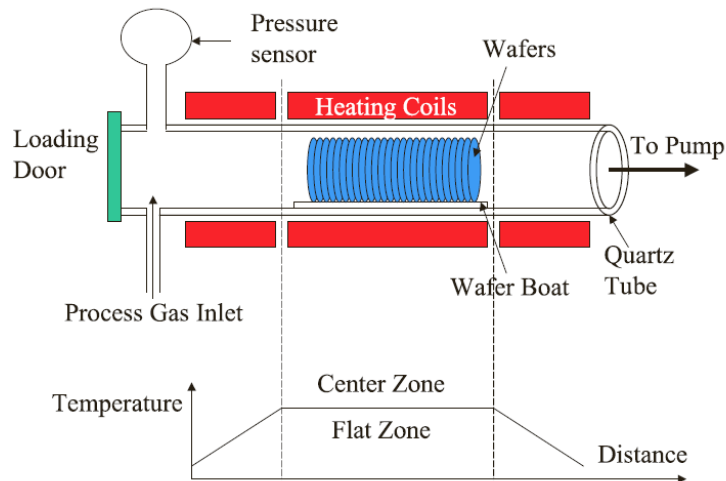
Υπάρχουν τρία είδη αντιδραστήρων χημικής εναπόθεσης, οι ατμοσφαιρικής πίεσης (**APCVD**), οι χαμηλής πίεσης (**LPCVD**) και οι αντιδραστήρες με πλάσμα (**PECVD**). Οι **APCVD** περιλαμβάνουν τρεις ζώνες, δύο ζώνες που περιέχουν αέριο άζωτο και μια κεντρική ζώνη όπου συμβαίνουν οι αντιδράσεις. Οι ζώνες αζώτου εμποδίζουν τα αέρια που αντιδρούν να διαφύγουν στην εξωτερική ατμόσφαιρα. Τα δισκίδια τα οποία εισέρχονται στη κεντρική ζώνη θερμαίνονται μέσω αντιστάσεων. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται συχνά για την εναπόθεση SiO_2 και Si_3N_4 .



Σχήμα 2.9 Αντιδραστήρας APCVD^[2]

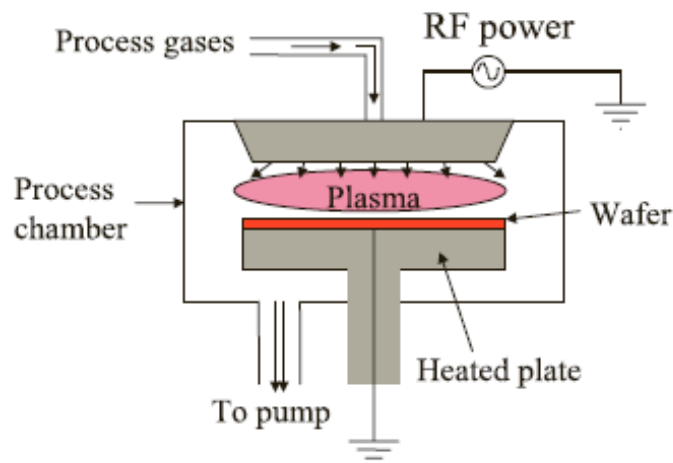
Οι αντιδραστήρες **LPCVD** λειτουργούν σε χαμηλές πιέσεις που κυμαίνονται από 0.1 έως 1 torr και έχουν πολλές ομοιότητες με τους φούρνους οξείδωσης που αναλύθηκαν παραπάνω. Διαθέτουν τρεις ζώνες, με τις διεργασίες να πραγματοποιούνται στη κεντρική ζώνη όπου η θερμοκρασία δεν παρουσιάζει διακυμάνσεις σε όλο το μήκος της. Αυτό είναι απαραίτητο για να επιτευχθεί ομοιόμορφο πάχος εναπόθεσης σε όλα τα δισκίδια που θα εισέλθουν στον αντιδραστήρα. Η χαμηλή πίεση επιτυγχάνεται μέσω αντλίας κενού. Τα χαρακτηριστικά του

εναποτιθέμενου στρώματος εξαρτώνται κυρίως από τη θερμοκρασία και δεν επηρεάζονται σημαντικά από τη ροή των αντιδρώντων αερίων. Για αυτό το λόγο είναι δυνατό να φορτωθούν στον αντιδραστήρα πολλά δισκίδια με μικρές αποστάσεις μεταξύ τους, χωρίς να δημιουργείται πρόβλημα λόγω της μειωμένης περιεκτικότητας των αερίων μεταξύ των δισκιδίων. Με τη μέθοδο LPCVD εναποτίθενται κυρίως οξειδία, νιτρίδια και πολυκρυσταλλικό πυρίτιο.^[2]



Σχήμα 2.10 Αντιδραστήρας LPCVD ^[2]

Τέλος, η μέθοδος χημικής εναπόθεσης με πλάσμα λειτουργεί σε πιέσεις από 1 έως 10 torr. Με τη μέθοδο PECVD επιτυγχάνονται γρήγοροι ρυθμοί εναπόθεσης σε χαμηλές θερμοκρασίες.



Σχήμα 2.11 Αντιδραστήρας PECVD ^[2]

2.2.4 Επιταξία με μοριακές δέσμες (MBE)

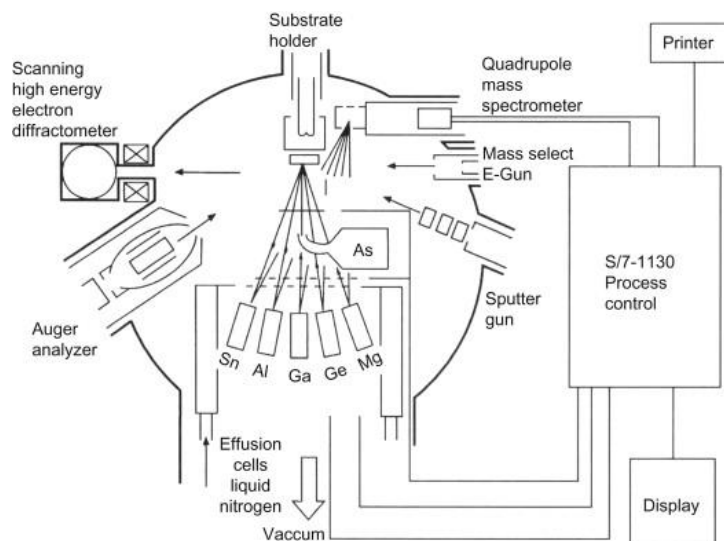
Η επιταξία με μοριακές δέσμες είναι μια ακόμη τεχνική για την ανάπτυξη λεπτών υμενίων. Το αναπτυσσόμενο στρώμα διαθέτει την ίδια κρυσταλλική δομή με παρόμοια συμμετρία με αυτή του υποστρώματος πάνω στο οποίο εναποτίθεται και η πλεγματική παράμετρος του στρώματος δε διαφέρει περισσότερο από 10% σε σχέση με αυτή του υποστρώματος. Η τεχνική MBE πραγματοποιείται υπό υψηλό κενό (10^{-10} Torr), το οποίο επιτυγχάνεται μέσω κρυογενικής αντλίας και το στρώμα αναπτύσσεται πάνω σε θερμαινόμενο κρυσταλλικό υπόστρωμα.^[26, 27]

Η κατασκευή στρώματος AlN πολύ υψηλής καθαρότητας είναι δυνατή με αυτό το τρόπο.

Οι δέσμες των ατόμων παράγονται μέσω της εξάχνωσης κατάλληλων υλικών, τα οποία τοποθετούνται σε στερεή μορφή σε ειδικά κελιά και θερμαίνονται με σκοπό την εξάχνωση τους. Η εξάχνωση μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί μέσω προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων, στη περίπτωση που το χρησιμοποιούμενο υλικό δεν είναι πολύ πτητικό.^[27]

Τα χαρακτηριστικά του αναπτυσσόμενου στρώματος, όπως η στοιχειομετρία και το ποσοστό των προσμίξεων, ελέγχονται μέσω της μεταβολής της θερμοκρασίας των κελιών που περιέχουν τα επιθυμητά υλικά ή τη μέσω της μεταβολής της προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων. Με αυτό το τρόπο ρυθμίζεται ο ρυθμός εξάχνωσης και κατά συνέπεια ο ρυθμός άφιξης των ατόμων στο υπόστρωμα.

Η ανάπτυξη των στρωμάτων με τη μέθοδο MBE δεν πραγματοποιείται σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας και έτσι η κινητική των επιφανειακών διεργασιών επηρεάζει την σύνθεση του στρώματος.^[27]



Σχήμα 2.12 Τυπικό σύστημα MBE ^[28]

2.2.5 Λιθογραφία

Η λιθογραφία είναι μια διαδικασία κατά την οποία σχηματίζεται το επιθυμητό μοτίβο πάνω στην επιφάνεια του δισκιδίου. Αρχικά το δισκίδιο επικαλύπτεται με μια φωτοευαίσθητη πολυμερική ουσία (ρητίνη), η οποία αντιδρά με το φως και ονομάζεται φωτο-ευαίσθητο υλικό (photoresist). Με τη βοήθεια μιας μάσκας, η οποία διαθέτει τα σχέδια που θα εμφανιστούν πάνω στο δισκίδιο, η ρητίνη εκτίθεται σε συγκεκριμένα σημεία σε υπεριώδες φως. Κατά την έκθεση στην ακτινοβολία UV αλλάζει η χημεία της ρητίνης μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων. Υπάρχουν δύο ήδη φωτο-ευαίσθητης ρητίνης, η θετική και η αρνητική. Η θετική ρητίνη όταν εκτεθεί στην ακτινοβολία UV γίνεται διαλυτή σε ειδικό διαλύτη, ενώ στην αρνητική ρητίνη συμβαίνει το αντίθετο. Στα σημεία όπου έχει απομακρυνθεί η ρητίνη μπορούν να πραγματοποιηθούν οι επιθυμητές διεργασίες, όπως η υγρή εγχάραξη ή η εναπόθεση ενός άλλου στρώματος (π.χ. νιτριδίου).^[2]

2.2.6 Εγχάραξη

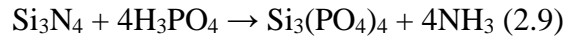
Η εγχάραξη (etching) είναι μια διεργασία κατά την οποία αφαιρείται κάποιο υλικό από το δισκίδιο. Υπάρχουν δύο είδη εγχάραξης, η υγρή και η ξηρή. Στην υγρή εγχάραξη χρησιμοποιείται ένα υγρό διάλυμα το οποίο αντιδρά με το υλικό που πρέπει να αφαιρεθεί, ενώ στη ξηρή εγχάραξη ή στην εγχάραξη σε πλάσμα χρησιμοποιούνται αέρια αντιδραστήρια, τα οποία αντιδρούν με το υλικό που θα αφαιρεθεί, σχηματίζοντας αέρια προϊόντα τα οποία αφαιρούνται εύκολα. Η υγρή εγχάραξη παρουσιάζει μεγάλους ρυθμούς εγχάραξης που ελέγχονται με τη θερμοκρασία και τη συγκέντρωση του διαλύματος το οποίο χρησιμοποιείται.

Για την εγχάραξη του οξειδίου του πυριτίου χρησιμοποιείται κυρίως το υδροφθορικό οξύ (HF). Το HF χρησιμοποιείται σε υδατικό διάλυμα, συνήθως σε αναλογία 10:1 ή 100:1. Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα όταν έρθει σε επαφή με το οξύ είναι η εξής:



Το H_2SiF_6 που παράγεται είναι υδατοδιαλυτό και μπορεί να αφαιρεθεί εύκολα. Η εγχάραξη με HF πραγματοποιείται σε πλαστικά δοχεία, καθώς τα γυάλινα δοχεία από SiO_2 θα αντιδρούσαν με το HF και θα καταστρέφονταν.

Το νιτρίδιο του πυριτίου μπορεί επίσης να αφαιρεθεί με τη χρήση HF. Επιπλέον το φωσφορικό οξύ χρησιμοποιείται συχνά για την αφαίρεση του νιτρίδιου και αντιδρά σύμφωνα με την αντίδραση^[2]:



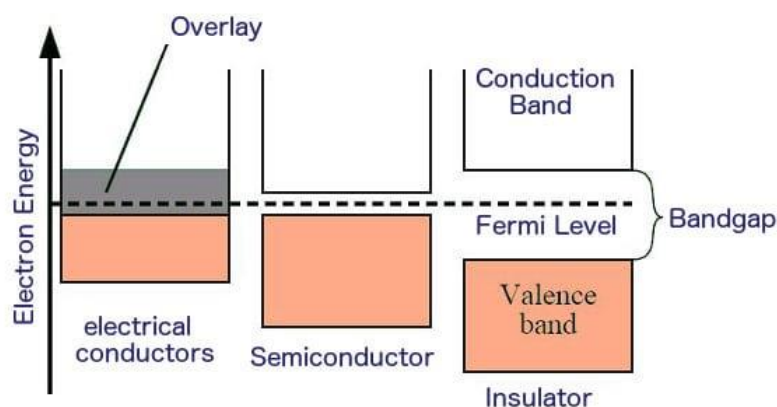
2.2.7 Sputtering

Το sputtering είναι μια μέθοδος φυσικής εναπόθεσης (PVD) που χρησιμοποιείται για την εναπόθεση στρωμάτων ενός υλικού. Η εναπόθεση πραγματοποιείται με την αφαίρεση ατόμων από ένα στερεό στόχο του επιθυμητού υλικού, μέσω της σύγκρουσης θετικών ιόντων με το στόχο αυτό. Το θετικό ιόν προσκρούεται στην επιφάνεια του στόχου με αρκετή ενέργεια έτσι ώστε να προκαλέσει την απομάκρυνση ατόμων από την επιφάνεια του. Τα άτομα που απομακρύνονται μεταφέρονται σε μορφή ατμού στο υπόστρωμα, όπου συμπυκνώνονται και σχηματίζουν το εναποτιθέμενο στρώμα. Με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατή η εναπόθεση υλικών σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από το σημείο τήξης τους. Η σύσταση του εναποτιθέμενου στρώματος μοιάζει πολύ με αυτή του υλικού που χρησιμοποιείται ως στόχος.^[29]

3 Μηχανισμοί Αγωγιμότητας

3.1 Αγωγιμότητα διηλεκτρικών

Όπως είναι γνωστό τα διηλεκτρικά (όπως είναι το Si_3N_4 και AlN) λειτουργούν ως μονωτές. Όταν δηλαδή εφαρμοστεί μια τάση στα άκρα τους (στα άκρα των μεταλλικών ηλεκτροδίων στις δομές MIM) δε θα τα διαπεράσει ρεύμα. Αυτό συμβαίνει επειδή το ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας είναι πολύ μεγάλο έτσι ώστε να μπορέσουν τα ηλεκτρόνια σε χαμηλές θερμοκρασίες να το διαπεράσουν με την εφαρμογή μικρών τάσεων στο υλικό. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες το χάσμα αυτό μικραίνει, μειώνοντας έτσι λίγο την αντίσταση του υλικού.^[6] Στις μνήμες όμως η κατάσταση 1 (αγώγιμη κατάσταση) απαιτεί τη διέλευση ρεύματος μέσα από το διηλεκτρικό. Γενικότερα αυτό δε μπορεί να συμβεί. Όμως σε πολύ λεπτές δομές (μερικά νανόμετρα) και με εφαρμογή υψηλότερων τάσεων λειτουργούν ορισμένοι μηχανισμοί που τα καθιστούν αγώγιμα. Ορισμένοι από αυτούς τους μηχανισμούς βασίζονται στις ηλεκτρικές ιδιότητες στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διηλεκτρικού ενώ άλλοι βασίζονται στις ιδιότητες του ίδιου του διηλεκτρικού. Οι μηχανισμοί που βασίζονται στις ιδιότητες της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου-διηλεκτρικού (**electrode-limited**) είναι οι **Schottky**, **Fowler-Nordheim** και **direct tunneling**, ενώ οι μηχανισμοί που βασίζονται στις ιδιότητες του διηλεκτρικού (**bulk-limited**) είναι η **ωμική αγωγιμότητα**, **SCLC** (space charge limited conductivity), **ιοντική αγωγιμότητα** και **TAT** (trap assisted tunneling).^[19]



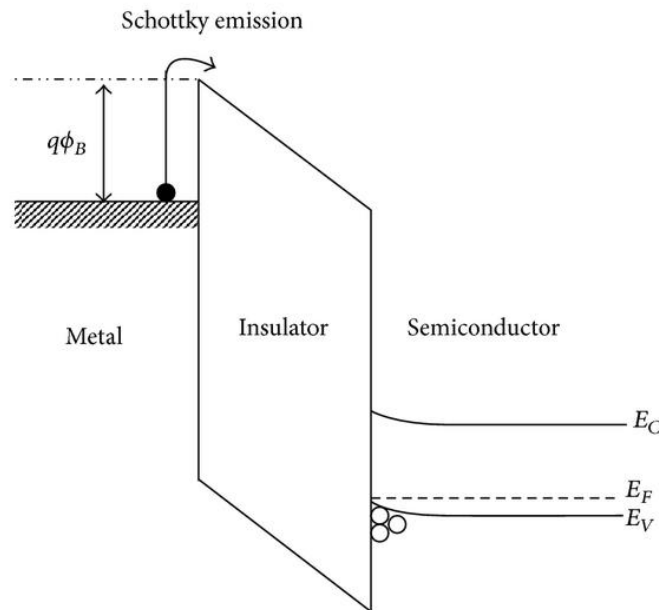
Σχήμα 3.1 Ενεργειακό χάσμα μεταξύ ζώνης σθένους και ζώνης αγωγιμότητας για αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές (διηλεκτρικά)

3.1.1 Μηχανισμός αγωγιμότητας Schottky

Στη διεπιφάνεια μετάλλου-μονωτή σχηματίζεται ένα φράγμα δυναμικού ($q\Phi_B$) για τα ηλεκτρόνια, το οποίο ονομάζεται φράγμα Schottky. Όταν εφαρμόζεται σε μονωτή μια τάση πόλωσης σχηματίζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο παρέχει την απαραίτητη ενέργεια στα ηλεκτρόνια έτσι ώστε να υπερπηδήσουν το φράγμα δυναμικού $q\Phi_B$ και να εισέλθουν στο διηλεκτρικό.^[3] Ο μηχανισμός αυτός παρατηρείται συχνά στα οξειδία σε υψηλές θερμοκρασίες. Η σχέση της πυκνότητας του ρεύματος J_{SE} με το ηλεκτρικό πεδίο E και τη θερμοκρασία T δίνεται από την εξίσωση Schottky^[19]:

$$J_{SE} = \frac{4\pi q m^* (kT)^2}{h^3} \exp \left[\frac{-q \left(\Phi_B - \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon}} \right)}{kT} \right] \quad (3.1)$$

Όπου m^* είναι η μάζα του ηλεκτρονίου, k η σταθερά Boltzmann, T η απόλυτη θερμοκρασία, h η σταθερά Planck, Φ_B είναι το ύψος του φράγματος δυναμικού και ϵ η διηλεκτρική σταθερά του οξειδίου.



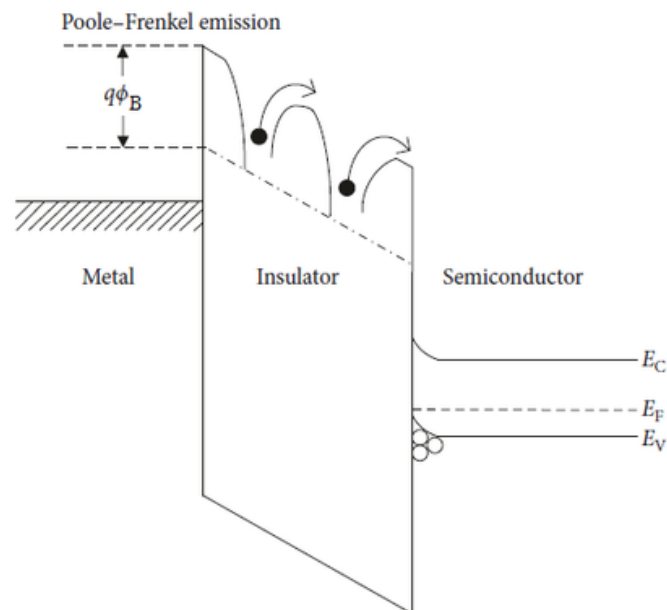
Σχήμα 3.2 Μηχανισμός αγωγιμότητας Schottky

3.1.2 Μηχανισμός αγωγιμότητας Poole – Frenkel

Ο μηχανισμός αγωγιμότητας Poole – Frenkel περιγράφει τη μετακίνηση των ηλεκτρονίων εντός ενός μονωτή με τη βοήθεια των παγίδων ηλεκτρονίων του μονωτή. Πιο συγκεκριμένα, τα ηλεκτρόνια, τα οποία είναι παγιδευμένα σε τοπικές ενεργειακές παγίδες, αποκτούν με την επίδραση ενός ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου την απαραίτητη ενέργεια έτσι ώστε να μεταβούν στη ζώνη αγωγιμότητας και να μετατοπιστούν, για σύντομο χρονικό διάστημα, σε άλλες παγίδες εντός του μονωτή.^[3] Η εξίσωση που περιγράφει τη πυκνότητα του ρεύματος είναι:

$$J_{PF} = q\mu N_C E \exp \left[\frac{-q(\Phi_T - \sqrt{qE/\pi\epsilon})}{kT} \right] \quad (3.2)$$

όπου μ είναι η κινητικότητα των φορέων, k η σταθερά Boltzmann, T η απόλυτη θερμοκρασία, N_C η πυκνότητα των ενεργειακών θέσεων στη ζώνη αγωγιμότητας και Φ_T το βάθος του δυναμικού του πηγαδιού των παγίδων.



Σχήμα 3.3 Μηχανισμός αγωγιμότητας Poole – Frenkel

3.1.3 Μηχανισμός αγωγιμότητας Fowler – Nordheim και Direct Tunneling

Σε μονωτές μικρού πάχους (<10nm) όταν εφαρμόζεται μια ισχυρή διαφορά δυναμικού το ενεργειακό φράγμα του έργου εξόδου του μετάλλου παραμορφώνεται. Υπό κανονικές συνθήκες τα ηλεκτρόνια έχουν μικρότερη ενέργεια από τον ενεργειακό φραγμό και δεν μπορούν να τον ξεπεράσουν. Οπότε η πιθανότητα να βρεθεί ένα ηλεκτρόνιο στην άλλη πλευρά

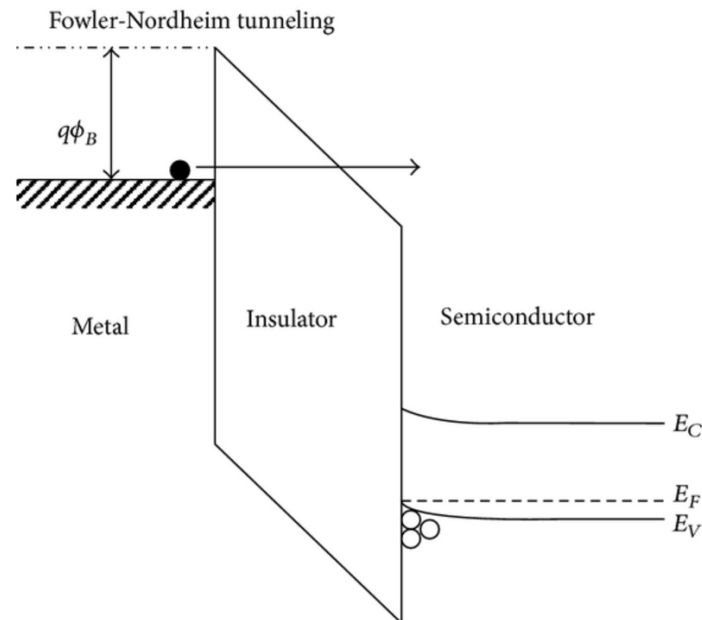
του μονωτή είναι σχεδόν μηδενική. Όταν όμως ο φραγμός παραμορφώνεται με την εφαρμογή τάσης πόλωσης το πάχος του φράγματος μικραίνει, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να μπορούν να το διαπεράσουν και η πιθανότητα να βρεθούν από την άλλη πλευρά αυξάνεται. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως φαινόμενο σήραγγας (tunneling) και έχει μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια με την συνεχή μείωση του μεγέθους των ηλεκτρονικών διατάξεων.^[3] Ο μηχανισμός direct tunneling παρατηρείται σε πολύ λεπτά διηλεκτρικά κάτω των 3nm ενώ ο μηχανισμός Fowler – Nordheim παρατηρείται σε παχύτερα οξειδία. Η εξίσωση που δίνει τη πυκνότητα του ρεύματος για το μηχανισμό F-N είναι:

$$J_{FN} = \frac{q^2}{8\pi h \Phi_B} E^2 \exp\left(\frac{-8\pi\sqrt{2qm^*}}{3hE} \Phi_B^{\frac{3}{2}}\right) \quad (3.3a)$$

ενώ η πυκνότητα του ρεύματος για το direct tunneling προσεγγίζεται από την εξίσωση:

$$J_{DT} \approx \exp\left[\frac{-8\pi\sqrt{2q}}{3h} (m^* \Phi_B)^{\frac{1}{2}k} * t_{ox,eq}\right] \quad (3.3\beta)$$

Όπου k η σχετική διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού, m^* η μάζα του ηλεκτρονίου, h η σταθερά Planck, Φ_B είναι το ύψος του φράγματος δυναμικού και $t_{ox,eq}$ το αντίστοιχο πάχος του οξειδίου.^[19]



Σχήμα 3.4 Μηχανισμός αγωγιμότητας Fowler – Nordheim

3.1.4 Μηχανισμός αγωγιμότητας περιοχής φορτίων χώρου (Space – Charge Limited Conduction)

Η αγωγιμότητα SCLC περιλαμβάνει τρεις περιοχές, την ωμική περιοχή ($I \propto V$), την περιοχή όπου ισχύει ο νόμος του τετραγώνου Child's ($I \propto V^2$) και την υπερπαραβολική σε υψηλές τιμές ηλεκτρικού πεδίου. Για χαμηλές τιμές του ηλεκτρικού πεδίου η αγωγιμότητα οφείλεται στη θερμική εκπομπή των ελεύθερων ηλεκτρονίων στο διηλεκτρικό. Σε πιο υψηλά ηλεκτρικά πεδία, όπου ισχύει η σχέση $I \propto V^2$, η αγωγιμότητα εξαρτάται κυρίως από τα ηλεκτρόνια, τα οποία προσδίδει το ηλεκτρόδιο. Για αυτό το λόγω ο μηχανισμός SCLC είναι πιο πιθανό να εμφανιστεί όταν το ηλεκτρόδιο που χρησιμοποιείται προσδίδει εύκολα ηλεκτρόνια. Στη περιοχή αυτή η παγίδες δεν είναι γεμάτες με φορείς (trap-unfilled SCLC region), ενώ σε ακόμη μεγαλύτερα ηλεκτρικά πεδία οι παγίδες γεμίζουν με φορείς (trap-filled SCLC region). Η εξίσωση που δίνει τη πυκνότητα ρεύματος είναι:

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon_i \mu \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (3.4)$$

όπου ϵ_i η διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού, μ η κινητικότητα των φορέων, θ ο λόγος των ελεύθερων και παγιδευμένων φορέων και d το πάχος του διηλεκτρικού.^[19]

3.1.5 Ιοντική αγωγιμότητα

Με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου προκαλείται η κίνηση των ιόντων, τα οποία συμβάλουν στην αγωγιμότητα του διηλεκτρικού. Η διαδικασία αυτή είναι παρόμοια με τη διαδικασία της διάχυσης. Η εξίσωση που περιγράφει την σχέση της πυκνότητας του ρεύματος με την ταχύτητα διάχυσης των ιόντων είναι:

$$J_{ionic} \propto n r * \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{\frac{1}{2} r e}{kT} E\right) - \exp\left(-\frac{\frac{1}{2} r e}{kT} E\right) \right] \quad (3.5)$$

όπου n είναι η συχνότητα Debye, r η απόσταση μεταπήδησης, ΔG^* η ελεύθερη ενθαλπία και E το ηλεκτρικό πεδίο.^[19]

3.1.6 Ωμική αγωγιμότητα

Παρόλο που το ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας είναι πολύ μεγάλο στα διηλεκτρικά, ένας μικρός αριθμός ηλεκτρονίων μεταπηδά στη ζώνη

αγωγιμότητας λόγω θερμικής εκπομπής. Τα ηλεκτρόνια αυτά συμβάλουν στην ωμική αγωγιμότητα και ο μηχανισμός αυτός είναι πιο εμφανής στη κατάσταση HRS των memristor. Η σχέση της πυκνότητας του ρεύματος και του ηλεκτρικού πεδίου είναι γραμμική και περιγράφεται από την εξίσωση^[19]:

$$J_{ohmic} = \sigma E = q\mu N_c E \exp\left[\frac{-(E_c - E_F)}{kT}\right] \quad (3.6)$$

όπου σ είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα, μ η κινητικότητα των ηλεκτρονίων, N_c η πυκνότητα των ενεργειακών θέσεων στη ζώνη αγωγιμότητας, E_c η ζώνη αγωγιμότητας και E_F η ενέργεια Fermi.

3.1.7 Μηχανισμός Trap-Assisted Tunneling (TAT)

Ο μηχανισμός TAT αφορά ρεύματα του φαινομένου σήραγγας που οφείλονται σε ατέλειες στο διηλεκτρικό. Σε αντίθεση με τους μηχανισμούς Fowler – Nordheim και direct tunneling, τα ηλεκτρόνια από τη κάθοδο παγιδεύονται σε παγίδες εντός του διηλεκτρικού και στη συνέχεια εκπέμπονται στην άνοδο. Η εξίσωση που περιγράφει την πυκνότητα ρεύματος είναι^[19]:

$$J_{TAT} = A \exp\left(\frac{-8\pi\sqrt{2qm^*}}{3hE} \Phi_T^{\frac{3}{2}}\right) \quad (3.7)$$

όπου A μια σταθερά και Φ_T η ενέργεια των παγίδων ηλεκτρονίων σε σχέση με την ζώνη αγωγιμότητας του διηλεκτρικού.

3.1.8 Σχέση πυκνότητας ρεύματος – ηλεκτρικού πεδίου για κάθε μηχανισμό αγωγιμότητας

Η σχέση που έχει η πυκνότητα του ρεύματος (J) με το ηλεκτρικό πεδίο (E) για κάθε μηχανισμό αγωγιμότητας είναι διαφορετική. Η σχέση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη κατασκευή διαγραμμάτων με τους κατάλληλους άξονες, έτσι ώστε να παρατηρηθούν ευθείες. Στις περιοχές όπου υπάρχουν ευθείες επικρατεί ο μηχανισμός που αντιστοιχεί στο κάθε διάγραμμα. Βρίσκοντας την κλίση των ευθειών αυτών είναι δυνατό να υπολογιστεί ένα πλήθος παραμέτρων, όπως για παράδειγμα η διηλεκτρική σταθερά ϵ από το διάγραμμα $\ln(I/V)-V^{0.5}$ για το μηχανισμό P-F. Στο πίνακα 3.1 αναφέρονται οι σχέσεις αυτές.

Πίνακας 3.1 Σχέση πυκνότητας ρεύματος – ηλεκτρικού πεδίου για κάθε μηχανισμό αγωγιμότητας^[19]

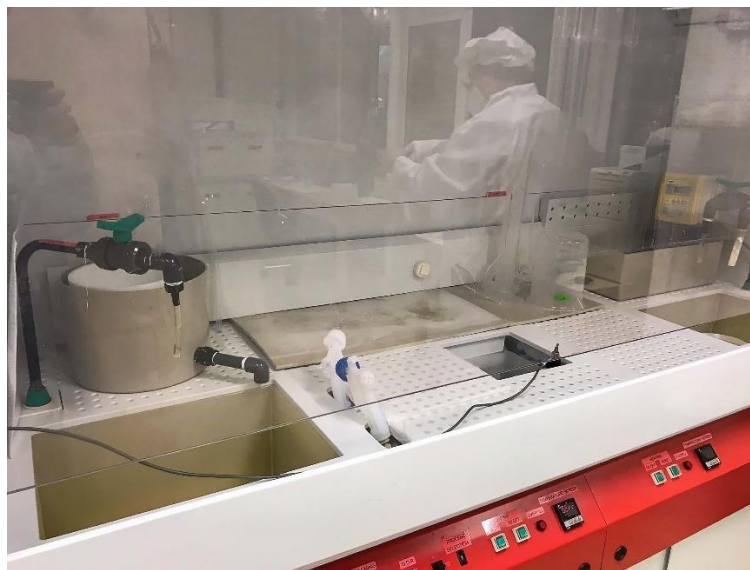
Μηχανισμός αγωγιμότητας	Σχέση J-E
Schottky Emission	$J_{SE} \propto T^2 \exp\left(A \frac{\sqrt{E}}{T} - B\right)$
Fowler – Nordheim Tunneling (FN)	$J_{FN} \propto E^2 \exp\left(-\frac{A}{E}\right)$
Direct Tunneling	$J_{DT} \propto \exp(-A * \kappa * t_{eq})$
Poole - Frenkel Emission (PF)	$J_{PF} \propto E * \exp\left(A \frac{\sqrt{E}}{T} - B\right)$
Space – Charge Limited Conduction (SCLC)	$J_{SCLC} \propto E^2$
Ionic Conduction	$J_{ionic} \propto \frac{E}{T} \exp\left(-\frac{A}{T}\right)$
Ohmic Conduction	$J_{ohmic} \propto E * \exp\left(-\frac{A}{T}\right)$
Trap-assisted Tunneling (TAT)	$J_{TAT} \propto \exp\left(-\frac{A}{E}\right)$

4 Πειραματικό Μέρος

4.1 Κατασκευή δειγμάτων

4.1.1 Κατασκευή δείγματος Si_3N_4

Η κατασκευή των δειγμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε εντός του καθαρού χώρου του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

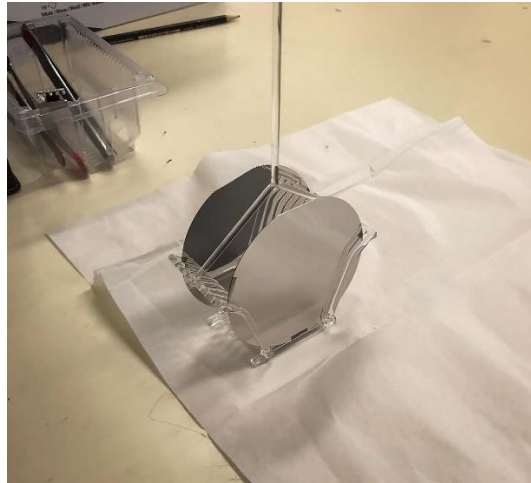


Εικόνα 4.1 Χημική εστία του καθαρού χώρου

Το δείγμα Si_3N_4 θα λειτουργήσει ως σημείο αναφοράς για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων των μετρήσεων για τα δείγματα AlN , στα οποία αναζητείται η συμβολή του στρώματος Si_3N_4 όταν βρίσκεται σε συνδυασμό με το AlN .

Για τη κατασκευή του δείγματος Si_3N_4 , το οποίο ονομάστηκε SN7, χρησιμοποιήθηκε ένα δισκίδιο πυριτίου τριών ιντσών n^{++} (100) και ειδική αντίσταση $\rho < 0.003\Omega\text{cm}$. Σε πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε ο καθαρισμός του δισκιδίου με τη χρήση διαλύματος Piranha 1:1 και υδατικού διαλύματος υδροφθορικού οξέος μαζί με προπανόλη σε αναλογία 1000:5:1. Έτσι τα οξείδια και τα οργανικά υπολείμματα που προϋπήρχαν στην επιφάνεια αφαιρέθηκαν. Στη συνέχεια εναποτέθηκε λεπτό στρώμα Si_3N_4 (~7nm) μέσω αντιδραστήρα LPCVD της TEMPRESS στους 800°C για 2 λεπτά και 30 δευτερόλεπτα. Τα πρόδρομα αέρια ήταν το

διχλωροσιλάνιο και η αμμωνία, τα οποία αντέδρασαν στο θάλαμο του LPCVD υπό χαμηλή πίεση (0.3 torr).



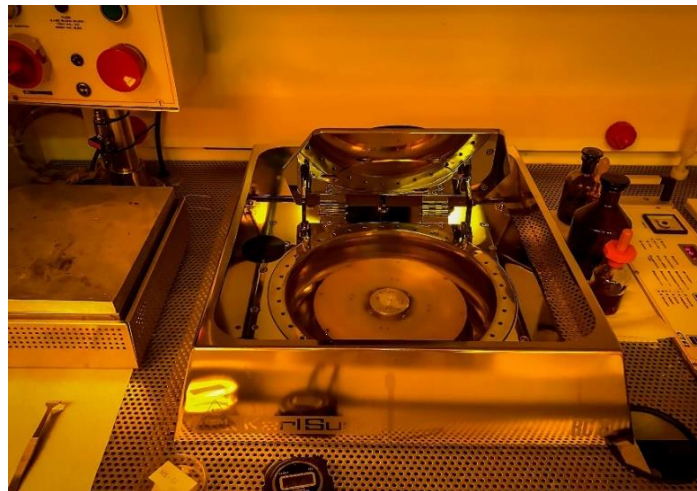
Εικόνα 4.2 Δισκίδιο πυριτίου που χρησιμοποιήθηκε για το δείγμα SN7



Εικόνα 4.3 Αντιδραστήρες LPCVD

Επιπλέον εναποτέθηκε παχύ στρώμα οξειδίου (~100nm) ξανά μέσω LPCVD με τη χρήση του αερίου TEOS $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Το οξύδι αυτό θα προστατέψει τα δείγματα από την υγρασία. Η εναπόθεση πραγματοποιήθηκε στους 710°C για 12 λεπτά και 30 δευτερόλεπτα στα 0.3 torr. Μετά την εναπόθεση των διηλεκτρικών στρωμάτων έπρεπε να δημιουργηθούν οι μεταλλικές επαφές. Μέσω οπτικής λιθογραφίας σχηματίστηκαν τα ανοίγματα στο παχύ οξύδι έτσι ώστε να εναποτεθεί το μέταλλο εκεί. Η λιθογραφία αυτή ήταν θετική λιθογραφία, δηλαδή το οξύδι

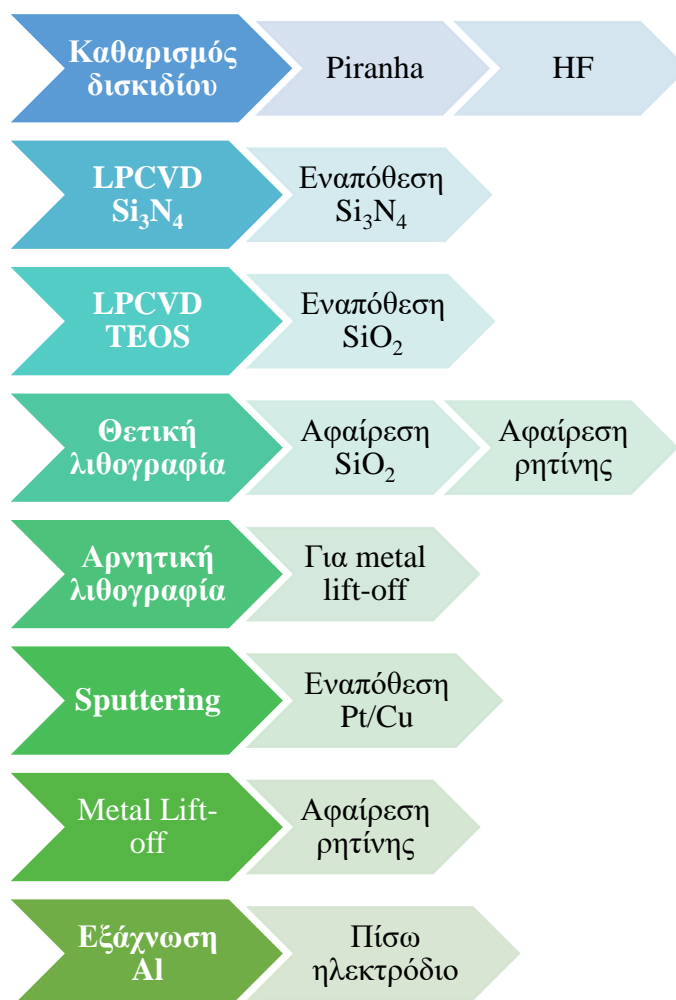
θα αφαιρεθεί από τα μέρη, τα οποία θα εκτεθούν στο φως. Αρχικά επιστρώθηκε η φωτοευαίσθητη ρητίνη μέσω spin coating. Το δισκίδιο τοποθετήθηκε στο spinner και μερικές σταγόνες από το HMDS $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ εναποτέθηκαν στην επιφάνειά του, με σκοπό τη δημιουργία μιας επιφάνειας όπου η ρητίνη θα έχει τη δυνατότητα να προσκολληθεί. Το spinner κρατάει σταθερά τα δισκίδια μέσω κενού πάνω σε μια βάση και το περιστρέφει με 5000 στροφές το λεπτό. Το HMDS που προστέθηκε σχηματίζει ισχυρούς δεσμούς με τις ομάδες OH στην επιφάνεια του δισκιδίου και αφήνει στην επιφάνεια μεθυλομάδες, με τις οποίες η ρητίνη μπορεί και αυτή με τη σειρά της να σχηματίσει ισχυρούς δεσμούς. Η ρητίνη εναποτίθεται με τον ίδιο τρόπο όπως το HMDS και στη συνέχεια το δισκίδιο θερμαίνεται στους 95°C για 10 λεπτά σε θερμή πλάκα. Στη συνέχεια πραγματοποιείται έκθεση, μέσω ειδικής μάσκας χρωμίου, για 80 δευτερόλεπτα σε υπεριώδες φως (320nm) με ισχύ $1.9\text{mV}/\text{cm}^2$ και με τη χρήση του developer αφαιρείται από τα σημεία όπου εκτέθηκαν στο φως. Τελικά το δισκίδιο θερμαίνεται ξανά στους 120°C για 15 λεπτά σε θερμή πλάκα έτσι ώστε η ρητίνη να σταθεροποιηθεί και να διατηρηθεί ανέπαφη κατά την αφαίρεση του οξειδίου. Το οξείδιο αφαιρείται μέσω υγρής εγχάραξης σε BHF για 1 λεπτό και τελικά αφαιρείται και η ρητίνη με ακετόνη και προπανόλη.



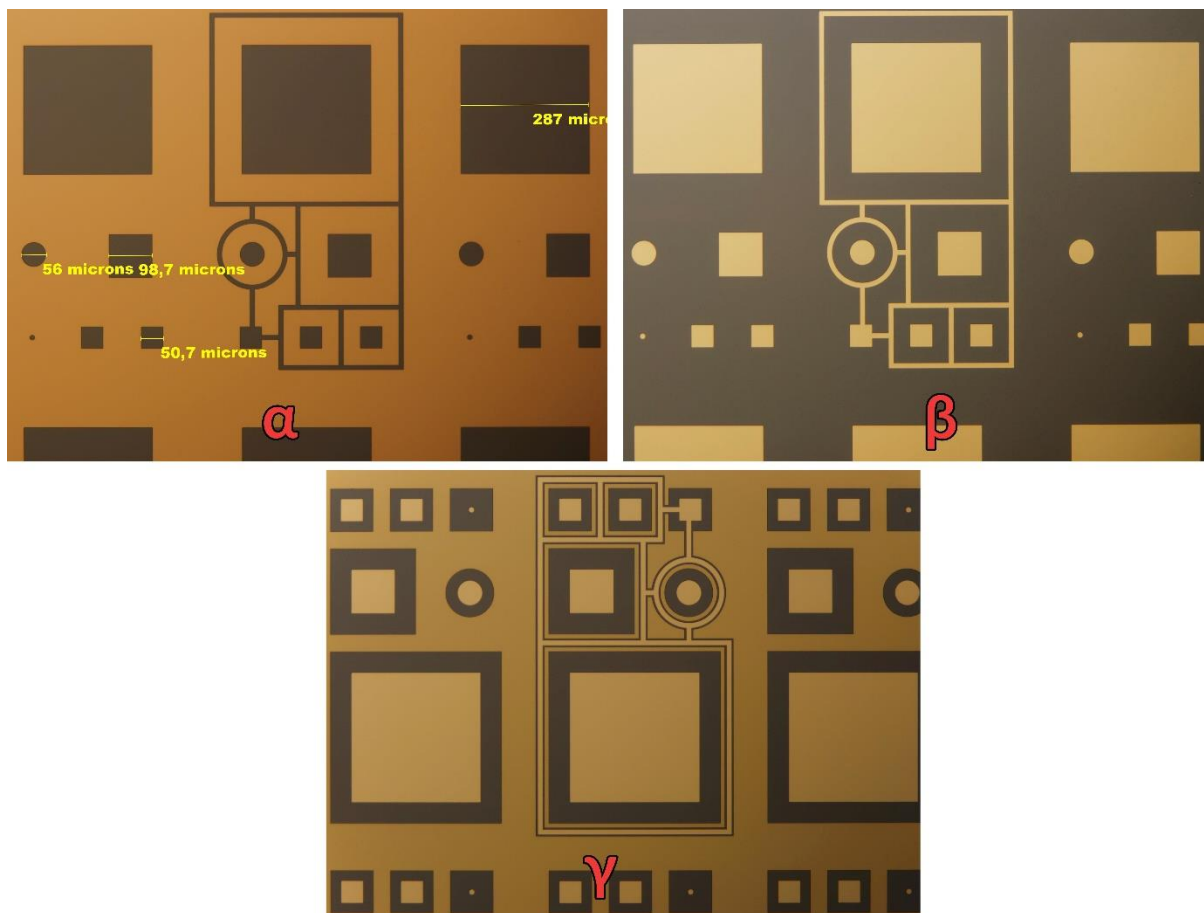
Εικόνα 4.4 Spinner για την επίστρωση της φωτοευαίσθητης ρητίνης



Εικόνα 4.5 Εξαγωγής αλουμινίου



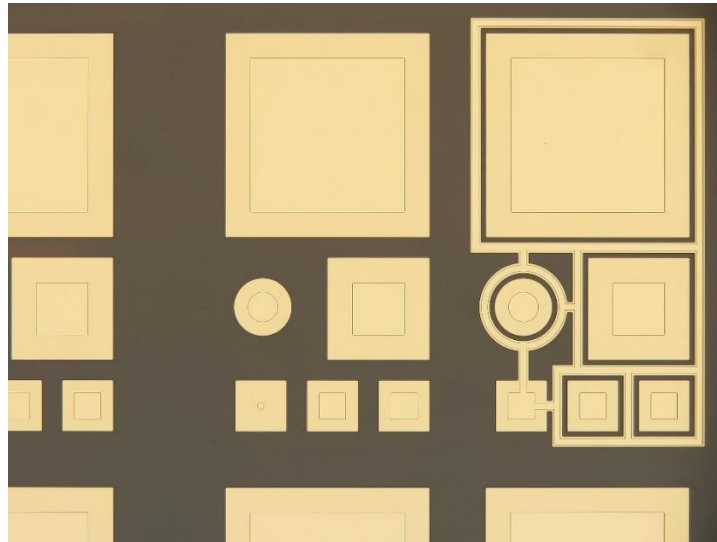
Σχήμα 4.1 Σχεδιάγραμμα ροής διεργασιών κατασκευής δείγματος SN7



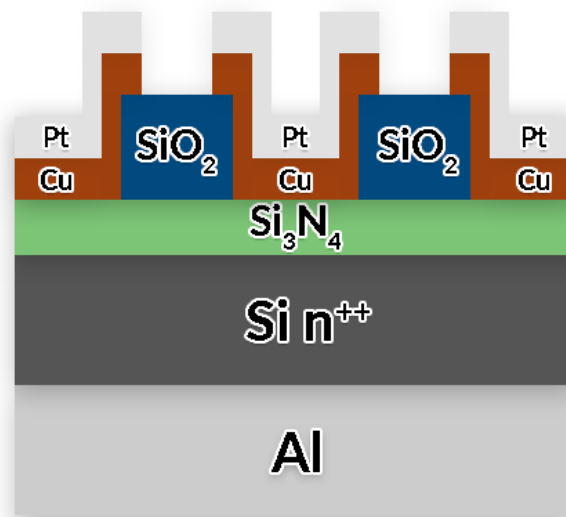
Εικόνα 4.6 Εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο του δείγματος SN7 (α) Μετά την επίστρωση της ρητίνης στη πρώτη θετική λιθογραφία, στις σκουρόχρωμες περιοχές βρίσκεται το SiO_2 ενώ στις ανοιχτόχρωμες η ρητίνη. (β) Μετά την υγρή εγχάραξη του SiO_2 σε BHF και την αφαίρεση της ρητίνης, στις σκουρόχρωμες περιοχές βρίσκεται το SiO_2 και στις ανοιχτόχρωμες περιοχές το Si_3N_4 . (γ) Μετά τη δεύτερη αρνητική λιθογραφία, στις σκουρόχρωμες περιοχές βρίσκεται το SiO_2 , στις πολύ ανοιχτόχρωμες το Si_3N_4 και στις λιγότερο ανοιχτόχρωμες η ρητίνη. Όταν το μέταλλο εναποτεθεί στη συνέχεια θα αφαιρεθεί από τις περιοχές όπου βρίσκεται η ρητίνη.

Για την εναπόθεση του μετάλλου το δείγμα πρέπει να προετοιμαστεί με μια ακόμα λιθογραφία, η οποία θα είναι αρνητική σε αυτή τη περίπτωση. Η διαδικασία είναι παρόμοια με τη προηγούμενη. Αρχικά προστίθενται το HMDS και η ρητίνη όμως αυτή τη φορά το spinner ρυθμίζεται στις 3000 στροφές το λεπτό, ώστε το τελικό πάχος να είναι $1\mu\text{m}$. Το δισκίδιο θερμαίνεται σε φούρνο στους 110°C για ενάμιση λεπτό. Η έκθεση γίνεται με μάσκα για 40 δευτερόλεπτα αυτή τη φορά και θερμαίνεται ξανά στους 120°C για ενάμιση λεπτό σε θερμή πλάκα. Στη συνέχεια πραγματοποιείται μια ακόμα έκθεση χωρίς μάσκα (flood exposure) για 3 λεπτά και με τη χρήση του developer αφαιρείται η ρητίνη από τα μέρη που δεν εκτέθηκαν στο φως. Σειρά έχει η εναπόθεση του μετάλλου. Μέσω sputtering εναποτέθηκε στρώμα χαλκού και πλατίνας (πάχους 30nm το καθένα) στην επιφάνεια των δειγμάτων και έπειτα με ακετόνη και

προπανόλη αφαιρέθηκε η ρητίνη, αφήνοντας το μέταλλο στα επιθυμητά σημεία (metal lift-off). Στο τελικό στάδιο, το SN7 προστατεύτηκε στο μπροστινό μέρος με ένα παχύ στρώμα ρητίνης και εναποτέθηκε Al στο πίσω μέρος, μέσω του εξαχνωτή δέσμης ηλεκτρονίων, σχηματίζοντας έτσι το κάτω ηλεκτρόδιο.



Εικόνα 4.7 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου όπου απεικονίζεται το SN7 στο τελικό του στάδιο μετά το metal lift-off



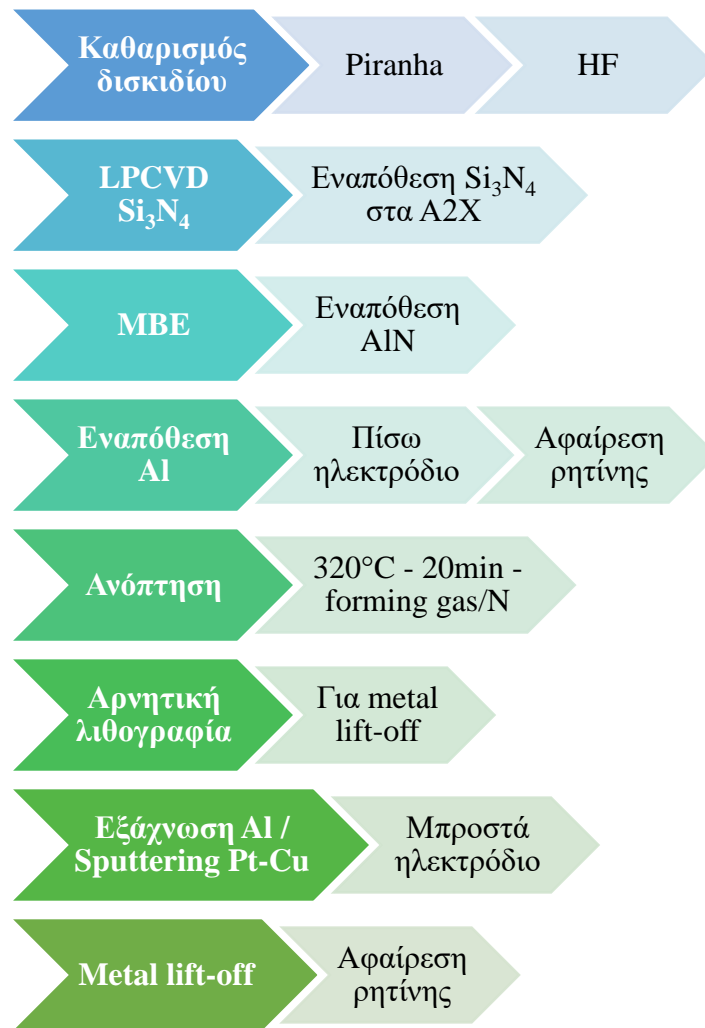
Σχήμα 4.2 Σχηματική αναπαράσταση δείγματος SN7

4.1.2 Κατασκευή δειγμάτων AlN

Ο σκοπός της κατασκευής των δειγμάτων AlN είναι η μελέτη της συμπεριφοράς του στρώματος AlN για τη χρήση του σε διατάξεις memristor, σε συνδυασμό με το Si₃N₄ ή και

μόνο του. Από τη βιβλιογραφία^[20,21,36] φαίνεται ότι είναι δυνατή η κατασκευή memristor με τη χρήση ενός στρώματος AlN και πολλών ειδών μεταλλικών ηλεκτροδίων, συμπεριλαμβανομένου του χαλκού και του αλουμινίου, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν. Στη παρούσα έρευνα θα μελετηθεί η συμπεριφορά του πλούσιου σε Al υμενίου AlN που έχει εναποτεθεί μέσω της μεθόδου MBE, καθώς επίσης και η επίδραση της ανόπτησης στο υμένιο αυτό.

Για τα δείγματα AlN χρησιμοποιήθηκαν δύο wafers πυριτίου n^{++} (100) με ειδική αντίσταση $\rho < 0.003\Omega\text{cm}$ (A1 και A2) και στο A2 εναποτέθηκε ένα στρώμα $\text{Si}_3\text{N}_4 \sim 7\text{nm}$ με τον ίδιο τρόπο όπως στο SN7. Στη συνέχεια, εναποτέθηκε μέσω της μεθόδου MBE πλούσιο σε Al υμένιο AlN (Al-rich), και ακολούθως, αφού τα δισκίδια επιστρώθηκαν στη μπροστά μεριά με παχύ προστατευτικό στρώμα ρητίνης, κόπηκαν σε τρία κομμάτια το καθένα. Το ένα κομμάτι από κάθε δισκίδιο θα χρησιμοποιηθεί ως δείγμα αναφοράς (ονομάστηκαν A11 και A21) έτσι ώστε μελετηθεί η επίπτωση της ανόπτησης και τα υπόλοιπα ονομάστηκαν A12, A13, A22 και A23. Αρχικά αφαιρέθηκε το AlN από την πίσω πλευρά σε όλα τα δείγματα με τη χρήση BHF για 10 λεπτά. Αφού αφαιρέθηκε το AlN και το τυχόν SiO_2 που μπορεί να είχε σχηματιστεί λόγω της έκθεσης του πυριτίου στην ατμόσφαιρα, μέσω εξάχνωσης αλουμινίου εναποτέθηκε ένα στρώμα Al 500nm στη πίσω πλευρά, που αποτελεί το κάτω ηλεκτρόδιο.

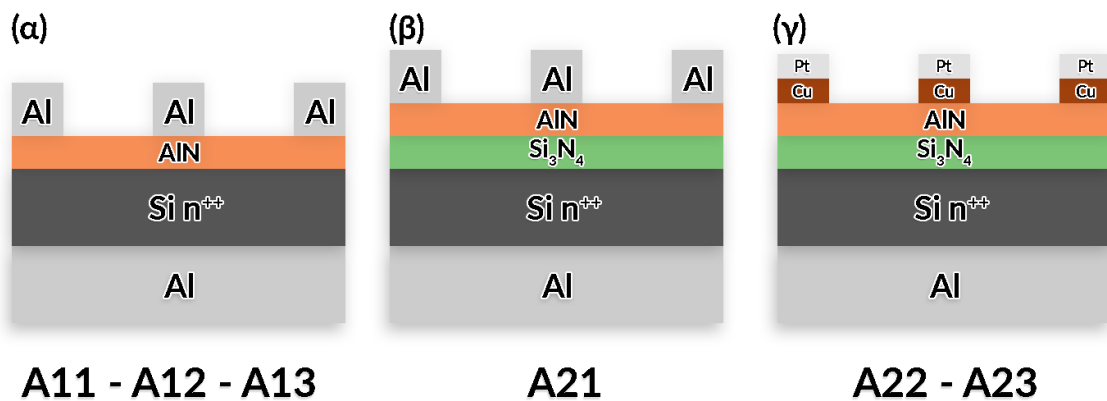


Σχήμα 4.3 Σχεδιάγραμμα ροής διεργασιών κατασκευής δειγμάτων AlN

Έπειτα, η ρητίνη αφαιρέθηκε και πραγματοποιήθηκε ανόπτηση στα δείγματα. Τα A12 και A22 τοποθετήθηκαν στους 320°C για 20 λεπτά σε ατμόσφαιρα αζώτου, ενώ τα A13 και A23 τοποθετήθηκαν πάλι στους 320°C για 20 λεπτά, όμως αυτή τη φορά σε ατμόσφαιρα από forming gas (90% άζωτο – 10% υδρογόνο). Σκοπός της θερμικής αυτής κατεργασίας είναι να διαπιστωθεί αν υπάρχει επίδραση του περιβάλλοντος ανόπτησης (N_2 και N_2+H_2) στην αγωγιμότητα των υμενίων. Τελικά μετά από αρνητική λιθογραφία (όπως στα SN7) εναποτέθηκε στρώμα Al πάχους 200nm με εξάχνωση στη μπροστά πλευρά για τα A11, A12, A13 και A21 και με sputtering εναποτέθηκε στρώμα 30nm Cu και έπειτα 30nm Pt για τα A22 και A23.

Πίνακας 4.1 Βασικά χαρακτηριστικά δειγμάτων AlN

Δείγμα	A11	A12	A13	A21	A22	A23
Πάχος	6nm AlN			6nm AlN + 7nm Si ₃ N ₄		
Θερμοκρασία και περιβάλλον ανόπτησης	Χωρίς ανόπτηση	320°C N ₂	320°C FG	Χωρίς ανόπτηση	320°C N ₂	320°C FG
Χρόνος ανόπτησης	-	20 λεπτά		-	20 λεπτά	
Μεταλλικό ηλεκτρόδιο	Al			Al	Pt/Cu	
Υπόστρωμα	Si n ⁺⁺					



Σχήμα 4.4 Σχηματική αναπαράσταση δειγμάτων AlN (α) A11, A12, A13, (β) A21, (γ) A22 – A23

4.2 Μεθοδολογία Μετρήσεων

4.2.1 Μετρήσεις I-V

Απαραίτητο βήμα για το χαρακτηρισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των memristor είναι οι μετρήσεις ρεύματος – τάσης (I – V). Από τις μετρήσεις αυτές λαμβάνεται ένα πλήθος πληροφοριών. Πιο συγκεκριμένα, από τα διαγράμματα I-V παρατηρούνται οι τάσεις όπου συμβαίνει το SET και το RESET, καθώς και οι αντιστάσεις των καταστάσεων HRS και LRS. Στη τάση όπου συμβαίνει το SET (RESET) εμφανίζεται απότομη αύξηση (ελάττωση) του ρεύματος, καθώς σχηματίζεται (διαλύεται) ο αγώγιμος διάυλος. Η ανάγνωση (READ) της

αντίστασης για τη κατάσταση HRS και LRS γίνεται εφαρμόζοντας τάση συνήθως τα 0.1V και διαιρώντας με την τιμή του ρεύματος που μετρήθηκε ($R = V/I$).

Επιπρόσθετα, μέσω των καμπυλών I-V είναι δυνατό να παραχθούν τα κατάλληλα διαγράμματα για την μελέτη των μηχανισμών αγωγιμότητας. Στον Πίνακα 4.2 αναγράφονται τα κατάλληλα διαγράμματα, τα οποία αντιστοιχούν σε κάθε μηχανισμό αγωγιμότητας. Όταν παρατηρείται μια ευθύγραμμη περιοχή είναι ενδεικτικό του ότι στη περιοχή αυτή επικρατεί ο μηχανισμός ο οποίος αντιστοιχεί στο εκάστοτε διάγραμμα.

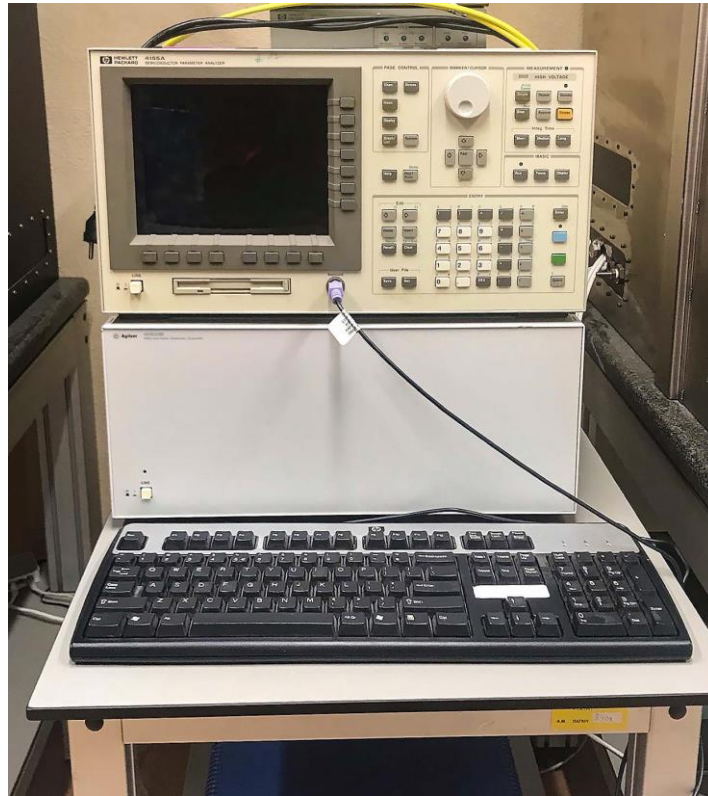
Πίνακας 4.2 Διαγράμματα τα οποία αντιστοιχούν σε κάθε μηχανισμό αγωγιμότητας

Μηχανισμός αγωγιμότητας	Διάγραμμα
Schottky Emission	$\ln(I) - V^{0.5}$
Fowler – Nordheim Tunneling (FN)	$\ln(I/V^2) - 1/V$
Poole - Frenkel Emission (PF)	$\ln(I/V) - V^{0.5}$
Space – Charge Limited Conduction (SCLC)	$\log(I) - \log(V)$
Trap-assisted Tunneling (TAT)	$\ln(I) - 1/V$

Οι μετρήσεις I-V πραγματοποιήθηκαν με το όργανο HP 4155A Semiconductor Parameter Analyzer (Εικόνα 4.8), το οποίο έχει τη δυνατότητα να εκτελέσει ένα πλήθος μετρήσεων χαρακτηρισμού για μικροηλεκτρονικές και γενικότερα για ηλεκτρονικές διατάξεις. Το όργανο ρυθμίστηκε έτσι ώστε να πραγματοποιήσει μια μέτρηση διπλή σάρωση τάσης (double sweep). Αφού καθορίστηκαν τα επιθυμητά όρια της τάσης και το βήμα μέτρησης, το όργανο αυξάνει σταδιακά τη τάση από 0V ανάλογα με το βήμα που τέθηκε και μόλις φτάσει στη μέγιστη τάση μειώνεται ξανά στα 0V. Κατά τη διάρκεια της σάρωσης της τάσης λαμβάνει μετρήσεις ρεύματος από το πάνω ηλεκτρόδιο του δείγματος. Το κάτω ηλεκτρόδιο είναι γειωμένο. Επιπλέον ρυθμίζεται και το ρεύμα περιορισμού I_{CC} , δηλαδή η ανώτερη τιμή της έντασης του ρεύματος που θα επιτρέψει το όργανο να διέλθει από τη διάταξη που μετρείται, προστατεύοντας την έτσι από πιθανή κατάρρευση (breakdown).

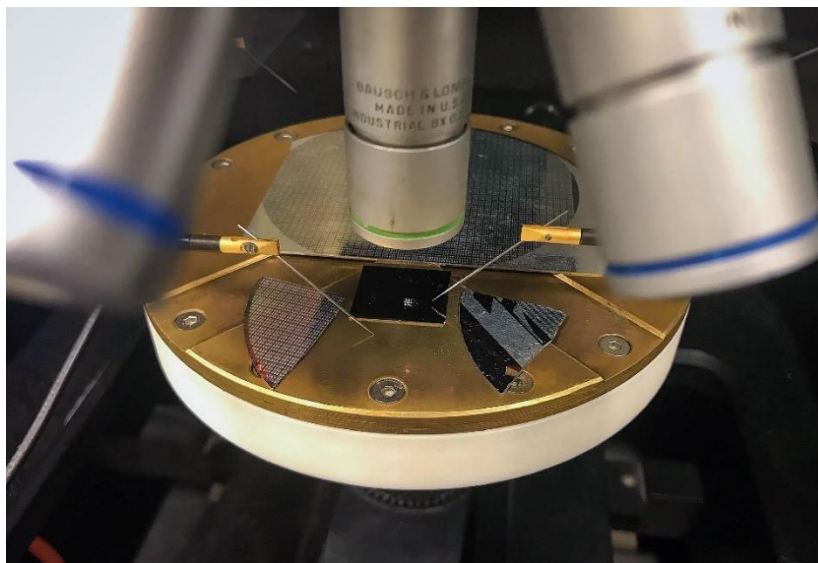
Αρχικά ρυθμίζεται μικρή τιμή για το I_{CC} και τη τάση σάρωσης, η οποία είναι θετική. Αν δεν πραγματοποιηθεί SET και δεν έχει φτάσει το ρεύμα στην τιμή I_{CC} τότε αυξάνεται σταδιακά η

μέγιστη τάση σάρωσης. Αν ξανά δεν πραγματοποιηθεί SET και το ρεύμα που μετρείται φτάνει τη τιμή του I_{CC} τότε αυξάνεται σταδιακά το ρεύμα περιορισμού μέχρι να παρατηρηθεί το SET. Στο RESET ρυθμίζονται η μέγιστη τάση σάρωσης και το I_{CC} ίδια με αυτά όπου πραγματοποιήθηκε το SET.



Εικόνα 4.8 HP 4155A Semiconductor Parameter Analyzer

Το HP 4155A συνδέθηκε μέσω καλωδίων triax σε ένα σταθμό ακίδων (wafer prober). Το σύστημα διαθέτει ακίδες, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την πραγματοποίηση της επαφής στα δείγματα. Το δείγμα τοποθετείται πάνω στην ειδική βάση του σταθμού ακίδων, η οποία είναι μεταλλική και διαθέτει μικρές τρύπες, έτσι ώστε μέσω αντλίας κενού να το διατηρεί σταθερό. Οι ακίδες βρίσκονται πάνω σε ειδικές βάσεις, οι οποίες διαθέτουν βίδες με τις οποίες ρυθμίζεται η θέση τους. Δύο ακίδες χρησιμοποιούνται για τις μετρήσεις αυτών των δειγμάτων (και για όλες τις επόμενες μετρήσεις), μια για το πάνω ηλεκτρόδιο και μια για το κάτω, η οποία απλά ακουμπάει στη βάση του. Το πάνω ηλεκτρόδιο που επιλέγεται για αυτές τις μετρήσεις έχει διαστάσεις $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ (τα τρία μικρά τετράγωνα στην Εικόνα 4.7), ενώ το κάτω ηλεκτρόδιο είναι η πίσω μεριά του δείγματος και είναι κοινό για όλα τα δείγματα. Τα δεδομένα των μετρήσεων λήφθηκαν μέσω προγράμματος LabVIEW.



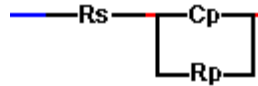
Εικόνα 4.9 Σταθμός ακίδων

4.2.2 Μετρήσεις C-F – Φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης

Οι μετρήσεις C-F δίνουν τις απαραίτητες πληροφορίες για την μελέτη των ηλεκτρικών και διηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών. Μέσω αυτών των μετρήσεων, εκτός από τη σχέση της χωρητικότητας C με τη συχνότητα f , λαμβάνεται και η σχέση της εμπέδησης $Z(\omega)$ με τη συχνότητα, $\omega=2\pi f$. Στις μετρήσεις αυτές εφαρμόζεται εξαρτώμενη από το χρόνο τάση με μεταβλητή γωνιακή συχνότητα και σταθερό πλάτος [$V(\omega,t) = V_0 \cos(\omega t)$]. Η εφαρμογή της τάσης οδηγεί στη διηλεκτρική πόλωση των τοπικών φορτίων και στη μεταφορά των φορέων του δείγματος. Έτσι, μέσω της μέτρησης του πλάτους I_0 και της διαφοράς φάσης δ του εναλλασσόμενου ρεύματος που διαρρέει το δείγμα [$I(\omega, t) = I_0 \cos(\omega t - \delta)$] υπολογίζεται η μεταβολή της εμπέδησης σε σχέση με συχνότητα^[31].

Για συχνότητες μικρότερες των 10^8 Hz η διάταξη η οποία μετριέται μπορεί να παρομοιαστεί με ένα αντίστοιχο κύκλωμα, το οποίο αποτελείται από πυκνωτές και αντιστάσεις. Στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν το αντίστοιχο κύκλωμα αποτελείται από έναν πυκνωτή που βρίσκεται παράλληλα με μια αντίσταση, τα οποία είναι συνδεδεμένα με μια αντίσταση στη σειρά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.5. Αυτό είναι το κατάλληλο κύκλωμα για μια διάταξη πυκνωτή με παράλληλες πλάκες (όπως είναι δηλαδή τα δείγματα που θα μετρηθούν).^[30] Η αντίσταση R_s σχετίζεται με την αντίσταση του ηλεκτροδίου της καθόδου, την αντίσταση επαφών καλωδίων κλπ. , ενώ η αντίσταση R_p σχετίζεται με τη μεταφορά φορτίων από τα ηλεκτρόδια προς το διηλεκτρικό στρώμα και την πτώση τάσης στη διεπιφάνεια διηλεκτρικού-υποστρώματος. Η

αντίσταση R_p σχετίζεται με την αντίσταση του αγώγιμου διαύλου του διηλεκτρικού και η χωρητικότητα C_p περιγράφει την δυνατότητα πόλωσης του υλικού και την ιδιότητα του να αποθηκεύει φορτίο.^[31]



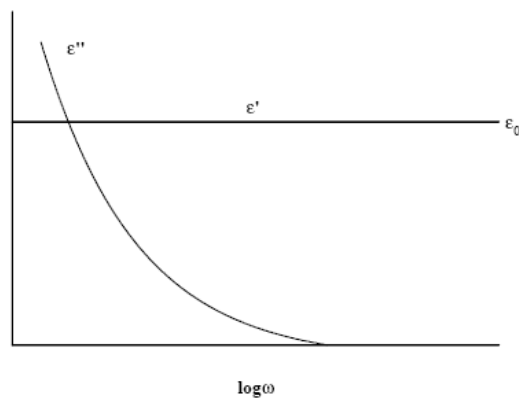
Σχήμα 4.5 Αντίστοιχο κύκλωμα των δειγμάτων που μετρήθηκαν για τις μετρήσεις φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης

Οι τιμές της εμπέδηση που λαμβάνονται είναι χαρακτηριστικές για κάθε υλικό και εξαρτώνται από τη γεωμετρία του (πάχος και εμβαδόν δείγματος). Μέσω της εμπέδηση είναι δυνατό να υπολογιστούν η **διηλεκτρική σταθερά** και η **αγωγιμότητα** του υλικού (μέσω των εξισώσεων 4.1 και 4.2 αντίστοιχα).

$$\varepsilon(\omega) = \frac{1}{i\omega C_0 Z(\omega)} \quad (4.1)$$

$$\sigma(\omega) = i\omega \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \quad (4.2)$$

όπου ω η γωνιακή συχνότητα ($2\pi f$), C_0 η γεωμετρική χωρητικότητα ($C_0 = A\varepsilon_0/d$) και ε_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού.



Διάγραμμα 4.1 Θεωρητικό διάγραμμα $\varepsilon' - \log(\omega)$ και $\varepsilon'' - \log(\omega)$ για δείγμα που αντιστοιχεί στο κύκλωμα αντίσταση-πυκνωτή συνδεδεμένα παράλληλα

Για το κύκλωμα με την αντίσταση και τον πυκνωτή συνδεδεμένα παράλληλα [R_p , C_p] η διηλεκτρική σταθερά $\varepsilon(\omega)$ εκφράζεται από την εξίσωση:

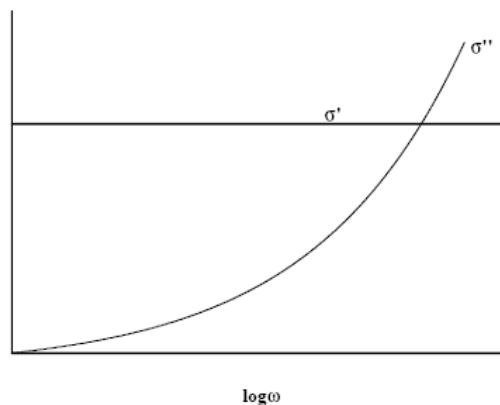
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_0 - i[\omega R_p C_0]^{-1} \quad (4.3)$$

Όπου $\varepsilon_0 = C_p/C_0$. Ιδανικά, το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς είναι ανεξάρτητο από τη συχνότητα, ενώ το φανταστικό μέρος μειώνεται σαν υπερβολή όσο αυξάνεται η συχνότητα.

Η αγωγιμότητα $\sigma(\omega)$ εκφράζεται από την εξίσωση:

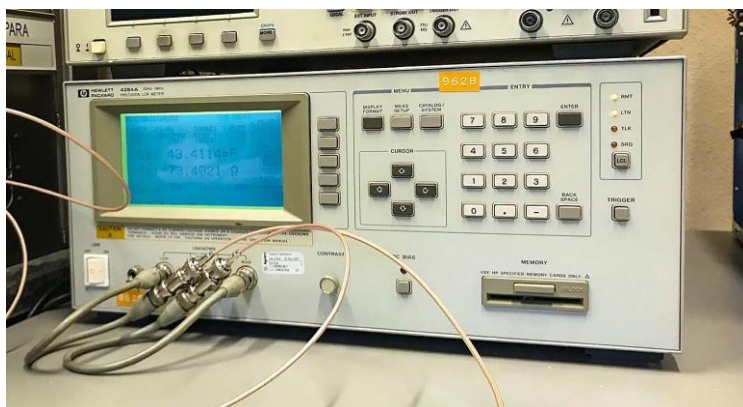
$$\sigma(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) = \sigma_0 + i\omega\varepsilon_0\varepsilon_v \quad (4.4)$$

Όπως και με τη διηλεκτρική σταθερά, ιδανικά το πραγματικό μέρος της αγωγιμότητας είναι ανεξάρτητο από τη συχνότητα, όμως το φανταστικό μέρος αυξάνεται σαν υπερβολή με την αυξανόμενη συχνότητα^[30].



Διάγραμμα 4.2 Θεωρητικό διάγραμμα σ' - $\log(\omega)$ και σ'' - $\log(\omega)$ για δείγμα που αντιστοιχεί στο κύκλωμα αντίσταση-πυκνωτή συνδεδεμένα παράλληλα

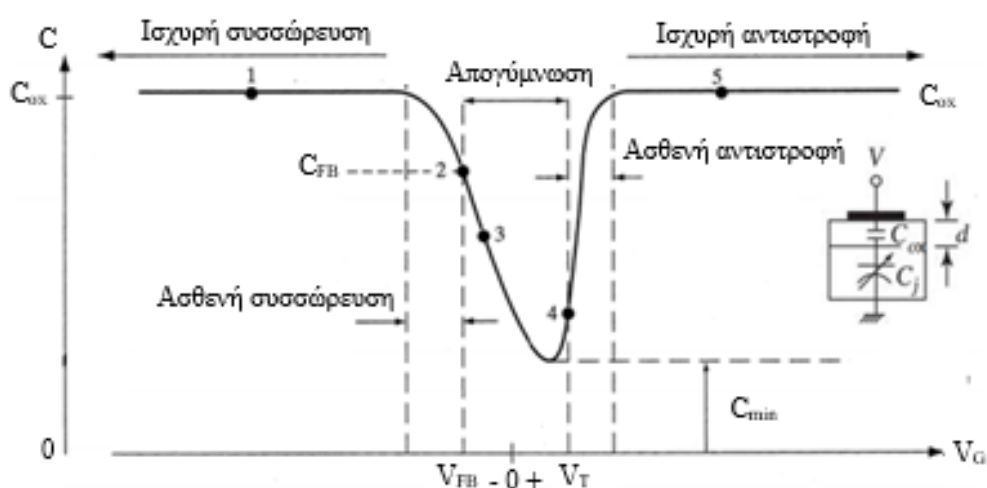
Για τη πραγματοποίηση αυτών των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε το όργανο HP 4284A LCR Meter (Εικόνα 4.10), το οποίο ρυθμίστηκε έτσι ώστε να λάβει μετρήσεις μεταβαλλόμενης συχνότητας από 100Hz έως 1MHz. Το όργανο συνδέθηκε στο σταθμό ακίδων με τον ίδιο τρόπο όπως στις μετρήσεις I-V, με τη μόνη διαφορά ότι η σύνδεση έγινε με καλώδια BNC αντί για triax. Λήφθηκαν έτσι μετρήσεις μέσω ενός προγράμματος LabVIEW για τα δείγματα όπως ήταν χωρίς να πραγματοποιηθεί SET ή RESET (fresh), καθώς και μετρήσεις για δείγματα τα οποία είχαν υποβληθεί σε SET και RESET.



Εικόνα 4.10 HP 4284A LCR Meter

4.2.3 Μετρήσεις C-V

Οι μετρήσεις C-V είναι ένας επιπλέον τρόπος για την εύρεση των χαρακτηριστικών της διάταξης η οποία μελετάται, όπως το πάχος της. Κατά τη διάρκεια της μέτρησης εφαρμόζεται τάση DC, στην οποία προστίθεται εναλλασσόμενη τάση μικρού πλάτους (το πλάτος του εναλλασσόμενου σήματος είναι μικρό έτσι ώστε η απόκριση να είναι γραμμική). Με την εφαρμογή αυτής της τάσης προκαλείται μια μεταβολή του φορτίου ΔQ της διάταξης, η οποία διαρρέεται από εναλλασσόμενο ρεύμα, που καταγράφεται και υπολογίζεται μέσω αυτού η χωρητικότητα.



Διάγραμμα 4.3 Θεωρητική καμπύλη C-V χαμηλής και υψηλής συχνότητας για πυκνωτές MOS (p-type)

Η συχνότητα της εναλλασσόμενης τάσης που εφαρμόζεται παίζει σημαντικό ρόλο στη μορφή της καμπύλης C-V που καταγράφεται. Οι καμπύλες για χαμηλές συχνότητες ($\sim 10\text{Hz}$) και οι

καμπύλες για υψηλές συχνότητες (~1MHz) διαφέρουν στη περιοχή της αναστροφής μόνο (Διάγραμμα 4.3). Αυτό οφείλεται στην απόκριση των φορέων μειονότητας. Σε υψηλές συχνότητες, η χωρητικότητα κυριαρχείται από φορείς πλειοψηφίας κοντά στη περιοχή απογύμνωσης και σε χαμηλές συχνότητες κυριαρχείται από φορείς μειοψηφίας κοντά στην επιφάνεια. Μέσω των μετρήσεων C-V δηλαδή είναι δυνατό να μελετηθεί η απόκριση των φορέων της διάταξης που μελετάται. Επιπλέον θα υπολογιστεί το πάχος του διηλεκτρικού με τη χρήση του τύπου $C_{acc} = C_{ox} = \epsilon_0 A / t_{ox}$, όπου C_{ox} η χωρητικότητα του οξειδίου, ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού, A το εμβαδόν του πυκνωτή (100μm x 100μm για τα δείγματα που μελετήθηκαν) και t_{ox} το πάχος του οξειδίου. Για τον υπολογισμό του πάχους του AlN και του Si₃N₄ θα γίνει αναγωγή του πάχους του οξειδίου στο αντίστοιχο πάχος σε κάθε περίπτωση.

Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν και αυτές με το όργανο HP 4284A LCR Meter. Το όργανο ρυθμίστηκε έτσι ώστε να λάβει μετρήσεις σε συγκεκριμένο εύρος τάσεων για τις συχνότητες των 100Hz, 1kHz, 10kHz, 100kHz και 1MHz. Τα εύρη τάσεων ήταν -1V έως +1V, -2V έως +2V και -3V έως +3V για κάθε τιμή της συχνότητας. Οι μετρήσεις στα 100Hz περιέχουν πολύ θόρυβο, καθώς το δίκτυο τροφοδοσίας του ρεύματος λειτουργεί στα 60Hz και οι συσκευές που συνδέονται σε αυτό προκαλούν παρεμβολές στις μετρήσεις C-F και C-V. Τα δεδομένα των μετρήσεων λήφθηκαν μέσω προγράμματος LabVIEW. Η συνδεσμολογία είναι ίδια με αυτή των μετρήσεων C-F.

5 Αποτελέσματα Μετρήσεων

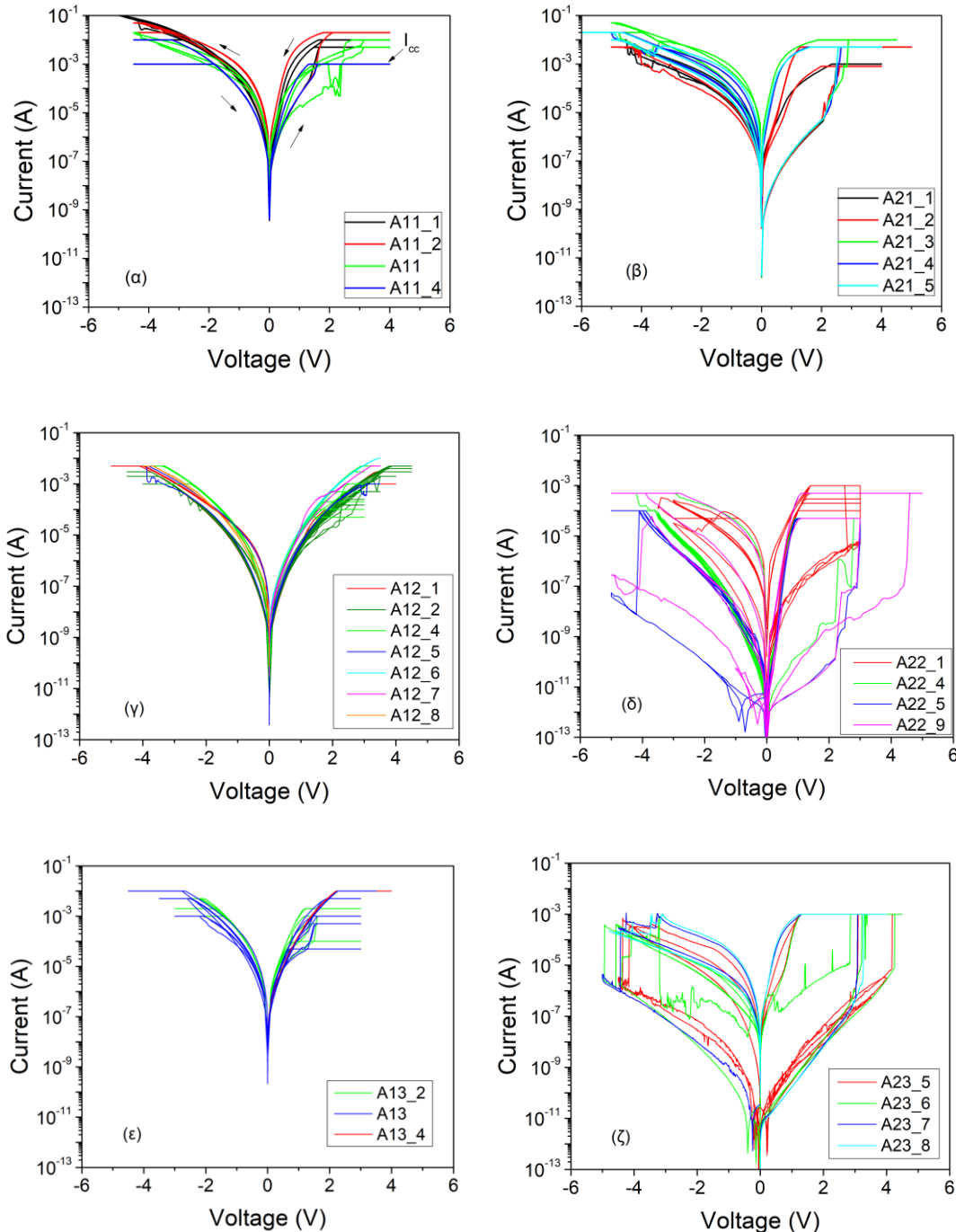
5.1 Μετρήσεις Δειγμάτων AlN

5.1.1 Μετρήσεις I-V δειγμάτων AlN

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις διπλής σάρωσης τάσης (double sweep) σε συγκεκριμένο εύρος τάσεων, με τη τάση πόλωσης να εφαρμόζεται στο πάνω ηλεκτρόδιο (το κάτω ηλεκτρόδιο ήταν γειωμένο), και σχηματίστηκαν έτσι οι χαρακτηριστικές καμπύλες I-V για το κάθε δείγμα.

Παρατηρώντας τα διαγράμματα I-V (Διάγραμμα 5.1) φαίνεται ότι τα δείγματα A11, A12 και A13 δεν είναι δυνατό να πραγματοποιήσουν SET και RESET σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις. Στα A11 μόνο εμφανίζεται ορισμένες φορές μεταβολή μιας τάξης μεγέθους στο ρεύμα στα 0.1V μετά από προσπάθεια για SET (από $1 \times 10^{-7} \text{A}$ σε $2 \times 10^{-6} \text{A}$). Αφού δεν υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ των A11 και A12, A13 σημαίνει ότι η ανόπτηση δεν επηρέασε ιδιαίτερα το AlN. Επιπλέον παρατηρείται ότι τα A12 και A13 διαθέτουν χαμηλή ηλεκτρική ειδική αντίσταση, 5MΩ και 230kΩ αντίστοιχα στα 0.1V κατά μέσο όρο. Η αντίσταση των A2X στα 0.1V είναι πολύ μεγαλύτερη, αρκετά χιλιάδες MΩ πριν πραγματοποιηθεί το SET και περίπου 1MΩ μετά το SET. Αυτό οφείλεται στο ότι τα A1X διαθέτουν μόνο το AlN ως διηλεκτρικό το οποίο είναι πλούσιο σε Al, γεγονός που το καθιστά πιο αγώγιμο από το σκέτο AlN. Από τη βιβλιογραφία η ηλεκτρική ειδική αντίσταση του AlN είναι $10^{11} - 10^{14} \Omega \text{cm}^{[33]}$. Τα A2X διαθέτουν επιπλέον ένα στρώμα Si_3N_4 , το οποίο διαθέτει μεγαλύτερη ηλεκτρική ειδική αντίσταση από το AlN ($10^{14} - 10^{15} \Omega \text{cm}$ σύμφωνα με τη βιβλιογραφία^[34]). Άρα, αφού τα A1X διαθέτουν μόνο το AlN με πάχος 6nm και με μικρότερη ηλεκτρική ειδική αντίσταση από το Si_3N_4 εξηγεί το ότι παρουσιάζουν μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα από τα A2X που διαθέτουν στρώμα AlN και Si_3N_4 με συνολικό πάχος 13nm. Επιπλέον, το ότι τα δείγματα A1X δε πραγματοποιούν SET και RESET ενώ τα A22 και A23 πραγματοποιούν σημαίνει ότι μόνο το Si_3N_4 συνεισφέρει σε αυτή τη συμπεριφορά και όχι το AlN. Αυτό επιβεβαιώνεται περεταίρω από το γεγονός ότι οι καμπύλες I-V των A22 και A23 μοιάζουν με αυτές των δειγμάτων SN7 που διαθέτουν μόνο Si_3N_4 , όπως θα αναλυθεί στη συνέχεια. Επιπρόσθετα, το A21 που διαθέτει και αυτό Si_3N_4 πραγματοποιεί SET, όμως το RESET δεν είναι δυνατό, γεγονός που έρχεται σε αντίθεση με τη συμπεριφορά των A22 και A23. Οπότε, αφού η ανόπτηση δεν επηρεάζει το AlN

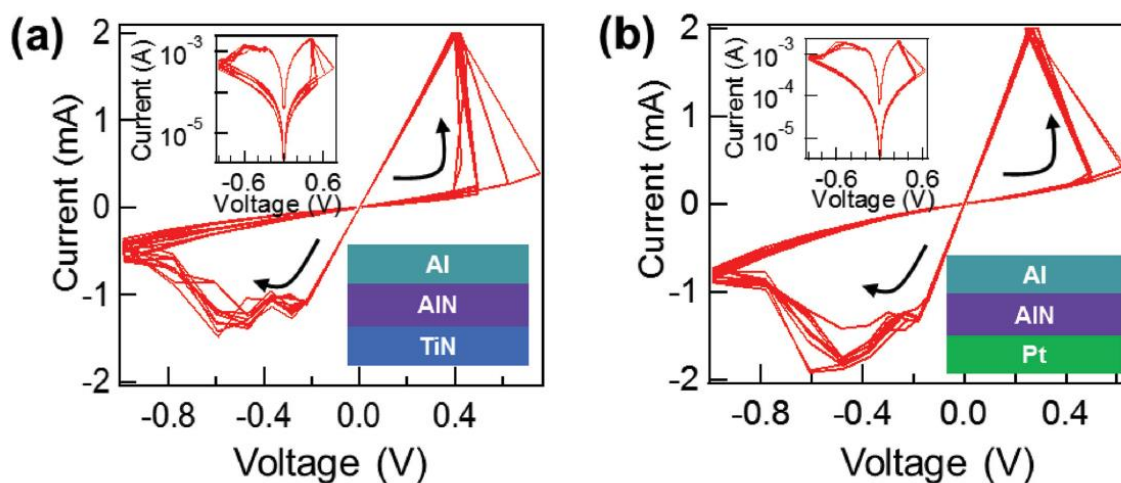
όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, επηρεάστηκε μόνο το Si_3N_4 και έτσι βελτιώθηκαν οι ιδιότητες του, επιτρέποντας τα A22 και A23 να λειτουργήσουν καλύτερα ως memristor.



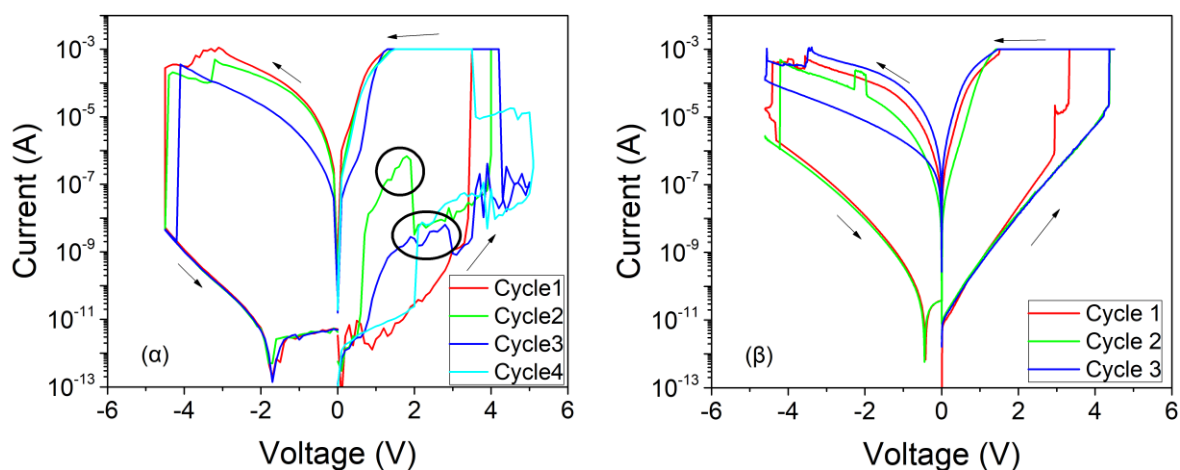
Διάγραμμα 5.1 Καμπύλες I-V για διαφορετικά I_{cc} για τα δείγματα (α) A11, (β) A21, (γ) A12, (δ) A22, (ε) A13 και (ζ) A23

Σε αυτό το σημείο είναι δυνατό να γίνει μια σύγκριση με καμπύλες I-V για memristor AlN από τη βιβλιογραφία. Θα γίνει σύγκριση με δείγματα που διαθέτουν στρώμα AlN εναποτεθειμένο

με τη μέθοδο Atomic Layer Deposition (ALD) και πάχους 6nm. Οι τιμές του ρεύματος στις καμπύλες I-V στο Διάγραμμα 5.2 είναι παρόμοιες με αυτές που παρατηρήθηκαν στα A13 κυρίως. Στα δείγματα από τη βιβλιογραφία πραγματοποιείται SET και RESET, με το ρεύμα στη HRS να είναι $\sim 5 \times 10^{-5} \text{ A}$ και στη LRS $\sim 5 \times 10^{-4} \text{ A}$ [36]. Αυτή η διαφορά τάξης ενός μεγέθους παρατηρήθηκε και στα A11 στο SET. Η διαφορά στη λειτουργία των δειγμάτων αυτών με αυτά που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία πιθανώς οφείλεται στη μέθοδο εναπόθεσης του υμενίου AlN.



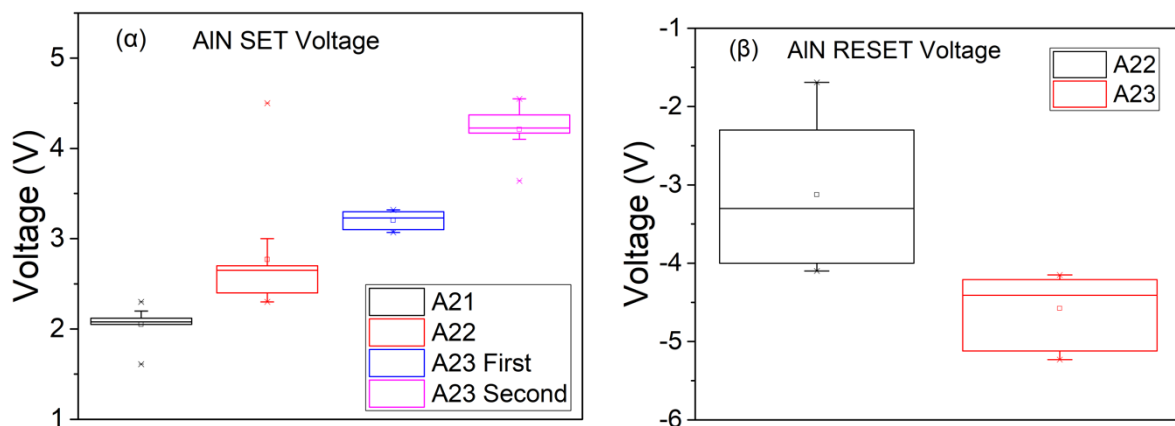
Διάγραμμα 5.2 Καμπύλες I-V για memristor Al/AlN (6nm)/TiN και Al/AlN (6nm)/Pt, με το AlN να έχει εναποτεθεί με τη μέθοδο ALD [36]



Διάγραμμα 5.3 Διαγράμματα I-V για δείγματα (α) A22 και (β) A23, που πραγματοποίησαν ορισμένους κύκλους SET-RESET

Τα A22 και A23 που πραγματοποίησαν SET και RESET μπορούν να αναλυθούν περαιτέρω. Τα δείγματα αυτά παρουσιάζουν διπολική συμπεριφορά, δηλαδή το SET επιτυγχάνεται με

θετικές τάσεις και το RESET με αρνητικές. Τα A23 εμφανίζουν αρκετά προβλέψιμη συμπεριφορά, καθώς η καμπύλη I-V διέρχεται από παρόμοιες τιμές ρεύματος για κάθε κύκλο λειτουργίας τους. Από την άλλη, τα A22 δεν παρουσιάζουν τόσο προβλέψιμη συμπεριφορά σε σχέση με τα A23. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η ανόπτηση σε forming gas προσφέρει καλύτερες ηλεκτρικές ιδιότητες στα δείγματα, από ότι η ανόπτηση σε άζωτο^[35], καθώς παθητικοποιούνται οι παγίδες φορέων (δομικές ατέλειες) λόγω της πρόσδεσης ατόμων υδρογόνου. Ακόμη, στο Διάγραμμα 5.3 (α) για το A22 παρατηρούνται ορισμένες κορυφές (κυκλωμένες περιοχές) στη περιοχή των +2V με +3V. Αυτές οφείλονται σε παγίδες ηλεκτρονίων του Si₃N₄, τα χαρακτηριστικά των οποίων έχουν αναλυθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Παρουσιάζεται δηλαδή ανταλλαγή φορτίου σε μια ενεργειακά ρηχή παγίδα, η οποία βρίσκεται κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας του διηλεκτρικού. Η εμφάνιση αυτών των παγίδων φορέων μόνο στο A22 επιβεβαιώνει περαιτέρω την παθητικοποίηση των παγίδων στα A23 λόγω της ανόπτησης σε forming gas. Επιπλέον, ο λόγος της έντασης ρεύματος στη κατάσταση LRS προς την ένταση στη HRS είναι αρκετά μεγάλος σε μικρές τάσεις (~0.1V), πάνω από 3 τάξεις μεγέθους. Ο μεγάλος λόγος είναι επιθυμητός για την εφαρμογή τους σε μνήμες RRAM έτσι ώστε να είναι δυνατός ο διαχωρισμός των διαφορετικών καταστάσεων της μνήμης (0 και 1).



Διάγραμμα 5.4 Στατιστική κατανομή τάσεων όπου συμβαίνει το (α) SET για τα δείγματα A21, A22 και A23, (β) RESET για τα δείγματα A22 και A23

Επιπλέον, από τα διαγράμματα I-V είναι δυνατό να υπολογιστούν οι τάσεις στις οποίες συμβαίνει η μεταβολή από τη κατάσταση HRS στη LRS και το αντίθετο. Στα A23 παρατηρείται κάτι το ιδιαίτερο. Το πρώτο SET (δηλαδή το SET σε δείγμα το οποίο δεν έχει μετρηθεί ξανά) συμβαίνει σε πολύ χαμηλότερες τάσεις σε σχέση με τα επόμενα. Πιο συγκεκριμένα, το πρώτο συμβαίνει στα +3.2V κατά μέσο όρο ενώ το δεύτερο στα +4.21V. Το RESET συνέβαινε στα -

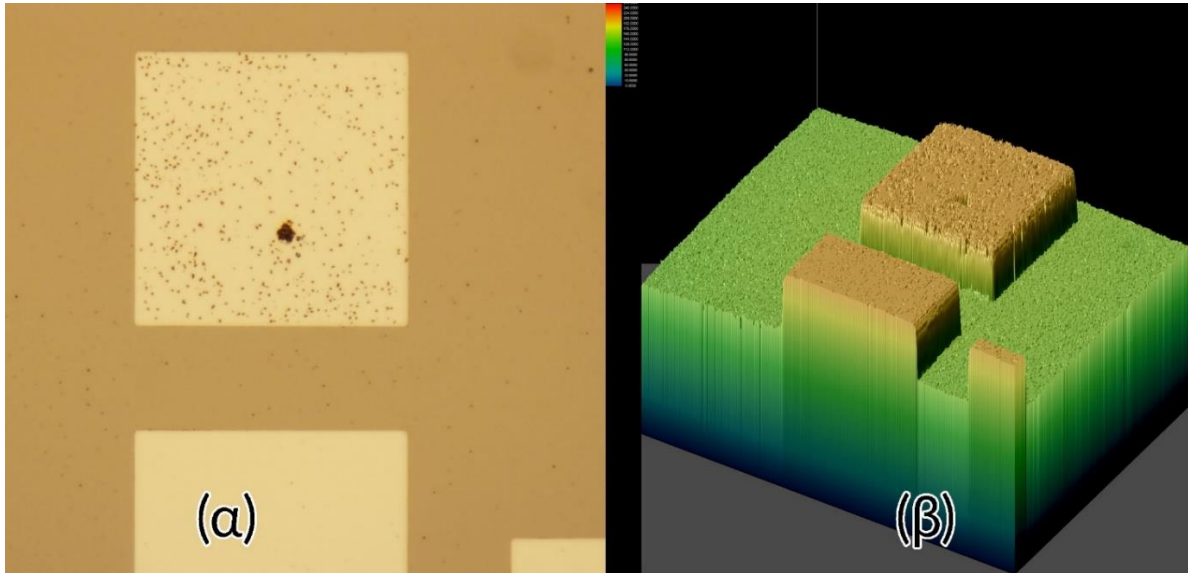
4.58 V κατά μέσο όρο. Για τα A22, το SET συνέβαινε στα +2.77V και το RESET στα -3.13V. Το A21 πραγματοποιούσε SET σε πολύ μικρές τάσεις, +2.05V κατά μέσο όρο. Από το Διάγραμμα 5.4 υπολογίζεται εκτός από τη μέση τιμή μ και η τυπική απόκλιση σ . Υπολογίζοντας το λόγο σ/μ είναι δυνατό να βρεθεί σε ποια δείγματα οι τάσεις του SET και του RESET έχουν μικρότερες αποκλίσεις από τη μέση τιμή. Υπολογίζεται ότι τα A23 παρουσιάζουν πολύ μικρότερη μεταβολή από μέτρηση σε μέτρηση στις τάσεις αυτές σε σχέση με τα A22, καθώς ο λόγος σ/μ είναι 0.23 για το A22 και 0.03 για το A23 αναφορικά με το SET. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί ξανά λόγω της διαφοράς στην ανόπτηση, με το A23 να παρουσιάζει καλύτερες ιδιότητες λόγω της ανόπτησης σε forming gas^[35].

Πίνακας 5.1 Μέση τιμή και τυπική απόκλιση τάσης SET και RESET για τα δείγματα A2X

Δείγμα	Μέσος όρος μ τάσης (V)	Τυπική απόκλιση σ	σ/μ
A21 SET	+2.04	0.09032	0.090268
A22 SET	+2.77	0.64472	0.232751
A22 RESET	-3.13	0.87206	0.278868
A23 First SET	+3.20	0.09871	0.030837
A23 Second SET	+4.21	0.23999	0.056978
A23 RESET	-4.58	0.4308	0.094123

Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων αυτών, σε δείγματα που το ρεύμα περιορισμού είχε ρυθμιστεί σε πολύ υψηλές τιμές (100mA) εμφανίστηκαν κυκλικοί σχηματισμοί στην επιφάνεια του πάνω ηλεκτροδίου μόνο στα δείγματα A22 και A23. Οι σχηματισμοί αυτοί θα μπορούσαν λανθασμένα να ερμηνευτούν ως φυσαλίδες αερίου (υδρογόνου ή αζώτου), το οποίο ελευθερώθηκε με τη θέρμανση του δείγματος κατά τη μέτρηση. Όμως με παρατήρηση σε οπτικό μικροσκόπιο φαίνεται ότι οι σχηματισμοί αυτοί είναι βαθουλώματα στην επιφάνεια. Τα βαθουλώματα αυτά οφείλονται στο ότι το μεταλλικό ηλεκτρόδιο “απορροφήθηκε” στο υπόστρωμα AlN σε συγκεκριμένα σημεία, αφήνοντας έτσι αυτά τα βαθουλώματα στην επιφάνεια εξαιτίας της θέρμανσής του κατά την λήψη των μετρήσεων I-V. Ο σχηματισμός αυτών των βαθουλωμάτων δεν συνέβη σε τυχαίες θέσεις, αλλά σε περιοχές όπου το ηλεκτρικό

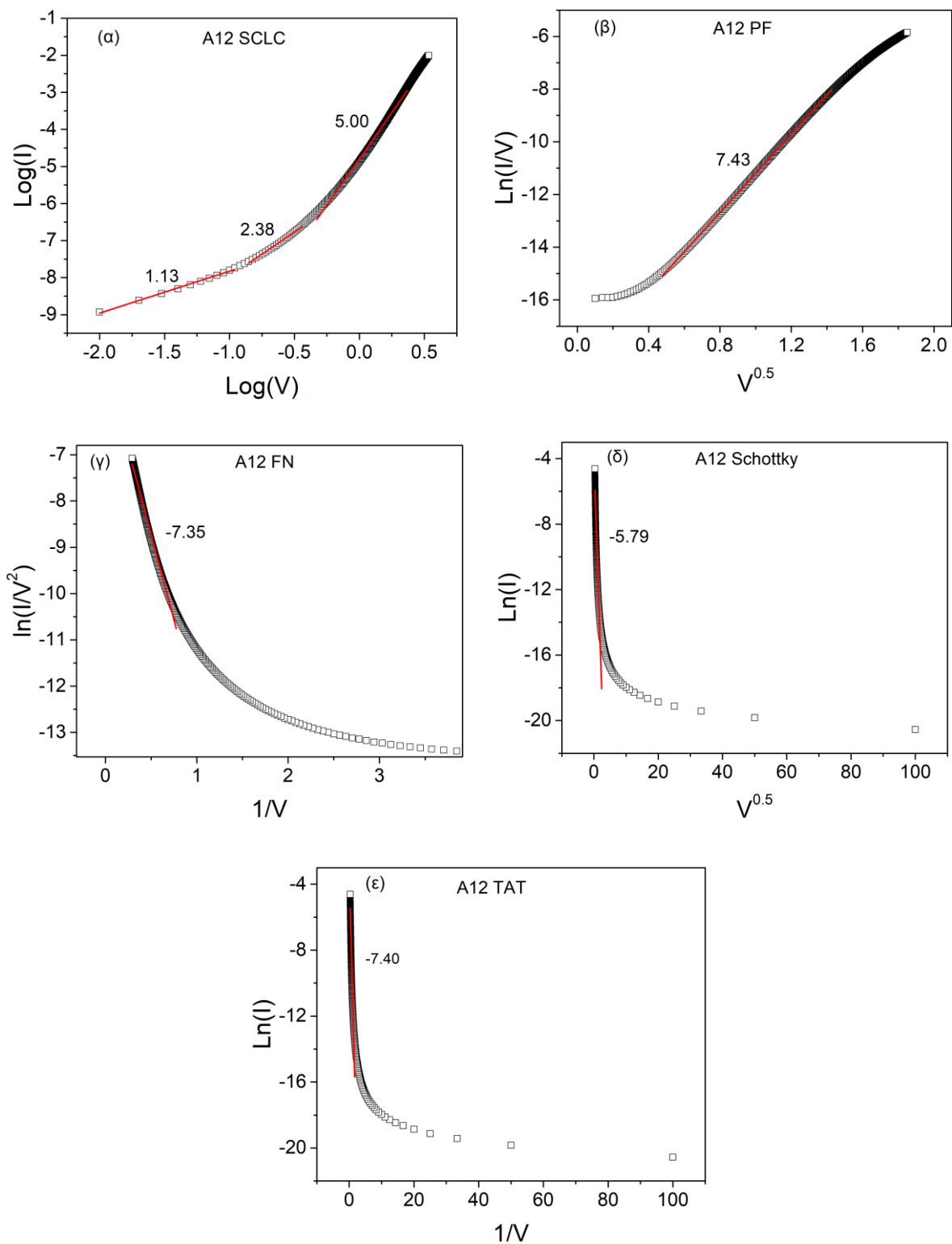
πεδίο ήταν πολύ ισχυρό. Τέτοιες περιοχές ήταν τα όρια των κόκκων του πολυκρυσταλλικού AlN, τα οποία είναι ενεργειακά αναβαθμισμένα. Ο λόγος που δε παρατηρήθηκε το φαινόμενο αυτό στα A1X και A21 είναι επειδή διαθέτουν πολύ παχύτερο μεταλλικό ηλεκτρόδιο (~200nm) σε σχέση με τα ηλεκτρόδια των A22 και A23 (60nm συνολικά).



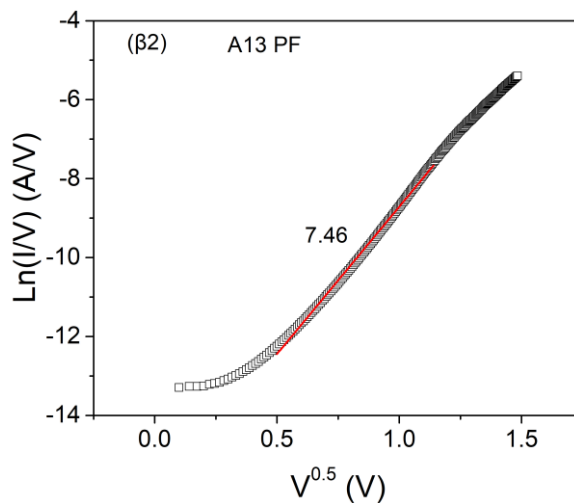
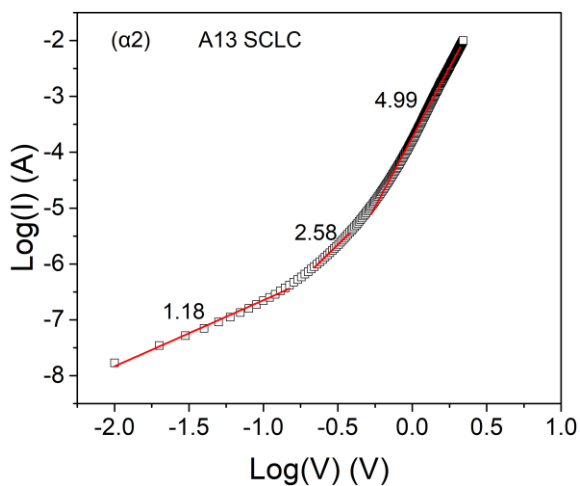
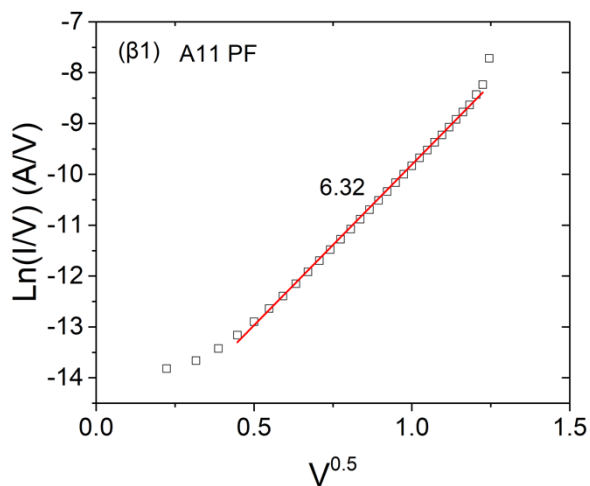
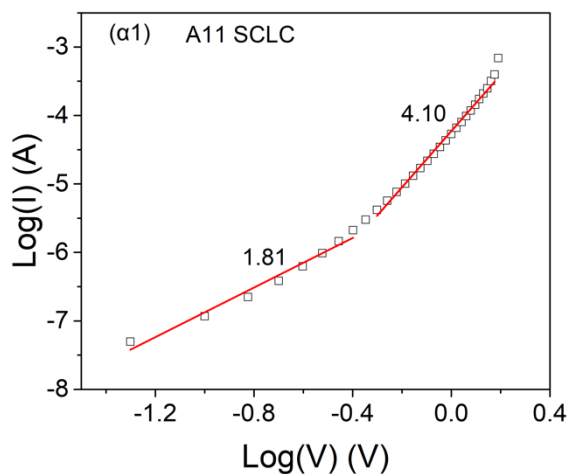
Εικόνα 5.1 (α) Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου δείγματος A22 όπου εμφανίστηκαν κυκλικοί σχηματισμοί στην επιφάνεια του μεταλλικού ηλεκτροδίου με τη διέλευση μεγάλης έντασης ρεύματος, (β) Τρισδιάστατη μορφολογία της επιφάνειας όπου φαίνεται ότι οι κυκλικοί σχηματισμοί δεν είναι εξογκώματα αλλά βαθουλώματα

5.1.1.1 Μηχανισμοί αγωγιμότητας

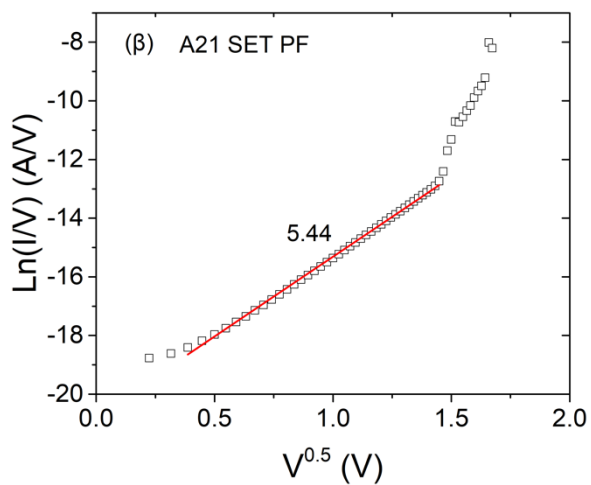
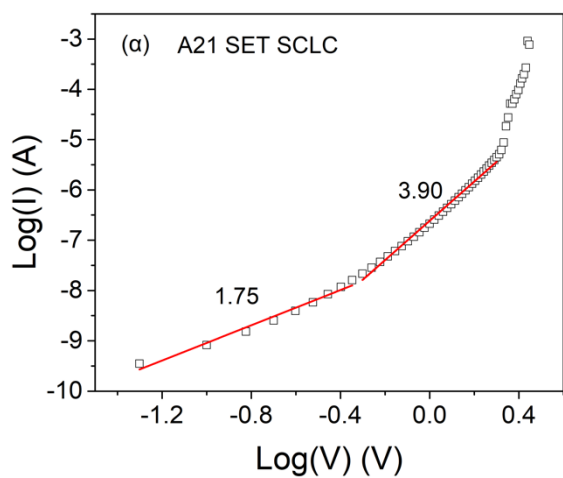
Με το σχηματισμό των κατάλληλων διαγραμμάτων είναι δυνατό να βρεθούν οι κυρίαρχοι μηχανισμοί αγωγιμότητας για τα δείγματα AlN. Από το Διάγραμμα 5.5 φαίνεται ότι οι μηχανισμοί SCLC και Poole-Frenkel είναι οι κυρίαρχοι, καθώς παρατηρούνται γραμμικές περιοχές στο μεγαλύτερο εύρος τάσεων στα αντίστοιχα διαγράμματα. Κατά το σχηματισμό του αγωγίμου διαύλου ο κυρίαρχος μηχανισμός αγωγιμότητας είναι ο SCLC, ενώ κατά τη διάρκεια του SET είναι ο Poole Frenkel.



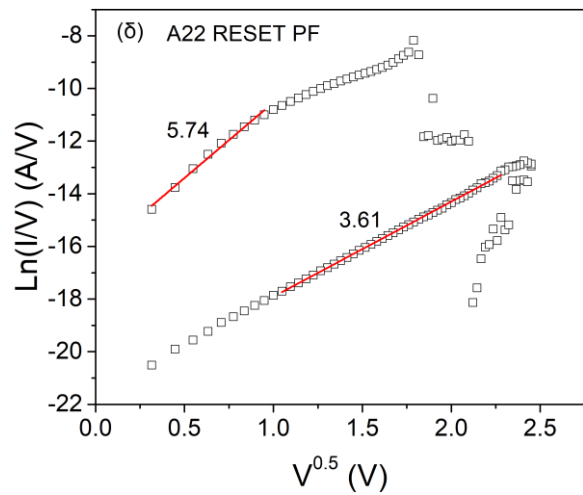
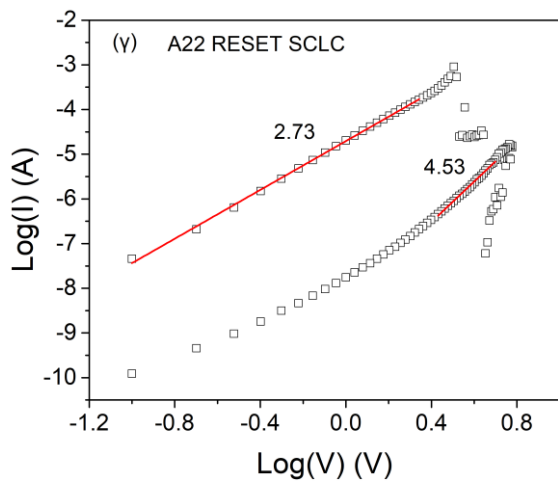
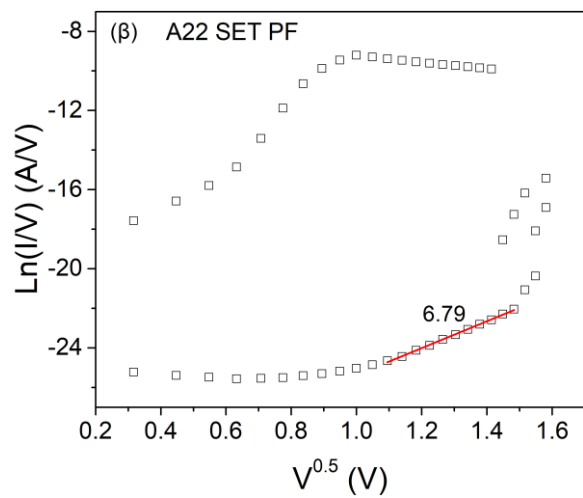
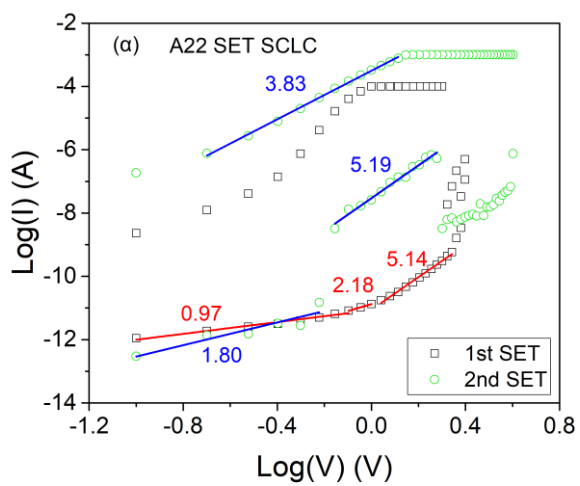
Διάγραμμα 5.5 Ανάλυση μηχανισμών αγωγιμότητας της καμπύλης SET του A12 (α) SCLC (β) Poole – Frenkel (γ) Fowler – Nordheim (δ) Schottky (ε) Trap Assisted Tunneling



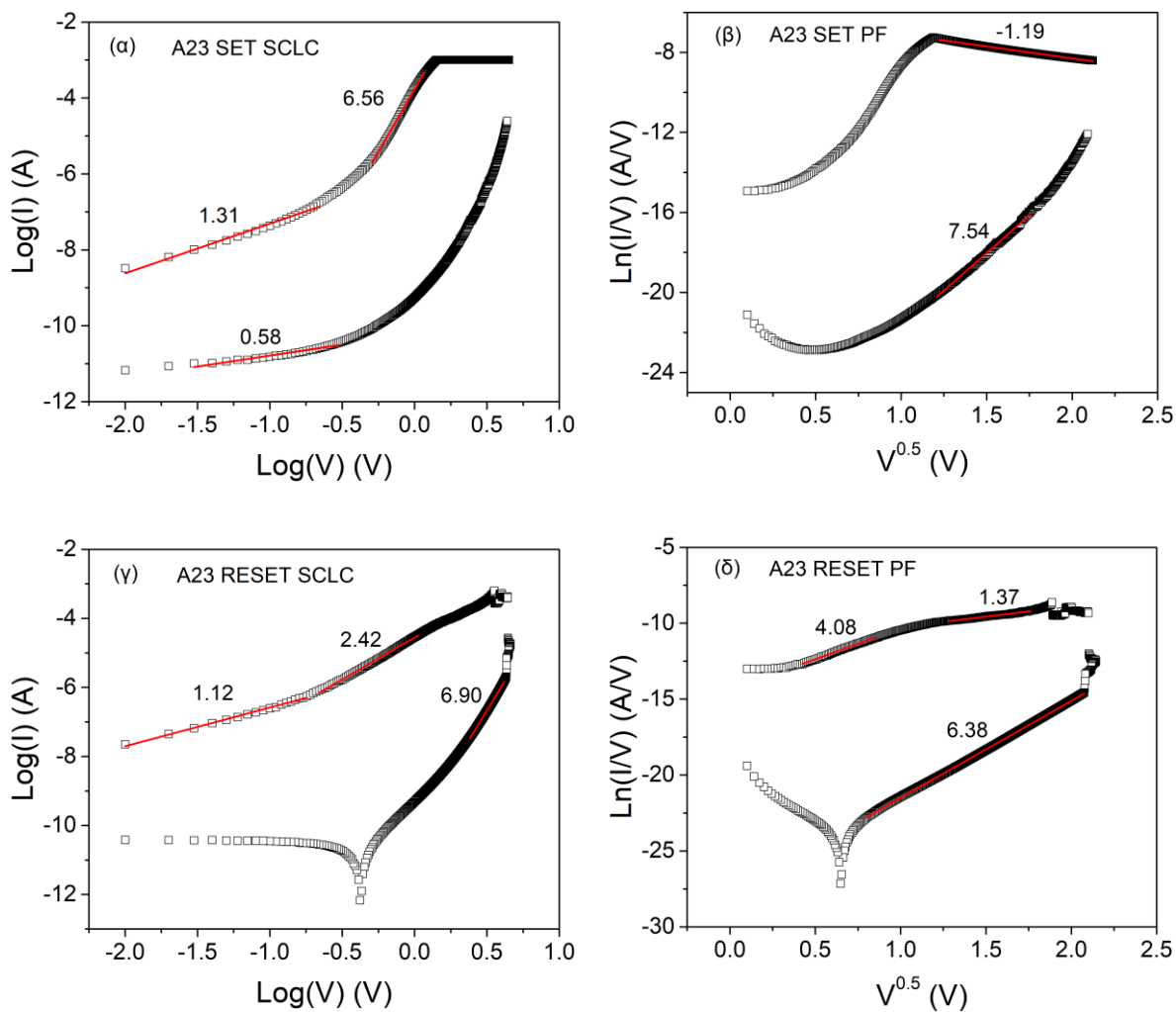
Διάγραμμα 5.6 Μηχανισμοί αγωγιμότητας ($\alpha 1$, $\alpha 2$) SCLC και ($\beta 1$, $\beta 2$) PF για τα ($\alpha 1$, $\beta 1$) A11 και ($\alpha 2$, $\beta 2$) A13



Διάγραμμα 5.7 Μηχανισμοί αγωγιμότητας (α) SCLC και (β) PF για το SET του A21



Διάγραμμα 5.8 Μηχανισμοί αγωγιμότητας (α, γ) SCLC και (β, δ) PF για το (α, β) SET και το (γ, δ) RESET του A22



Διάγραμμα 5.9 Μηχανισμοί αγωγιμότητας (α, γ) SCLC και (β, δ) PF για το (α, β) SET και το (γ, δ) RESET του A23

Η ωμική περιοχή συναντάται κυρίως σε μικρές τάσεις, +0.1V – +0.15V για τα A12 και A13 και περίπου +0.8V για το A22. Όμως η περιοχή αυτή δεν εμφανίζεται στα A11 και A21, τα οποία δεν έχουν υποστεί ανόπτηση και διαθέτουν μεγάλο πλήθος παγίδων. Στα δείγματα αυτά παρατηρείται αρχικά η περιοχή με κλίση ~2. Δηλαδή, η αγωγιμότητα οφείλεται κυρίως στη παγίδευση φορέων που προσφέρει το ηλεκτρόδιο^[19]. Το ίδιο φαινόμενο εμφανίζεται και στο δεύτερο SET του A22, καθώς αρκετές παγίδες εντός του νιτριδίου είναι ήδη κατειλημμένες, με αποτέλεσμα να επιταχύνεται η έγχυση των φορέων από το ηλεκτρόδιο. Ακόμη, κατά το δεύτερο SET του A22 εμφανίζεται η απότομη αύξηση του ρεύματος που οφείλεται στη παγίδευση φορέων όπως αναφέρθηκε προηγουμένως (κυκλωμένες περιοχές στο Διάγραμμα 5.3 (α)). Στη περιοχή αυτή η κλίση της ευθείας αλλάζει και γίνεται 5.19, δηλαδή οι παγίδες είναι πλήρεις με φορείς. Επιπλέον στο A23 εμφανίζεται κατά το SET μόνο η γραμμική περιοχή της ωμικής

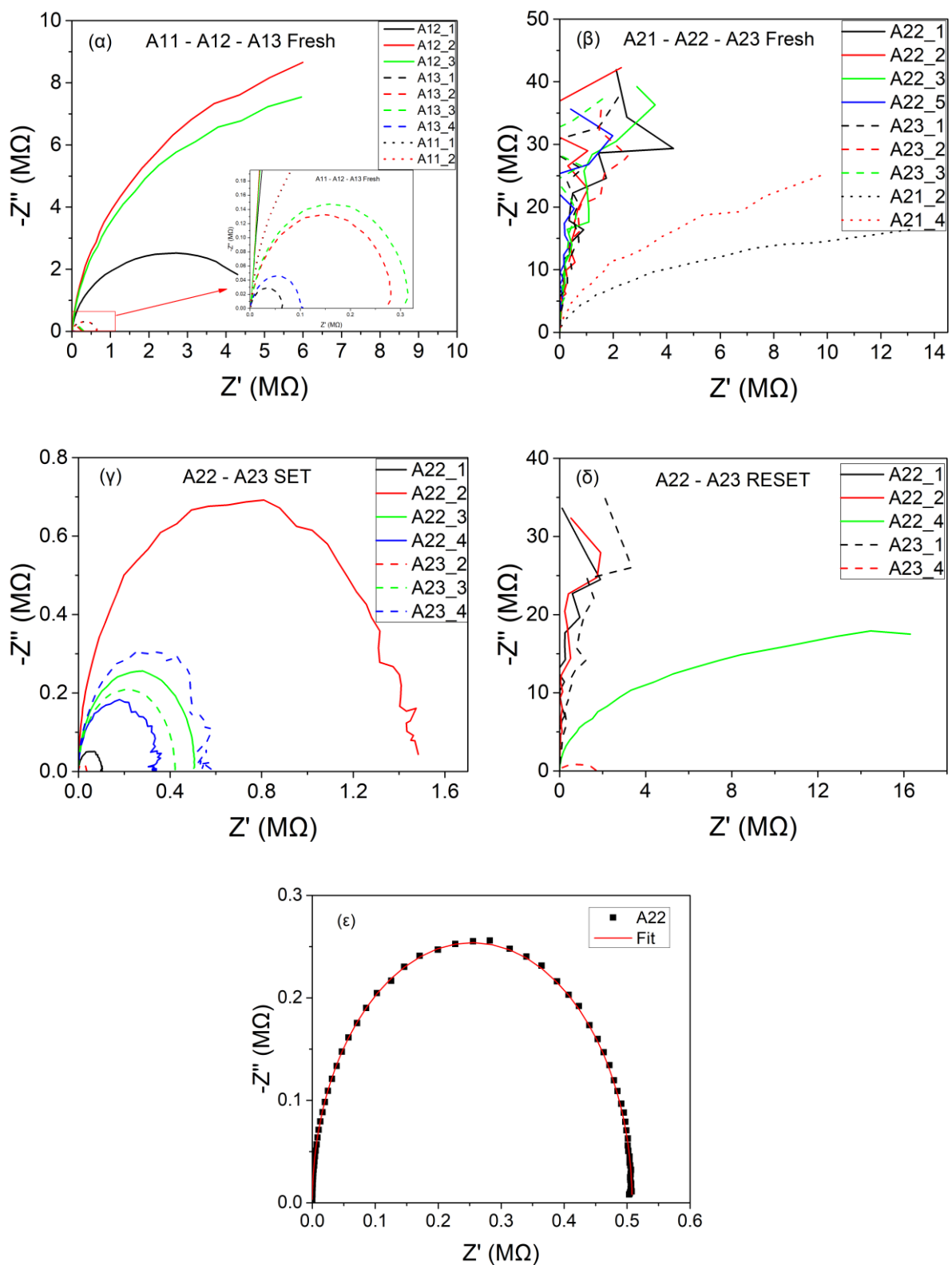
αγωγιμότητας (κλίση 1), γεγονός που οφείλεται στην έλλειψη παγίδων λόγω της ανόπτωσης σε forming gas. Η υπερπαραβολική περιοχή παρατηρείται μόνο στη κατάσταση HRS λίγο πριν το SET, όταν σχηματίζεται ο αγώγιμος διάυλος.

Όμως οι κλίσεις αυτές δεν παίρνουν ακριβώς τις τιμές 1 και 2 και υπάρχουν διακυμάνσεις. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι η τυχαία κατανομή που έχουν οι παγίδες στο διηλεκτρικό και στη διεπιφάνεια μετάλλου-διηλεκτρικού. Οι διαφορές στη κατανομή οφείλονται σε πολλούς παράγοντες, όπως ο ρυθμός της εναπόθεσης του διηλεκτρικού, η καθαρότητα των πρόδρομων αερίων κτλ.

Ο μηχανισμός PF φαίνεται επίσης να κυριαρχεί σε μεγάλο εύρος τάσεων στα δείγματα αυτά, κυρίως κατά την HRS στο RESET των A22 και A23, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία^[19]. Ο μηχανισμός αυτός οφείλεται στη μεταπήδηση των ηλεκτρονίων από τις παγίδες στη ζώνη αγωγιμότητας^[19] και για αυτό το λόγο μπορεί να εξηγηθεί η ύπαρξη μεγαλύτερης γραμμικής περιοχής στα διαγράμματα PF για τα δείγματα A11 και A21 σε σχέση με τα αντίστοιχα που έχουν υποστεί ανόπτωση. Ο μηχανισμός αυτός εμφανίζεται στο εύρος τάσεων +0.2V με +1.5V.

5.1.2 Μετρήσεις C-F δειγμάτων AlN

Οι μετρήσεις C-F πραγματοποιήθηκαν σε όλα τα δείγματα (A11-A23) πριν το SET και το RESET (Fresh) και στα δείγματα A22 και A23 αφού είχε πραγματοποιηθεί SET και RESET. Η τάση πόλωσης εφαρμόστηκε στο πάνω ηλεκτρόδιο και το κάτω ηλεκτρόδιο ήταν γειωμένο.



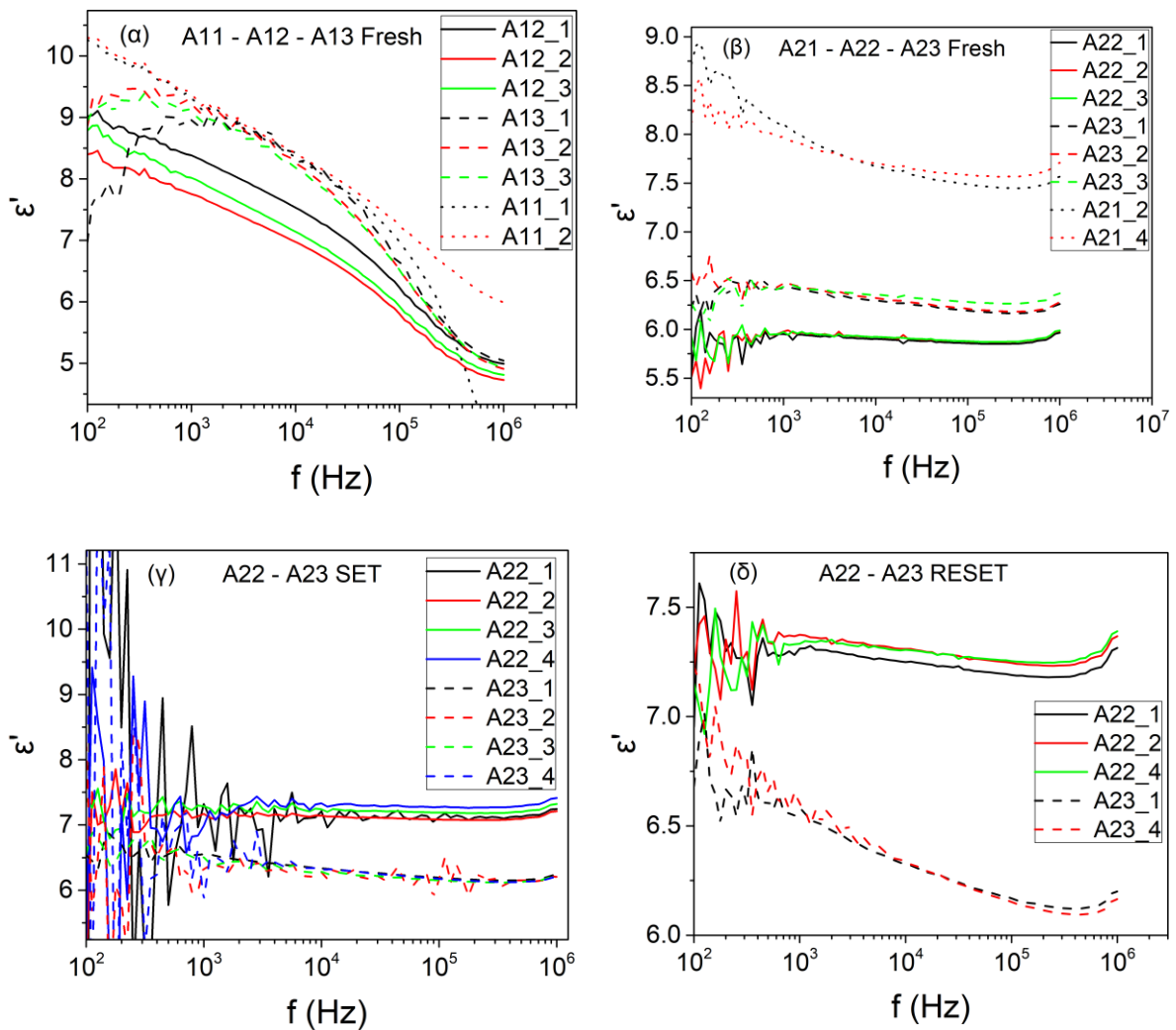
Διάγραμμα 5.10 Διαγράμματα πραγματικού – φανταστικού μέρους εμπέδησης ($Z' - Z''$) για τα δείγματα AIN για τάση πόλωσης, +0.1V. (α) A11, A12 και A13 πριν το SET, (β) A21, A22 και A23 πριν το SET, (γ) A22 και A23 μετά το SET, (δ) A22 και A23 μετά το RESET, (ε) fitting στη καμπύλη $Z'-Z''$ του δείγματος A22_2 από το διάγραμμα 5.10γ

Μέσω των μετρήσεων αυτών είναι δυνατό να σχηματιστεί το διάγραμμα πραγματικού – φανταστικού μέρους της εμπέδησης ($Z' - Z''$ ή Διάγραμμα Cole - Cole). Για τα δείγματα που βρίσκονται σε κατάσταση LRS αναμένεται στο διάγραμμα να εμφανιστεί το χαρακτηριστικό ημικύκλιο, όπως και συμβαίνει για τα A22 και A23, ενδεικτικό του ότι επικρατούν τόσο ωμικά όσο και χωρητικά φαινόμενα. Τα ημικύκλια δε διέρχονται από το ίδιο σημείο (Διάγραμμα 5.10 (γ)), παρόλο που η τάση πόλωσης είναι η ίδια, +0.1V, λόγω του ότι η διαδικασία του SET δεν οδήγησε στις ίδιες αντιστάσεις LRS. Στα A12 και A13 παρατηρούνται ημικύκλια ενώ δεν έχει πραγματοποιηθεί η διαδικασία του SET, λόγω της πολύ χαμηλής αντίστασης τους, ειδικά του A13, οπότε το φανταστικό μέρος της εμπέδησης παίρνει μικρές τιμές. Στη κατάσταση RESET το διάγραμμα παίρνει τη μορφή μιας ευθείας, λόγω του ότι τα φορτία που είχαν αποθηκευτεί προηγουμένως στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – διηλεκτρικού παύουν να βρίσκονται εκεί και η τιμή του φανταστικού μέρους της εμπέδησης παίρνει μεγάλες τιμές. Στη HRS η κατάσταση της μνήμης καθορίζεται από ένα μηχανισμό διάχυσης φορέων. Η διάχυση αυτή δημιουργεί την εμπέδηση Warburg, η οποία εξαρτάται από τη συχνότητα. Σε υψηλές συχνότητες παίρνει μικρές τιμές καθώς οι φορείς δε διαχέονται για μεγάλες αποστάσεις στο διηλεκτρικό, ενώ σε χαμηλές συχνότητες οι φορείς διαχέονται βαθύτερα στο διηλεκτρικό στρώμα και έτσι αυξάνεται η εμπέδηση.

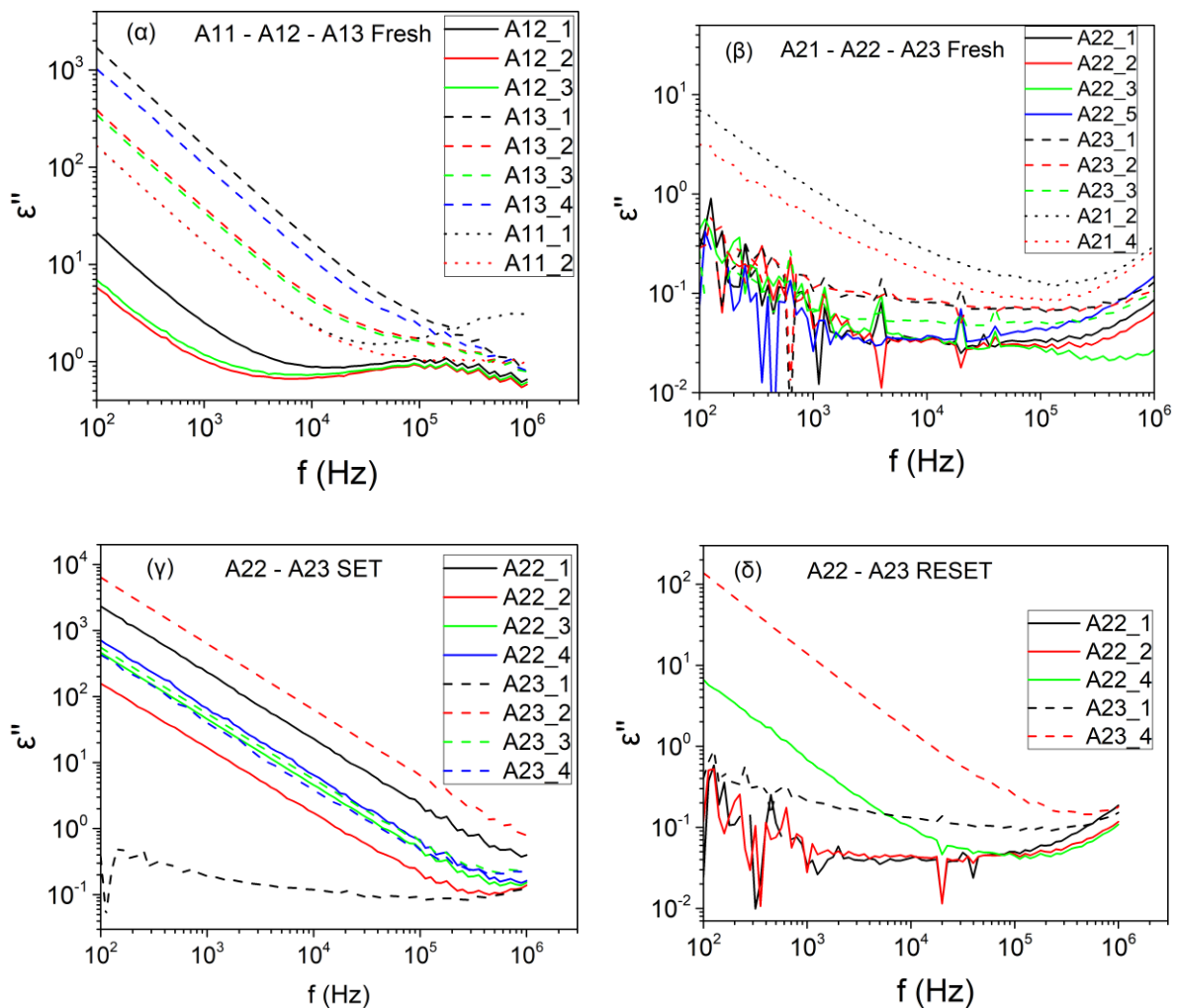
Πραγματοποιώντας fitting, με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού, για το αντίστοιχο κύκλωμα του Σχήματος 4.5 στις καμπύλες των δειγμάτων A22 – A23 που βρίσκονται σε LRS είναι δυνατό να υπολογιστούν οι τιμές των αντιστάσεων R_s , R_p και της χωρητικότητας C_p , που αναγράφονται στον Πίνακα 5.2. Φαίνεται ότι τα A23 παρουσιάζουν μικρότερη χωρητικότητα σε σχέση με τα A22. Επιπλέον, οι αντιστάσεις R_s και R_p είναι μεγαλύτερες για το A23. Η μεγαλύτερη τιμή της αντίστασης R_p είναι ενδεικτική της μικρότερης αγωγιμότητας του αγωγίμου διαύλου που σχηματίζεται στο δείγμα A23 σε σχέση με το A22. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το A23 έχει υποστεί ανόπτηση σε forming gas, με αποτέλεσμα οι παγίδες να έχουν παθητικοποιηθεί. Οι παγίδες είναι σημεία όπου υπάρχουν ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα και καθώς τα σημεία αυτά είναι ενεργειακά αναβαθμισμένα, συμμετέχουν εύκολα στην σύλληψη των ευκίνητων φορέων (ηλεκτρονίων) ή/και στην επιτάχυνση διεπιφανειακών ηλεκτροχημικών αντιδράσεων.

Πίνακας 5.2 Μέσες τιμές των αντιστάσεων R_s , R_p και της χωρητικότητας C_p του αντίστοιχου κυκλώματος του Σχήματος 4.5 για τα δείγματα AlN

Δείγμα	C_p (pF)	R_s (Ω)	R_p (k Ω)
A22	49.3	36.63	316
A23	42.6	151.22	491



Διάγραμμα 5.11 Διάγραμμα πραγματικού μέρους διηλεκτρικής σταθεράς – συχνότητας ($\epsilon' - f$) για τα δείγματα (α) A11, A12 και A13 πριν το SET, (β) A21, A22 και A23 πριν το SET, (γ) A22 και A23 μετά το SET, (δ) A22 και A23 μετά το RESET



Διάγραμμα 5.12 Διάγραμμα φανταστικού μέρους διηλεκτρικής σταθεράς – συχνότητας ($\epsilon'' - f$) για τα δείγματα (α) A11, A12 και A13 πριν το SET, (β) A21, A22 και A23 πριν το SET, (γ) A22 και A23 μετά το SET, (δ) A22 και A23 μετά το RESET

Στη συνέχεια από την ανάλυση των τιμών της εμπέδησης που παρουσιάστηκαν στο διάγραμμα 5.10, υπολογίστηκε το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς. Η διηλεκτρική σταθερά των δειγμάτων A11, A12 και A13 όπως φαίνεται στο διάγραμμα 5.11 δεν είναι ανεξάρτητη της συχνότητας. Αυτό οφείλεται στο ότι τα στρώματα αυτά ήταν τόσο αγωγίμα που δε λειτουργούσαν ως ιδανικά διηλεκτρικά. Για τα A12 και A13 η διηλεκτρική σταθερά υπολογίστηκε ~ 9 στις χαμηλές συχνότητες, ενώ για το A11 ήταν ~ 10 . Οι τιμές αυτές πλησιάζουν αρκετά τις βιβλιογραφικές τιμές (8.8 για bulk AlN^[22] και 10.5 για υμένιο AlN εναποτιθέμενο μέσω DC sputtering^[31]). Για τα A2X που διαθέτουν και στρώμα Si₃N₄ η τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς υπολογίζεται χαμηλότερη από τα A1X, 7.5 για το A21, 5.9 για το A22 και 6.2 για το A23. Στη κατάσταση SET η διηλεκτρική σταθερά αυξάνεται μόνο για το

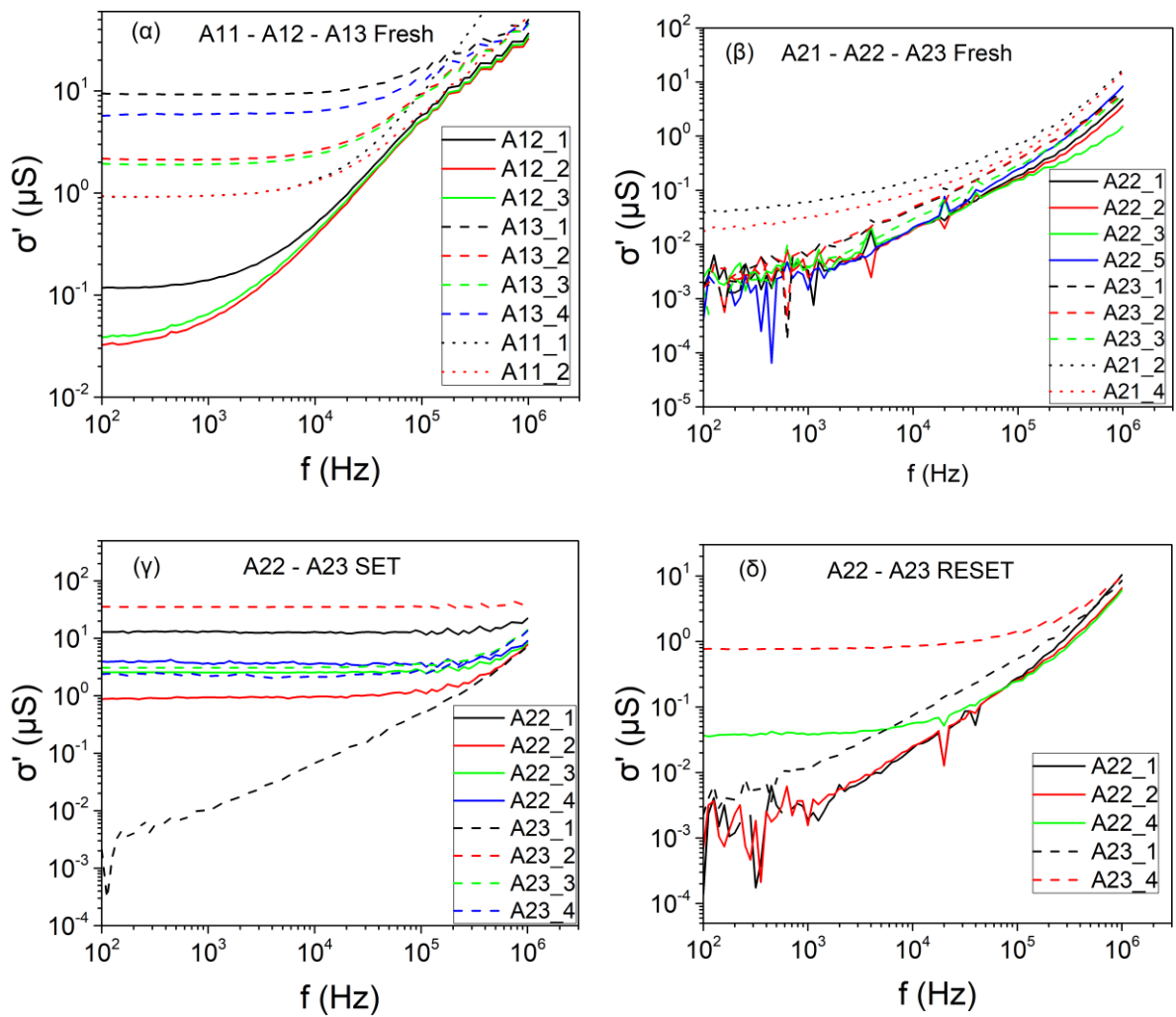
A22 και γίνεται 7.2, ενώ για το A23 μένει σταθερή. Η σχέση της διηλεκτρικής σταθεράς με την αγωγιμότητα περιγράφεται από τη σχέση^[30]:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\sigma(\omega)}{i\omega\varepsilon_0} \quad (5.1)$$

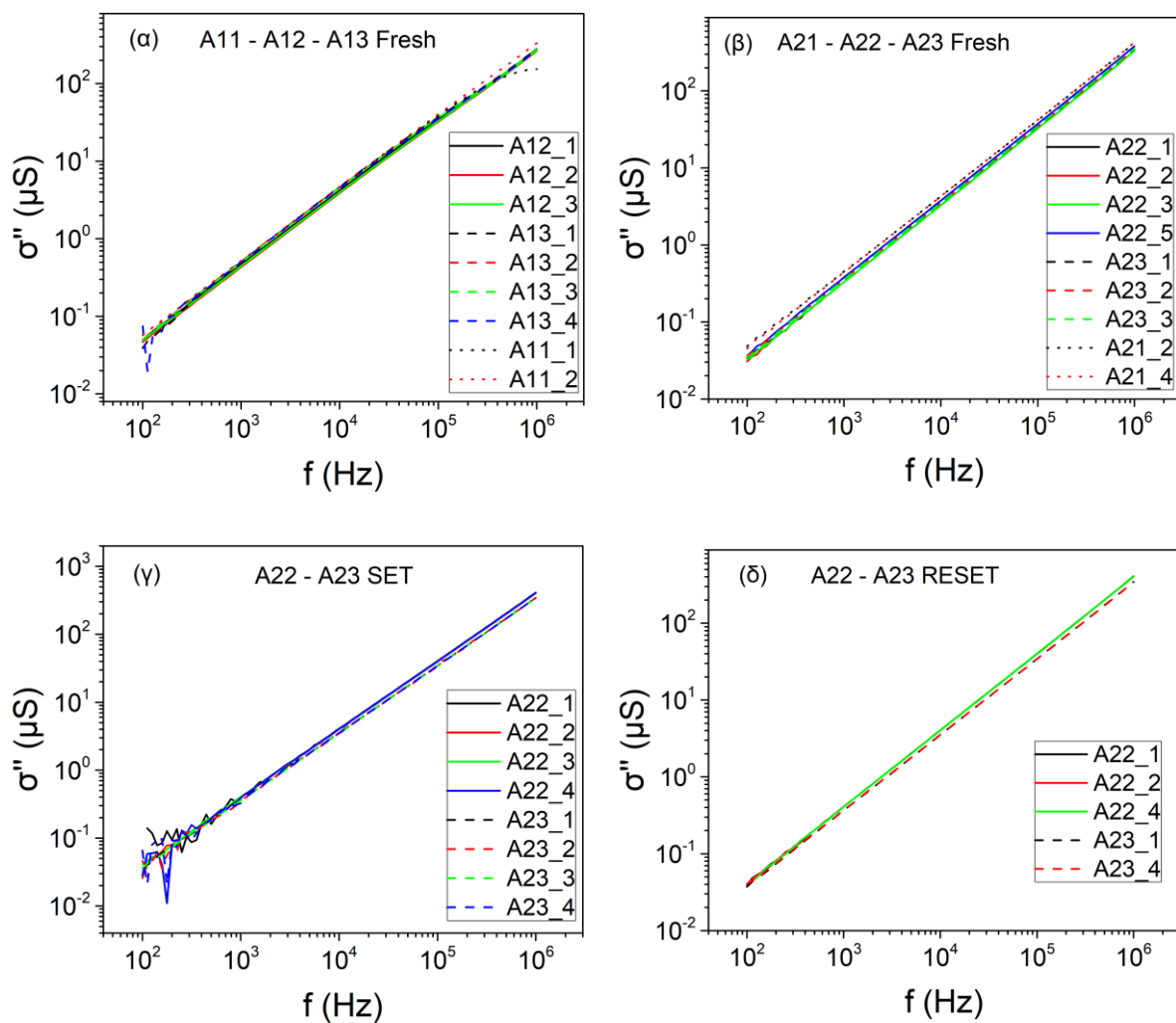
όπου ε_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού. Όπως φαίνεται από τη σχέση 5.1, η σχέση της διηλεκτρικής σταθεράς με την αγωγιμότητα είναι ανάλογη, οπότε η αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς στη κατάσταση LRS εξηγείται λόγω της αύξησης της αγωγιμότητας. Με το RESET παρατηρείται ότι η διηλεκτρική σταθερά δε μειώνεται ξανά για το A22 και για το A23 ξανά δε μεταβάλλεται. Επιπρόσθετα, παρατηρούνται μειωμένες τιμές του ε'' στα δείγματα που έχουν υποστεί ανόπτηση σε σχέση με τα δείγματα αναφοράς A11, A21. Το ε'' δείχνει τις διηλεκτρικές απώλειες, δηλαδή την ενέργεια που χάνεται σε διάφορα φαινόμενα, όπως σε ταλαντώσεις δίπολων. Η μείωση του ε'' οφείλεται στη μείωση των ορίων κόκκων του AlN μέσω της ανόπτησης. Όμως στο A13 παρατηρείται αύξηση του ε'' . Όπως αναλύθηκε προηγουμένως με ανόπτηση σε forming gas προκαλείται παθητικοποίηση των παγίδων, οπότε η αύξηση αυτή δεν οφείλεται στην ύπαρξη παγίδων. Μια πιθανή εξήγηση για την αύξηση του ε'' είναι η αύξηση των ορίων κόκκων λόγω της ανόπτησης σε forming gas ($N_2 + H_2$), δηλαδή η παρουσία του υδρογόνου κατά την ανόπτηση οδήγησε στην αύξηση αυτή. Για περαιτέρω επιβεβαίωση του φαινομένου αυτού θα χρειαστεί μελέτη σε μικροσκόπιο TEM, έτσι ώστε γίνει γνωστή η μικροδομή του. Ακόμη, το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς (Διάγραμμα 5.12) μειώνεται σαν υπερβολή με την αύξηση της συχνότητας, γεγονός που ήταν αναμενόμενο όπως φαίνεται στο θεωρητικό διάγραμμα της διηλεκτρικής σταθεράς (Διάγραμμα 4.1).

Πίνακας 5.3 Διηλεκτρική σταθερά δειγμάτων AlN από τα διαγράμματα $\varepsilon' - f$

Δείγματα	A11	A12	A13	A21	A22	A23
Διηλεκτρική σταθερά	~10	~9	~9	7.5	5.9	6.2



Διάγραμμα 5.13 Διάγραμμα πραγματικού μέρους αγωγιμότητας – συχνότητας ($\sigma' - f$) για τα δείγματα (α) A11, A12 και A13 πριν το SET, (β) A21, A22 και A23 πριν το SET, (γ) A22 και A23 μετά το SET, (δ) A22 και A23 μετά το RESET



Διάγραμμα 5.14 Διάγραμμα φανταστικού μέρους αγωγιμότητας – συχνότητας ($\sigma'' - f$) για τα δείγματα (α) A11, A12 και A13 πριν το SET, (β) A21, A22 και A23 πριν το SET, (γ) A22 και A23 μετά το SET, (δ) A22 και A23 μετά το RESET

Τέλος, από τις μετρήσεις εμπέδησης υπολογίστηκαν τα διαγράμματα αγωγιμότητας – συχνότητας. Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 5.13, το δείγμα A11 παρουσιάζει αγωγιμότητα $0.91\mu\text{S}$, το A12 $0.04\mu\text{S}$ και το A13 $2.07\mu\text{S}$ σε χαμηλές συχνότητες. Η ανόπτηση σε άζωτο μείωσε σημαντικά την αγωγιμότητα του A12, καθώς μέρος από τα πλεονάζοντα άτομα Al προσρόφησαν άζωτο από την από την ατμόσφαιρα ανόπτησης. Μετά την ανόπτηση σε forming gas ($\text{N}_2 + \text{H}_2$) η DC αγωγιμότητα για το A13 αυξήθηκε σε σχέση με τα A11 και A12. Όπως είδαμε και προηγουμένως η παρουσία του υδρογόνου οδηγεί αύξηση των ορίων κόκκων και συνεπώς αύξηση της αγωγιμότητας (το σ' και το ε'' είναι ανάλογα). Οι τιμές αγωγιμότητας των A1X είναι αρκετά υψηλότερες από αυτές των A22 και A23 ($1.5 \times 10^{-3} \mu\text{S}$), ενώ το A21 παρουσιάζει την ίδια αγωγιμότητα με το A12. Η μεγάλη αγωγιμότητα των A1X επιβεβαιώνεται

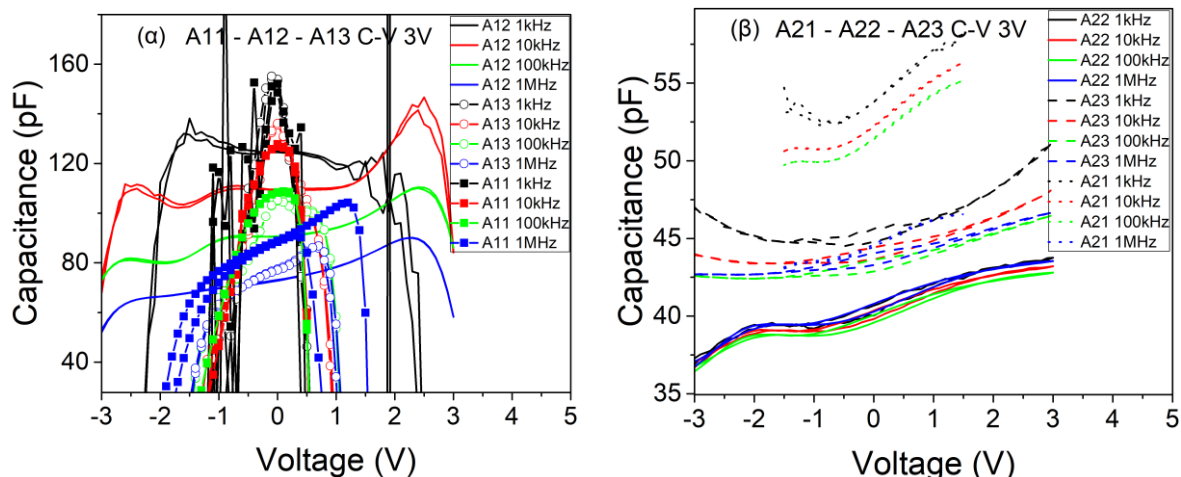
και από τις μετρήσεις I-V, καθώς στο Διάγραμμα 5.1 παρατηρούνται μεγάλες τιμές έντασης ρεύματος στα δείγματα A12 και ιδιαίτερα στο A13. Η μεγάλη αγωγιμότητα οφείλεται στο ότι τα A1X διαθέτουν μόνο στρώμα AlN, το οποίο σύμφωνα με τη βιβλιογραφία διαθέτει χαμηλή ηλεκτρική ειδική αντίσταση. Με την πραγματοποίηση του SET η αγωγιμότητα αυξάνεται στα 3.12μS για το A22 και το A23. Μετά το RESET η αγωγιμότητα μειώνεται στα 3.8×10^{-3} μS. Η τιμή αυτή είναι λίγο μεγαλύτερη από την αρχική πριν το SET. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς ο αγωγίμος διάυλος που δημιουργήθηκε δε διαλύθηκε πλήρως μετά το RESET, αυξάνοντας έτσι την αγωγιμότητα λόγω φαινομένου σήραγγας ή hopping. Το φανταστικό μέρος της αγωγιμότητας αυξάνεται σαν υπερβολή (όπως φαίνεται από τη γραμμική αύξηση με κλίση 1 σε λογαριθμική κλίμακα στο Διάγραμμα 5.14), γεγονός που ήταν αναμενόμενο όπως φαίνεται στο θεωρητικό διάγραμμα της αγωγιμότητας (Διάγραμμα 4.2).

Πίνακας 5.4 Τιμές αγωγιμότητας δειγμάτων AlN

Δείγματα	A11	A12	A13	A21	A22	A23
Αγωγιμότητα (μS)	0.91	0.04	2.07	2.07	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-3}

5.1.3 Μετρήσεις C-V δειγμάτων AlN

Από το Διάγραμμα 5.15 παρατηρείται στα A11, A12 και ειδικά στα A13 ότι δεν είναι δυνατή η μέτρηση της χωρητικότητας για μεγάλο εύρος τάσεων (παίρνει αρνητικές τιμές). Αυτό συμβαίνει καθώς στα δείγματα αυτά διαθέτουν πολύ μικρή αντίσταση, όπως αποδείχθηκε από τα μέχρι τώρα αποτελέσματα, με αποτέλεσμα να μη λειτουργούν πλέον ως διηλεκτρικά σε πυκνωτές. Από τις μετρήσεις αυτές υπολογίζεται το πάχος του αντίστοιχου διηλεκτρικού, οπότε πρέπει να γίνει αναγωγή για να βρεθεί το πάχος του AlN, καθώς και του Si₃N₄. Οι τιμές που υπολογίστηκαν αναγράφονται στον Πίνακα 5.5. Στα A12, A13 και A23 οι τιμές ήταν πολύ κοντά στα 6nm που αναμενόταν, ενώ στα δείγματα A21, A22 οι τιμές για το πάχος του στρώματος AlN είναι μεγαλύτερες από τις αναμενόμενες.

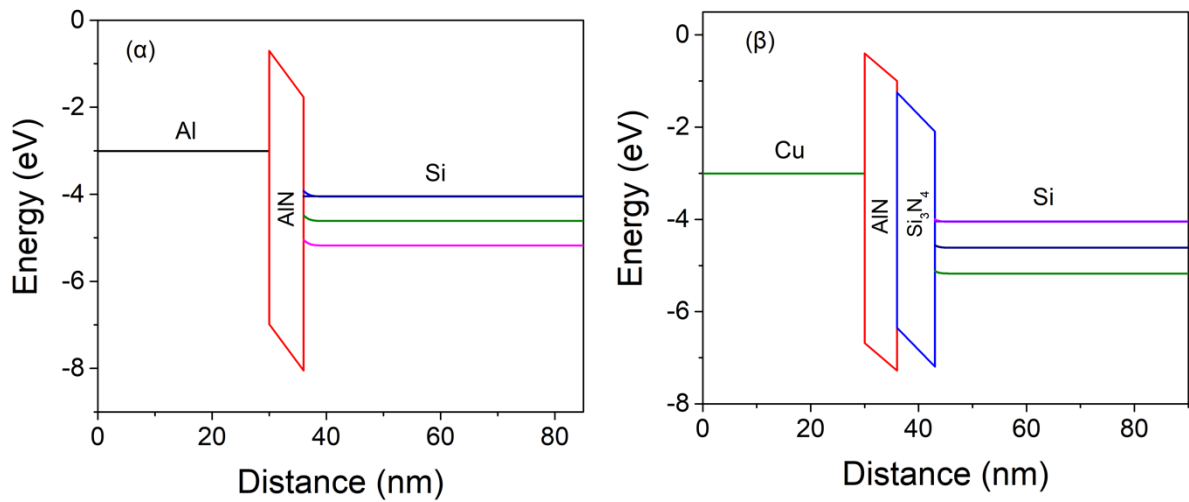


Διάγραμμα 5.15 Διάγραμμα χωρητικότητας – τάσης (C-V) για τα δείγματα (α) A11 – A12 – A13, (β) A21 – A22 – A23

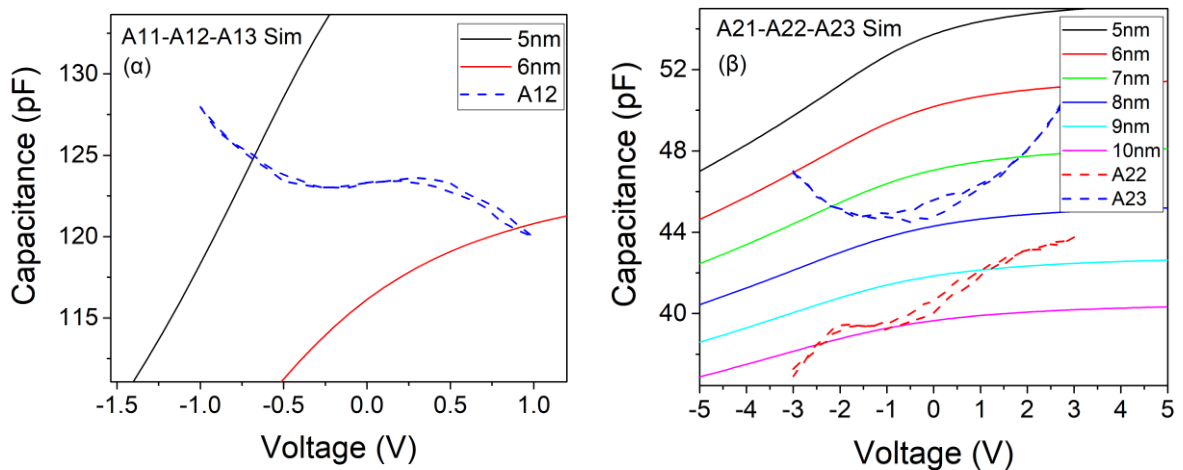
Πίνακας 5.5 Πάχη διηλεκτρικών στρωμάτων όπως υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις C-V για τα δείγματα AlN

Δείγματα	A12	A13	A21	A22	A23
Πάχος AlN (nm)	5.82	6.53	6.80	7.27	6.43
Πάχος Si ₃ N ₄ (nm)	-	-	6.26	8.62	7.26

Για την επιβεβαίωση των παραπάνω τιμών μέσω προσομοίωσης χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Multi-Dielectric Energy Band Diagram του Boise State University. Οι δομές των δειγμάτων εισάχθηκαν στο πρόγραμμα και μεταβάλλοντας το πάχος του στρώματος AlN υπολογίστηκαν τα θεωρητικά διαγράμματα C-V για κάθε πάχος. Συγκρίνοντας τις πειραματικές τιμές της χωρητικότητας με τα θεωρητικά διαγράμματα φαίνεται ότι για τα A11, A12 και A13 το πάχος του AlN είναι ~5.5nm, λίγο μικρότερο από τις τιμές που υπολογίστηκαν προηγουμένως. Το πάχος του A22 βρίσκεται στα ~8.5nm, λίγο μεγαλύτερο από αυτό που υπολογίστηκε ενώ για το A23 ~7nm που βρίσκεται πολύ κοντά στις πειραματικές τιμές.



Διάγραμμα 5.16 Ενεργειακό διάγραμμα δειγμάτων AlN α) Δείγματα A11, A12 και A13 β) Δείγματα A21, A22, A23



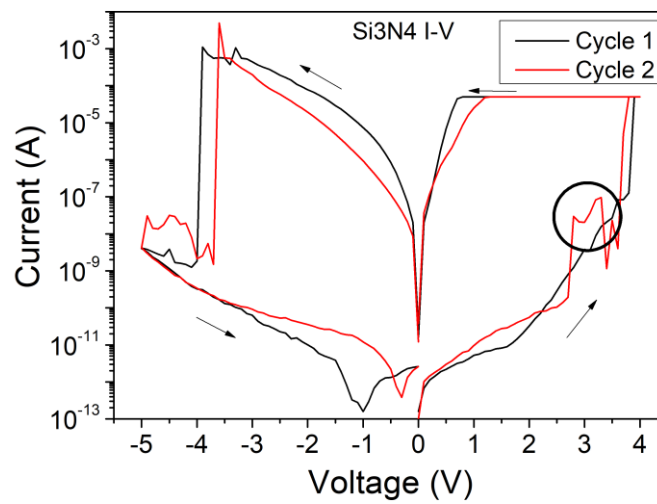
Διάγραμμα 5.17 Θεωρητικές καμπύλες C-V όπως υπολογίστηκαν από το πρόγραμμα Multi-Dielectric Energy Band Diagram για τα δείγματα (α) A1X και (β) A2X και οι αντίστοιχες πειραματικές (με διακεκομμένες γραμμές)

5.2 Μετρήσεις Δείγματος Si₃N₄

5.2.1 Μετρήσεις I-V δείγματος Si₃N₄

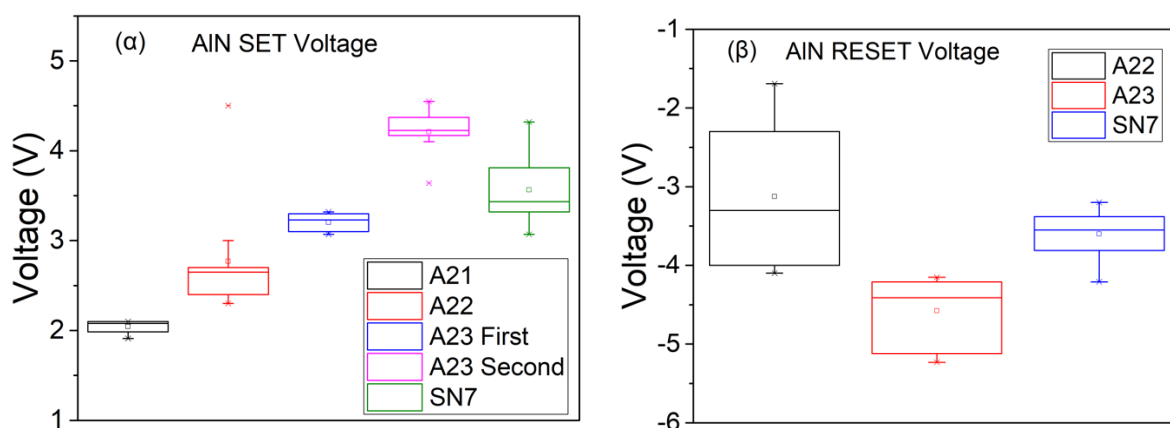
Μέσω των διαγραμμάτων I-V φαίνεται ότι οι καμπύλες I-V του SN7 παρουσιάζουν αρκετές ομοιότητες με αυτές των A2X. Το SN7 εμφανίζει διπολική συμπεριφορά, όπως και τα A22 και A23. Το SET πραγματοποιείται στα +3.56V κατά μέσο όρο και το RESET στα -3.6V. Οι τιμές αυτές είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες για τα A2X (με εξαίρεση το δεύτερο SET του A23).

Ακόμη, στη περιοχή των +3V εμφανίζεται μια κορυφή (κυκλωμένη περιοχή στο Διάγραμμα 5.18), ενδεικτική της ύπαρξης παγίδων. Η συμπεριφορά αυτή παρατηρήθηκε και στο A22. Επιπλέον, παρατηρείται ρεύμα υπέρβασης (current overshoot) κατά το RESET, δηλαδή το ρεύμα για να πραγματοποιηθεί το RESET είναι σημαντικά μεγαλύτερο από ότι του SET. Η συμπεριφορά αυτή δεν εμφανίζεται στα δείγματα AlN. Ο λόγος της έντασης ρεύματος στη κατάσταση LRS προς την ένταση ρεύματος στη HRS είναι μεγαλύτερος από τρεις τάξεις μεγέθους, όπως και στα A22 και A23.

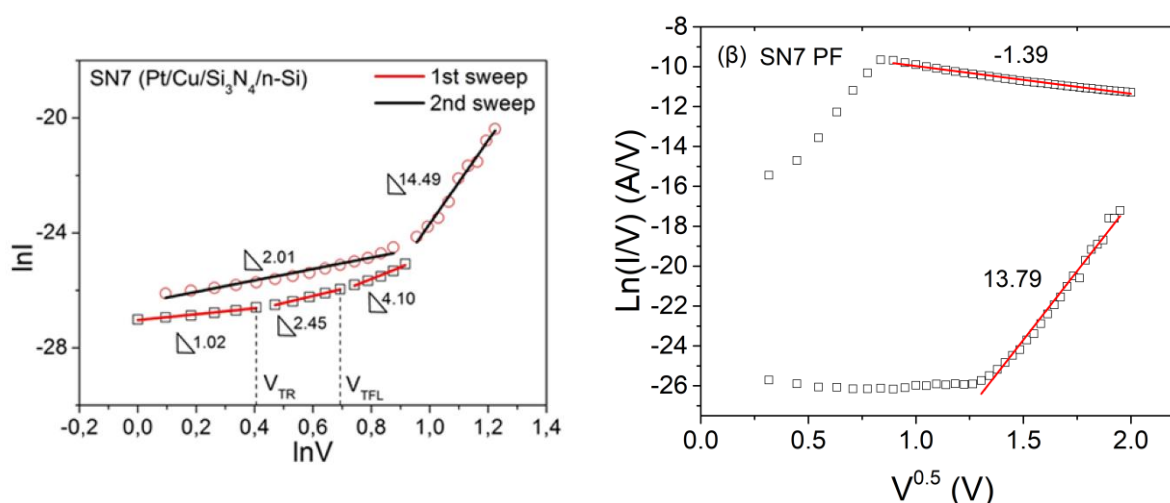


Διάγραμμα 5.18 Διάγραμμα I-V δείγματος SN7

Από την ανάλυση των μηχανισμών αγωγιμότητας βρίσκεται ότι οι κυριότεροι είναι ο SCLC και ο Poole-Frenkel. Στο διάγραμμα SCLC παρατηρούνται οι τρεις χαρακτηριστικές κλίσεις στο πρώτο SET, όμως στο δεύτερο η περιοχή της ωμικής αγωγιμότητας με τη κλίση 1 δεν εμφανίζεται, καθώς ορισμένοι φορείς παραμένουν εντός παγίδων μετά το RESET και έτσι επιταχύνεται η έγχυση των φορέων από το ηλεκτρόδιο. Η περιοχή ωμικής αγωγιμότητας επικρατεί μέχρι τα +1V, η περιοχή που ισχύει ο νόμος του τετραγώνου επικρατεί για τάσεις από +1V έως +2.3V και η υπερπαραβολική περιοχή για τάσεις μεγαλύτερες των +2.3V. Ο μηχανισμός Poole-Frenkel εμφανίζεται στο εύρος τάσεων +1.7V με +3.8V. Οι τάσεις αυτές είναι αρκετά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες για τα δείγματα με AlN.



Διάγραμμα 5.19 Στατιστική κατανομή τάσεων πραγματοποίησης του (α) SET για τα δείγματα A21, A22, A23 και SN7, (β) RESET για τα δείγματα A22, A23 και SN7

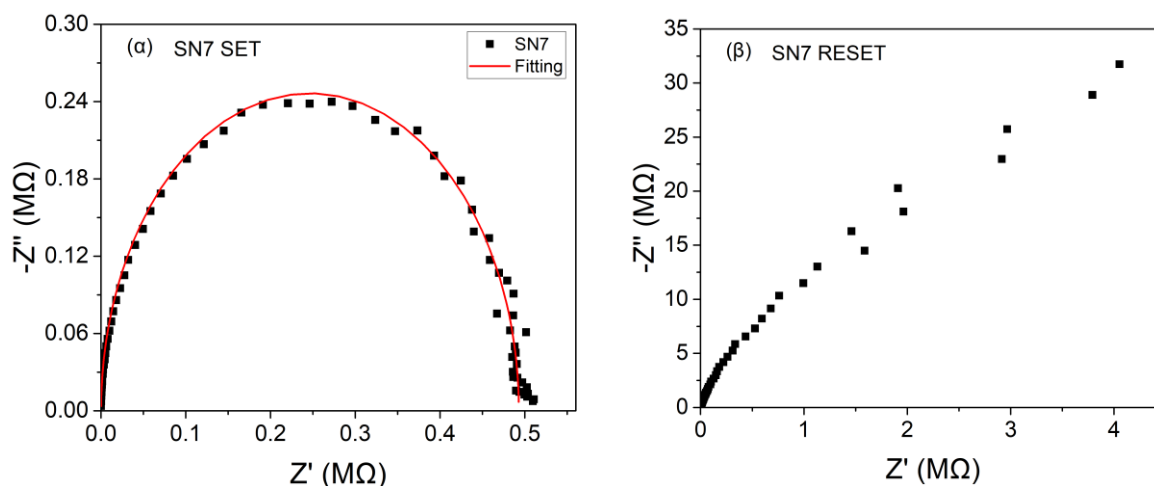


Διάγραμμα 5.20 Μηχανισμοί αγωγιμότητας (α) SCLC^[3] και (β) PF για το SET του δείγματος SN7

5.2.2 Μετρήσεις C-F δειγμάτων Si₃N₄

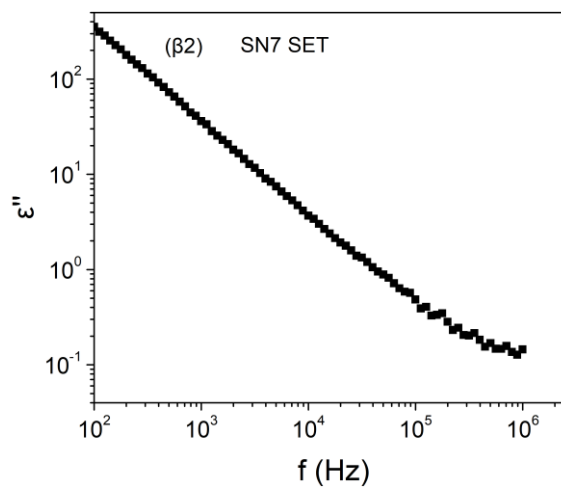
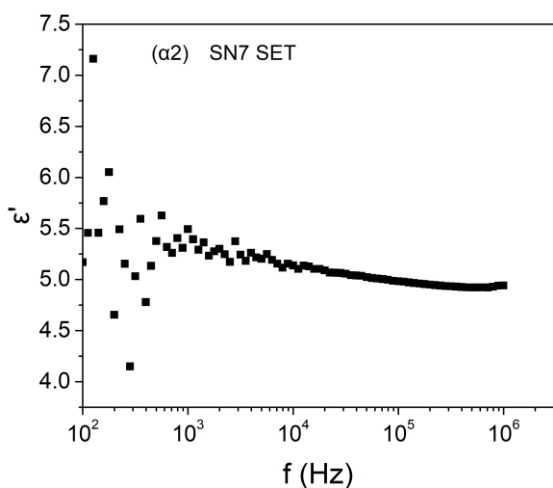
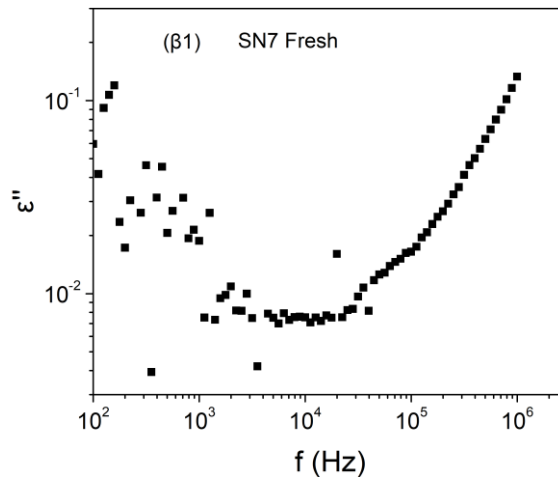
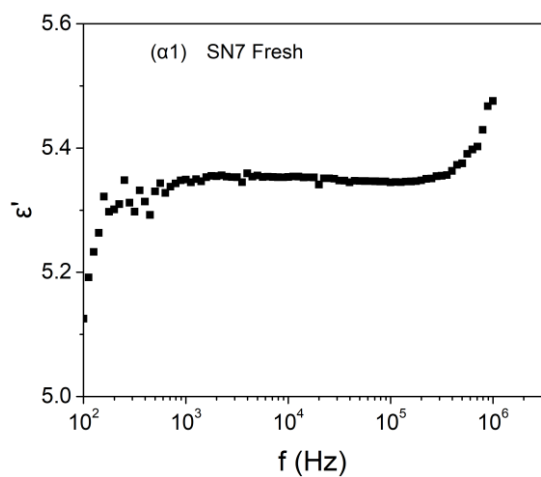
Από τις μετρήσεις C-F σχηματίζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα όπως με τα δείγματα με AlN. Από τα διαγράμματα $Z' - Z''$ στη κατάσταση LRS εμφανίζεται το χαρακτηριστικό ημικύκλιο, οπότε είναι δυνατό να υπολογιστούν οι τιμές των αντιστάσεων και του πυκνωτή του αντίστοιχου κυκλώματος (Σχήμα 4.5). Η τιμή της χωρητικότητας υπολογίζεται 44.6pF, της αντίστασης $R_s=117\Omega$ και της $R_p=172k\Omega$. Οι τιμές της χωρητικότητας και της R_s είναι παρόμοιες με αυτές των A23 δειγμάτων γεγονός που δείχνει ότι το σύστημα μετρήσεων δεν εισάγει παρασιτική σειριακή αντίσταση. Η R_p είναι χαμηλότερη από τα A22 και τα A23. Αυτό συμβαίνει διότι στην περίπτωση των δειγμάτων A22 και A23 (AlN+ Si₃N₄) έχουμε μια μικρή πτώση τάσης στα υμένια AlN η οποία δεν υπάρχει στο δείγμα SN7 (διαθέτει μόνο Si₃N₄).

Επομένως, το πεδίο το οποίο εφαρμόζεται στην περίπτωση του δείγματος SN7 είναι μεγαλύτερο προκαλώντας την δημιουργία μεγαλύτερου αγώγιμου δρόμου στο Si_3N_4 . Στη κατάσταση RESET το διάγραμμα παίρνει τη μορφή μιας ευθείας καθώς τα φορτία που είχαν αποθηκευτεί στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου – διηλεκτρικού απομακρύνονται από εκεί και η τιμή του φανταστικού μέρους της εμπέδησης παίρνει μικρές τιμές.

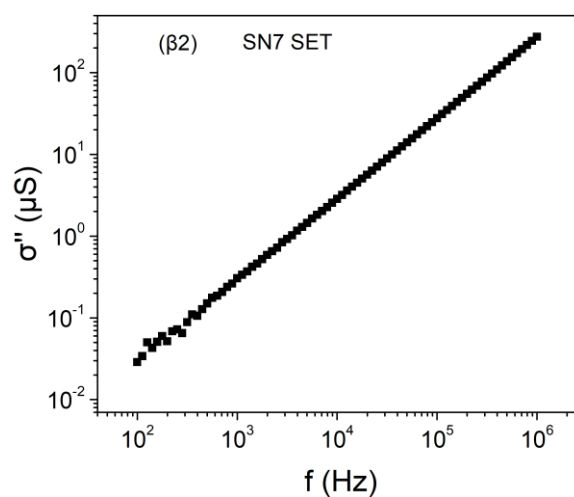
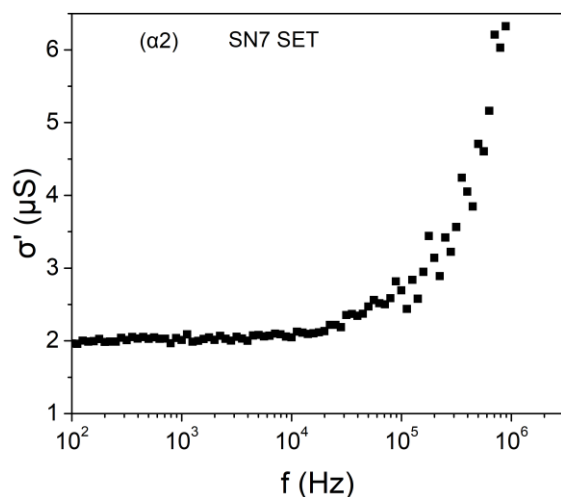
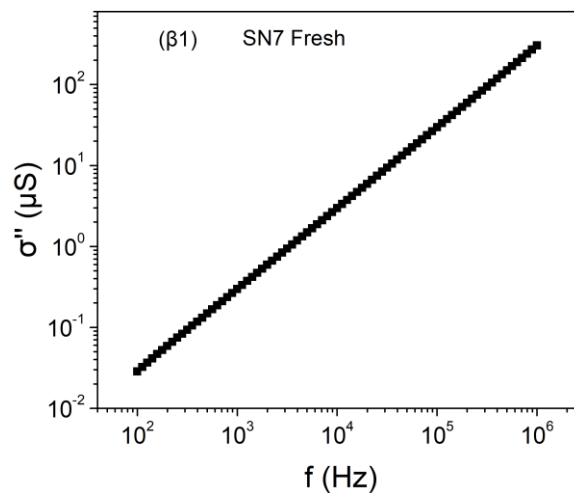
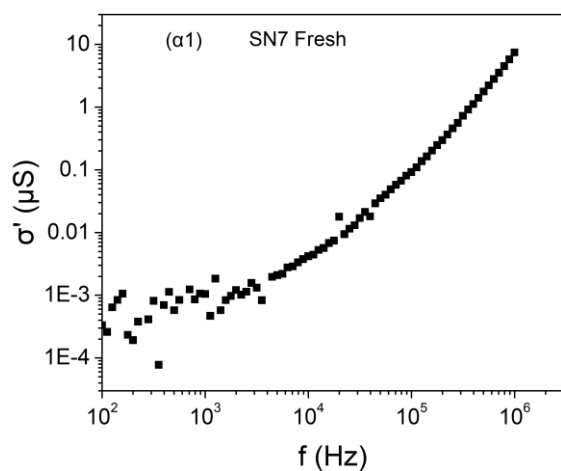


Διάγραμμα 5.21 Διαγράμματα πραγματικού μέρους εμπέδησης – φανταστικού μέρους εμπέδησης (Z' – Z'') για το SN7 (α) μετά από SET, (β) μετά από RESET

Στη συνέχεια υπολογίζεται η διηλεκτρική σταθερά με τη χρήση των διαγραμμάτων $\epsilon' - f$, καθώς και η αγωγιμότητα μέσω των διαγραμμάτων $\sigma' - f$. Η διηλεκτρική σταθερά πριν το SET υπολογίζεται 4.5 θεωρώντας το πάχος του Si_3N_4 7nm. Όμως η τιμή αυτή της διηλεκτρικής σταθεράς είναι πολύ μικρή για το Si_3N_4 . Για πάχος 8.5nm υπολογίζεται 5.3 και βρίσκεται πολύ πιο κοντά στις βιβλιογραφικές τιμές (5.5 με 7). Απαιτείται όμως επιβεβαίωση του πάχους μέσω παρατήρησης σε μικροσκόπιο TEM. Μετά το SET υπολογίζεται 5, λίγο μικρότερη από προηγουμένως. Θεωρητικά έπρεπε να αυξανόταν, όμως στη κατάσταση LRS δεν είναι πάντοτε δυνατό να πραγματοποιηθούν με ακρίβεια οι μετρήσεις λόγω της διέλευσης μεγάλης έντασης ρεύματος. Η αγωγιμότητα στις χαμηλές συχνότητες υπολογίστηκε $1 \times 10^{-3} \mu\text{S}$ πριν το SET και αυξήθηκε στα 2μS μετά. Οι τιμές αυτές της αγωγιμότητας είναι σχεδόν ίδιες με αυτές των δειγμάτων A22 και A23 που διαθέτουν το στρώμα Si_3N_4 .



Διάγραμμα 5.22 Διαγράμματα ($\alpha 1$, $\alpha 2$) πραγματικού μέρους διηλεκτρικής σταθεράς – συχνότητας ($\epsilon' - f$) και ($\beta 1$, $\beta 2$) φανταστικού μέρους διηλεκτρικής σταθεράς – συχνότητας ($\epsilon'' - f$) για δείγματα Si_3N_4 ($\alpha 1$, $\beta 1$) πριν το SET και ($\alpha 2$, $\beta 2$) μετά το SET για το δείγμα SN7

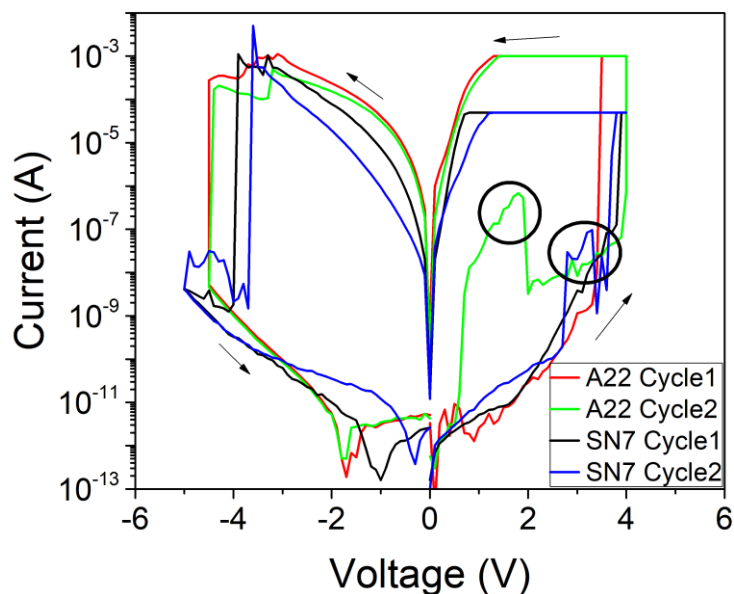


Διάγραμμα 5.23 Διαγράμματα (α1, α2) πραγματικού μέρους αγωγιμότητας – συχνότητας ($\sigma' - f$) και (β1, β2) φανταστικού μέρους αγωγιμότητας – συχνότητας ($\sigma'' - f$), (α1, β1) πριν το SET και (α2, β2) μετά το SET για το δείγμα SN7

6 Συμπεράσματα

Ανακεφαλαιώνοντας, κατασκευάστηκαν δείγματα διατάξεων memristor που διαθέτουν υμένια AlN και Si₃N₄. Τα δείγματα A1X διαθέτουν μόνο υμένιο AlN, ενώ τα A2X διαθέτουν AlN και Si₃N₄. Τα A11 και A21 δεν έχουν υποστεί ανόπτηση ενώ τα A12 και A22 έχουν υποστεί ανόπτηση σε άζωτο και τα A13, A23 σε forming gas (90% N₂ + 10% H₂) στους 320°C για 20 λεπτά. Με τη πραγματοποίηση μετρήσεων ρεύματος-τάσης (I-V), χωρητικότητας-συχνότητας (C-f) και χωρητικότητας-τάσης (C-V) είναι δυνατή η μελέτη της λειτουργίας του στρώματος AlN για διατάξεις memristor μόνο του ή και σε συνδυασμό με το Si₃N₄, καθώς επίσης και η μελέτη της επίδρασης του περιβάλλοντος της ανόπτησης στη λειτουργία των δειγμάτων. Επιπλέον το δείγμα που διαθέτει μόνο υμένιο Si₃N₄ (SN7) θα χρησιμοποιηθεί για τη σύγκριση της λειτουργίας του σε σχέση με αυτή που παρουσιάζουν τα δείγματα με υμένιο AlN.

Το πλούσιο σε Al στρώμα AlN που κατασκευάστηκε με τη μέθοδο MBE δεν ευθύνεται για την μεταβολή της αντίστασης από HRS σε LRS (SET) και από LRS σε HRS (RESET) που παρατηρείται στα δείγματα A22 και A23. Συγκρίνοντας τις καμπύλες I-V των δειγμάτων αυτών με του δείγματος SN7 είναι προφανές ότι παρουσιάζουν πολλές ομοιότητες, οπότε μόνο το Si₃N₄ συνεισφέρει στη συμπεριφορά αυτή. Επιπλέον, από τη σύγκριση αυτή φαίνεται ότι οι απότομες κορυφές που οφείλονται σε παγίδες φορέων (κυκλωμένες περιοχές στο Διάγραμμα 6.1) εμφανίζονται στην ίδια περιοχή ρευμάτων για τα A22 και SN7. Αυτό σημαίνει ότι οι παγίδες που προκαλούν το φαινόμενο αυτό περιέχονται μόνο στο Si₃N₄ και όχι στο AlN. Μια διαφορά μεταξύ των καμπυλών αυτών είναι η έλλειψη του ρεύματος υπέρβασης στα A22 και A23 κατά το RESET. Επιπρόσθετα, οι τάσεις που πραγματοποιείται το SET και το RESET για τα δείγματα που A2X είναι σημαντικά μικρότερες από αυτές του SN7. Αυτό καθιστά το AlN ως χρήσιμη προσθήκη σε μνήμες RRAM που θα προορίζονται για εφαρμογές όπου απαιτούνται μικρότερες τάσεις λειτουργίας.



Διάγραμμα 6.1 Συγκριτικό διάγραμμα καμπυλών I-V για τα δείγματα A22 και SN7

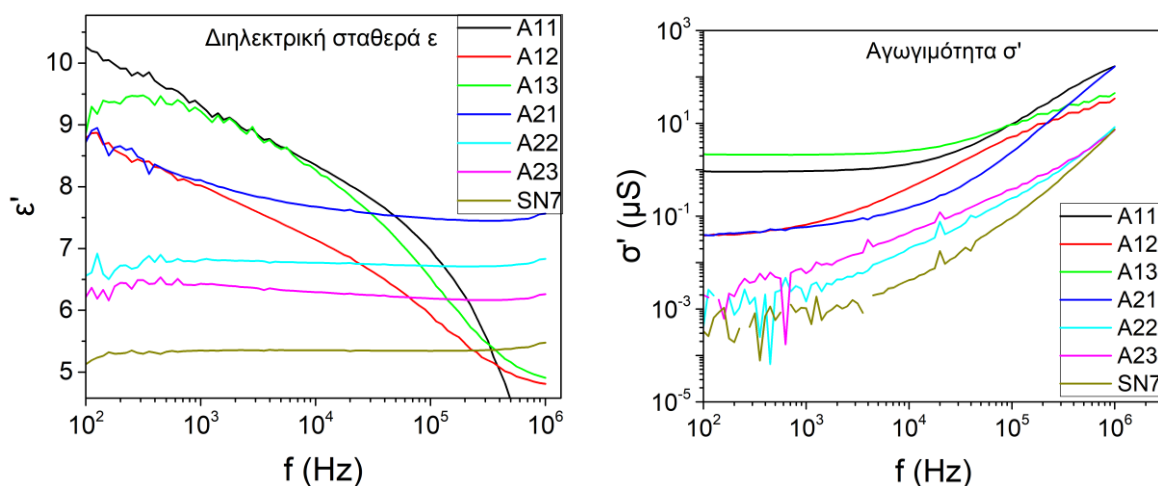
Πίνακας 6.1 Μέσες τιμές SET και RESET για τα δείγματα A2X και SN7

Δείγμα	Μέσος όρος μ τάσης (V)	Τυπική απόκλιση σ	σ/μ
A21 SET	+2.04	0.09032	0.090268
A22 SET	+2.77	0.64472	0.232751
A22 RESET	-3.13	0.87206	0.278868
A23 First SET	+3.20	0.09871	0.030837
A23 Second SET	+4.21	0.23999	0.056978
A23 RESET	-4.58	0.4308	0.094123
SN7 SET	+3.56	0.44677	0.125356
SN7 RESET	-3.6	0.31294	0.086928

Όσον αφορά την επίδραση της ανόπτησης σε άζωτο σε σχέση με την ανόπτηση σε forming gas, από τις καμπύλες I-V των δειγμάτων A1X φαίνεται ότι το AlN δεν επηρεάζεται σημαντικά. Συγκρίνοντας όμως τις αγωγιμότητες, όπως μετρήθηκαν με φασματοσκοπία σύνθετης

αντίστασης, το A12 παρουσιάζει σημαντική μείωση λόγω της ανόπτησης σε άζωτο, καθώς επίσης και μείωση στη διηλεκτρική σταθερά σε σχέση με τα A11 και A13, με τις τιμές να πλησιάζουν αυτές του A21. Αυτό οφείλεται στην μείωση των παγίδων και των ελεύθερων ατόμων αλουμινίου στο A12. Στο A13 είναι σαφές ότι η παρουσία υδρογόνου βοηθά στην αύξηση των ορίων κόκκων που οδηγούν σε αυξημένα ρεύματα διαρροής.

Επιπρόσθετα, αναφορικά με τα A2X μπορεί να θεωρηθεί ότι η ανόπτηση είναι απαραίτητη για τη λειτουργία των δειγμάτων, καθώς τα A21 δεν είναι δυνατό να πραγματοποιήσουν RESET και η διαφορά στην ένταση του ρεύματος μεταξύ της HRS και LRS κατά το SET δεν ξεπερνάει τη μια τάξη μεγέθους. Η ανόπτηση στα δείγματα αυτά επηρεάζει κυρίως το Si_3N_4 . Πιο συγκεκριμένα η ανόπτηση σε forming gas έχει θετικές επιπτώσεις στο Si_3N_4 όπως παρατηρείται από τις καμπύλες I-V, με τα δείγματα A23 να παρουσιάζουν καμπύλες που διέρχονται από τις ίδιες σχεδόν τιμές έντασης ρεύματος σε κάθε κύκλο λειτουργίας, καθιστώντας τα πιο προβλέψιμα στη λειτουργία τους σε σχέση με τα A22. Μια άλλη επίδραση της ανόπτησης είναι η αύξηση της τάσης που συμβαίνει το SET και το RESET. Το A22 και ειδικά το A23 παρουσιάζει αύξηση σε αυτές τις τάσεις σε σχέση με το A21. Ακόμη η ανόπτηση προκαλεί σημαντική μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς και της αγωγιμότητας για τα A22 και A23 σε σχέση με το A21. Αυτό οφείλεται στην εξάλειψη των ατελειών και κατά συνέπεια των παγίδων εντός του Si_3N_4 , με αποτέλεσμα να περιορίζεται η συμβολή των μηχανισμών αγωγιμότητας που βασίζονται στις παγίδες, όπως ο SCLC και ο Poole-Frenkel.



Διάγραμμα 6.2 Συγκριτικά διαγράμματα διηλεκτρικής σταθεράς και αγωγιμότητας για τα δείγματα AlN και το SN7

Επιπλέον, από τη τιμή της αντίστασης R_p του αντίστοιχου κυκλώματος του σχήματος 4.5, που υπολογίστηκε από τα διαγράμματα $Z' - Z''$, φαίνεται πως η αντίδραση της οξείδωσης του πάνω ηλεκτροδίου συμβαίνει με μεγαλύτερη ταχύτητα στο SN7 σε σχέση με τα A22 και A23. Αυτή η διαφορά πιθανώς οφείλεται στο στρώμα AlN που παρεμβάλλεται μεταξύ του ηλεκτροδίου και του Si_3N_4 .

Πίνακας 6.2 Διηλεκτρική σταθερά και αγωγιμότητα δειγμάτων AlN και SN7

Δείγματα	A11	A12	A13	A21	A22	A23	SN7
Διηλεκτρική σταθερά	~10	~9	~9	7.5	5.9	6.2	5.3
Αγωγιμότητα (μS)	0.91	0.04	2.07	2.07	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-3}	1×10^{-3}

Πίνακας 6.3 Τιμές αντιστάσεων και χωρητικότητας του αντίστοιχου κυκλώματος του σχήματος 4.5 για τα δείγματα AlN και SN7

Δείγμα	C_p (pF)	R_s (Ω)	R_p (k Ω)
A22	49.3	36.63	316
A23	42.6	151.22	491
SN7	44.6	117	172

Συνοψίζοντας, το πλούσιο σε Al υμένιο AlN που παράχθηκε με τη μέθοδο MBE δεν είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί μόνο του σε διατάξεις για memristor, καθώς δεν παρουσιάζει την επιθυμητή συμπεριφορά. Η χρήση του όμως σε συνδυασμό με το Si_3N_4 έχει θετική επίδραση, μειώνοντας την τάση SET/RESET. Επιπλέον η ανόπτηση σε forming gas φαίνεται να προσδίδει αρκετά καλές ιδιότητες στα παραγόμενα δείγματα σε σχέση με την ανόπτηση σε άζωτο, οπότε θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στη κατασκευή μελλοντικών δειγμάτων.

6.1 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- Μελέτη της μικροδομής του AlN σε μικροσκόπιο TEM
- Κατασκευή υμενίων AlN που δεν είναι πλούσια σε Al
- Κατασκευή υμενίων AlN με διαφορετική μέθοδο, όπως sputtering ή ALD
- Κατασκευή παχύτερων υμενίων AlN για την μελέτη της επίδρασης του πάχους στη λειτουργία τους

Βιβλιογραφικές Αναφορές

1. Waser R. (2012) “Nanoelectronics and information technology: advanced electronic materials and novel devices”, 3rd ed. Weinheim, Germany, Wiley
2. Xiao H. (2012) “Introduction to semiconductor manufacturing technology”, 2nd Edition, Bellingham, Washington USA
3. Καρακόλης Π. (2020) “Διατάξεις μνήμης δισταθμικής αντίστασης με τροποποιημένες διεπιφάνειες ηλεκτροδίων”, Πάτρα
4. Hoffmann M.J. (2001) “Si₃N₄ Ceramics”, Structure and Properties of, *ScienceDirect*, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0080431526015138> (30.08.2020)
5. Murarka S. P. (2003) “Silicon Dioxide, Nitride, and Oxynitride”, *ScienceDirect*, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0080431526018957> (30.08.2020)
6. Calister W. D., Rethwisch D. G. “Επιστήμη Και Τεχνολογία Υλικών”, Θεσσαλονίκη 2019: Εκδόσεις Τζιόλα
7. L. Yu, L. Shibing, L. Qi, L. Hangbing, L. Ming. (2017), “Resistive Switching Performance Improvement via Modulating Nanoscale Conductive Filament, Involving the Application of Two-Dimensional Layered Materials” *Small*. 13. 1604306. 10.1002/sml.201604306
https://www.researchgate.net/publication/316197042_Resistive_Switching_Performance_Improvement_via_Modulating_Nanoscale_Conductive_Filament_Involving_the_Application_of_Two-Dimensional_Layered_Materials
8. Ravi V., Prabakaran S.R.S. (2018) “Fault tolerant adaptive write schemes for improving endurance and reliability of memristor memories”, *ScienceDirect* <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1434841118312937> (01.09.2020)
9. M. Bilgaye, A. Kumar, A. Srivastava, P. Dua (2019) “Memristor Materials: Working Conditions And Properties”, *International journal of scientific & technology research* volume 8, issue 11
10. V. I. Belyi, A. A. Rastorguyev (2000) “A New View on the Nature of Electron Levels in Amorphous Silicon Nitride”, *Chemistry for Sustainable Development*, 8 13-20
11. F.H.P.M. Habraken, R.H.G. Tijhaar, W.F. van der Weg, A.E.T. Kuiper and M.F.C. Willemsen (1986) “Hydrogen in low-pressure chemical-vapor-deposited silicon (oxy)nitride films”, *Journal of Applied Physics* 59 (2):447

-
12. H.J. Stein, P.S. Peercy and R.J. Sokel (1983) “Post-deposition high temperature processing of silicon nitride”, *Thin Solid Films* 101:291,
 13. R. Chow, W. A. Lanford, W. K. Ming, and R. S. Rosler, *J. Appl. Phys.*, 53, 5630, (1982)
 14. H. Jin and K. J. Weber, *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (1) H5-H8 (2007)
 15. Joseph Z. Xie, Shyam P. Murarka, Xin S. Guo and William A. Landord (1989) “Stability of hydrogen in silicon nitride films deposited by low-pressure and plasma enhanced chemical vapour deposition techniques” *Journal of Vacuum Science and Technology B* 7(2), 150
 16. J. Robertson (1981) “The electronic properties of silicon nitride”, *Philosophical Magazine Part B*, 44:2, 215-237, DOI: 10.1080/01418638108222558
 17. Alain E. Kaloyeros, Fernando A. Jove, Jonathan Goff, and Barry Arkles (2017) “Review—Silicon Nitride and Silicon Nitride-Rich Thin Film Technologies: Trends in Deposition Techniques and Related Applications”, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 6 (10) P691-P714
 18. M. Tao, D. Park, S. Noor Mohammad, D. Li, A. E. Botchkeray, H. Morkoc (1996) “Electrical conduction in silicon nitrides deposited by plasma enhanced chemical vapour deposition”, *Philosophical Magazine B*, 73(4), 723-736
 19. E. W. Lim, R. Ismail (2015) “Conduction Mechanism of Valence Change Resistive Switching Memory: A Survey”, *Electronics*, 4, 586-613; doi:10.3390/electronics4030586
 20. C. Chen, S. Gao, G. Tang, H. Fu, G. Wang, C. Song, F. Zeng, F. Pan (2013) “Effect of Electrode Materials on AlN-Based Bipolar and Complementary Resistive Switching”, *ACS Applied Material Interfaces*, dx.doi.org/10.1021/am303128h
 21. C. Chen, Y. C. Yang, F. Zeng, F. Pan (2010) “Bipolar resistive switching in Cu/AlN/Pt nonvolatile memory device”, *Applied Physics Letters* 97, 083502, doi: 10.1063/1.3483158
 22. Α. Τσετσέκου (2006) “Σημειώσεις Μαθήματος Κεραμικά”, Αθήνα
 23. Qilin Hua, Bei Ma, Weiguo Hu (2020) “Aluminum, Gallium, and Indium Nitrides”, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, ISBN 9780128035818, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.12065-X>.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012803581812065X>)

-
24. A. Elshabini, F. Barlow (2001) "Semiconductor Packages", Encyclopedia of Materials: Science and Technology, ISBN 9780080431529, <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01494-7>
25. M. Schneider, A. Bittner, U. Schmid (2015) "Impact of film thickness on the temperature-activated leakage current behavior of sputtered aluminum nitride thin films", Sensors and Actuators A: Physical, Volume 224, Pages 177-184, ISSN 0924-4247, <https://doi.org/10.1016/j.sna.2015.01.032>.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924424715000412>)
26. S. Franchi (2013) "Chapter 1 - Molecular beam epitaxy: fundamentals, historical background and future prospects", Molecular Beam Epitaxy, Pages 1-46, ISBN 9780123878397, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-387839-7.00001-4>,
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123878397000014>)
27. Α. Δημουλάς, Γ. Παναγιωτάτος (2008) "Σημειώσεις για το εργαστήριο επιταξίας με Μοριακές Δέσμες", Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών ΕΚΕΦΕ "Δημόκριτος", Αθήνα
28. H. Adachi, K. Wasa (2012) "1 - Thin Films and Nanomaterials", Handbook of Sputtering Technology (Second Edition), William Andrew Publishing, ISBN 9781437734836, <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3483-6.00001-2>.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781437734836000012>)
29. A. Basile, J. Tong, P. Millet (2013) "2 - Inorganic membrane reactors for hydrogen production: an overview with particular emphasis on dense metallic membrane materials", In Woodhead Publishing Series in Energy, Handbook of Membrane Reactors, Woodhead Publishing, Volume 1, Pages 42-148, ISBN 9780857094148, <https://doi.org/10.1533/9780857097330.1.42>.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978085709414850002X>)
30. G. Williams, D. K. Thomas (1998) "Phenomenological and Molecular Theories of Dielectric and Electrical Relaxation of Materials", Department of Chemistry, University of Wales Swansea, Singleton Park, Swansea SA2 8PPM UK.
31. R. Schmidt, P. Mayrhofer, U. Schmid, A. Bittner, (2019) "Impedance spectroscopy of Al/AlN/n-Si metal-insulator-semiconductor (MIS) structures", Journal of Applied Physics. 125. 084501. 10.1063/1.5050181.
32. W.A. Pliskin, R. P. Esch (2004) "Refractive Index of SiO₂ Films Grown on Silicon", Journal of Applied Physics 36, 2011 (1965); <https://doi.org/10.1063/1.1714393>

-
33. Kausala Mylvaganam, Yiqing Chen, Weidong Liu, Mei Liu, Liangchi Zhang (2015) “21 Hard thin films: Applications and challenges”, Editor(s): Mahmood Aliofkhaeaei, Anti-Abrasive Nanocoatings, Woodhead Publishing, Pages 543-567, ISBN 9780857092113, <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-211-3.00021-2>.
(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857092113000212>)
34. Dow, H. & Kim, W. & Lee, J. (2017) “Thermal and electrical properties of silicon nitride substrates”, AIP Advances. 7. 095022. 10.1063/1.4996314.
35. R. Rajput and R. Vaid (2017) "Effect of Thermal and Forming Gas Annealing on the Characteristics of Si/SiON/Ti-Pt MOS Capacitor" 14th IEEE India Council International Conference (INDICON), pp. 1-5, doi: 10.1109/INDICON.2017.8487991.
36. B. J. Choi, A. C. Torrezan, J. P. Strachan, P. G. Kotula, A. J. Lohn, M. J. Marinella, Z. Li, R. S. Williams, J. J. Yang (2016) “High-Speed and Low-Energy Nitride Memristors”, Advanced Functional Materials, 26, 5290–5296, DOI: 10.1002/adfm.201600680
37. K. S. Kim, Y.C. Joo, K. B. Kim, J. Y. Kwon (2006) “Extraction of Cu diffusivities in dielectric materials by numerical calculation and "capacitance-voltage measurement”, J. Appl. Phys. 100, 063517 <https://doi.org/10.1063/1.2353891>
38. V. Zubkov, J. Han, G. Sun, C. Musgrave, S. Aronowitz (2002) “Modeling Copper Diffusion in Silicon Oxide, Nitride, and Carbide”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 716, Materials Research Society

Παράρτημα

Πίνακας με τις ιδιότητες του νιτρίδιου του πυριτίου

	Thin Films			
	a-Si ₃ N ₄ (H content <5%)	PECVD	CVD	a-Si ₃ N ₄ :H (H content >5%)
Fracture toughness	Dense Bulk (crystalline/ polycrystalline) c-Si ₃ N ₄ /pc-Si ₃ N ₄ 5.8-8.5 MPa·m ⁻² (Ziegler) ¹³⁹	PVD	CVD	PECVD
Poisson ratio	0.26 (Wang) ¹¹⁹		0.28±0.05 (Vlassak) ¹³⁴	0.253 (Ziebart) ¹³⁸ 0.28 (Carloti) ¹²⁵
Thermal				
Melting point	1900°C			
Thermal Expansion Coefficient	2.9 × 10 ⁻⁶ °C ⁻¹ (Wang) ¹¹⁹			3.00 × 10 ⁻⁶ °C ⁻¹ (Carloti) ¹²⁵
Operating temp. continuous, max.	1000°C (Wang) ¹¹⁹			
Operating temp. short-term, max.	1346°-1773° (Eckel) ¹⁴⁰			
CoE, × 10 ⁻⁶	2.6-2.9 (Lube, Wang) ^{5,33}			
Heat Capacity, 20°-100°C	0.76 Jg ⁻¹ K ⁻¹ (Lube) ⁵			
Thermal transition, α-Si ₃ N ₄ to -Si ₃ N ₄	1400°-1500°C			
Thermal Conductivity	26 W/mK (Lube) ⁵			
	1.2 W/mK (Gorokov) ¹⁴²			
	0.70 Jg ⁻¹ K ⁻¹ (Mastrangelo) ¹⁴¹			
	32 W/mK (Mastrangelo) ¹⁴¹			
	Intrinsic Thermal Conductivity increases from 2.0 W/mK to 2.5 W/mK with temperature increase from 70 to 200°C (Griffin) ¹⁴³			
	Relatively flat @ ~2.5-3.5 W/mK in the temperature range 77-350K (Sittan) ¹⁴⁴			
	Increased from ~0.25 W/mK to ~0.7 W/mK as temperature increased from 77 to 350K (Lee) ¹⁴⁵ Increased from 0.8 to 1.7 W/mK as film thickness increased from 298nm to 1001nm (Boegner) ¹⁴⁶			
Thermal shock resistance	550-650°C/sec (NASA) 750°C/sec (Ferro-Ceramic) ¹³³			
Electrical				
Resistivity ρ	1 × 10 ⁻¹² -10 ⁻¹³ ohm·cm		10 ¹⁵ ohm·cm (Joshi) ¹²²	1 × 10 ⁻¹² ohm·cm (Piccirillo) ¹⁴⁷ 10 ¹⁷ ohm·cm (Joshi) ¹²²
	Decreased from 3 × 10 ¹³ to 3 × 10 ¹⁰ ohm·cm with decreasing N/Si ratio from 1.42 to 1.15 (Serikawa) ¹²¹ Si-rich and high O content exhibited ohmic behavior (ρ~10 ¹⁰ -10 ¹¹ ohm·cm); samples with high N/Si ratio and high oxygen showed space-charge limited-conduction behavior (ρ~10 ¹² -10 ¹³ ohm·cm); and stoichiometric samples with low oxygen content exhibited a Poole-Frankel conduction (ρ~10 ¹¹ -10 ¹³ ohm·cm) (Vila) ¹³¹			

Table I. Continued.

	Dense Bulk (crystalline/ polycrystalline) c-Si ₃ N ₄ /pc-Si ₃ N ₄ 17.7 kV/mm (Ferro-Ceramic) ¹³³	Thin Films			
		a-SiN _x (H content <5%)	PECVD	CVD	a-SiN _x (H content >5%)
		PVD	PECVD	CVD	PECVD
Dielectric Constant	1 MHz: 7.0–10.5 (Khan) ¹⁴⁸				
Optical					
Refractive Index	2.016 @ 589.3 nm 2.073 @ 400 nm	Decreased from 1.97 to 1.87 with decreasing N/Si ratio from 1.42 to 1.15 (Serikawa) ¹⁴¹ Increased from 1.6 to 1.73 with increased N flow ratio from 10 to 100% @ 1800nm (Signore) ¹⁴⁹ Decreased from ~3.18 to ~2.01 with increasing N/Si ratio from 0.31 to 1.5 (Davis) ¹³⁰	Increased from 2.19–2.07 @ 634nm with Si/N ratio from 0.83 to 0.95 (French) ¹³⁵ ; Decreased from ~2.5 to ~2.1 with increasing N content (Davis) ¹³⁰ 1.98 for optimized film with N/Si ratio ~1.32 (Maeda) ¹²⁴ Decreased from ~2.7 to ~1.6 with increasing N/Si ratio from 0 to 1.2 (Lowe) ³¹	10.0 × 10 ⁶ V/cm (Joshi) ¹²² 7.0 (Joshi) ¹²² 2.01 (Joshi) ¹²²	5.0 × 10 ⁶ V/cm (Joshi) ¹²² 6.0 to 9.0 depending on H content that ranged from 20 to 30% (Joshi) ¹²² 1.8–2.5 depending on increasing H content from 20 to 30% (Joshi) ¹²² Increased from 2.0–2.7 with higher N/Si ratio @ 350 nm (Charif) ¹³² Increased from ~2.05 to ~2.12 with increasing deposition temperature from 300 to 500°C for as-deposited films; Increased from ~1.9 to ~2.07 with increasing deposition temperature from 300 to 500°C for annealed films (Mei) ¹³⁰ Decreased from ~3.71 to ~2.03 with increasing N/Si ratio from 0.01 to 1.17 (Davis) ¹³⁰ Increased from 0.0–1.0 with higher N/Si ratio (Charif) ¹³²
Optical Gap					
Extinction Coefficient		Increased from ~0.03 to 0.65 with increased N flow ratio from 10 to 100% @ 200 nm (Signore) ¹⁴⁹		2.4–4.7 <6 × 10 ⁻⁴	
Tribological					
CoF, SiN mating, low speed	0.7 (Dante) ¹⁵³				
CoF, SiC mating, low speed	0.27 (Dante) ¹⁵³				
CoF, SiN mating, hydrodynamic, high speed	<0.002 (Dante) ¹⁵³				
Permeation/Absorption					
Water vapor transmission rate, 100 nm film					0.015 × 10 ⁻² gm ⁻² /day (Wuu) ¹⁵⁵ CVD: 7 × 10 ⁻³ gm ⁻² /day (Majee) ³⁰ ALD: 2–5 × 10 ⁻² gm ⁻² /day (Garcia) ¹⁵⁴

* All values at R. T. unless otherwise indicated.

Table I. Overview of Properties of Bulk and Thin Film SiN_x*

	Dense Bulk (crystalline/ polycrystalline)		Thin Films			
	c-Si ₃ N ₄ /p-Si ₃ N ₄	a-SiN _x (H content <5%)	a-SiN _x (H content >5%)		PECVD	PECVD
			PVD	CVD		
Physical Structure	Trigonal α-phase (Pearson symbol: hP28) or hexagonal β-phase (Pearson symbol: hP14) ^{2,25}	Amorphous	Amorphous	Amorphous	Amorphous	Amorphous
Density	3.19–3.20 g/cm ³ (Lube) ⁵ 3.1 g/cm ³ (Wang) ¹¹⁹	Increased from 2.3 to 2.8 g/cm ³ with N/Si ratio from 0.0 to 1.1 (Schmidt) ²⁰ to 1.82 with decreasing N/Si ratio from 1.42 to 1.15 (Serikawa) ¹²¹	2.8 g/cm ³ (Joshi) ¹²²	2.6–3.0 g/cm ³ 2.5 g/cm ³ (Hickernell) ¹²³ 2.8 g/cm ³ for optimized film with N/Si ratio ~1.32 (Maeda) ¹²⁴	2.9 g/cm ³ (Carloti) ¹²⁵ 3.01 g/cm ³ (Joshi) ¹²²	2.5–2.8 g/cm ³ (Hickernell) ¹²⁶ Increased from 2.62 to 2.90 g/cm ³ with Si/N ratio from 1.04 to 1.53 (Taylor) ¹²⁷ Varied from 2.0 to 2.7 g/cm ³ depending on preferential H bonding to Si or N (King) ¹²⁸ Increased from ~2.2 g/cm ³ for Si-rich films, with Si/N ~ 1.1, to ~2.4 g/cm ³ for N-rich films, Si/N~0.5 (King) ¹²⁹ 2.4 to 2.8 g/cm ³ depending on H content that ranged from 20 to 30% (Joshi) ¹²² Increased from 2.44 to 2.77 g/cm ³ with increasing N content for as-deposited films; Increased from 2.42 to 2.75 g/cm ³ with increasing N content for annealed films (Mei) ¹³⁰
Mechanical Hardness	9.0 Moles	Increased from 15 to 28 GPa with N/Si ratio from 0.0 to 1.1 (Schmidt) ²⁰ Increased from 9 to 23.4 GPa for as-deposited films with increased N/Ar flow in the sputtering chamber from ~0.4 to no Ar (Vila) ¹³¹ Increased from 16.4 to 18.0 GPa for annealed films with increased annealing temperature from 1200 to 1350°C @ 100% N flow in the sputtering chamber (Vila) ¹³¹	27.6 ± 2.0 GPa (Toivola) ¹³²			Increased from 16.1 to 19.8 GPa with Si/N ratio from 1.04 to 1.53 (Taylor) ¹²⁷ Varied from 13 to 23 GPa depending on preferential H bonding to Si or N (S. King 2010) ¹²⁸ Increased from 2.62 to 2.90 g/cm ³ with Si/N ratio from 1.04 to 1.53 (Taylor) ¹²⁷
Hardness, Knoop (100g) Modulus of elasticity (Young's modulus)	2200 kg/mm ² (Ferro-Ceramic) ¹³³ 320 GPa (Wang) ¹¹⁹	Increased from 100 to 210 GPa As a function of deposition parameters (Vila) ¹³¹ Increased from 150 to 275 GPa with N/Si ratio from 0.0 to 1.1 (Schmidt) ²⁰ Increased from 118 to 210 GPa for as-deposited films with increased N/Ar flow in the sputtering chamber from ~0.4 to no Ar (Vila) ¹³¹ Increased from 174 to 183 GPa for annealed films with increased annealing temperature from 1200 to 1350°C @ 100% N flow in the sputtering chamber (Vila) ¹³¹	222 ± 3 GPa (Vlassak) ¹³⁴ Increased from 320–360 GPa with Si/N ratio from 0.83 to 0.95 (French) ¹³⁵ 256 GPa (Carloti) ¹²⁵	160 GPa (Kramer) ¹³⁶	256 GPa (Carloti) ¹²⁵	Increased from 178 to 221 GPa with Si/N ratio from 1.04 to 1.53 (Taylor) ¹²⁷ Decreased from 420 GPa to 250 for N/Si ratio from 0.0 to 1.3, remaining constant above that ratio (Hasegawa) ¹³⁷ Varied from 100 to 242 GPa depending on preferential H bonding to Si or N (King) ¹²⁸ Decreased from 166.5 GPa for Si-rich films, with Si/N ~ 1.1, to 64.5 GPa for N-rich films, Si/N~0.5 (King) ¹²⁹
Tensile Strength	360–434 MPa (Ferro-Ceramic) ¹³³					
Flexural Strength	400–950 MPa (Ziegler) ¹³⁹					
Compressive Strength	689–2760 MPa (Ferro-Ceramic) ¹³³					
Shear Modulus	102–128 GPa					